

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ НИЖЕГОРОДСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМ. Н.И. ЛОБАЧЕВСКОГО»

На правах рукописи

Крюков Руслан Николаевич

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАЗБАВЛЕННОГО
МАГНИТНОГО ПОЛУПРОВОДНИКА GaMnAs**

Специальность 01.04.10 – физика полупроводников

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель
кандидат физ.-мат. наук
Николичев Дмитрий Евгеньевич

Нижний Новгород – 2019

Оглавление

Список сокращений и обозначений	4
ВВЕДЕНИЕ.....	6
1.1 Приборы спинтроники	15
1.2 Разбавленные магнитные полупроводники	22
1.3 Методы формирования слоев РМП	28
1.4 Параметры разбавленных магнитных полупроводников	33
1.5. Процедуры постростовой обработки слоев GaMnAs	39
1.6 Фазовый состав разбавленных магнитных полупроводников	42
Выводы к главе 1	49
Глава 2. Методика эксперимента.....	51
2.1 Методика получения образцов	51
2.2 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия	54
2.3 Дополнительные методы диагностики, использованные в работе	68
Выводы к главе 2.....	71
Глава 3. Физико-химические свойства слоев разбавленного магнитного полупроводника GaMnAs, выращенного методом импульсного лазерного осаждения.....	72
3.1 Процедура химического анализа методом РФЭС	72
3.2 Исходный слой GaMnAs	79
3.3 Диагностика слоев GaMnAs, выращенных с избытком As	83
3.4 Исследование поверхности слоев НТ-GaAs и GaMnAs.....	102
Выводы к главе 3	106
Глава 4. Изменение химического состава слоев разбавленного магнитного полупроводника GaMnAs при низкотемпературном отжиге.	108
4.1 Низкотемпературный отжиг слоев GaMnAs с покровным слоем НТ- GaAs.....	108
4.2 Низкотемпературный отжиг слоев GaMnAs без покровного слоя	117

4.3 Обобщенная модель поведения физико-химических процессов, протекающих в слоях РМП GaMnAs	119
Выводы к главе 4.....	124
Глава 5. Исследование слоев разбавленных магнитных полупроводников, полученных при иных технологических условиях.....	125
5.1 Слои GaMnAs, полученные облучением GaAs ионами Mn ⁺	125
5.2 Слои разбавленных магнитных полупроводников, содержащие Fe ...	129
5.3 Слои разбавленного магнитного полупроводника InMnAs	135
Выводы к главе 5.....	137
Общие выводы.....	138
Благодарности.....	141
Список публикаций по теме диссертации	142
Список цитируемой литературы.....	147

Список сокращений и обозначений

As_{Ga} – антиструктурный дефект GaAs

$C_{As}/C_{Ga} \rightarrow 1$ – соотношение концентраций As и Ga близко к 1

$M(\mathbf{B})$ – зависимость намагниченности от индукции магнитного поля;

Mn_{Ga} – атомы марганца, замещающие Ga в узлах решетки GaAs

Mn_I – атомы марганца, расположенные в междоузлиях решетки полупроводника GaAs

Mn^0 – атомы элементного марганца

$N(E_{cv})$ – зависимость количества фотоэлектронов от энергии связи

p – концентрация дырок

$P_{эл}(\mathbf{B})$ – зависимость циркулярной поляризации электролюминисценции от индукции магнитного поля

T_c – температура Кюри

α -MnAs – MnAs с гексагональной элементарной ячейкой

δ -<Mn> – дельта-слой Mn

zb -MnAs – MnAs с кубической элементарной ячейкой

АСМ – атомно-силовая микроскопия

ВР – высокоразрешающий

ГМС – гигантское магнитное сопротивление

ИЛ-GaMnAs – слой, полученный при облучении подложки GaAs ионами Mn

ИЛО – импульсное лазерное осаждение

ИЛО-GaMnAs – GaMnAs, выращенный методом ИЛО

ИС – интегральная схема

КЯ – квантовая яма

МЛЭ –молекулярно-лучевая эпитаксия

МЛЭ-GaMnAs – GaMnAs, выращенный методом МЛЭ

МОС ГФЭ – газофазная эпитаксия из металлоорганических соединений

НТ – низкотемпературный

НТО – низкотемпературный отжиг

ПСА – полусферический анализатор
ПШПВ – полная ширина на полувысоте
ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия
РККИ – Рудерман-Киттель-Касуя-Иосида
РМА – рентгеновский микроанализатор
РМП – разбавленный магнитный полупроводник
РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия
РЭМ – растровая электронная микроскопия
СВВ – сверхвысокий вакуум
ССИД – спиновый светоизлучающий диод
ФОЧ – фактор относительной чувствительности
ФЭ – фотоэлектронный
ХРИ – характеристическое рентгеновское излучение
ЭДС – энергодисперсионная спектроскопия
ЭЛ – электролюминесценция

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность

Поиск путей увеличения скорости обработки информации привел к возникновению спроса на материалы, которые бы обладали ранее не совместимыми свойствами. Примером таких систем являются разбавленные магнитные полупроводники (РМП), совмещающие в себе полупроводниковые и ферромагнитные свойства. Применение РМП ограничено по причине неудовлетворительных эксплуатационных характеристик и чувствительности к изменению технологических параметров их создания. Например, разбавленный магнитный полупроводник GaMnAs, используемый для разработки прототипов приборов *спинтроники*, имеет температуру фазового перехода ферромагнетик/парамагнетик значительно ниже комнатной. Это, в свою очередь, не позволяет развивать спинтронику как полноценную альтернативу современной электроники.

На данный момент существует проблема создания комплексной картины поведения разбавленных магнитных полупроводников, в общем, и GaMnAs в частности. Существующие модели эволюции электрических и магнитных свойств этих материалов позволяют объяснить лишь частные случаи и не дают полного представления о процессах, протекающих в этих системах при воздействии внешних факторов. Остается неизученными изменение характеристик РМП при различных толщинах слоев. Отсутствует понимание взаимосвязи свойств РМП с параметрами их получения различными методами: низкотемпературной молекулярно-лучевой эпитаксией (НТ-МЛЭ), ионным легированием полупроводниковых подложек ионами металлов группы железа, импульсным лазерным осаждением (ИЛО).

Очевидным является необходимость всестороннего изучения химических процессов, протекающих в РМП, так как именно изменение соотношения концентраций магнитных соединений в слоях является

первопричиной вариации свойств систем. При этом в работе термин «соединение» включает в себя стехиометрические химические соединения $MnAs$, $GaAs$, $InAs$, MnO , Mn_2O_3 и т.д., а также обособленные состояния атомов: Mn_{Ga} , As_{Ga} , проявляющие специфические физико-химические свойства. Сложность обобщения данных о физико-химических процессах в РМП на данный момент связана с ограниченностью методов диагностики химических соединений.

Работа содержит результаты исследований характеристик отдельных слоев $GaMnAs$, созданных методом импульсного лазерного осаждения и прототипов приборов спинтроники – спинового светоизлучающего диода (ССИД) со слоями РМП, полученных комбинированным методом газофазной эпитаксии из металлоорганических соединений (МОС ГФЭ). Помимо химического анализа РМП, были изучены их магнитооптические свойства. Проанализировано влияние низкотемпературного отжига на физико-химические свойства разбавленных магнитных полупроводников. Были исследованы альтернативные пути решения задачи реализации РМП с оптимальными характеристиками: иная матрица полупроводника ($InAs$), другая магнитная примесь (Fe) и другой метод создания – ионное легирование.

Цели и задачи работы

Основной целью работы являлось определение химического и фазового состава слоев разбавленных магнитных полупроводников, выращенных методом импульсного лазерного осаждения, определение закономерностей в эволюции физико-химических свойств РМП $GaMnAs$ в зависимости от параметров ростового процесса и постростовой обработки структур.

В ходе работы был решен ряд задач:

- 1) построение в рамках метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии методики диагностики разбавленных магнитных

полупроводников для нахождения и разделения всех химических соединений на примере GaMnAs;

- 2) рассмотрение влияния технологических параметров импульсного лазерного осаждения на физико-химические свойства слоев GaMnAs;
- 3) сопоставление свойств слоев GaMnAs, полученных методами импульсного лазерного осаждения и ионного легирования GaAs;
- 4) выявление закономерностей распределения химических соединений в системе GaMnAs и механизмов, приводящих к их эволюции;
- 5) определение связи состава и структуры GaMnAs с магнитными и оптическими свойствами;
- 6) изучение влияния физико-химических процессов при проведении низкотемпературного отжига системы GaMnAs на изменение ее магнитооптических свойств;
- 7) распространение разработанной методики химического анализа на другие системы разбавленных магнитных полупроводников на основе A^3B^5 , легированных атомами переходных металлов, с подтверждением точности анализа.

Научная новизна

Новизна работы обусловлена следующими результатами: создана и апробирована методика определения концентрации марганца, выступающего как примесь замещения в полупроводнике GaAs; определена возможность распространения такого подхода на другие системы разбавленных магнитных полупроводников; впервые получены профили распределения по глубине химических соединений в слоях разбавленных магнитных полупроводников: GaMnAs, InMnAs и GaFeSbAs. Отмечено низкое влияние ионного травления (Ar^+ с энергией 1 кэВ и углом наклона оси ионного источника относительно нормали поверхности образца 45°) на профили распределения по глубине Mn. Выявлена зависимость присутствия галлидов

марганца в слоях GaMnAs от количества арсина в реакторе в процессе импульсного лазерного осаждения. Определено присутствие диффузионного механизма проникновения кислорода в слои низкотемпературных GaMnAs и GaAs.

В ходе оригинальных экспериментов, заключавшихся в низкотемпературном отжиге слоев GaMnAs в условиях сверхвысокого вакуума (3×10^{-9} Торр), определено, что низкотемпературный отжиг слоев GaMnAs в диапазоне 190–380°C в течение 5 часов приводит к агрегации атомов марганца, расположенных в узлах галлия, что влечет увеличение концентрации MnAs. В случае расположения GaMnAs на поверхности структур регистрируется сегрегация Mn на поверхности. Установлено, что избыточность мышьяка в покровных слоях низкотемпературного GaAs ограничивает процесс диффузии кислорода вглубь структур. Зарегистрировано влияние охлаждения подложки GaAs в процессе ионного легирования на профили распределения химических элементов и соединений по глубине. Определена возможность создания РМП на основе четверного раствора GaFeAsSb с низкой концентрацией элементного Fe.

Результаты диссертации позволили обновить курс лекций «Методы диагностики и анализа микро- и наносистем», читаемый на физическом факультете ННГУ. Для этого курса разработано и издано в электронном виде учебное пособие для магистрантов («Химический анализ твердотельных гетеронаносистем методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии» <http://www.unn.ru/books/resources.html>, регистрационный номер 665.14.05).

Практическая ценность

Модернизация аттестованной методики исследования состава материалов, проявляющих ферромагнетизм, позволила снизить относительную погрешность определения концентрации химических элементов до 5 % и менее. При ее совершенствовании удалось добиться

относительной погрешности измерения количества марганецсодержащих соединений, не превышающей 10 – 20 %. В рамках методики разработан математический подход определения концентрации атомов марганца, расположенных в узлах полупроводника GaAs. Установлено, что методика полностью применима для исследований других разбавленных магнитных полупроводников на основе A^3B^5 .

В работе определено влияние условий технологического процесса импульсного лазерного осаждения на химический состав и структуру слоев $(A^3, Mn)B^5$. Выявлена качественная связь между магнитными свойствами РМП GaMnAs и кластерной композицией этой системы. Определено изменение химического состава слоев GaMnAs при проведении низкотемпературного отжига. Рассмотрено поведение оксидных соединений галлия и мышьяка на поверхности слоев GaMnAs при хранении структур в нормальных условиях.

Сравнение результатов, полученных для слоев GaMnAs, выращенных методом импульсного лазерного осаждения, со свойствами слоев, созданных методом низкотемпературной эпитаксии, позволяет сделать вывод об их схожих химических и структурных характеристиках. Это, в свою очередь, говорит о единообразии физико-химических процессов, проходящих в таких системах.

Продемонстрирована возможность получения разбавленного магнитного полупроводника на основе раствора GaFeAsSb с концентрацией элементного Fe менее 0,2 ат. %.

Работа выполнялась по планам НИР ННГУ

1. «Развитие аналитических методов электронной спектроскопии и микроскопии для исследования систем спинтроники» (ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы, мероприятие 1.2.2, проект 2012-1.2.2-12-000-1003-013), рук. Николичев Д.Е.

2. «Исследование ионно-лучевого синтеза и свойств систем на основе нанокристаллов нитрида галлия, внедренных в кремний-совместимые матрицы, для применений в фотодетекторах и источниках излучения нового поколения» (ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России» на 2014-2016 годы, проект ПР-02/14), рук. Тетельбаум Д.И.
3. «Исследование полупроводниковых наногетероструктур 2-го рода с легированными магнитной примесью слоями для создания приборов спинтроники» (НИР, выполняемая по Заданию Минобрнауки РФ на 2014-2017 годы, № темы: 8.1054.2014/К), рук. Данилов Ю.А.
4. «Новый класс ферромагнитных полупроводниковых соединений $A^3B^5:Fe$ - синтез, исследование механизмов обменного взаимодействия и использование в приборах спинтроники» (НИР, выполняемая по Заданию Минобрнауки РФ на 2017-2019 годы, № темы: 8.1751.2017/ПЧ), рук. Данилов Ю.А.
5. «Спин-зависимые явления в гетероструктурах ферромагнетик/полупроводник» (НИР, «Конкурс научных проектов, выполняемых молодыми учеными (Мой первый грант)» на 2018-2019 годы, РФФИ проект 18-37-00358), рук. Ведь М.В.

Апробация работы

Результаты работы докладывались на 15-й всероссийской молодежной конференции «Физика полупроводников и наноструктур, полупроводниковая опто- и наноэлектроника» (25-29 ноября 2013 г. Россия, Санкт-Петербург), 3-й школе молодых ученых по физике наноструктурированных и кристаллических материалов (15-17 мая 2014 г. Россия, Нижний Новгород), XXV Российской конференции по электронной микроскопии «РКЭМ-2014» (2-7 июня 2014 г. Россия, Черноголовка), IV International Scientific Conference STRANN 2014 (22-24 апреля 2014 г. Россия, Санкт-Петербург), XIX

Международном Симпозиуме «Нанofизика и наноэлектроника» (10-14 марта 2015 г. Россия, Нижний Новгород), XV конференции и VIII школе молодых ученых «Высокочистые вещества и материалы: получение, анализ, применение» (26-29 мая 2015 г. Россия, Нижний Новгород), XXI Международном симпозиуме «Нанofизика и наноэлектроника» (13-16 марта 2017 г. Россия, Нижний Новгород), NaNaX 8 - nanoscience with Nanocrystals (3-7 июля 2017 г. Португалия, Брага), Moscow International Symposium on Magnetism (1-5 июля 2017 г. Россия, Москва), III International Conference on Modern Problems in Physics of Surfaces and Nanostructures (9-11 октября 2017 г., Россия, Ярославль), XXII научном симпозиуме «Нанofизика и наноэлектроника» (12-15 марта 2018 г., Россия, Нижний Новгород), XXVII Российской конференции по электронной микроскопии (28-30 августа 2018 г., Россия, Черногoловка), X всероссийской школе-семинаре студентов, аспирантов и молодых ученых по направлению «Диагностика наноматериалов и наноструктур» (1-6 октября 2018 г., Россия, Рязань), 20 всероссийской молодежной конференции по физике полупроводников и наноструктур, полупроводниковой опто- и наноэлектронике (26-30 ноября 2018 г., Россия, Санкт-Петербург).

Достоверность результатов

Применение в ходе выполнения работы аттестованной методики измерений, усовершенствованной и дополненной в ходе исследований, позволило обеспечить достоверность результатов, описанных в экспериментальной части работы. Комплексный подход к изучению систем РМП с использованием высокоразрешающей просвечивающей микроскопии, магнитных и магнитооптических измерений обеспечивает надежность проведенных исследований.

Личное участие автора в получении результатов.

Результаты экспериментов, выполненных методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, их обобщение и интерпретация данных была проведена лично автором диссертации. Автор принимал непосредственное участие в разработке уникальной методики получения информации о химическом составе наносистем из данных рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Им лично была проведена адаптация этого подхода для систем разбавленных магнитных полупроводников. Автор самостоятельно провел анализ информации о структурных, магнитных и электрических свойствах разбавленных магнитных полупроводников.

Публикации

Всего по теме диссертационной работы опубликовано 26 научных и учебно-методических работ, в том числе: 1 учебно-методическое пособие 5 статей в ведущих научных изданиях, рекомендованных ВАК РФ, и 20 публикаций в сборниках трудов и тезисах докладов российских и международных научных конференций.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, 5-ти глав и заключения. Общий объем диссертации составляет 172 страниц, включая 83 рисунка. Список цитируемой литературы включает 191 наименований.

Положения, выносимые на защиту

1. Количество арсина в реакторе при проведении импульсного лазерного осаждения при температуре подложки 250 – 350°C регулирует концентрацию химических соединений в слоях GaMnAs: при превышении суммарной концентрации Ga и Mn над содержанием As в слое формируются включения

MnAs и $MnGa_y$; при обратном неравенстве в слоях формируется преимущественно MnAs.

2. Для тонких слоев GaMnAs, созданных методом импульсного лазерного осаждения и покрытых $Ga_{0,4}As_{0,6}$, отжиг в сверхвысоком вакууме при температурах до $380^\circ C$ в течение 5 часов приводит к увеличению концентрации соединения MnAs за счет агрегации атомов Mn, расположенных в узлах решетки GaAs. Увеличение температуры отжига ускоряет процесс агрегации. Концентрация элементного марганца при этом не изменяется.

3. Концентрация замещающего Mn в слоях GaMnAs, выращенных методом импульсного лазерного осаждения с температурой подложки $250 - 350^\circ C$, достигает максимальной концентрации при общей концентрации неоксидированного Mn 7 ± 1 ат. %.

4. В слоях GaFeAsSb, выращенных методом импульсного лазерного осаждения, возможно создание слоев разбавленного магнитного полупроводника с концентрацией элементного Fe менее 0,2 ат. %, в отличие от систем GaMnAs и InMnAs, где содержание элементного Mn составляет более 0,5 ат. %.

Глава 1. Системы разбавленных магнитных полупроводников

В главе демонстрируются актуальные проблемы и прогресс в изучении РМП. Рассматривается ряд приборов, в которых применяются магнитные полупроводники. Приводится описание РМП, и рассматриваются основные модели возникновения ферромагнетизма в них. Демонстрируется влияние технологии создания и технологических параметров низкотемпературной эпитаксии, как наиболее распространенного метода получения РМП, на состав, структурные, магнитные и другие свойства систем с инжектирующим слоем GaMnAs.

1.1 Приборы спинтроники

Приборы, принцип работы которых основан на явлении спинзависимого токопереноса, являются логичным продолжением развития микроэлектроники на качественно новом уровне. Устройства позволят продолжить миниатюризацию электроники, уменьшить тепловыделение при работе интегральных схем (ИС), увеличить скорость обработки информации, минимизировать зависимость от источников питания элементов памяти.

Толчком для бурного развития спинтроники стало открытие эффекта гигантского магнитного сопротивления (ГМС) в 1988 году Альбером Фертом и Петером Грюнбергом [1, 2]. ГМС заключается в изменении сопротивления ферромагнитных слоев в зависимости от ориентации намагниченности материала и спина носителей заряда.

1.1.1 Спиновый клапан

На данный момент ГМС получил широкое распространение в устройствах магнеторезистивной памяти (Magnetoresistive Random Access Memory - MRAM). Примером аппаратной реализации этого эффекта является

считывающая головка в жестких дисках компьютеров [3], представляющая собой спиновый клапан. Последний – это один из первых приборов, который был разработан на основе эффекта ГМС [1, 2]. Клапан представляет собой многослойную структуру, включающую два слоя ферромагнетика с парамагнитной промежуточной прослойкой.

При прохождении сквозь эту систему носители заряда поляризуются в первом слое ферромагнетика по спину. Далее этот поток инжектируется через первую гетерограницу в слой парамагнетика, вдоль которого происходит перенос спинового состояния ко второй границе. Затем носители заряда попадают во второй ферромагнетик. Если направление спинов электронов совпадает с намагниченностью этого материала, то носители заряда проходят сквозь него без значительных потерь. Другая же ориентация спинов приводит к рассеянию заряда, следствием этого является нулевой ток с другой стороны структуры.

Направление магнитного поля в ферромагнетиках возможно изменять, прикладывая магнитное поле в том или ином направлении. Для этой задачи в структуру добавляют слой антиферромагнетика. При приложении магнитного поля, величина которого больше критического значения, происходит перемагничивание первого слоя ферромагнетика и переключение спинового состояния системы.

1.1.2 Спиновый полевой транзистор

Для реализации логики на интегральных схемах в рамках спинтроники разрабатывается спиновый полевой транзистор. В 1990 г. Суприйо Датта (Supriyo Datta) и Бисуоджит Дас (Biswajit Das) рассмотрели возможность создания такого транзистора, принцип работы которого основан на релятивистском эффекте [4, 5].

Этот прибор, как и обычный полевой транзистор, имеет исток, сток (ферромагнетики) и затвор (полупроводник). Поляризованные носители заряда покидают исток. Электроны должны двигаться со скоростью, составляющей 1 % от скорости света в вакууме. При достаточной величине напряженности магнитного поля спины электронов изменяют ориентацию на противоположную. Сопротивление канала возрастает, и ток уменьшается. При варьировании потенциала на затворе можно изменять проводимость транзистора. Это устройство ведет себя как обычный полевой транзистор с той особенностью, что дифференциальная намагниченность его контактов (и, следовательно, его электрических характеристик) чувствительна к внешнему магнитному полю. Это, в свою очередь, позволит в перспективе увеличить радиационную стойкость вычислительных систем.

Теория, позволяющая объяснить данный эффект, заключается в том, что если перейти в неподвижную систему отсчета, связанную с электроном, то согласно специальной теории относительности, в ней появится магнитное поле, которое определяется скоростью движения электронов и напряженностью электрического поля, созданного приложенным к затвору потенциалом. При условии достаточной напряженности этого поля происходит переворот спина электрона. Это явление получило название эффекта Рашбы.

1.1.3 Спиновый светоизлучающий диод

В рамках спинтроники удалось достичь больших успехов в создании и оптимизации параметров спинового светоизлучающего диода [6, 7]. ССИД – многослойная структура, позволяющая получать циркулярно-поляризованное излучение (рис. 1).

Первый слой, называемый инжектором, выполняется из ферромагнитного материала. Здесь происходит поляризация носителей

заряда по спине. Следующий слой – это область, вдоль которой после спиновой инжекции осуществляется транспортировка спинового состояния в светоизлучающую область структуры, где происходит эмиссия поляризованного излучения в результате рекомбинации. В качестве светоизлучающей области выступают либо квантовые ямы (КЯ) [8, 9], либо слои с квантовыми точками [10].

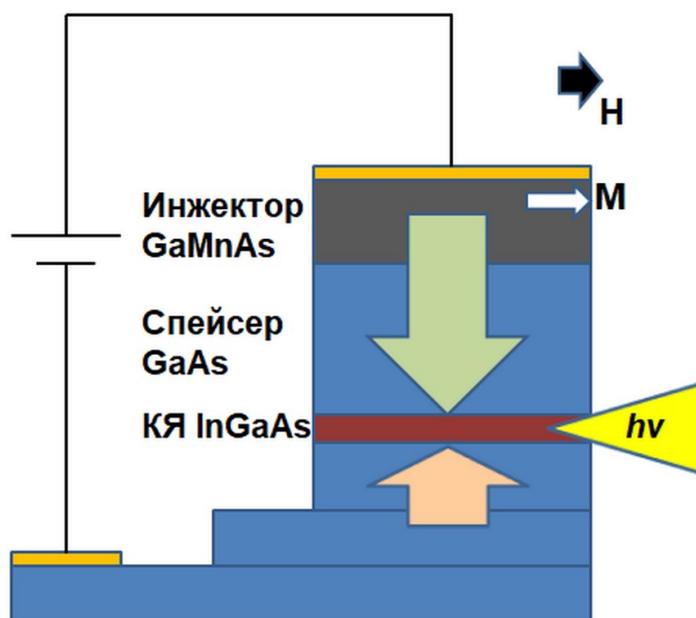


Рис. 1. Схема ССИД (H – напряженность магнитного поля, M – направление оси намагничивания).

В результате исследований было определено, что основной проблемой такой структуры является создание хорошего спинового инжектора. Этот материал при небольших магнитных полях в условиях комнатной температуры должен позволить получить степень поляризации излучения, которую можно было бы достоверно детектировать. В результате научных поисков получены результаты, сведенные в таблице 1. Здесь показано влияние состава слоев ССИД на поляризацию носителей заряда.

Работа по оптимизации состава и архитектуры ССИД привела к результатам, которые позволяют говорить об их практическом применении. В работе [11] сообщается о создании структуры с двойными спин-

инжекционными электродами с антипараллельной конфигурацией намагниченности. Переключение тока между двумя электродами этой системы в управляемой компьютером цепи позволило авторам наблюдать переключения поляризации на частоте 1 кГц. Ни внешние магнитные поля, ни оптические модуляторы задержки при этом не использовались.

Таблица 1. Поляризация излучения при использовании различных спиновых инжекторов.

Материал инжектора	Материал излучающей области	Максимальная степень поляризации/ спиновой инъекции, %	Температура, К	Ссылка
GaMnAs	GaAs/InGaAs/ GaAs	7	5	12
GaMnAs	KT InAs	1	5	13
ZnMnSe	InGaAs (KT)	21	5	14
MnAs	GaAs/InGaAs/ GaAs	6, <6	80, 300	15
MnSb	AlGaAs/GaAs	20	80	16
Co/Al ₂ O ₃	AlGaAs/GaAs/ AlGaAs	1	300	17
CoFe/MgO	AlGaAs/GaAs/ AlGaAs	57	100	18
		47	290	
		70	10-300	19
Co _{2.4} Mn _{1.6} Ga	InGaAs	13	5	20
Co ₂ MnGe	AlGaAs/GaAs/ AlGaAs	27	2	
		2	280	21

Результаты исследований говорят о том, что ССИД может быть использован как источник света, круговая поляризация которого может переключаться или непрерывно настраиваться аппаратно. Это позволяет говорить о применении ССИД в качестве кодирующего прибора.

1.1.4 Простые и приборные гибридные схемы спинтроники

Результатом развития спинтроники помимо отдельных приборов стало проектирование схем, принцип работы которых отличается от традиционных ИС и устройств.

В [22] упоминаются спиновый клапан, усилитель и светоизлучающий диод, выполненные как магнитооптикоэлектронная схема на основе GaAs (рис. 2). Цепь преобразует информацию о спиновой поляризации в канале спинового клапана с увеличением интенсивности света в 20 раз. Монолитная цепь работает как магнитоэлектронный переключатель, который модулирует интенсивность излучения диода.

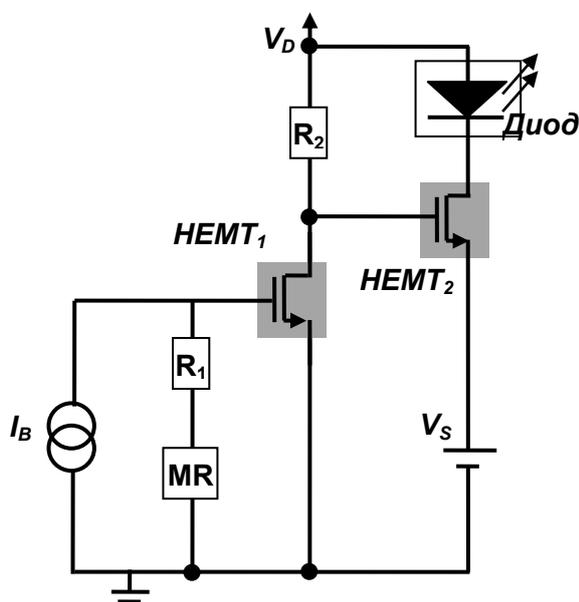


Рис. 2. Схема магнитоэлектронного переключателя (MR – спиновый клапан)

[22].

Работа [23] содержит описание готового спинового лазера, работающего при температуре 200 К. В источнике указывается степень циркулярно-поляризованного излучения на уровне 14,5 % в поле 2,1 Тл.

Для получения приборов, работающих при комнатной температуре, необходимо создание новых материалов, обладающих следующими свойствами: кристалличность; параметр решетки, совместимый с материалами современных ИС; ферромагнетизм при температуре выше комнатной; транспорт носителей с одной ориентацией спина в активную область без потери направления спинового вектора при переходе через гетерограницу.

В таблице 2 приведено сопоставление основных материалов, из которых возможно создание спинового инжектора.

Таблица 2. Сравнение материалов спинтроники.

Материал	Температура Кюри (T_c), К	Кристаллическая структура	Параметр решетки	Высокая степень поляризации
Ферромагнитные металлы	+	+	-	-
Сплавы Гейслера	+	+	-	-
РМП	-	+	+	+
Ферромагнитные полупроводники	+	+	-	+

Как видно из таблицы 2 наиболее удачным материалом являются разбавленные магнитные полупроводники. Лишь этот класс материалов может обеспечить согласованность параметров решетки, что позволяет

получить высокую степень поляризации носителей заряда за счет минимизации рассеяния на дефектах. Основным недостатком РМП является низкая температура Кюри. На оптимизацию этой величины направлены исследования в настоящее время. Вышеназванного преимущества лишены ферромагнитные металлы, сплавы Гейслера и ферромагнитные полупроводники. Их использование приводит к высокой дефектности гетероперехода инжектор/спейсер и, как следствие, к малоэффективной спиновой инжекции носителей заряда. Кроме того, РМП в отличие от сплавов Гейслера и ферромагнитных полупроводников имеют более простые технологии создания. Все это делает РМП крайне перспективными материалами для применения в приборах спинтроники.

1.2 Разбавленные магнитные полупроводники

1.2.1 Разбавленные магнитные полупроводники

РМП представляет собой полупроводниковую матрицу (рис. 3, а) (Si, Ge, GaAs, InAs и др.), в некоторых узлах которой размещены атомы магнитной примеси (Mn, Fe и др.) (рис. 3, б). Хаотичность расположения магнитных моментов в РМП отличает этот класс материалов от магнитных полупроводников, где в расположении магнитных моментов наблюдается трансляционная воспроизводимость (рис. 3, в).

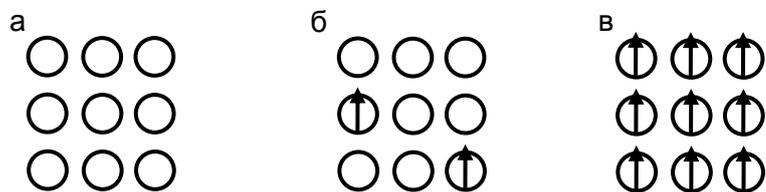


Рис. 3. Схематичное представление РМП (а – полупроводник; б – разбавленный магнитный полупроводник; в – магнитный полупроводник).

Полупроводниковая матрица в РМП отвечает за кристалличность и параметр решетки. Атомы примеси, являющиеся локальными магнитными моментами, позволяют упорядочить носители заряда по спину.

Примером такого класса материалов является система GaMnAs. В этом материале атомы марганца замещают атомы галлия в узлах кристаллической решетки GaAs (Mn_{Ga}). По причине несоответствия электронной структуры Mn галлию, атомы Mn, помимо создания магнитного момента, выступают в роли акцептора, создавая дырочную проводимость в этой системе. Часть атомов Mn попадают в междоузлия (Mn_I) и ведет себя как донор, поскольку выделяет два электрона. Тем не менее, концентрация замещающего марганца значительно превышает концентрацию междоузельного, что позволяет говорить о дырочном типе проводимости в слоях GaMnAs. В работах [24, 25] указывается, что определение соотношения этих типов атомов марганца является крайне важным для контроля свойств слоев GaMnAs, и демонстрируются подходы для решения этой задачи.

В [24] с использованием понятия адгезионной энергии теоретически определяется, что соотношение Mn_{Ga}/Mn_I равно 4. Эти результаты авторы статьи подкрепляют данными исследований слоев GaMnAs методом вторичной ионной масс-спектропии. Авторы [25] указывают значение Mn_{Ga}/Mn_I , равное 5,7.

В работе [26] показано соотношение замещающего марганца к общей концентрации примеси, которое как утверждают авторы статьи не должно быть менее 2/3. Что следует из формулы (1):

$$\frac{Mn_{Ga}}{Mn} = \frac{p + 2 \cdot Mn}{3}, \quad (1)$$

где p – концентрация дырок. Эта гипотеза подкреплена экспериментальными данными (рис. 4).

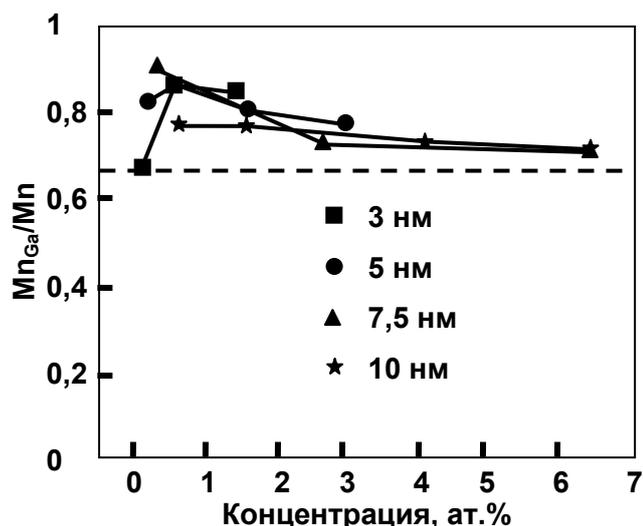


Рис. 4. Зависимость доли Mn_{Ga} от концентрации марганца. Данные получены при разных толщинах слоя GaMnAs [26].

Использование низких температур (НТ) в диапазоне 250 – 350°C для получения слоев GaMnAs приводит к возникновению в этой системе объектов, определяемых как антиструктурные дефекты As_{Ga} . Атомы мышьяка встраиваются в кристаллическую структуру в места Ga. Одним из недостатков такого поведения является то, что эти атомы выступают как примесь *n*-типа (рис. 5).

Как уже отмечалось, в дальнейшем под термином «соединение» будет пониматься как химические соединения: GaAs, MnAs, а также особые состояния атомов Mn_{Ga} , As_{Ga} .

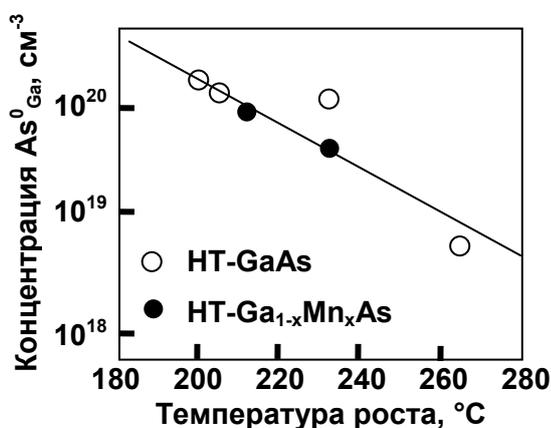


Рис. 5. Зависимость концентрации As_{Ga} от температуры подложки [27].

На данный момент нет работ, в которых были бы полностью проведены сопоставления концентрации различных соединений марганца и мышьяка с одной стороны и концентрации носителей заряда с другой. В ходе исследований РМП, и в первую очередь GaMnAs, появилось несколько теорий возникновения ферромагнетизма в слоях РМП.

1.2.2 Теория РККИ

Наиболее часто применяемой для описания ферромагнетизма в слоях РМП является теория Рудермана-Киттеля-Касуя-Иосиды (РККИ), являющаяся развитием теории Зенера, предложенной в 50-х годах XX века [28, 29]. При проведении легирования полупроводника GaAs марганцем атомы последнего выступают в роли акцептора и источников локального магнитного момента. При взаимодействии дырочного газа и системы магнитных моментов реализуется эффект обменного взаимодействия между этими системами, который заключается в антиферромагнитном упорядочении дырки и магнитного момента атома Mn^{2+} (рис. 6).

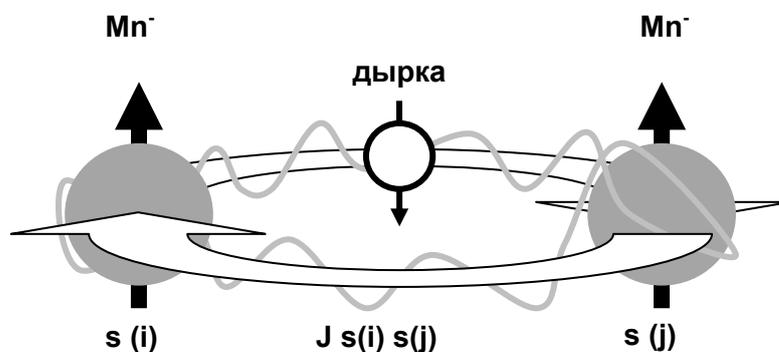


Рис. 6. Схема обменного взаимодействия по РККИ-механизму.

На уровне кристалла при взаимодействии дырок и ионов марганца возникает порядок в направлениях спинов атомов. Эффективный потенциал взаимодействия между локализованными спинами S в рамках теории возмущений второго порядка описывается функцией:

$$V_{ij} = J(R_{ij})(S_i, S_j), \quad (2)$$

где $J(R_{ij})$ – интеграл перекрытия, который в рамках аппроксимации свободного электрона определяется как:

$$J(R) = \frac{A^2 \cdot \mu_0 \cdot m \cdot k_F^4}{\pi^3 \cdot h^2} \cdot K(k_F \cdot R), \text{ при} \quad (3)$$

$$K(x) = \frac{x \cdot \cos x - \sin x}{x^4},$$

где k_f – волновой вектор дырок на уровне Ферми; h – постоянная Планка; A – константа обменного взаимодействия; R – расстояние между ионами Mn; m – эффективная масса дырок; μ_0 – магнитная восприимчивость. Функция $K(x)$ представляет собой осциллирующую зависимость потенциала взаимодействия от расстояния (рис. 7).

Из этой теории следует, что температура Кюри линейно зависит от концентрации магнитных моментов, что обусловлено возрастанием потенциала взаимодействия. В дополнение к этому, интеграл взаимодействия зависит от концентрации носителей заряда. Так в [30] указывается на пропорциональность $T_c \sim p^{1/3}$. В свою очередь количество носителей заряда для GaMnAs зависит от концентрации атомов примеси и ее электрической активности.

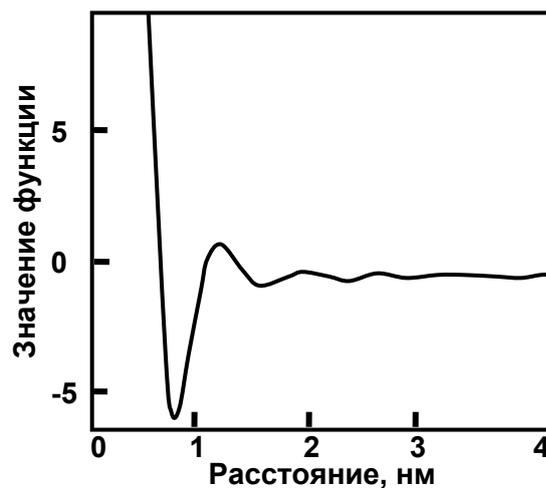


Рис. 7. Вид потенциала взаимодействия в рамках теории РККИ [29].

Модель РККИ после ее выдвижения претерпела множество поправок, как в рамках качественного объяснения, так и математических формулировок [31]. На данный момент теория сводится к тому, что потенциал зависит от расположения локализованных спинов и их количества. Магнитные свойства слоев РМП определяются концентрацией магнитных моментов и количеством носителей заряда.

Стоит отметить, что эта модель имеет свои неопределенные следствия. Например, поскольку в ходе роста слоев РМП примесь располагается хаотично, то потенциал взаимодействия может приводить к антиферромагнитному взаимодействию, что пока экспериментально не подтверждено.

1.2.3 Теория магнитного полярона (теория перколяций)

В рамках перколяционной теории рассматриваются кластеры, определяемые как области, размер которых a_B характеризуется равенством обменного взаимодействия и энергии тепловых колебаний. В границах этой области осуществляется ферромагнитное взаимодействие. За пределами этих областей спины ориентированы хаотично (рис. 8). Участки, в которых осуществляется ферромагнитное упорядочение получили название полярона [32, 33].

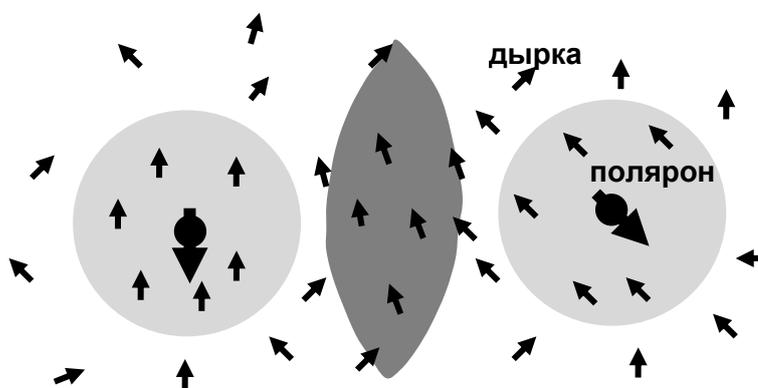


Рис. 8. Схема механизма полярона.

С ростом температуры характерный размер областей уменьшается, что приводит к фрагментированию областей ферромагнитного упорядочения на отдельные кластеры. Температура, при которой происходит их разрыв, определяется как температура Кюри:

$$T_c \sim sSJ \left(\frac{a_0}{a_B} \right)^3 (a_B^3 n_c)^{1/3} \sqrt{\frac{n_i}{n_c}} \exp \left(- \frac{0,86}{(a_B^3 n_c)^{1/3}} \right), \quad (4)$$

где n_i – плотность магнитной примеси; n_c – плотность дырок; J – обменное взаимодействие между дыркой и атомам магнитной примеси; s и S – значения спина для дырки и атома примеси, соответственно; a_0 – параметр элементарной ячейки. Эта теория, как и механизм РККИ, предсказывает зависимость температуры Кюри от концентрации магнитной примеси и концентрации носителей заряда.

1.3 Методы формирования слоев РМП

Для создания слоев GaMnAs с высокой концентрацией марганца не подходят обычные методы выращивания структур с нанометровым масштабом. Причинами этого является: 1) низкий предел растворимости; 2) высокая диффузионная активность марганца в слоях GaAs.

1.3.1 Низкотемпературная молекулярно-лучевая эпитаксия

Одним из наиболее часто применяемых методов для создания слоев GaMnAs является НТ-МЛЭ [26, 34 – 71]. Этот метод отличается от обычной МЛЭ лишь пониженной температурой роста слоев GaMnAs. В соответствие с этим фазовая диаграмма для слоев GaMnAs имеет нетривиальный вид (рис. 9). Интересующий материал – GaMnAs с металлическим типом проводимости возможно создать в интервале температур 250 – 400°C при концентрации марганца, не превышающей 3,5 ат.%. Столь узкие рамки по

содержанию Mn приводят к необходимости точного отслеживания параметров роста слоев GaMnAs.



Рис. 9. Фазовая диаграмма GaMnAs [72].

В ходе исследований, описанных в [36], было определено, что свойства слоев GaMnAs сильно зависят от соотношения потоков Ga и As (рис. 10).

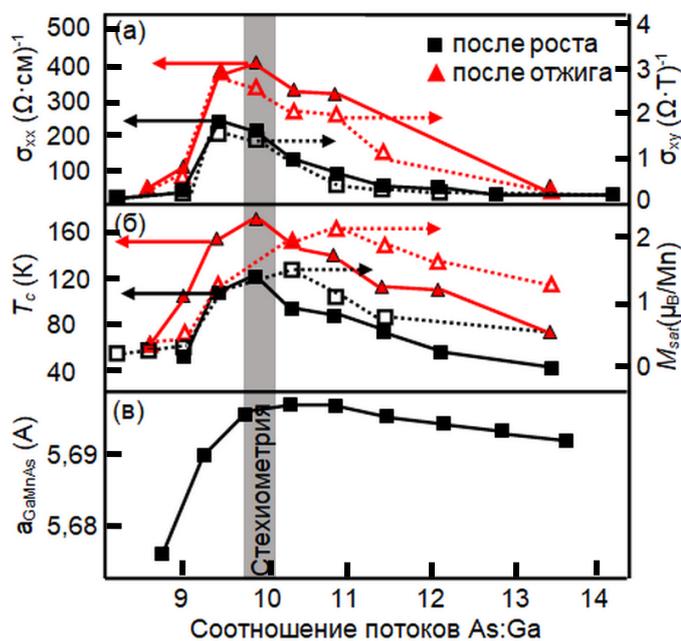


Рис. 10. Зависимости от соотношения потоков Ga и As (а) проводимости; (б) температуры Кюри и магнитного момента; (в) параметра решетки [36].

Из рис. 10 видно, что изменение потоков приводит к изменению проводимости (рис. 10, а), температуры Кюри (рис. 10, б), магнитного момента (рис. 10, в) и параметра решетки слоев GaMnAs (рис. 10, г). Отдельно стоит заметить, что параметр решетки РМП превышает значение 0,565 нм. Такие свойства связываются с присутствием в слое РМП различного количества дефектов при разных соотношениях потоков Ga и As.

Примечательно, что отклонения соотношения потоков галлия и мышьяка приводит к изменению морфологии поверхности слоев GaMnAs. Например, в [71] продемонстрирован переход от трехмерного роста и каплеобразования при сильном недостатке мышьяка к зернистой двумерной системе при оптимальном соотношении потоков Ga и As. При чрезмерном количестве мышьяка происходит коалесценция, и шероховатость поверхности спадает до минимума (рис. 11).

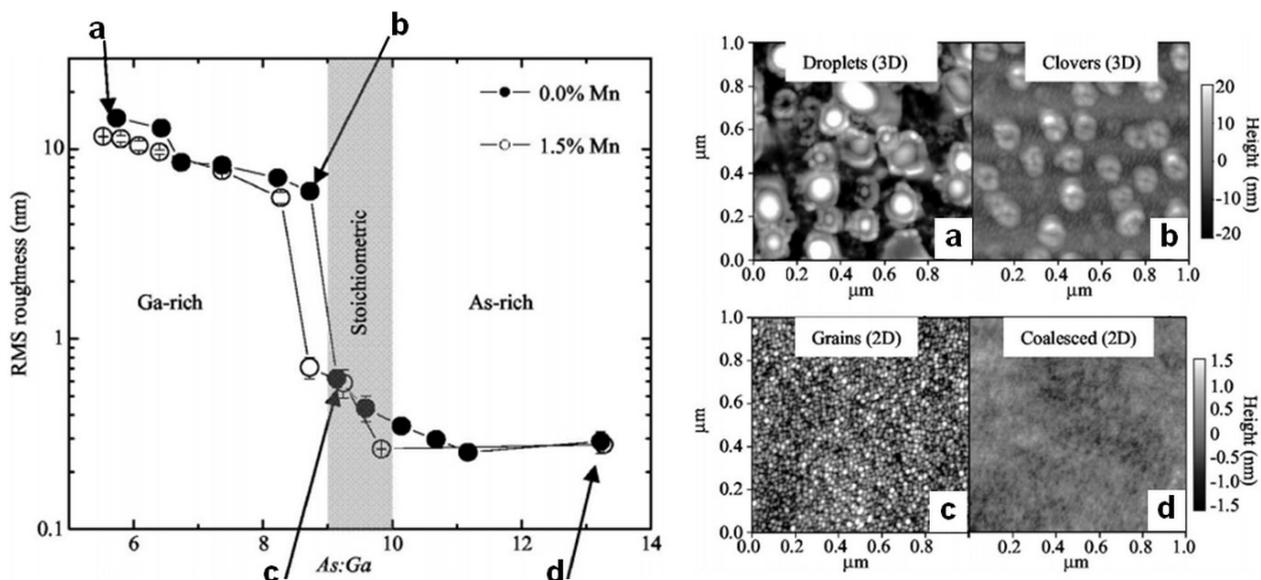


Рис. 11. Влияние соотношения потоков галлия и мышьяка в НТ-МЛЭ на шероховатость поверхности слоев GaMnAs [71].

Температура подложки и концентрация примеси являются важнейшими параметрами ростового процесса, и в работе [73] подтверждается проблема их влияния на структуру слоев GaMnAs.

Существуют зависимости толщины слоя GaMnAs перед срывом двумерного роста слоя в трехмерный от концентрации марганца (рис. 12, а) и температуры подложки (рис. 12, б).

Из рис. 12 видно, что добавление марганца в GaMnAs, так же, как и увеличение температуры подложки, уменьшает критическую толщину слоя. Увеличение значений этих параметров приводит к формированию на поверхности кластеров MnAs. Авторы обосновывают такое поведение системы сегрегацией марганца в процессе роста GaMnAs.

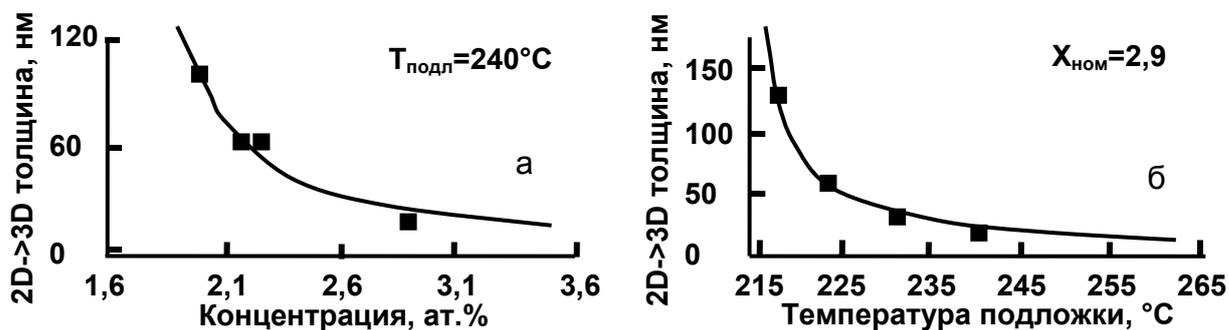


Рис. 12. Зависимости толщин слоев GaMnAs до срыва в трехмерный рост от (а) концентрации марганца; (б) температуры подложки [73].

Нестандартные параметры роста привели к выделению в отдельный вид материала низкотемпературного GaAs [74, 75]. Этот материал отличается повышенной концентрацией дефектов. Содержание антиструктурных дефектов As_{Ga} , когда атомы As, выстраивающиеся в узлы Ga, достигает $\sim 2 - 3$ ат.%, что приводит к изменению оптических свойств GaAs [76, 77].

1.3.2 Ионное легирование

Одним из методов, являющимся неравновесным и пригодным для получения слоев GaMnAs с высокой концентрацией марганца, является ионное легирование [78 – 83]. Для этого проводят высокодозное облучение подложки GaAs ионами Mn^+ . Такой метод создания слоя GaMnAs позволяет

формировать РМП на основе стехиометричного полупроводника GaAs. Ионное легирование приводит к формированию радиационных дефектов, приводя к необходимости постростового отжига слоев, что минимизирует положительные стороны метода.

1.3.3 Импульсное лазерное осаждение

Одним из наиболее простых методов создания слоев GaMnAs является метод импульсного лазерного осаждения [84]. Суть метода заключается в лазерном распылении мишени, содержащей необходимые химические элементы в нужном соотношении концентраций. Распыленный материал осаждается на подогреваемую подложку.

Для роста слоев GaMnAs подготавливается мишень из GaAs и добавляется сегмент из металлического марганца. Для переноса испаренного материала используется газ-носитель арсин или водород, но существует возможность роста и без использования газовой составляющей.

Методика проста и компактна, что дает возможность совмещать ее с другими ростовыми методами. Например, реализуются установки, в реакторе которых производится формирование слоев методом газофазной эпитаксии из металлоорганических соединений с последующим наращиванием слоев РМП [84]. Совмещение этих методов позволяет широко комбинировать источники. Так, галлий и марганец возможно распылять из мишени, а в качестве источника мышьяка использовать арсин.

При проведении ИЛО GaAs в условиях вакуума происходит рост пленки, содержащей элементные галлий и мышьяк в дополнение к GaAs [85]. Только при относительно высоком давлении буферного газа (6,67 Па) происходит рост зернистого GaAs.

1.4 Параметры разбавленных магнитных полупроводников

Приводится описание проблемы увеличения температуры Кюри слоев GaMnAs, перечисление успехов, достигнутых в этом направлении. Представлена ситуация с модификацией решетки полупроводника при легировании примесью с высокой концентрацией.

1.4.1 Зависимость температуры Кюри от концентрации магнитной примеси

Одним из наиболее проблематичных параметров структур со спининжектирующими слоями GaMnAs является температура Кюри. Тем не менее, прогресс, достигнутый в этом направлении, начиная с пионерских работ, оказывается довольно внушительным. В [86] описаны первые комплексные подходы к созданию и исследованию GaMnAs, в ходе которых была достигнута T_c равная 60 К. Уже через два года эта же группа ученых заявила о 110 К. В [72] выдвигается гипотеза о влиянии дефектов на значение T_c . Последующие успехи в этом направлении связаны с постростовым отжигом. Например, при отжиге системы GaMnAs/GaAs/GaMnAs [87] было достигнуто значение 160 К. На данный момент максимальное значение, приведенное в литературе, составляет 191 К [88]. Отдельно стоит отметить, что существуют работы, рассматривающие нанопроволоки GaMnAs, которые проявляют ферромагнитные свойства при температурах свыше 300 К [89].

Согласно всем моделям, перечисленным в п.1.2, ферромагнетизм в слоях GaMnAs зависит от концентрации атомов марганца. В [90, 91] результатом моделирования зависимости $T_c(x)$ (рис. 13) стали кривые, которые указывают на возможность достижения значения $T_c = 300$ К.

Хотя кривые имеют нелинейный характер, они, тем не менее, показывают, что при концентрации марганца в 6 – 8 ат.% слои GaMnAs должны сохранять ферромагнитные свойства при комнатной температуре.

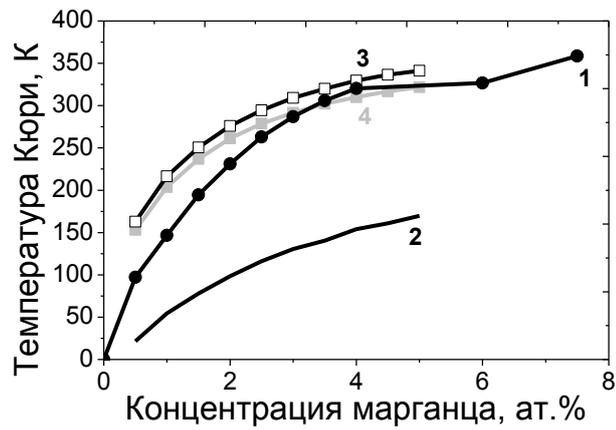


Рис. 13. Теоретические зависимости температуры Кюри $T_c(x)$ (для зависимости 1 – [90], для зависимостей 2–4 – [91]).

При рассмотрении зависимости, полученной в результате суммирования экспериментальных данных из [24, 36, 46, 60, 72, 92 – 102], видно, что концентрационная зависимость температуры Кюри не линейна (рис. 14).

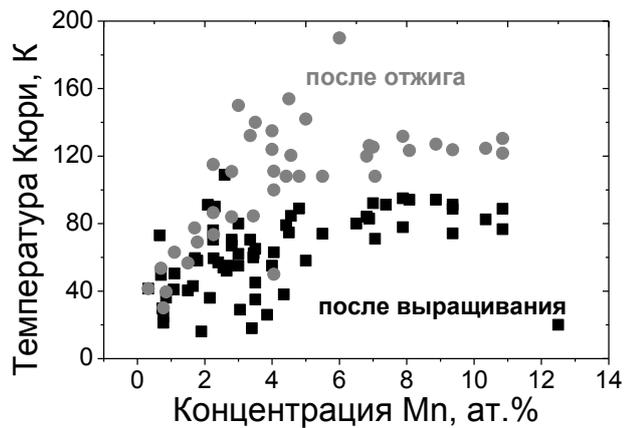


Рис. 14. Зависимость температуры Кюри от концентрации марганца, полученная в результате суммирования данных [24, 36, 46, 60, 72, 92 – 102].

Постростовая обработка, заключающаяся в длительном отжиге при температуре 200 – 300°C, значительно увеличивает рабочую температуру. При одной и той же концентрации марганца происходит увеличение в 1,5 раза T_c при содержании марганца более 6 ат.% и в ~ 2 раза при меньших

количества примеси. Различия в результатах при одной и той же концентрации объясняется технологическими особенностями получения слоев. Помимо этого, значение температуры Кюри определялось различными методами, что, как показано в работах [103, 104], может привести к различным ее значениям.

Возможным объяснением такого поведения зависимости $T_c(x)$ может быть вероятностная зависимость количества замещающего марганца от общего содержания примеси, представленная в [105]. Здесь описываются результаты моделирования слоев CdMnTe с целью определения оптимальных параметров системы, при которых атомы примеси остаются изолированными друг от друга (рис. 15). Аналогично (поскольку кристалл CdTe имеет ту же структуру, что и GaAs), при количестве марганца до 6 ат.% происходит увеличение содержания замещающего Mn за счет простого увеличения общей концентрации марганца. Далее зависимость плавно спадает до нуля. То есть, при росте общей концентрации марганца возрастает вероятность попадания нового атома в узел, который будет находиться рядом с уже занятым узлом.

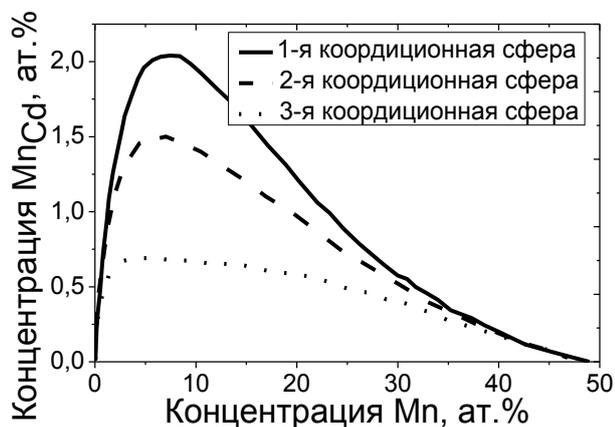


Рис. 15 Концентрация замещающего марганца в матрице CdTe [105].

Области, в которых атомы марганца расположены в соседних узлах, могут являться зародышами фаз MnAs или MnGaAs.

1.4.2 Зависимость температуры Кюри от концентрации носителей заряда

Результатом исследований электрических свойств слоев GaMnAs стало выявление зависимости температуры Кюри от концентрации дырок p , как основных носителей заряда в этой системе [68, 69]. Согласно этой зависимости, температура Кюри пропорциональна $p^{1/3}$, и этот результат согласуется с теорией РККИ. Исходя из того, что концентрация дырок зависит от концентрации замещающего марганца, предполагалось дальнейшее возрастание T_c с добавлением марганца. В работе [29] показано, что это не так. Увеличение концентрации Mn приводит к уменьшению носителей заряда, что связывается с компенсацией дырок электронами, продуцируемыми марганцем в междоузлиях.

В связи с таким поведением системы было предложено увеличивать концентрацию носителей заряда за счет добавления атомов других химических элементов, проявляющих p -тип проводимости в GaAs, – например, Be [54, 55, 64].

В работе [64] было определено, что легирование Be приводит к увеличению температуры Кюри только при небольшом содержании марганца. При содержании 2,5 ат.% происходит падение величины T_c с ростом концентрации бериллия, что авторы объясняют фундаментальным ограничением концентрации носителей в слоях GaMnAs ($\sim 2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$).

Помимо этого, проводятся исследования с целью увеличения концентрации замещающего Mn путем дополнительного легирования литием [35]. В результате определено, что дополнительное легирование Li, вероятно, увеличивает растворимость Mn как примеси замещения в GaMnAs. Данный вывод был сделан по увеличению намагниченности. При этом не отмечалось повышения температуры Кюри, что, как предполагают авторы, связано с присутствием лития.

1.4.3 Зависимость параметра решетки РМП от концентрации магнитной примеси

Как было сказано выше, одной из важных характеристик слоев РМП является параметр решетки. Для его определения используется метод рентгеновской дифракции [56, 60, 98]. Во всех работах отмечается, что с возрастанием концентрации марганца в слоях GaMnAs происходит увеличение параметра решетки по линейному закону.

Этот факт обусловлен увеличением количества марганца, встраивающегося в решетку GaAs. Это объяснение и применение закона Вегарда привело к выдвижению гипотезы о существовании фазы MnAs, элементарная ячейка которого имела бы тип цинковой обманки.

Параметр решетки такого материала, определявшийся в результате применения закона Вегарда и экстраполяции данных, полученных при изучении растворов РМП $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ в интервале $x = 0 - 0,1$, имел различные значения, сведенные в таблицу 3, которые в большинстве случаев отклоняются не более чем на $\sim 3\%$ [106].

Таблица 3. Прогнозируемый параметр решетки MnAs с элементарной ячейкой цинковой обманки (*zb*-MnAs).

Параметр решетки <i>zb</i> -MnAs, нм	Ссылка
0,590	98
0,600	60
0,583	107

В тоже время в [102, 107] были представлены результаты измерения параметра решетки после отжига структур. Из этих данных было выявлено, что процедура приводит к изменению зависимости параметра решетки от

концентрации марганца (рис. 16). Этот факт трудно объяснить в рамках идеи о замещающем марганце в GaMnAs.

В ходе исследований, описанных в [107], происходила регистрация параметра решетки и количества междоузельного марганца в ходе низкотемпературного отжига слоев GaMnAs. Продемонстрировано, что отжиг слоев GaMnAs в течение длительного времени приводит к уменьшению концентрации междоузельного марганца. Параллельно с этим зарегистрировано уменьшение параметра решетки и изменение зависимости этой величины от концентрации марганца (рис. 16). Из всего этого авторами статьи был сделан вывод о том, что параметр решетки слоев GaMnAs в большей мере зависит от количества междоузельного марганца, а не от марганца, встроенного в решетку GaAs.

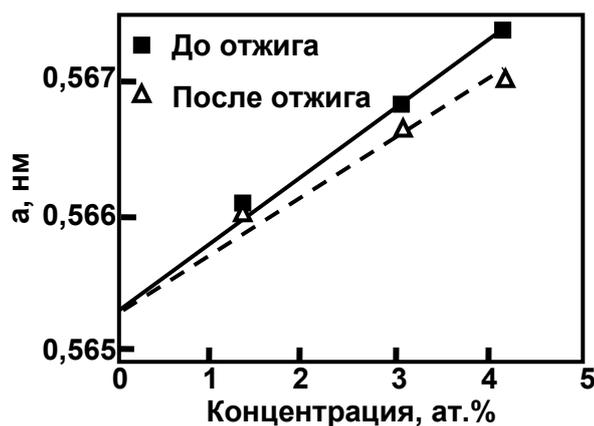


Рис. 16. Зависимость параметра решетки GaMnAs от концентрации марганца до и после отжига [107].

В [25] описаны разногласия в знаке механических напряжений, вызываемых замещающим марганцем. Присутствие атомов Mn_{Ga} незначительно уменьшает параметр решетки GaAs. Наличие Mn_I в значительной степени растягивает матрицу. Еще одним источником возникновения механических напряжений в слоях GaMnAs указываются As_{Ga} , наличие которых приводит к увеличению параметра решетки.

Кластеры MnAs, зачастую образующиеся в GaMnAs, растут псевдоморфно с сохранением параметра решетки в плоскости роста [108].

1.5. Процедуры постростовой обработки слоев GaMnAs

По причине неоптимальных параметров слоев РМП с конца XX в. используется ряд методов, которые позволяют увеличить температуру Кюри и концентрацию носителей заряда. К этим методам относится длительный низкотемпературный отжиг в атмосферных условиях, импульсный лазерный отжиг, а также дополнительное легирование РМП примесями.

1.5.1 Изменение температуры Кюри при проведении низкотемпературного отжига

Наиболее простым способом увеличения температуры Кюри является низкотемпературный ($< 300^\circ\text{C}$) отжиг слоев GaMnAs после их выращивания в условиях атмосферы [40, 47, 49, 109, 110]. После проведения этой процедуры на воздухе в течение нескольких часов регистрируется повышение температуры Кюри (рис. 17, а) и магнитного момента (рис. 17, б) этих систем.

Такому поведению системы GaMnAs существует два объяснения. Первое заключается, в том, что в процессе отжига стимулируется диффузия марганца, что приводит к образованию кластеров фазы MnAs [111]. Согласно второй гипотезе [47], объясняющей поведение системы, повышение магнитных параметров также связано с диффузией марганца, но только междоузельного, который при отжиге сегрегирует на поверхности, где пассивируется кислородом в процессе оксидирования. Температура Кюри, таким образом, зависит от концентрации Mn_i . Косвенным доказательством второй гипотезы является то, что магнитные характеристики изменяются

быстрее, если перед проведением отжига провести очистку поверхности от оксидов (рис. 17). Удаление оксидов открывает доступ кислорода к междоузельному марганцу, что позволяет пассивировать большее количество атомов Mn_I . Но на данный момент отсутствуют подробные исследования механизмов, приводящих к увеличению T_c .

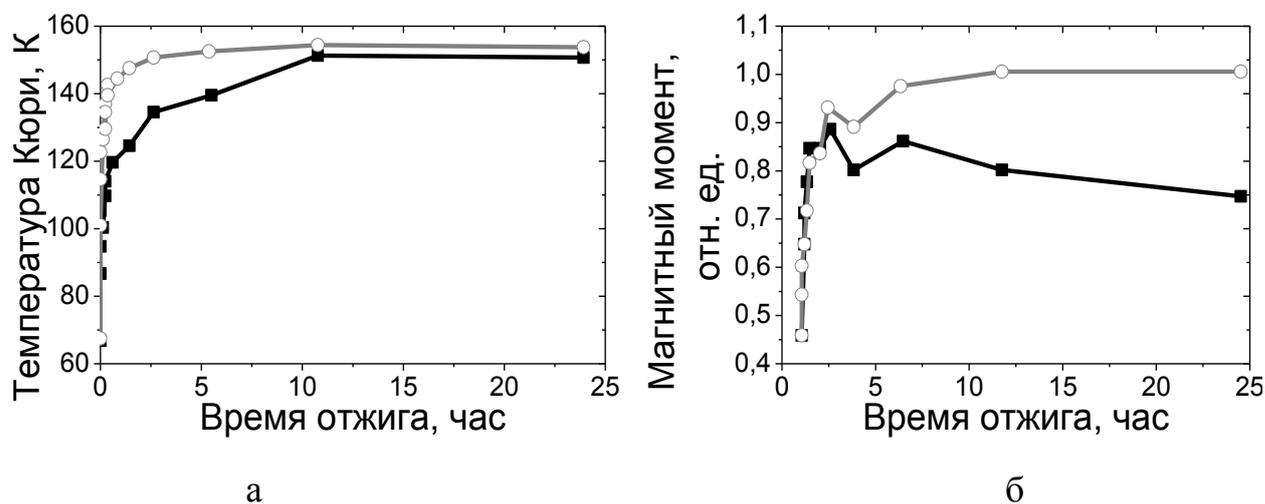


Рис. 17. Изменение магнитных характеристик слоев GaMnAs в зависимости от времени отжига: (а) T_c ; (б) магнитного момента. Серым цветом отмечена зависимость, полученная при исследовании образцов, которые перед проведением измерений характеристик проходили процедуру травления оксидного слоя; черным – образцы без предварительной обработки [47].

Вместе с тем, авторы работы [111] указывают на негативное влияние повышения температуры отжига на значение температуры Кюри. Так, при одном и том же времени отжига при разных температурах происходит уменьшение значения T_c (рис. 18). Предполагается, что такое влияние может быть обусловлено сокращением концентрации замещающего марганца за счет увеличения доли MnAs, либо выходом Mn_{Ga} в междоузлия.

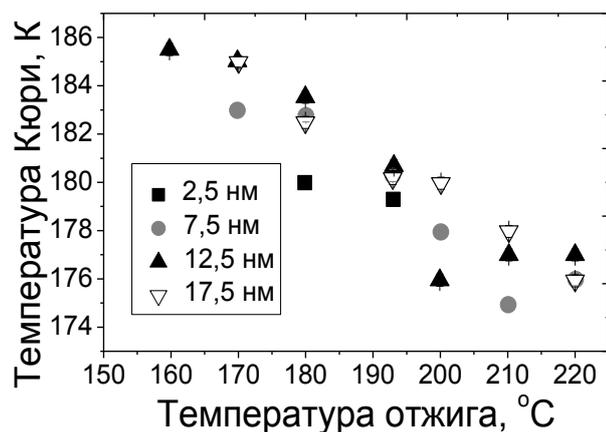


Рис. 18. Зависимость T_c от температуры отжига. При этом аналогичные тенденции были получены при различных толщинах слоя РМП [111].

Эффективность НТО привела к тому, что почти во всех работах, которые заключались в исследовании слоев GaMnAs, выращенных методом НТ-МЛЭ, применялся постростовой отжиг. Оптимальным оказался НТО в течение 5 часов при температурах около 280°C.

1.5.2 Импульсный лазерный отжиг слоев GaMnAs, как метод повышения температуры Кюри

Влияние импульсного лазерного отжига на слой GaMnAs определяется быстрым расплавлением слоя РМП и дальнейшей рекристаллизацией слоя. Использование импульсного лазера обусловлено необходимостью минимизации диффузионной активности атомов марганца. Предполагается, что за фемтосекунды профиль примеси не должен значительно изменяться, но происходящая перекристаллизация материала должна позволить увеличить концентрацию Mn в узлах решетки GaAs.

В работе [80] описываются комплексные исследования влияния импульсного лазерного отжига на слой GaMnAs. Авторы работы преследовали цель найти оптимальные параметры отжига слоев GaMnAs. Результатом этих исследований стало определение, что лишь одиночный

30 нс импульс приводит к незначительным перераспределениям марганца. При нескольких импульсах система GaMnAs сильно деградирует (рис. 19).

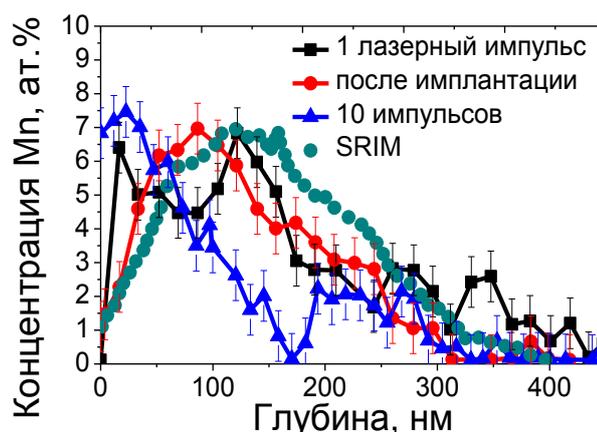


Рис. 19. Профили распределения марганца [80].

Такое поведение вызвано сегрегацией марганца на поверхности и образованием MnAs с гексагональной решеткой.

В работе [112] объясняют улучшение магнитных свойств слоев GaMnAs после лазерного отжига обратным процессом. В ней предполагается, что отжиг приводит к растворению кластеров MnAs и, как следствие, увеличению концентрации замещающего марганца.

1.6 Фазовый состав разбавленных магнитных полупроводников

В связи с низким пределом растворимости марганца в GaAs, его высокая диффузионная и сегрегационная активность приводит к появлению в слоях GaMnAs областей со значительным содержанием Mn. Это влечет за собой появление включений множества химических соединений марганца с галлием и мышьяком. Фазовое разнообразие многоэлементной системы рассматривается с помощью фазовой диаграммы (рис. 20).

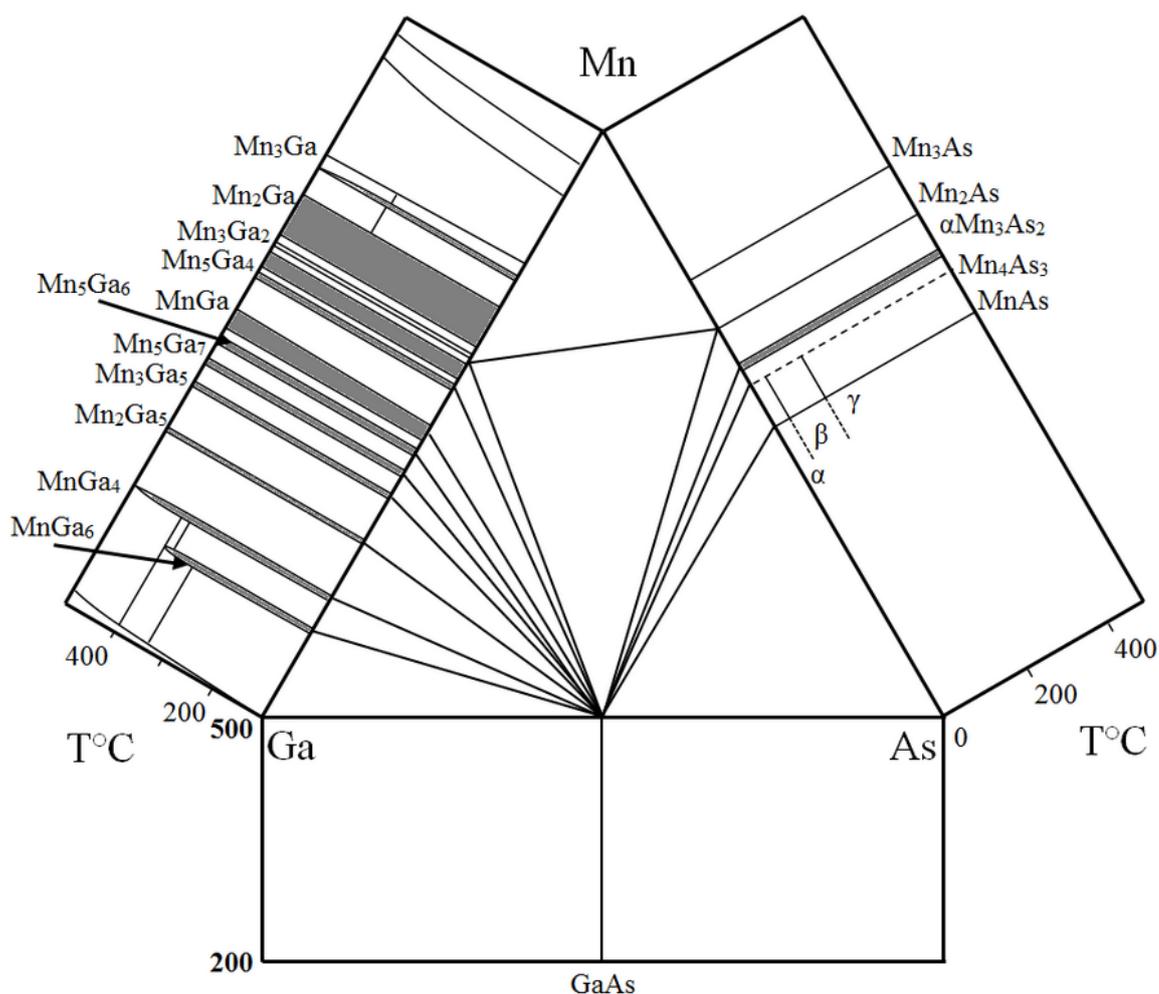


Рис. 20. Фазовая диаграмма GaMnAs, полученная в результате согласования фазовых диаграмм Ga-As, Mn-Ga, Mn-As [113 – 116].

На рис. 20 приведена диаграмма из [113] для системы, находящейся при температурах менее 400°C , и дополнена данными из [114 – 116] для понимания температурной стабильности системы в интервале $200 - 500^{\circ}\text{C}$. Соединительные линии, внутри треугольника, приводятся для сохранения термодинамических степеней свободы. Иными словами, в каждом получившемся малом треугольнике определяется свой набор химических соединений. Например, треугольник, получающийся в результате соединения точек MnAs-GaAs-As, характеризует систему, в которой имеются GaAs, MnAs и элементный мышьяк. Из этого следует, что формирование твердого раствора возможно при выполнении равенства концентрации Ga и Mn, с

одной стороны, и As с другой.

При рассмотрении температурных составляющих, видно, что все арсениды и галлиды, за исключением $MnGa_6$, присутствуют в системе вплоть до $500^\circ C$. Дополнительно стоит отметить вариабельность соотношения между галлием и марганцем в $MnGa_x$. Области, закрашенные серым цветом, соответствуют однофазной системе. Небольшой интервал гомогенности GaAs обеспечивает однозначность в определении фазы полупроводника.

Неоднозначное поведение системы может приводить к вариациям магнитных свойств РМП, поскольку неоднородности в слоях провоцируют формирование включений с различными стехиометрическими коэффициентами. Так, галлиды, имеющие различное соотношение концентраций галлия и марганца могут демонстрировать ферро- и антиферромагнитные свойства [117 – 119].

Рассмотрим формирование галлидов и арсенидов марганца, которые при различных условиях роста и постростовой обработки определяют специфические различия РМП GaMnAs.

Так, для системы GaMnAs, полученной ионным легированием Mn подложки GaAs, свойственно присутствие одновременно и арсенидов и галлидов марганца. В [78] представлены результаты ПЭМ-исследований подложки GaAs, легированной ионами марганца. Отличительной ее особенностью является пространственное разделение включений: $MnGa$ определялись в приповерхностных слоях, а $MnAs$ – на глубине (рис. 21).

В [81] выявлена зависимость фазового состава от температуры подложки. При значении $250^\circ C$ был получен образец с включениями фазы $Ga_{5,2}Mn$. Включения $Ga_{5,2}Mn$, Ga_5Mn_8 и Mn_3Ga были получены в образце, выращенном при температуре подложки $400^\circ C$. Образец, выращенный при $400^\circ C$ и отожженный при $840^\circ C$, характеризовался отсутствием включений Mn_3Ga и сокращением количества Ga_5Mn_8 , но в этой структуре наблюдалось увеличение содержания $Ga_{5,2}Mn$ и формирование фазы Mn_2As .

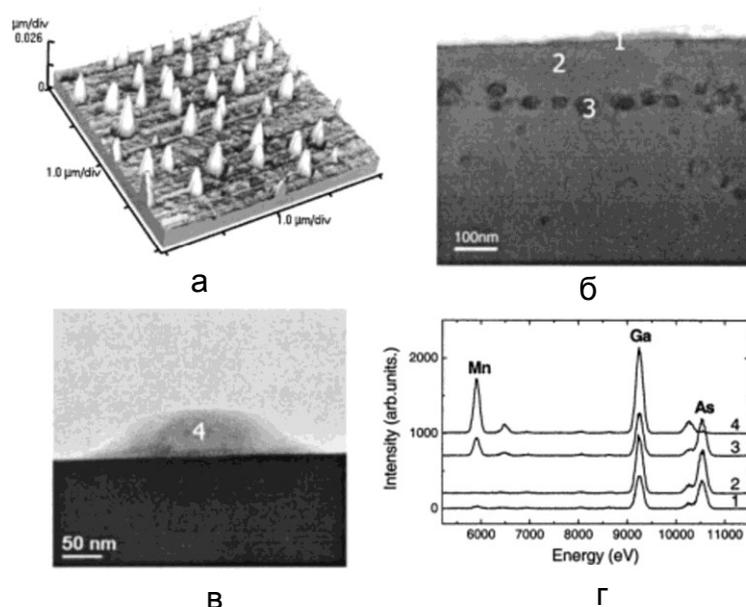


Рис. 21 Результаты исследований: а) АСМ-поверхность; б) поперечный срез структуры (1 – область, в которой зарегистрировано присутствие MnGa; 2 – матрица GaAs; 3 – кластеры MnAs); в) поперечный срез поверхностного кластера; г) ЭДС- спектры снятые в областях, указанных на б) [78].

Похожие результаты были получены авторами [120] при изучении системы, отожженной при температурах 750–900°C. Результатом ЭДС-анализа стало определение включений Mn_3Ga_2 и $MnGa_{0,09}As_{0,91}$.

При исследовании системы GaMnAs, получаемой методом НТ-МЛЭ, было выявлено присутствие только кластеров MnAs, являющихся источниками ферромагнетизма [39, 63, 65, 121 – 123]. Несмотря на то, что система в таком случае становится композитной, для нее также нашлось применение [124].

Поскольку постростовой отжиг является одним из основных способов улучшения характеристик слоев GaMnAs, изучение физических процессов, протекающих в такой системе в процессе роста и постростового отжига, остается важной задачей. Попытка решить эту проблему описана в [61]. После отжига в системе были определены включения кубического (*zb*-MnAs)

и гексагонального (α -MnAs) арсенида марганца. Интересным в работе представляется исследование системы, отожженной при высоких температурах в камере ПЭМ (рис. 22). На рисунке хорошо видны различия в скорости образования кластеров MnAs при разных температурах отжига. Похожие изображения были получены в [67] при изучении спинодального распада в системе $\text{Ga}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{As}$. Отмечается, что аналогичный процесс протекает при меньших концентрациях марганца [48].

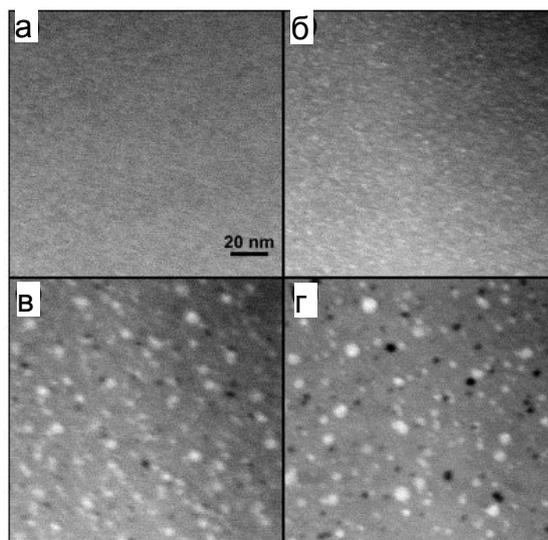


Рис. 22. Исследование слоев GaMnAs, отожженных при: а) 773; (б) 823; (в) 848; и (г) 848 К через 6 мин после в) [61].

Работа [122] посвящена изучению кластеров, сформированных в процессе отжига GaMnAs. Авторы обнаружили, что отжиг приводит к формированию кластеров, размер которых зависит от начальной концентрации марганца в матрице, и агрегация Mn в кластеры происходит за счет обеднения им матрицы. Отмечено, что, в зависимости от размера, включения имеют различный структурный тип. Кластеры размером ~ 6 нм имеют кубический тип решетки, а при размерах > 25 нм кластеры гексагонализируются. Отдельно стоит упомянуть, что кубические кластеры определяются как металлические включения, проявляющие при 77 К переход суперпарамагнетик \rightarrow ферромагнетик.

В результате экспериментов авторам [125] удалось выявить кластеры α -MnAs и zb -Mn(Ga)As (с небольшим содержанием галлия). Существование последних определяется условиями отжига в камере роста. В [126] также отмечается зависимость структурного типа от размера в похожей системе, созданной путем отжига слоя GaMnAs, покрытого слоем аморфного As.

В ходе исследований [62] системы GaMnAs после отжига 560 и 630°C удалось выявить кластеры гексагонального и кубического типа, в которых одновременно определялось присутствие Ga, Mn, As. В дополнение к этому было определено присутствие включений элементного мышьяка, что связано с присутствием в слое избыточного мышьяка.

Малоизученной фазой в слоях GaMnAs является zb -MnAs. В работе [127] продемонстрировано присутствие включений со структурным типом матрицы GaAs. Авторами было определено, что эти кластеры имеют высокую концентрацию марганца и мышьяка, и, помимо этого, выявлено, что эти материалы проявляют ферромагнитные свойства при температурах вплоть до 360 К.

Работа [128] описывает островки на поверхности GaAs, выращенные МЛЭ при низких температурах (280°C). Определено, что эти образования состоят из марганца и мышьяка и имеют структурный тип цинковой обманки. Структурные параметры zb -MnAs, полученные из разных источников на основании теоретических (т) и экспериментальных (э) исследований, сведены в таблице 4.

В [136, 137] были изучены островки zb -MnAs, выращенные на GaN. В работах удалось выявить, что в зависимости от размеров MnAs кристаллизуется либо в кубической, либо в гексогональной решетке. Методом электронной спектроскопии было определено, что тип проводимости кластеров полуметаллический. В [131, 132] демонстрируется возможность роста zb -MnAs на подложках с параметрами решетки больше, чем 0,565 нм.

Таблица 4. Параметры решетки zb -MnAs.

№	Параметр решетки, нм	Температура Кюри, К	Материал подложки	ссылка
1	0,542 (т)	-/-	-/-	129
2	0,570 (т)	-/-	-/-	130
3	0,6020 (э) 0,6016 (э) 0,6027 (э)	-/-	InP (001)	131
4	0,6068 (э) 0,6060 (э)	308 256	InP (001)	132
5	0,5733 (э)	310	GaAs (001)	133
6	0,5730 (э) 0,5960 (э)	-/- >350	GaAs (001) GaAs (111) В	134
7	0,5980 (э)	360	GaAs (001)	127
8	0,5690 (э)	-/-	GaAs (001), пассивированный серой	135

По причине того, что α -MnAs является магнитоstrictionным материалом [138], существует зависимость температуры фазового перехода от давления, прикладываемого к объемным образцам (рис. 23).

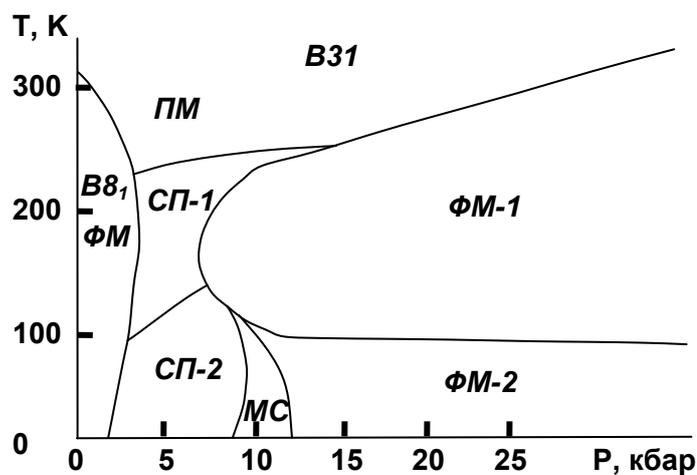


Рис. 23. Фазовая диаграмма MnAs [139] (MC – метастабильный регион).

Изменения давления и температуры могут спровоцировать фазовый переход ферромагнетика (*ФМ*) в парамагнетик (*ПМ*). Возможно возникновение *MnAs* с орторомбической решеткой (*B31*), фаз с геликоидальной магнитной структурой (*СП*).

Из [121, 123] следует, что матрица полупроводника приводит к деформации и изменению геометрии элементарной ячейки α -*MnAs*, и как следствие, изменению межплоскостных расстояний. В дополнение, пространственное ограничение зерен α -*MnAs* приводит к изменению температуры Кюри [140].

Выводы к главе 1

Большое количество работ по исследованию слоев *GaMnAs* указывает на актуальность работы, но дальнейший прогресс в этом направлении требует получения полной картины процессов, протекающих в слоях РМП. На текущий момент можно суммировать следующее:

- 1) отсутствует какая-либо технология получения гомогенных слоев *GaMnAs* с температурой фазового перехода ферромагнетик/ парамагнетик, близкой к 300 К;
- 2) в слоях *GaMnAs* при концентрациях ~ 1 ат.% атомы марганца выступают в качестве примеси и замещения, и внедрения;
- 3) отсутствуют какие-либо исчерпывающие модели, описывающие ферромагнетизм слоев РМП;
- 4) для слоев *GaMnAs* характерно увеличение параметра решетки при количественном увеличении содержания марганца в полупроводнике, что связано, предположительно, с линейным возрастанием концентрации междоузельного марганца;
- 5) отжиг слоев *GaMnAs* при температурах $\sim 250^\circ\text{C}$ в течение ~ 5 часов приводит к увеличению температуры Кюри в $\sim 1,5$ раза;

- 6) высокая температура постростового отжига приводит к ускорению процесса распада РМП на GaAs и MnAs, сопровождаемое «выкачиванием» атомов примеси из матрицы GaAs в кластеры пниктида;
- 7) в слоях GaMnAs возможно формирование включений $Mn_{\sim 0,9}Ga_{\sim 0,1}As$ и MnAs. Структурный тип включений зависит от размера кластера: при диаметре 5 – 6 нм наблюдается кубическая элементарная решетка, а при величине > 25 нм происходит перестройка в гексагональную;
- 8) фаза *zb*-MnAs имеет параметр решетки, лежащий в диапазоне 0,569 – 0,603 нм, что не позволяет достоверно идентифицировать такие включения в ходе структурных исследований. Значение температуры Кюри в диапазоне 256 – 360 К не позволяет однозначно говорить об магнитных свойствах *zb*-MnAs. При этом такой диапазон может быть объяснен аналогичным образом, что и в случае с α -MnAs.

Глава 2. Методика эксперимента

В ходе исследований систем РМП использовалось оборудование Научно-образовательного центра «Физика твердотельных наноструктур», Научно-исследовательского института химии и Нижегородского исследовательского физико-технического института ННГУ им. Н.И. Лобачевского. Использование нескольких методов одновременно, разработка и совершенствование методик позволило как получить новые результаты, так и сопоставить их, а также построить наиболее полную картину свойств РМП GaMnAs.

2.1 Методика получения образцов

Структуры с двухступенчатой технологической картой создания (рис. 24) выращивались на подложке GaAs, выбранной для минимизации механических напряжений. Поскольку для хранения в нормальных условиях заводские подложки пассивируются, перед выращиванием они отжигались в условиях вакуума. Эта процедура также позволяла избавиться или существенно уменьшить количество естественного оксида GaAs.

На первом этапе производилось выращивание методом МОС ГФЭ буфера, КЯ и спейсера при температуре подложки 550 – 650°C. Содержание индия в КЯ $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ удерживалось на уровне $x \sim 0,13$. Толщина составляла 10 нм. Такие значения позволяли при небольших механических напряжениях в соседних слоях обеспечивать наличие в квантовой яме энергетического уровня с оптическим переходом, регистрируемым методами люминесценции. Толщина спейсера варьировалась в пределах от 5 нм при дельта-слое Mn ($\delta\text{-}\langle\text{Mn}\rangle$), до 140 нм в случае слоя GaMnAs. Такие широкие границы были обусловлены наличием зависимости величины поляризации излучения КЯ от

расстояния между спиновым инжектором и КЯ [141]. Толщина РМП составляла 5 – 150 нм. Помимо этого, при выращивании слоев с марганцем возникает проблема диффузии атомов Mn в КЯ. Вследствие возникновения дефектов в КЯ, падала эффективность излучения.

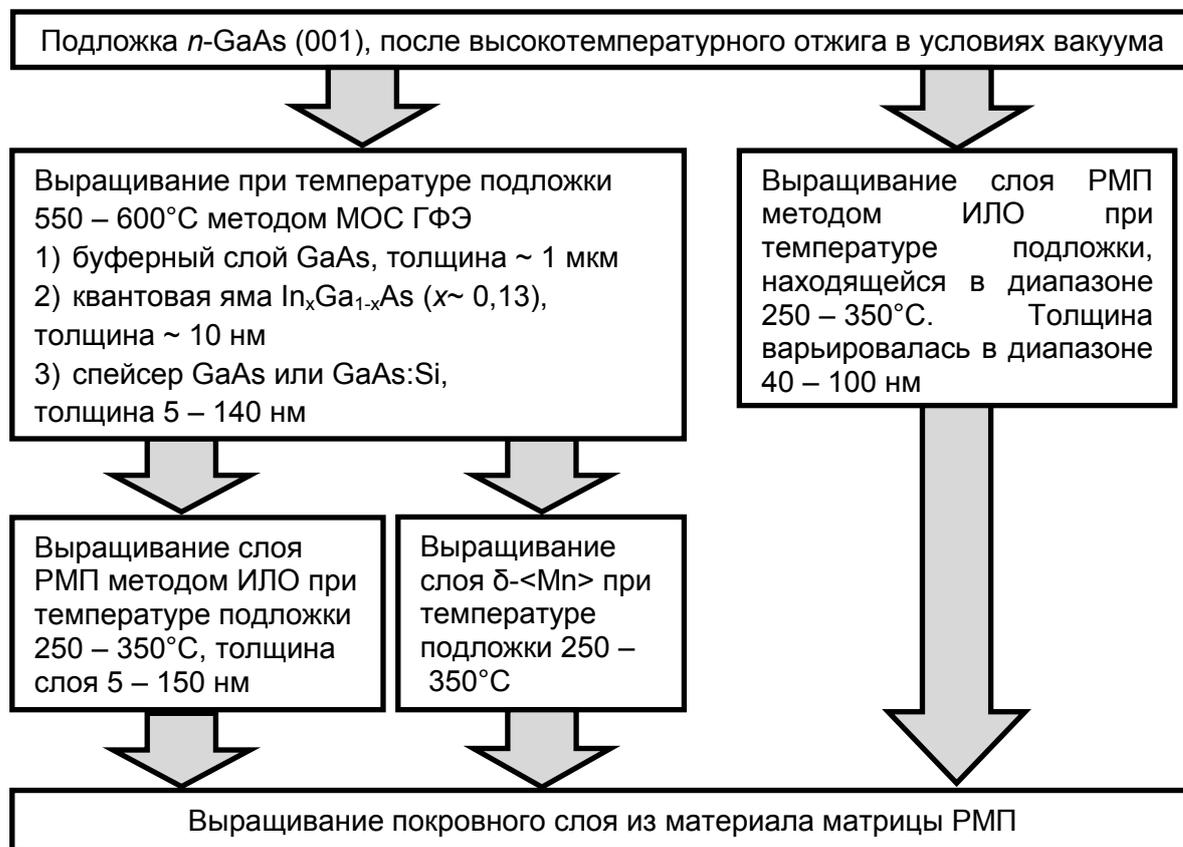


Рис. 24. Блок-схема процесса выращивания анализируемых систем.

На втором этапе производилось выращивание спинового инжектора, то есть слоя РМП, методом ИЛО. Перед этим производилось понижение температуры подложки до температуры 250 – 350°C. Уменьшение температуры является необходимым условием для сдерживания процесса диффузии атомов переходных металлов. Концентрация магнитной примеси определялась соотношением длин дуг окружности – траектории лазерного пучка, – проходящей через секторы полупроводника и металла при вращении мишени (рис. 25). Концентрация примеси составляла от 3 до 20 ат.%. При

выращивании δ -<Mn> производилось распыление мишени из марганца до достижения по технологическим данным определенной концентрации, выраженной в количестве монослоев. Стоит отметить, что при выращивании большинства структур в качестве газа-носителя был использован арсин. Варьирование давления AsH_3 позволяло изменять концентрацию As в РМП. В конечном итоге, было найдено давление, позволяющее уменьшить многообразие химических соединений, формируемых в слое GaMnAs, и повышения концентрации электрически активной примеси Mn_{Ga} .

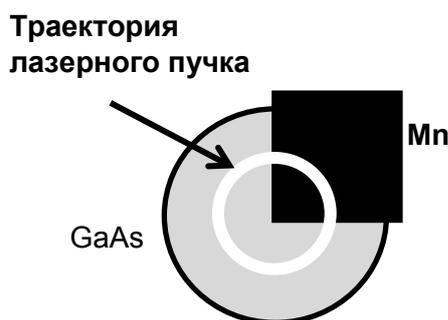


Рис. 25. Схема определения концентрации примеси.

Дополнительно, при такой же пониженной температуре, производилось выращивание покровного слоя GaAs. Поскольку на старте исследований было определено, что высокая концентрация марганца приводит к сегрегации его на поверхности структур, то при более поздних исследованиях от последнего слоя полупроводника было решено отказаться. При исследовании δ -<Mn> покровной слой позволял избежать высокой концентрации кислорода в матрице. Более подробно методика описана в [84].

Одним из методов улучшения свойств GaMnAs является НТО. Для выявления причин изменения магнитных свойств был проведен эксперимент, в ходе которого отжиг проводился в условиях сверхвысокого вакуума (СВВ) при давлении на уровне $1 \cdot 10^{-9}$ Торр. НТО осуществлялся в течение 5 часов. Было взято 3 температуры для проведения отжига: 190, 300 и 380°C. В ходе эксперимента анализировались структуры с инжектором в виде δ -<Mn>.

Методом ИЛО были дополнительно выращены калибровочные образцы, представлявшие собой слой MnAs/GaAs и НТ-GaAs/GaAs. Эти структуры использовались для первоначальной калибровки метода РФЭС с целью определения концентрации химических элементов и получения данных о положении и параметрах ФЭ-линий, соответствующих соединениям MnAs и GaAs. НТ-GaAs также использовался для понимания различий между составами GaAs и НТ-GaAs. В дополнение к этому были созданы ССИД, в которых инжектор был выполнен из $\text{MnGa}_{1,7}$, и эти структуры также использовались для проведения предварительных экспериментов.

Универсальность методики ИЛО позволила на первых этапах исследований ССИД выращивать слои GaMnAs из мишени MnGa при использовании газа-носителя AsH_3 с соотношением концентраций Ga и As близким к 1.

2.2 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

2.2.1 Физические основы метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии

В основе рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии лежит явление внешнего фотоэффекта. Это явление было объяснено в 1905 году А. Эйнштейном (рис. 26) [142, 143].

Фотоэффект, в простейшем случае, – одностадийный процесс, при котором первоначально связанный на уровне электрон поглощает энергию фотона. Так как фотон безмассовая квазичастица, то закон сохранения энергии для этого процесса записывается:

$$E_{эл} = h\nu - E_k - A, \quad (5)$$

где $h\nu$ – энергия фотонов характеристического рентгеновского излучения; E_k – энергия стационарного уровня, с которого был эмитирован

характеристический электрон; A – работа выхода поверхности образца; $E_{эл}$ – кинетическая энергия эмитированного фотоэлектрона.

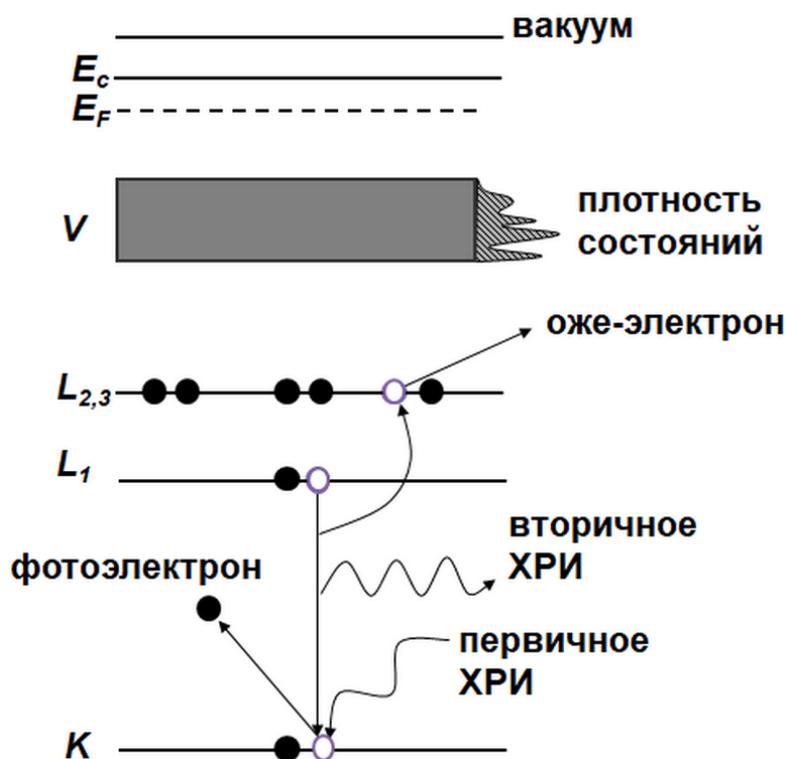


Рис. 26. Схема возбуждения электрона посредством рентгеновского излучения (ХРИ – характеристическое рентгеновское излучение).

При $E_{эл} > 0$ происходит эмиссия электрона. $E_{эл}$ является измеряемой величиной, регистрация которой дает информацию о составе образца, подвергнутого облучению, так как $E_{эл}$ дискретная величина и является функцией энергии связи электрона. Поскольку процесс фотоэмиссии вызывает в образце оже-процесс, то на ФЭ-спектрах присутствуют также оже-линии. При регистрации количества электронов с разной энергией формируется спектр (рис. 27). На этой зависимости отображается количество зарегистрированных электронов с определенной энергией. Для удобства сопоставления данных, полученных при облучении ХРИ с различной энергией, строится зависимость $N(E_{св})$.

По наличию на $N(E_{св})$ спектральных линий определяется присутствие в

анализируемом образце химических элементов, а по интенсивности пиков – концентрация.

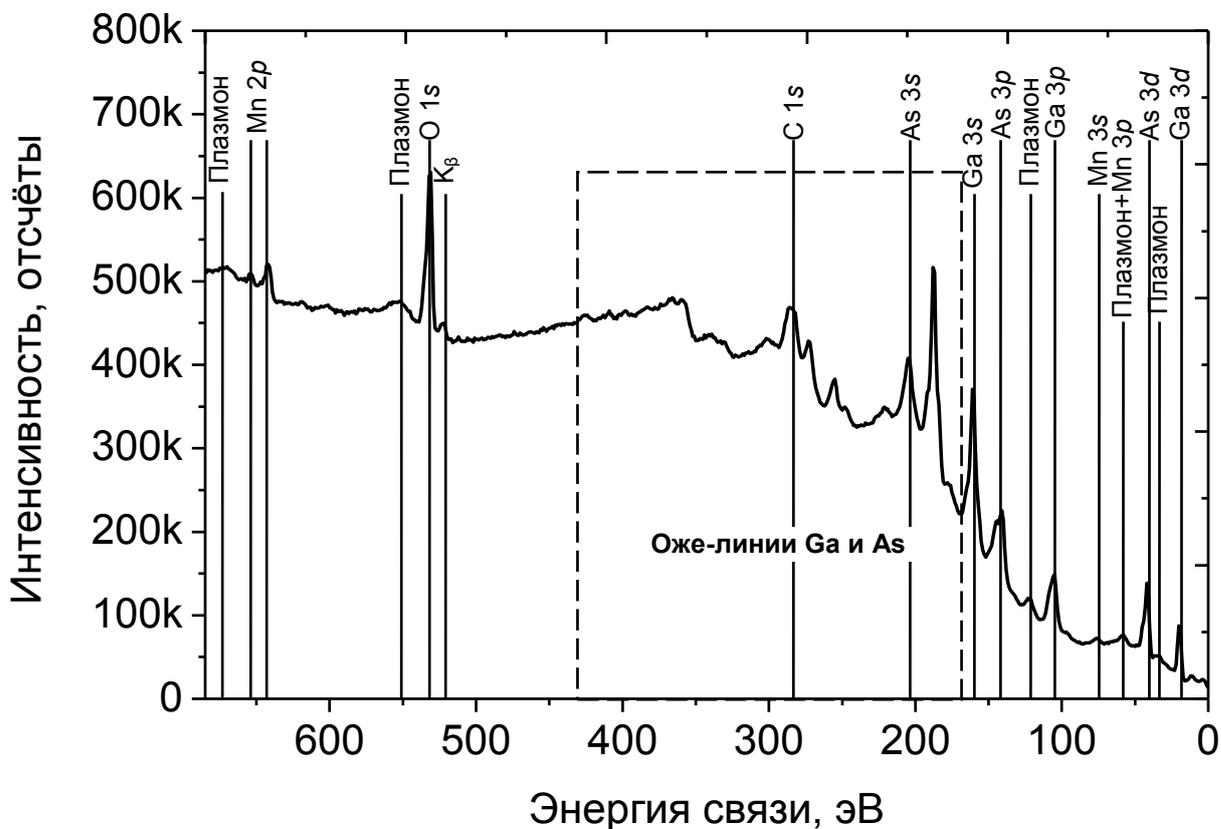


Рис. 27. Обзорный спектр, полученный при анализе поверхности слоя GaMnAs (плазмоны ФЭ-линий некоторых линий и K_{β} не указаны, не произведено идентификация оже-линий по причине наложения).

Поскольку основой этого метода является характеристичность фотоэлектронов, то чувствительным является параметр, определяемый как глубина свободного пробега электрона λ – расстояние, на протяжении которого электрон не претерпевает ни одного рассеяния. Для большинства ФЭ-линий, т.е. энергий фотоэлектронов, эта величина составляет 1 - 2 нм. Глубина анализа определяется как 3λ . С этой глубины в ходе анализа собирается более 90% электронов. По этой причине метод РФЭС является поверхностно-чувствительным.

Стоит отметить, что на данный момент метод РФЭС позволяет

идентифицировать химические элементы при их концентрации 0,05 – 1 ат.%. Порог чувствительности по отношению к тяжелым элементам, например золоту, достигает 0,05 ат.%.

Помимо оже- и ФЭ-линий на спектрах присутствуют артефакты и тонкая структура, которые порой несут дополнительную информацию.

- 1) *Сателлитные пики* от немонохроматических источников Mg и Al.
- 2) *Пики плазмонных потерь*. Объемные и поверхностные плазмонные пики являются следствием коллективных колебаний электронного газа, возбуждаемого при взаимодействии с электронами с достаточной кинетической энергией.
- 3) *Сателлиты встряхивания*. Перегруппировка электронов после фотоэмиссии часто приводит к возбужденному состоянию на несколько электронвольт выше основного состояния. Фотоэлектрон испытывает потерю кинетической энергии, что приводит к возникновению пика, отстоящего на ~ 5 эВ со стороны более высокой энергии связи от основного пика. В неорганических системах эти спутниковые пики могут быть довольно сильными, особенно для переходных и редкоземельных металлов с неспаренными электронами в 3*d* или 4*f*-оболочках.
- 4) *Мультиплетное расщепление*. Этот эффект возникает, когда система имеет неспаренные электроны на валентных уровнях, и при испускании еще одного электрона с основного уровня имеет место обменное взаимодействие. Это сопровождается возникновением дополнительного энергетического состояния, что приводит к возникновению дополнительных пиков.

2.2.2 Фотоэлектронный спектр. Идентификация химических элементов

При анализе спектра определяются пики, соответствующие разным энергетическим уровням, по положению которых осуществляется идентификация химических элементов, находящихся в анализируемом

образце.

В ходе идентификации ФЭ-линий используются атласы [144, 145], в которых проведено сопоставление всех пиков фотоэлектронов. Использование справочных материалов позволяет минимизировать ошибки, так как на ФЭ-спектре чаще всего присутствует развитая тонкая структура: оже-линии, плазмоны и пр. По этой причине определение химического элемента производится чаще всего не по одной линии, а по группе пиков, расположенных в разных отрезках энергетического спектра.

После процедуры определения химических элементов производится определение их концентрации. Так как строгий подход для определения концентрации крайне трудоемок, разработан ряд упрощенных методик для оценки содержания элементов.

Метод внешних эталонов основывается на сопоставлении концентрации химического элемента в исследуемом образце с уже определенной концентрацией в эталонном образце.

Метод градуировочных характеристик основан на сопоставлении интенсивности ФЭ-линии определенной концентрации соответствующего элемента.

Наиболее распространенный метод – это *метод факторов относительной чувствительности* (ФОЧ). Он заключается в том, что каждой спектральной линии каждого химического элемента ставится в соответствие множитель, нормирующий интенсивность этих линий:

$$N_x = \frac{I_x}{S_x \sum_{\alpha=1}^N \frac{I_\alpha}{S_\alpha}}, \quad (6)$$

где S_x и S_α – факторы относительной чувствительности, I_x и I_α – интенсивности спектральных линий, N_x – доля элемента в анализируемом слое. Данный метод позволяет быстро вычислять долю элемента в слое с относительной погрешностью до 20 % [142], когда ФОЧ берутся из

специальных атласов. Это очень высокая погрешность, и для ее минимизации на установках производится коррекция факторов по образцам, в которых уже каким-либо другим методом установлены концентрации химических элементов. В результате таких процедур возможным становится уменьшить погрешность до ~ 1 ат.% и менее, т.е. до относительной погрешности, равной $\sim 2\%$. Здесь приводятся средние погрешности, так как очевидно, что ошибка зависит от атомного номера эмитирующих ФЭ атомов.

2.2.3 Химический сдвиг в методе рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии

Одним из преимуществ метода РФЭС является возможность выявления химических связей в твердотельных наноструктурах при детектировании «химического сдвига» (рис. 28). Образование химической связи между атомами ведет к формированию общей электронной пары.

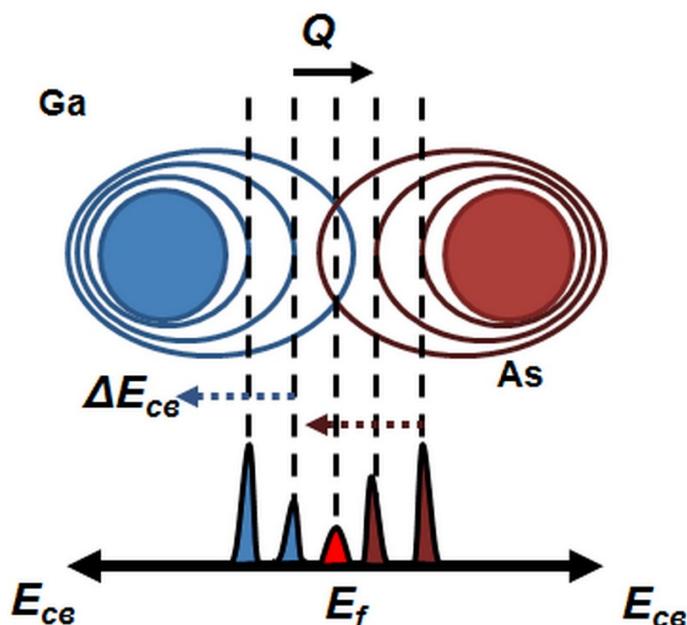


Рис. 28. Схема химического сдвига.

Атом, находящийся в ряду Пойтинга правее, выступает в роли акцептора, то есть атома, к ядру которого произойдет смещение электронной

плотности Q . Вторым атом определяется как донор. Степень сдвига определяется типом химической связи. Наибольшее смещение происходит при образовании ионной связи. Наименьшие изменения отмечаются при металлической связи. В общем случае, химическая связь является суперпозицией ионной, ковалентной и металлической связей. Наибольшая степень ионной связи наблюдается при взаимодействии элементов с кислородом или фтором, что связано с малым радиусом этих атомов и незаполненностью их внешних энергетических оболочек.

При образовании химической связи между атомами происходит перераспределение электронной оболочки, что приводит в атомах акцептора к уменьшению связи электронов с ядром. В атоме донора из-за нехватки электрона оставшиеся сильнее притягиваются к ядру. Это перераспределение приводит к изменению энергетических спектров обоих типов атомов, что при достаточно большом количестве атомов, вступивших в такую связь ($\sim 10^{20} \text{ см}^{-3}$), регистрируется на спектрах как смещенные спектральные линии. Пример фотоэлектронной линии, состоящей из нескольких сдвинутых за счет образования химической связи ФЭ-пиков, приведен на рисунке 29.

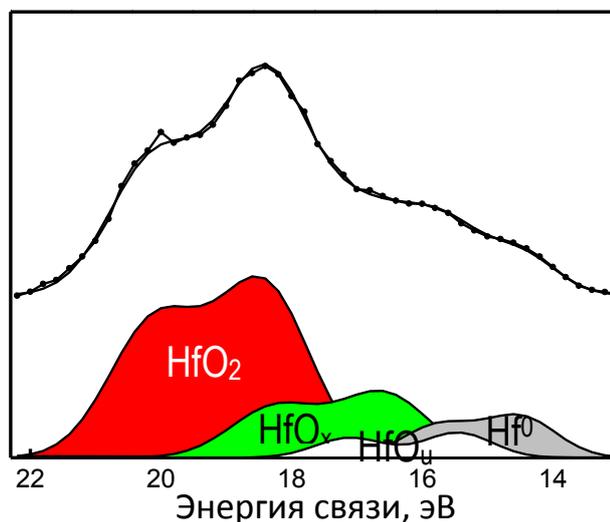


Рис. 29. Пример разложения ФЭ-линии Hf 4f.

Как и в случае с элементным анализом, интенсивность компоненты, соответствующей какому-либо химическому соединению будет пропорциональна концентрации атомов этого элемента в этом состоянии. При известных интенсивностях спектральных компонент становится возможным определить концентрацию химических соединений:

$$C_i = \frac{I_i}{\sum I_j} \cdot C, \quad (7)$$

где C_i – концентрация химического соединения, находящаяся в соединении i ; I_i – интенсивность спектральной компоненты, соответствующая соединению i ; C – полная концентрация этого элемента. Согласно специфике работы, под термином «соединение» понимаются GaAs, InAs, MnGa_y, Mn_{Ga}, As_{Ga}.

Часто несколько разных состояний наблюдается в одном спектре, но с разницей в химическом сдвиге меньше, чем ширина пика. В этом случае тщательное разложение экспериментальной кривой нужно проводить после устранения эффекта скопления заряда на поверхности исследуемого образца.

Эмиссия электронов приводит к возникновению положительного заряда на поверхности и к смещению ФЭ-линий на спектре от их истинного положения на величину возникающего дополнительного потенциала поверхности. Наиболее простой способ избавления от этого – математическое смещение всего спектра на величину, определяемую при сопоставлении реального положения ФЭ-линии и эталонного. Для этих целей в работе использовались «якорные» линии: C 1s (C-C), Ga 3d (GaAs), As 3d (GaAs).

2.2.4 Разрешение по глубине

За счет того, что РФЭС считается методом исследования поверхности, дополнение его источником ионов для послойного травления, позволяет получать информацию на различных глубинах наноструктур. Иными

словами, проводя поочередное ионное травление и снятие спектров фотоэлектронов, становится возможным получать профили распределения химических элементов по глубине, а также определять концентрации атомов, находящихся в той или иной химической связи.

Существует ряд ограничений на разрешение метода по глубине. Формула (8) демонстрирует связь разрешения по глубине и параметров, влияющих на него.

$$\Delta D = \sqrt{\Delta D_{\lambda}^2 + \Delta D_{surf}^2 + \Delta D_{mix}^2 + \Delta D_{app}^2}, \quad (8)$$

где различные ошибки связаны с: ΔD_{λ} – конечной глубиной выхода фотоэлектронов; ΔD_{surf} – шероховатостью поверхности; ΔD_{mix} – глубиной ионного перемешивания; ΔD_{app} – аппаратной погрешностью.

Аппаратная погрешность представляет собой ошибку, возникающую из-за неточного сопоставления участка, на котором происходит ионное травление, и области, с которой происходит сбор сигнала РФЭС. При неправильной юстировке на спектре записываются фотоэлектроны, как со дна кратера травления, так и с его стенок. Калибровка по многослойным системам позволяет минимизировать сигнал со стенок путем более точной юстировки области сбора и центра кратера травления.

В ходе ионной бомбардировки происходит выбивание атомов ионного пучка, выбивание атомов материала и другие эффекты взаимодействия. Эта неоднозначность описывается глубиной ионного перемешивания.

Шероховатость, связанная с ошибкой определения глубины, влияет на однородность ионного травления. При высоком значении отношения аспекта поверхностных неровностей изначальная шероховатость может увеличиваться, но зачастую она сокращается в процессе профилирования. Кроме того, при установке ионного источника под углом к нормали образца присутствие на поверхности неоднородностей приводит к эффекту

затенения, при котором не происходит травление слоев, находящихся в геометрической тени выступов на его поверхности.

РФЭС метод поверхностно-чувствительный, но полезный сигнал собирается с конечной глубины, с которой фотоэлектроны эмитируются, не претерпевая рассеивания. Глубина анализа определяется длиной свободного пробега, что влияет на погрешность определения глубины анализа.

2.2.5 Определение толщины слоев методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии

За время развития РФЭС появилось множество методик, позволяющих анализировать не только элементный состав, определять присутствие химических связей, но и, например, определять диаметр металлических кластеров в диэлектрической матрице [146] и др. Также существует методика определения толщины ультратонких слоев [147]. Она основана на законе Бугера-Ламберта-Бира:

$$\begin{aligned} I_s^d &= I_s \exp(-d / \lambda \cdot \sin \alpha) \\ I_o^d &= I_o (1 - \exp(-d / \lambda \cdot \sin \alpha))^2 \end{aligned} \quad (9)$$

где α – угол между осью анализатора и нормалью к поверхности образца; d – толщина анализируемого слоя; I_s , I_o , I_s^d , I_o^d – интенсивности ФЭ-линии от элементов слоя и подложки системы, а также сигнал ФЭ-линий от аналогичных элементов в случае объемного материала, соответственно.

Формула (10) позволяет определить толщину слоя, зная интенсивность спектральных компонент, соответствующих слою и подложки. При этом метод позволяет определить толщину слоя с достаточно высокой точностью.

$$d = \lambda \cdot \cos \alpha \cdot \ln(1 + I_o / I_s). \quad (10)$$

Для уменьшения погрешности определения толщины необходимо знание глубины свободного пробега, которая зависит от кинетической

энергии и материала слоев. Для нахождения этого параметра используется несколько методов, следующих из различных теоретических представлений.

В [148] демонстрируется, что λ для электронов с кинетической энергией в диапазоне от 0 до 10 кэВ в неорганических материалах можно вычислить, используя приближение:

$$\lambda = A \cdot E^{-2} + B \cdot a \sqrt{E}, \quad (11)$$

где a – толщина монослоя, нм; E – кинетическая энергия эмитированного электрона, эВ; A , B – константы, равные 538 и 0,41 для элементных материалов и 2170 и 0,72 для неорганических соединений.

Длину свободного пробега в работе [149] для электронов с энергией в диапазоне от 150 до 4000 эВ предложено определять с использованием формулы:

$$\lambda = k \cdot E^m \quad (12)$$

Величины k и m зависят от материала. Значение m лежит в диапазоне 0,53 – 0,8. Значение k для элементных материалов находится в интервале 0,00804 – 0,0132 нм и 0,00936 – 0,0235 нм для неорганических материалов.

Все эти упрощения показывают близкие значения в диапазоне кинетической энергии 1000 – 1470 эВ, что указывает на необходимость использования для расчетов ФЭ-линии близкие к валентной зоне. Помимо этого, столь высокоэнергетичные электроны позволяют определять толщину более толстых слоев.

Формула (10) позволяет определять толщины слоев, элементный состав которых различен. После модификации это выражение позволяет оценивать толщины слоев, содержащих аналогичные химические элементы, что и подложка. При этом отпадает необходимость в определении факторов относительной чувствительности. Эта формула подходит для оценки толщины оксидного слоя материала. Однако, стоит учитывать, что значение,

определяемое с помощью этих формул, будет усредненным по всей площади, с которой происходит сбор фотоэлектронов.

2.2.6 Аппаратная реализация

Примером реализации метода РФЭС является сверхвысоковакуумный комплекс Omicron Multiprobe RM (рис. 30). Вакуумный объем разделен на три основные части. Первая – загрузочная камера, представляющая собой небольшой объем около 3 литров, применяющийся для загрузки образцов в систему без необходимости полной ее разгерметизации.

В камере роста реализованы возможности проведения эпитаксиального наращивания слоев кремния. Присутствует оборудование для создания газовой атмосферы в этой камере. Для определения толщины выращиваемых слоев в ней смонтированы микровесы. Для контроля качества роста камера оборудована оборудованием для метода дифракции быстрых электронов на отражение. Основные методы диагностики реализованы в аналитической камере. Атомно-силовая и сканирующая туннельная микроскопия применяется для исследований топографии и электрических свойств нанобъектов: в условиях сверхвысокого вакуума эти методы имеют высокое разрешение, позволяющее различать отдельные атомы на поверхности.

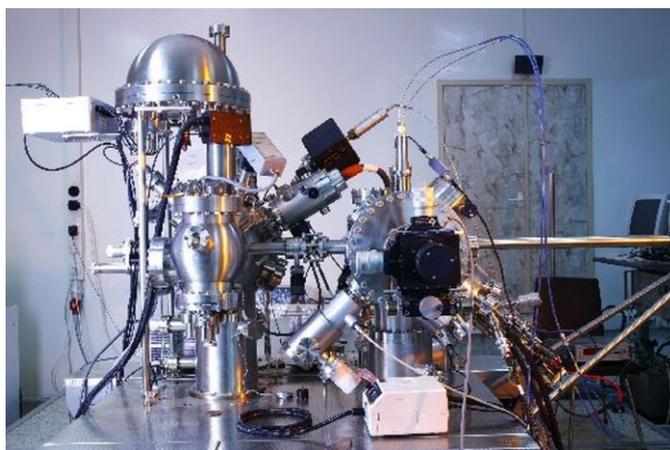


Рис. 30. Внешний вид сверхвысоковакуумного комплекса Multiprobe RM
(Фотохудожник Д. Штыров ©).

ПСА состоит из двух составных частей: колонны с линзовой системой и двух полусферических концентрических электродов. В зависимости от того, какие напряжения прикладываются на отдельные составные части анализатора через него могут проходить электроны с определенной энергией, это позволяет получать развертку спектра.

ПСА может работать в двух режимах: 1) постоянного задерживающего потенциала, когда относительное разрешение по энергии остается постоянным; 2) постоянной энергии пропускания, в котором сохраняется абсолютное разрешение во всех диапазонах шкалы энергий.

Эти режимы реализуются двумя способами. Так, первый режим осуществляется приложением постоянного напряжения между линзами колонны (4 и 5 рис. 31), а развертка по средствам изменения напряжения между полусферическими электродами. Второй же режим реализуется при приложении постоянного смещения на полусферические электроды, а развертка проводится изменением напряжения между линзами колонны 4 и 5. Оба режима характеризуются определенными коэффициентами энергии пропускания, задающимися программно. Они позволяют изменять уровень шума и разрешение по энергии.

Поскольку все методы диагностики состава являются поверхностно-чувствительными, существует возможность построения профиля распределения химических элементов при прецизионном удалении слоев. Для этого предусмотрен источник ионов Ar^+ (энергия ионов 0,2 – 5 кэВ, ток ионов до 10 мкА, диаметр ионного пучка ~ 20 мм, угол наклона оси источника к нормали образца составляет 45°). При проведении травления аргон поступает напрямую в ионную пушку через клапан-натекатель. Это позволяет получить высокую степень ионизации атомов аргона и, соответственно, ионный ток. При травлении также производится откачка из объема, что позволяет поддерживать давление на одном уровне, что минимизирует загрязнение вакуумного объема. При проведении ионного

травлении в ионизационную камеру источника производится напуск Ar марки ОСЧ. Это повышает давление в основной камере до $4 \cdot 10^{-6}$ Торр. Откачка в ходе этого процесса производится турбомолекулярным насосом.

При проведении экспериментов РФЭС и электронной оже-спектроскопии в вакуумном объеме поддерживается давление 10^{-9} – 10^{-10} Торр. Условие СВВ принципиально, потому как методы поверхностно-чувствительные, то есть не должно происходить окислирования и загрязнения поверхности образцов за время исследования как морфологии, так и химического состава структур. Изначально сверхвысокий вакуум достигается за счет отжига системы при 145°C в течение 12 часов при одновременной откачке системы группой форвакуумных и турбомолекулярных насосов. Для поддержания СВВ используются ионно-геттерные и титан-сублимационные насосы.

2.3 Дополнительные методы диагностики, использованные в работе

Для рассмотрения структуры и анализа состава РМП использовался просвечивающий электронный микроскоп сверхвысокого разрешения JEM-2100F (Jeol, Япония).

При ускоряющем напряжении 200 кэВ микроскоп позволяет получать изображения проб с разрешением $\sim 0,1$ нм. При переключении прибора в режимы микро- и нанопучковой дифракции он позволяет осуществлять их локальный фазовый анализ. Аналитическая приставка в виде энергодисперсионного рентгеновского детектора X-Max компании Oxford Instruments паспортизирован на проведение элементного анализа с латеральным пространственным разрешением ~ 1 нм.

Для подготовки образцов к ПЭМ-исследованиям использовалась система прецизионного ионного травления (PIPS®, Gatan, Япония), димплер

для создания полусферических углублений (Dimple Grider Model 656, Gatan) и устройство для ультразвуковой резки (Tuned Piezo Cutting Tool, Gatan).

Поскольку основным параметром, определяющим разрешение по глубине при проведении ионного травления является шероховатость поверхности, перед профилированием структур в ходе РФЭС-исследований применялась атомно-силовая микроскопия (АСМ). Реализован этот метод на приборе Solver Pro компании NT-MDT (Россия). Этот микроскоп позволяет получать сканы поверхности 50×50 мкм². Для проведения экспериментов использовались зонды NT-MDT марки HA_NC с радиусом закругления менее 10 нм. При проведении сканирования микроскоп работал в полуконтактном режиме.

С помощью АСМ определялась средняя скорость ионного травления РМП при проведении профилирования структур в рамках РФЭС. В процессе крепления образца на специальный держатель используется прижимная пластина, и происходит укрытие части образца от ионного пучка. После того как профиль структуры получен, происходит измерение образовавшейся ступеньки и, соответственно, калибровка скорости ионного распыления.

Для рассмотрения областей поверхности большого размера применялась растровая электронная микроскопия (РЭМ), реализованная на базе Omicron Multiprobe RM (Германия) в виде растровой двухлинзовой электронной колонны SEM-20 (FEI, США) и детектора вторичных электронов на основе вторично-электронного умножителя.

Методика рентгеновского микроанализа использовалась для рассмотрения морфологии и состава дефектов ИЛО, образующихся на поверхности РМП. Исследования проводились на растровом электронном микроскопе JSM-IT300LV (JEOL, Япония). Рентгеновский микроанализ осуществлялся с применением энергодисперсионного спектрометра X-MaxN 20 (Oxford Instruments, Великобритания).

Для исследования эффективности спиновой поляризации носителей

заряда на исследуемых образцах регистрировалась магнитополевые зависимости электролюминисценции. Установка, на которой проводились исследования, является уникальной, собранной работниками НИФТИ ННГУ им. Н.И. Лобачевского.

Методика основана на выделении отдельных компонент вектора напряжении электрического поля с помощью четвертьволновой пластины, геометрия которой соответствует различным направления вращения вектора напряженности электрического поля E циркулярно-поляризованного излучения [150].

Значение степени циркулярной поляризации электролюминесценции рассчитывалось в соответствии с соотношением:

$$P_{EL,PL} = \frac{I(\sigma^+) - I(\sigma^-)}{I(\sigma^+) + I(\sigma^-)}, \quad (13)$$

где P_{EL} – степень циркулярной поляризации электролюминесценции, величины $I(\sigma^+)$ и $I(\sigma^-)$, соответствующие интенсивностям, записанным в σ^+ (σ^-)-поляризациях, измерялись различным образом, в зависимости от использованного детектора. Зная эту величину, можно понять насколько количество электронов/дырок с одной ориентацией спина превышает концентрацию электронов/дырок с противоположной.

Для рассмотрения магнитных свойств исследуемых образцов регистрировалась зависимость намагниченности слоев от магнитного поля, в котором находится образец. Магнитометр является уникальным прибором, сборка которого была проведена в НИФТИ ННГУ им. Н.И. Лобачевского.

Поскольку слои РМП должны представлять собой систему ферромагнетика, то проявление доменной структуры материала должно определять такую зависимость как гистерезис.

Для определения концентрации носителей заряда в слоях GaMnAs использовался эффект Холла [151] с применением геометрии «холловский мостик». Измерения проводились при 77 К и 300 К.

Выводы к главе 2

На данный момент отсутствует единственный и универсальный метод диагностики для получения исчерпывающей информации о РМП. По этой причине только при комбинации нескольких методов, анализирующих различные физические и химические свойства, возможно получить информацию, необходимую для оптимизации параметров слоев разбавленных магнитных полупроводников.

Глава 3. Физико-химические свойства слоев разбавленного магнитного полупроводника GaMnAs, выращенного методом импульсного лазерного осаждения

Эта глава посвящена всестороннему исследованию слоев РМП GaMnAs [A1, A6 – A9, A24 – A26] и производных систем (НТ-GaAs, GaAs/GaInAs, MnGa) [A2, A23]. В ней описана модифицированная методика диагностики химических соединений, к которым относятся GaAs, MnAs, Mn_{Ga}, методом РФЭС наноструктур в целом и GaMnAs в частности [A4]. Описаны результаты диагностики поверхности [A15], а также сопоставлены данные о температуре Кюри и концентрации носителей заряда в РМП с их химическим составом.

3.1 Процедура химического анализа методом РФЭС

В ходе определения химических состояний в рамках РФЭС проводился спектральный анализ ФЭ-линий Ga 3*d*, As 3*d*, O 1*s*, C 1*s*, In 4*d*, Mn 2*p*_{3/2}, заключающийся в независимом разложении экспериментально полученных кривых.

Наиболее важные результаты были получены при диагностике ФЭ-линии Mn 2*p*_{3/2}. Информация из литературных источников о химических сдвигах, регистрируемых по этой линии, соответствует только оксидным соединениям и металлическому марганцу [152, 153]. К сожалению, крайне скудна информация о соединениях Mn с элементами V группы [109, 154]. В дополнение к этому, линия является мультиплетом, когда одному химическому соединению соответствует несколько спектральных компонент [155].

Для решения этих проблем была проанализирована линия Mn 2*p*_{3/2}, записанная при РФЭС-диагностике следующих систем: чистый Mn, оксиды

Mn, MnAs, MnGa и многослойная структура GaAs/ δ -<Mn>/GaAs. Эта процедура позволила определить параметры функций, которыми при анализе системы GaMnAs возможно наиболее точно аппроксимировать мультиплеты, относящиеся к различным химическим соединениям Mn, с минимальной потерей в точности.

Параметры кривых, которыми описывались спектральные компоненты, относящиеся к различным химическим соединениям, сведены в таблицу 5. При разложении используются кривые, состоящие из распределений Гаусса и Лоренца в соотношении 9:1.

Таблица 5. Химические сдвиги (эВ) фотоэлектронных линий Ga 3*d*, As 3*d* и Mn 2*p*_{3/2} (относительно соединений InAs, GaAs и Mn⁰ с точностью ± 0,2 эВ, в таблице указаны параметры кривых: химический сдвиг относительно «якорной» линии / ПШПВ / коэффициент асимметрии).

Соединение	As 3 <i>d</i> (GaAs) = 41,5	Ga 3 <i>d</i> (GaAs) = 19,5	Mn 2 <i>p</i> _{3/2} (Mn ⁰) = 638,7
Mn-As	-0,6 эВ/ 1,8 эВ/ 5 %	-/-	+1,1 эВ/ 3 эВ/ 20%
MnGa _y	-/-	-1,0 эВ/ 1,7 эВ/ 5 %	+0,2 эВ/ 2,4 эВ/ 20 %
MnGa	-/-	-/-	5,9 эВ/ 5,4 эВ/ 0 %
MnO	-/-	-/-	+1,8 эВ/ 2,0 эВ/ 10 %
Mn ₂ O ₃	-/-	-/-	+2,9 эВ/ 2,0 эВ/ 10 %
MnO ₂	-/-	-/-	+3,8 эВ/ 2,0 эВ/ 10 %
As ⁰	+0,8 эВ/ 1,8 эВ/ 5 %	-/-	-/-
As _{def}	-0,6 эВ/ 1,8 эВ/ 5 %	-/-	-/-
As ₂ O ₃	+2,6 эВ/ 1,8 эВ/ 5 %	-/-	-/-
As ₂ O ₅	+3,5 эВ/ 1,8 эВ/ 5 %	-/-	-/-
Ga ⁰	-/-	-0,8 эВ/ 1,8 эВ/ 5 %	-/-
Ga ₂ O	-/-	+1,0 эВ/ 1,8 эВ/ 5 %	-/-
Ga ₂ O ₃	-/-	+1,5 эВ/ 1,8 эВ/ 5 %	-/-

В программе SDP v. 4.3 [156] проводилось встраивание кривой, соответствующей нормальному распределению, в экспериментальные данные, полученные при анализе GaAs. Далее путем изменения полной ширины линии на полувысоте (ПШПВ) и коэффициента асимметрии положения линии по оси энергии связи достигалось минимальное значение рассогласования экспериментально полученной кривой и аппроксиманта. Аналогичная процедура проводилась с этой линией в случаях оксидных фаз марганца и в соединениях MnAs и MnGa. Стоит отметить, что слои галлидов марганца дополнительно анализировались методом ПЭМ для подтверждения фазового состава.

Сопоставление спектров от всех этих систем позволило определить, что спектральная компонента, расположенная на энергии 639,8 эВ соответствует связи Mn-As (рис. 32), а не элементному марганцу, как утверждают авторы [109].

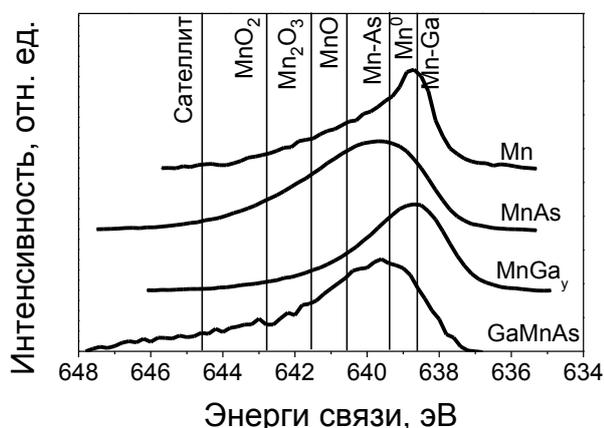


Рис. 32. Сопоставление ФЭ-линии Mn $2p_{2/3}$, записанной при диагностике систем Mn^0 , GaMnAs, MnAs, $MnGa_y$.

В ходе работы показана возможность нахождения в системе GaMnAs замещающего марганца Mn_{Ga} . Так в [157, 158] было выявлено, что ФЭ-линия Mn $2p_{3/2}$ имеет спектральную компоненту на энергии 644,6 эВ. Эта линия регистрировалась только в слоях GaMnAs, отсутствовала при анализе слоев MnAs и имела пренебрежительно малую интенсивность при анализе

кластеров MnAs в матрице GaAs. Аналогичные исследования были проведены в ходе исследования слоев GaMnAs и MnAs, выращенных методом ИЛО. Было отмечено значительное изменение интенсивности компоненты на энергии 644,6 эВ вплоть до полного пропадания при наличии компоненты на энергии 639,8 эВ. Путем логического исключения был сделан вывод о взаимосвязи присутствия компоненты (644,6 эВ) и Mn_{Ga} в системе. Стоит указать, что мультиплетность линии Mn $2p_{3/2}$ не позволяет определить является ли сигнал в этом положении сателлитом встряски или это часть ФЭ-линии.

Далее, после анализа данных из [157, 158] было установлено, что ФЭ-линию, соответствующая Mn_{Ga} , можно представить двумя компонентами. Одна находится на месте химической связи Mn-As (639,8 эВ), а вторая - на энергии 644,6 эВ. При этом интенсивность этих линий совпадает. Иными словами, зная интенсивность компоненты на энергии 644,6 эВ, можно определить концентрацию замещающего марганца. При наличии же в спектре сигнала от MnO из компоненты на энергии 644,6 эВ вычитается 10 % интенсивности линии, соответствующей MnO [159].

Из этого выводится следующее равенство:

$$2 \cdot (I_{Sat}^{Mn} - 0,1 \cdot I_{MnO}^{Mn}) = I_{GaMnAs}^{Mn} \quad (14)$$

Содержание MnAs определяется по интенсивности компоненты, расположенной на 639,8 эВ, за вычетом площади, соответствующей GaMnAs:

$$I_{Mn-As}^{Mn} - I_{GaMnAs}^{Mn} / 2 = I_{MnAs}^{Mn} \quad (15)$$

Компонента, находящаяся на энергии 638,7 эВ, соответствует элементному марганцу, поскольку в рамках методики нет возможности разделить кластерный Mn^0 и Mn_I . Стоит заметить, что на этом же месте определяется соединение $MnGa_y$, но с другим значением ПШПВ. Для определения возможного существования фазы $MnGa_y$ анализировались линии Ga $2p_{3/2}$ и Ga $3d$, в которых должна присутствовать спектральная

составляющая, соответствующая этому классу соединений.

Наличие соединений GaAs, Ga₂O и Ga₂O₃ определяется по ФЭ-линии Ga 3*d*. Положение спектральных компонент GaAs известно, а химические сдвиги, соответствующие Ga₂O и Ga₂O₃, находятся из литературных источников [160 – 164]. По ФЭ-линии As 3*d* в системе дополнительно обнаруживаются соединения As⁰, As₂O₃, As₂O₅.

В системе установлено присутствие фазы мышьяка, соответствующей структурным дефектам арсенида галлия As_{def}, выращенного при низких температурах. Так как спектральные компоненты MnAs, GaMnAs и As_{def} представленные в (16), как As⁺, имеют одинаковое энергетическое положение в ФЭ-линиях мышьяка, то вычисление содержания дефектов может производиться только математически. Количество мышьяка в MnAs и GaMnAs рассчитывается через концентрацию марганца в составе этих соединений, регистрируемых по спектральной линии Mn 2*p*_{3/2}. Вычитание количества Mn в MnAs и GaMnAs из компоненты, определяемой как As⁺, позволяет определить содержание рассматриваемых структурных дефектов в системе:

$$\begin{cases} I_{As^+}^{As} = I_{MnAs+GaMnAs+Asdef}^{As} \\ \frac{I_{Asdef}^{As}}{S_{As}} = \frac{I_{MnAs+GaMnAs+Asdef}^{As}}{S_{As}} - \frac{I_{MnAs}^{Mn}}{S_{Mn}} + \frac{I_{GaMnAs}^{Mn}}{S_{Mn}} \end{cases} \quad (16)$$

В квантовой яме твердый раствор In_yGa_{1-y}As представляет собой совокупность двух соединений InAs и GaAs:

$$\frac{I_{GaAs+InAs}^{As}}{S_{As}} = \frac{I_{GaAs}^{Ga}}{S_{Ga}} + \frac{I_{InAs}^{In}}{S_{In}} \quad (17)$$

Предварительное определение интенсивностей спектральных компонент проводится с помощью графического анализа ФЭ-линий (рис. 33). При отсечении экспериментальных кривых от фонового сигнала использовалась функция Ширли.

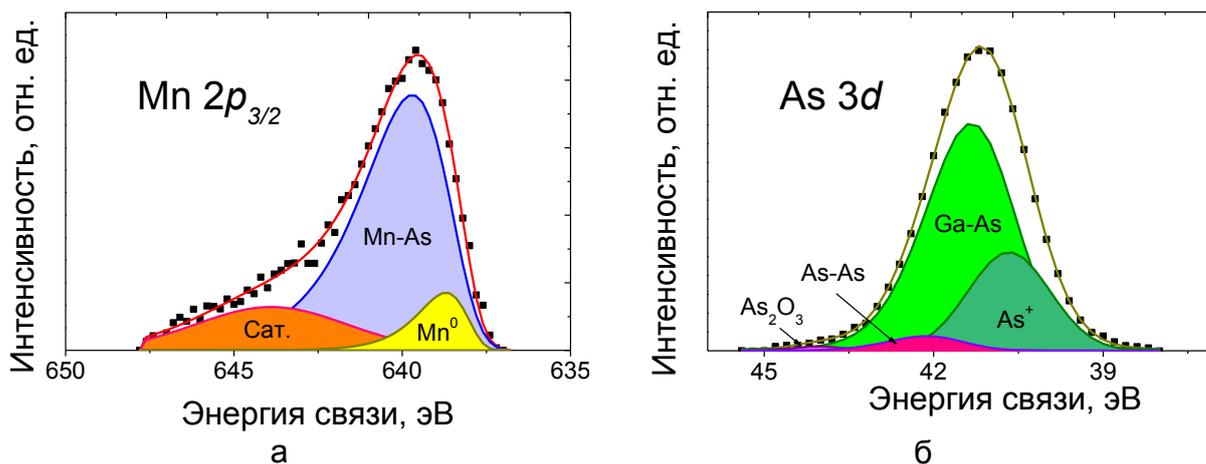


Рис. 33. Спектральное разложение ФЭ-линий а) Mn 2p_{3/2}, б) As 3d.

Все эти расчеты позволяют проводить оценку концентраций химических соединений в системе GaMnAs с относительной ошибкой на уровне 5 – 20 %. Такое значение было получено в ходе сопоставления концентраций галлия и мышьяка в соединении GaAs (рис. 34).

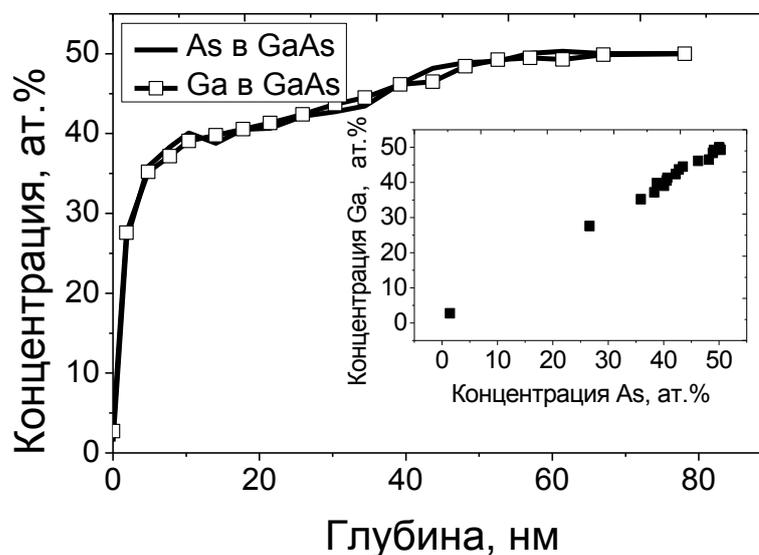


Рис. 34. Оценка точности метода с использованием данных, полученных при анализе системы GaMnAs/GaAs/InGaAs/GaAs.

Из рис. 34 видно, что профили элементов, определенных как Ga и As в GaAs, повторяют поведение друг друга с небольшими расхождениями в

каждой экспериментальной точке. Эти несоответствия не превышают 2 ат.%. При построении графика соответствия – зависимости концентрации мышьяка в GaAs от содержания Ga в GaAs – было получено, что на один атом галлия приходится 0,96 атома мышьяка (рис. 34, вставка). Это соответствует 48 ат.% As в GaAs, учитывая, что гомогенность этого соединения лежит в пределах 0,1 ат.% [116]. Можно сделать вывод, что методика позволяет определять концентрацию соединений с точностью не хуже 2 ат.% и составляет относительную погрешность на уровне 4 %. В эту величину входит погрешность и по элементному анализу, и по спектральному разложению.

Отдельно была проанализирована погрешность спектрального разложения с помощью программного обеспечения CasaXPS [165]. В ходе многократных итераций разложения [166] было выявлено, что стандартные отклонения, которые определялись для интенсивностей компонент, соответствующих соединениям в концентрации более 20 ат.%, составляли не более 5 % от интенсивности. Это соответствует 1 – 2 ат.% абсолютной погрешности. В иных случаях относительная погрешность возрастала до 10 – 15 %: так, погрешность в определении концентраций Mn_{Ga} и Mn^0 не превышала относительную погрешность 20 %. Высокая метрологическая ошибка объясняется наихудшим соотношением сигнал/шум из всех анализируемых ФЭ-линий, что вводит нестабильность в вычислениях программы.

При оценке погрешности элементного анализа была использована методика из [167]. В соответствие с ней погрешность для стохастических данных определяется как квадратный корень из интенсивности спектральной линии. В соответствии с этим было определено, что для выбранного режима значение составляло менее 0,5 ат.%.

Помимо указанных выше погрешностей была сведена к минимуму систематическая погрешность, связанная с методикой определения концентраций элементов. Как было упомянуто, и в соответствии с [143]

методика ФОЧ позволяет определять концентрацию химических элементов при использовании табличных коэффициентов с относительной погрешностью 20 %. Такая низкая точность связана с тем, что ФОЧ были получены на множестве экспериментальных установок и затем усреднены. Но в работе метод ФОЧ фактически был объединен с методом внешних эталонов, причем в рамках одной измерительной системы, что и позволило добиться столь существенного снижения погрешности.

Стоит заметить, что в ходе анализа применялась аттестованная методика определения концентрации химических элементов в системе $MnAs_x$ [168].

3.2 Исходный слой GaMnAs

3.2.1 Элементный анализ

В ходе проведения исследований на начальном этапе был выращен слой GaMnAs, где соотношение концентраций As и Ga было близко к 1 ($C_{As}/C_{Ga} \rightarrow 1$), и куда добавлен Mn с высокой концентрацией. В слое инжектора предполагалось наличие близкого к стехиометричному GaAs. Этот эксперимент позволил уточнить причину детектирования в образцах, полученных методом ионного легирования, включений разного типа $MnAs_x$ и $MnGa_y$, а в образцах полученных НТ-МЛЭ лишь MnAs. Профиль распределения химических элементов представлен на рис. 35.

Структура образца соответствовала архитектуре ССИД. В качестве инжектора выступал слой GaMnAs ($C_{As}/C_{Ga} \rightarrow 1$) с ориентировочной концентрацией марганца 15 ат.%. Столь высокое содержание примеси было обусловлено целью выявления химического состава слоев, сильно легированных магнитной примесью. Для предотвращения окисления структуры был выращен НТ покровный слой GaAs.

Из рис. 35 видно, что профиль распределения марганца имеет сложный характер. На первых 15 нм концентрация Mn возрастает с 5 до 22 ат.%. Такая особенность обусловлена наличием покровного слоя GaAs, в который по причине высокой сегрегационной активности продифундировали атомы Mn. На глубинах 15 – 45 нм концентрация марганца плавно спадает до 13 ат.% вплоть до гетерограницы инжектор/спейсер. Далее из-за диффузии марганец был обнаружен и в спейсере, и в КЯ.

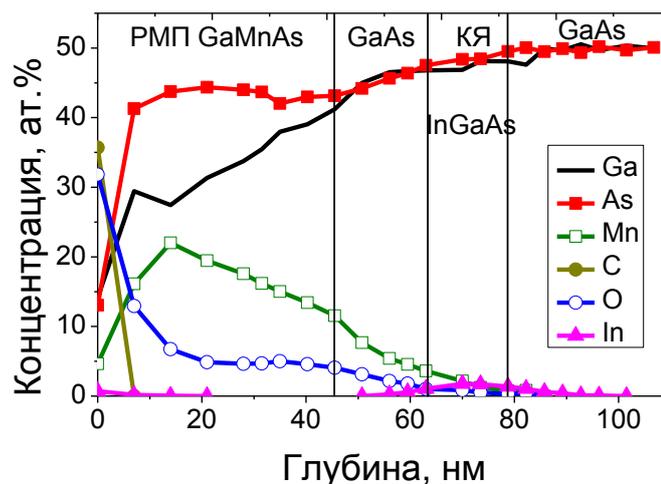


Рис. 35. Профиль распределения химических элементов по глубине в структуре HT-GaAs/GaMnAs ($C_{As}/C_{Ga} \rightarrow 1$)/GaAs/InGaAs/GaAs.

Высокая диффузионная активность марганца приводит к присутствию в слоях GaMnAs неопределенности фазового состава. Вероятно, сегрегация на поверхности и диффузия Mn в спейсер приводит к перераспределению механических напряжений. Этот факт способствует возникновению неоднородности состава, что в конечном итоге приводит к появлению в слоях включений вторых фаз. Возникает необходимость минимизации вариаций состава для контролируемого процесса формирования структур.

Стоит отметить присутствие в инжекторе кислорода. В приповерхностных слоях отмечается резкое падение его содержания. Особенностью является наличие этого элемента на уровне 5 ат.% вплоть до КЯ. Этот факт наблюдается для слоев GaMnAs, выращиваемых при

относительно низких температурах [169].

Профили Ga и As в инжекторе являются рассогласованы, несоответствие достигает 15 ат.%. Это, предположительно, является следствием присутствия в слое GaMnAs ($C_{As}/C_{Ga} \rightarrow 1$) фаз $MnAs_x$ и $MnGa_y$. Ближе к спейсеру несоответствие спадает до нуля.

По профилю In определяется КЯ. Профиль оказывается размытым, что является в основном результатом процедуры ионного травления. Стоит отметить наличие In на поверхности образца, что связано с диффузионной активностью индия [170]. Содержание на поверхности In составляет $< 0,2$ ат.%, поэтому он редко фиксируется РФЭС.

3.2.2 Результаты химического анализа

Методом РФЭС был проведен химический анализ слоев GaMnAs ($C_{As}/C_{Ga} \rightarrow 1$) с целью выявления источников ферромагнитных свойств (рис. 36).

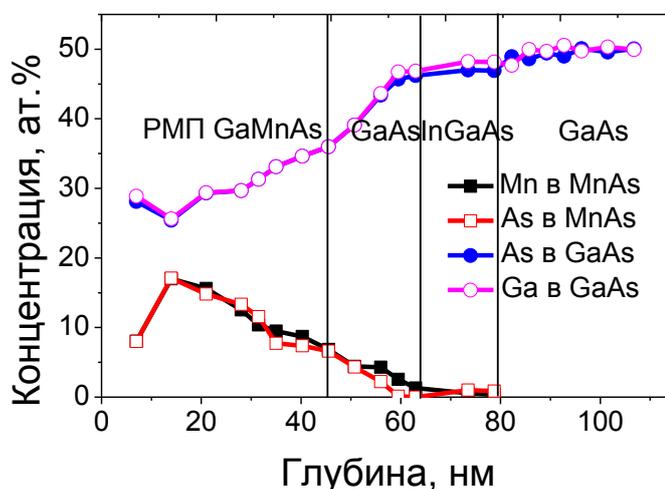


Рис. 36. Профили распределения Mn и As в MnAs, As и Ga в GaAs по глубине в НТ-GaAs/GaMnAs ($C_{As}/C_{Ga} \rightarrow 1$)/GaAs/InGaAs/GaAs, полученные при анализе ФЭ-линий Mn $2p_{3/2}$, Ga $3d$ и As $3d$.

Около 65 % марганца зарегистрированного в системе было определено

в соединении MnAs. Иными словами, столь значительная концентрация Mn (15 ат.%) в слое GaMnAs ($C_{As}/C_{Ga} \rightarrow 1$) приводит только к возрастанию интенсивности процесса кластеризации. Максимальная концентрация пниктида составляет 34 ат.% в приповерхностных слоях, и далее до глубины 80 нм это значение спадает до нуля. Небольшая концентрация этого соединения на поверхности и на глубине 7 нм обусловлена присутствием здесь большого количества окисленного марганца.

Основной фазой, определяемой на протяжении всего профиля, является материал полупроводника – GaAs. В приповерхностных слоях концентрация этого соединения не превышает 60 ат.%, далее концентрация плавно растет вглубь образца и достигает на глубине проектируемого буфера 100 ат.%.

На поверхности и в приповерхностных слоях было определены оксиды марганца, галлия и мышьяка. На больших глубинах были определены только оксиды марганца с различной валентностью Mn^{2+} , Mn^{3+} и Mn^{4+} . Стоит отметить, что их общая концентрация не превышает 7 ат.%. Возможно, процесс окисления протекает постоянно за счет диффузии кислорода вглубь слоев GaMnAs. На глубине 7 нм было определено присутствие элементного мышьяка, что связано с химическими реакциями, свойственными полупроводнику GaAs [171].

В слое GaMnAs ($C_{As}/C_{Ga} \rightarrow 1$) было определено присутствие включений галлидов марганца с различной стехиометрией (рис. 37). Здесь видно, что профили распределения, полученные при анализе соответствующих ФЭ-линий, не соответствуют друг другу. Это можно объяснить присутствием в слое одновременно галлидов с различной стехиометрией и наличием здесь элементного Ga. К сожалению, разделить спектральные компоненты в Ga 3d при анализе на соответствующие фазам $MnGa_y$ и Ga^0 не представляется возможным. В свою очередь, различия в стехиометрии объясняются различием концентрации марганца по мере углубления в образец. Возможная вариабельность химических состояний галлидов крайне нежелательна для

РМП или композитного материала GaAs/ магнитные кластеры, так как она приводит к существенным различиям магнитных свойств при незначительных отклонениях в параметрах роста.

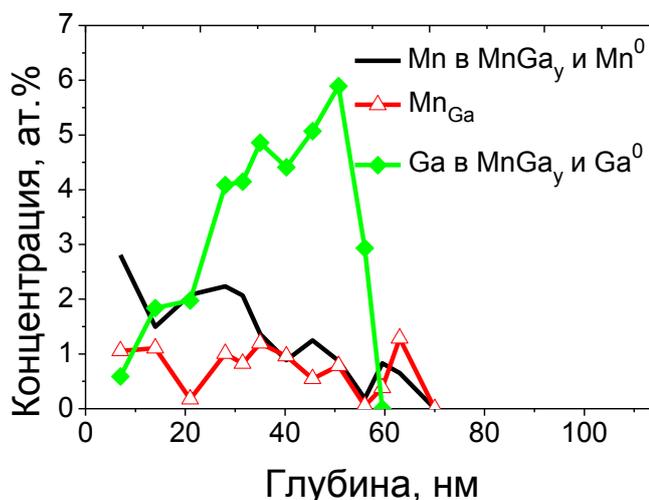


Рис. 37. Профиль распределения замещающего марганца и галлидов марганца по глубине в системе HT-GaAs/GaMnAs ($C_{As}/C_{Ga} \rightarrow 1$)/GaAs/InGaAs/GaAs.

На протяжении всего слоя было определено присутствие замещающего марганца Mn_{Ga} . Его концентрация не превышала 1,5 ат.%. При этом значительные провалы в этом профиле возможно объяснить присутствием в системе большого количества кластеров MnAs.

Из всего вышесказанного можно сделать вывод, что слой GaMnAs ($C_{As}/C_{Ga} \rightarrow 1$) представляет собой легированный марганцем РМП GaMnAs, в котором присутствуют включения магнитных фаз MnAs и MnGa_y.

3.3 Диагностика слоев GaMnAs, выращенных с избытком As

3.3.1 Элементный анализ

При выполнении работы было проанализировано несколько структур ССИД с инжектором GaMnAs и различными параметрами. Толщина спейсера

изменялась в пределах до 150 нм. Также варьировалась толщина слоя РМП от 5 до 150 нм для рассмотрения возможного влияния этого параметра на магнитные и оптические характеристики ССИД. Изменялась и концентрация марганца в GaMnAs.

При исследовании ССИД, инжекторы которых были выращены по модифицированной технологии (повышенная концентрация As), были получены профили распределения химических элементов (рис. 38). При проведении исследований использовались аналогичные условия, что и в первом эксперименте.

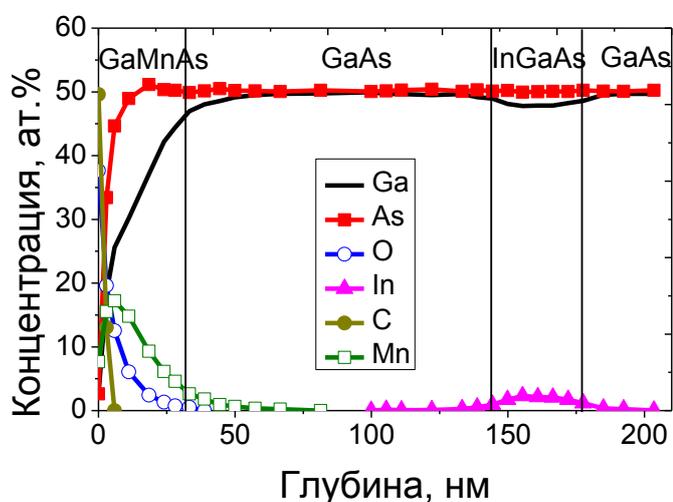


Рис. 38. Профиль распределения химических элементов в ССИД GaMnAs/GaAs/InGaAs/GaAs.

Из рис. 38 видно, что кардинальных изменений профиля не произошло. Профили распределения галлия и мышьяка согласованы за исключением глубин, соответствующих РМП и КЯ. Концентрация мышьяка уже на глубине 8 нм выходит на значение 50 ат.%. Это связано с использованием в процессе роста большего количества арсина.

Профиль марганца состоит из двух составляющих. В приповерхностных слоях происходит резкое возрастание концентрации до 19 ат.%. Далее концентрация этого элемента спадает до нуля на глубине 80 нм. Такое поведение связано в основном с диффузией марганца вглубь

образца и в меньшей степени с ионным травлением, когда происходит размытие профиля. Анализ слоев GaMnAs толщиной более 40 нм выявил особенности профилей распределения марганца, проявляющиеся спадом концентрации Mn в приповерхностном слое и возрастанием его содержания на поверхности, что связано с сегрегационными процессами, происходящими при росте слоя.

Отдельно стоит рассмотреть профиль кислорода. При толщинах слоя GaMnAs менее 40 нм концентрация кислорода падает до нуля без каких-либо особенностей. В случае больших толщин концентрация кислорода падает до 5–7 ат.% и остается на этом уровне до глубин, где резко начинается сокращаться концентрация марганца. При анализе всех профилей было выявлено, что расстояние между глубинами, на которых спадают до нуля концентрации марганца и кислорода, составляет 11 нм. Причина такого поведения этих химических элементов на данный момент не определена, но предполагается, что необходима коррекция ростового процесса.

В дополнение к слоям GaMnAs было проанализировано 5 образцов ССИД со спиновым инжектором, выполненным в виде δ -<Mn>. Все проанализированные структуры были покрыты НТ-GaAs (рис. 39).

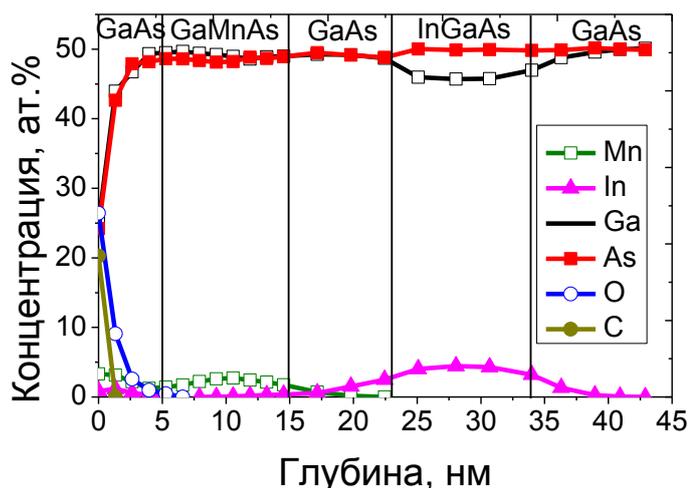


Рис. 39. Профили распределения химических элементов в ССИД НТ-GaAs/ δ -<Mn>/GaAs/InGaAs/GaAs.

Из рис. 39 видно, что профиль распределения химических элементов для системы с δ -<Mn> оказался аналогичным тем, что наблюдались при анализе слоёв GaMnAs. При этом стоит отметить, что в слое, где находится марганец, не регистрируется кислород. По профилю марганца можно заметить, что использование покровного слоя не привело к изоляции марганца от поверхности. Атомы Mn регистрируются, начиная с первых экспериментальных точек. По присутствию на глубине 5 нм провала концентрации можно сказать, что в процессе роста активно протекала сегрегация примеси к поверхности образца.

Для всех проанализированных структур характерна асимметрия КЯ. Со стороны поверхности концентрация индия возрастает медленнее, чем спадает в сторону буфера. Этот факт невозможно объяснить размытием профиля в процессе ионного травления, так как в этом случае картина была бы обратной. Такое поведение системы можно объяснить механическими напряжениями, возникающими из-за того, что КЯ InGaAs является упруго-напряженным слоем. Атомы индия имеют бóльший радиус, чем атомы галлия, вместо которого индий встраивается в решетку GaAs. Эти напряжения приводят к необходимости выхода индия из КЯ. С другой стороны, причиной может являться сегрегационная активность In. Доказательством второго предположения является выявление методом РФЭС индия на поверхности структуры.

3.3.2 Результаты проведения химического анализа

Анализ данных, полученных при диагностике систем ССИД методом РФЭС, показал, что основным химическим соединением на протяжении всего профиля является материал полупроводника GaAs. В приповерхностных слоях определяются оксиды Ga, Mn и As с различной степенью окисления. При этом оксиды галлия и мышьяка выявляются только

на поверхности. Оксиды Mn обнаружены на бóльших глубинах. Присутствие MnO_x в слоях GaMnAs более энергетически выгодно для системы, чем нахождение там оксидных соединений As и Ga [169]. Иными словами, процесс окисления в слое GaMnAs происходит по равновесному механизму.

Распределения Mn^0 , Mn_{Ga} , MnAs, также детектируемых на протяжении всего слоя GaMnAs, представлены на рис. 40.

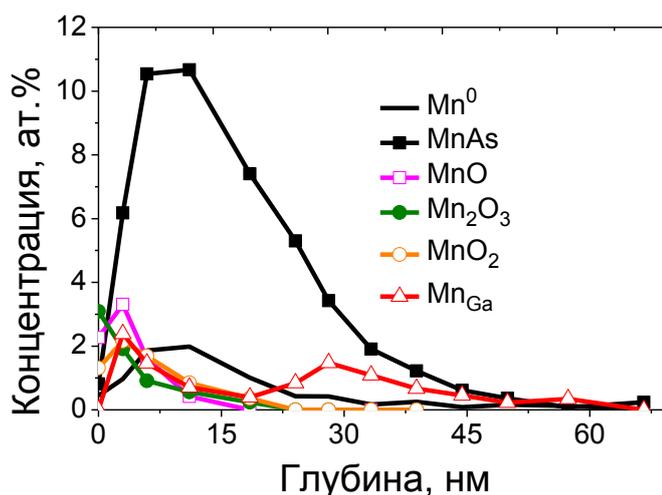


Рис. 40. Профиль распределения химических соединений Mn по глубине в системе GaMnAs/GaAs/InGaAs/GaAs.

При анализе слоев GaMnAs выявлено, что около 50 % марганца определяется как соединение MnAs. При этом максимум концентрации детектируется в приповерхностном слое, и возникает он в результате сложения кривой оксидированного марганца и кривой спада содержания марганца. Остальные соединения по отдельности имеют небольшие концентрации. Профиль распределения элементного марганца качественно совпадает с профилем общей концентрации марганца. Основным отличием GaMnAs с избыточным As от GaMnAs ($C_{As}/C_{Ga} \rightarrow 1$) на основе стехиометричного GaAs является полное отсутствие $MnGa_y$. Вместо этого было определено присутствие большой концентрации As (рис. 41).

Столь значительная концентрация As указывает, что давление арсина оказалось избыточным. Стоит отметить, что мышьяк, детектируемый в ходе

экспериментов оказался не элементарным, а определяется как различного рода дефекты GaAs.

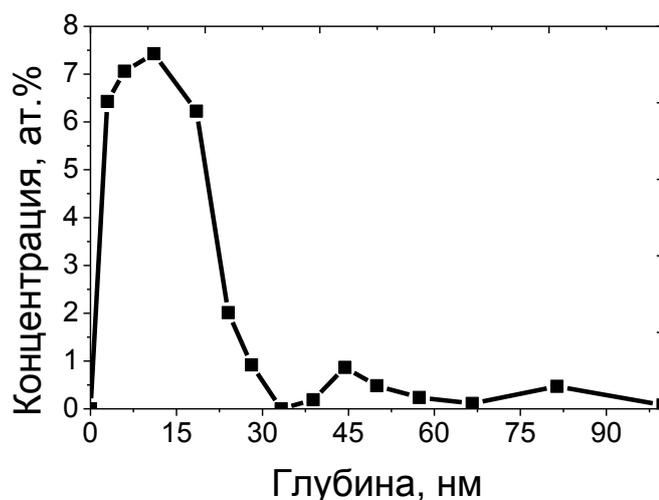


Рис. 41. Профиль распределения избыточного мышьяка в в системе GaMnAs/GaAs/InGaAs/GaAs.

Как было показано в литературном обзоре, концентрация As_{Ga} может достигать ~ 2 ат.%. Помимо этого, возможно присутствие димеров, тримеров и пр. Наличие таких объектов приводит к тому, что в атомах As энергия электронных уровней изменяется из-за формирования оборванных связей, что приводит к нестандартным смещениям ФЭ-линий. Подобная ситуация наблюдалась при анализе структур с золотом, имплантированным в ZrO_2 [147]. Когда размеры включений фазы составляют ~ 1 нм, происходит перестройка энергетического спектра, что выражается на спектрах в смещении ФЭ-линий – размерном сдвиге.

Для оценки изменения соотношений концентраций соединений профиль распределения представлен в виде диаграммы, на которой построена зависимость концентраций $MnAs$, Mn_{Ga} и Mn^0 от общего содержания неоксидированного марганца в слое GaMnAs с избыточным As (рис. 42). Видно, что концентрация Mn^0 линейно возрастает с ростом общего содержания. Кривая зависимости замещающего марганца имеет сложный характер с максимумом 2 ат.% при общем содержании Mn ~ 7 ат.%. Далее

концентрация Mn_{Ga} спадает. Поведение этой зависимости при 14 ат.% на данный момент не нашло объяснений. Тем не менее, предполагается, что оно обусловлено присутствием высокой дефектности из-за наличия кластеров $MnAs$, что изменяет процесс фазообразования в слое РМП.

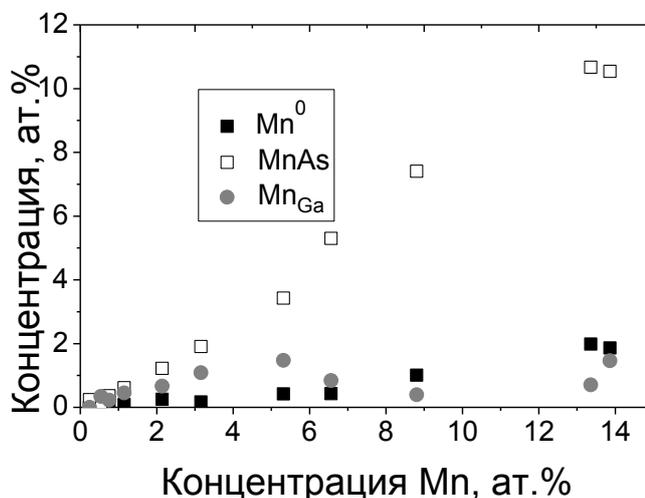


Рис. 42. Парциальная диаграмма изменения соотношения концентрации соединений марганца при различном содержании Mn в системе GaMnAs с избыточным As.

Расположение точек соединения $MnAs$ имеет изгиб в области максимума кривой Mn_{Ga} , и это указывает на взаимосвязь этих соединений при обеднении матрицы после увеличения концентрации марганца. В дополнение к этому, при сопоставлении наших данных и результатов теоретических исследований (см. п.1.4.1) обнаруживается достаточно высокая согласованность (рис. 43). Максимальная концентрация замещающего марганца не превышает 2 ат.%. Остальная доля марганца уходит на формирование включений соединения $MnAs$. Стоит заметить, что при сопоставлении данных, полученных при анализе различных структур, происходили количественные изменения диаграммы при сохранении ее поведения. Тем не менее, отсутствовали результаты, которые могли бы позволить утверждать о возможности получения слоев GaMnAs с концентрацией Mn_{Ga} выше 2 ат.%.

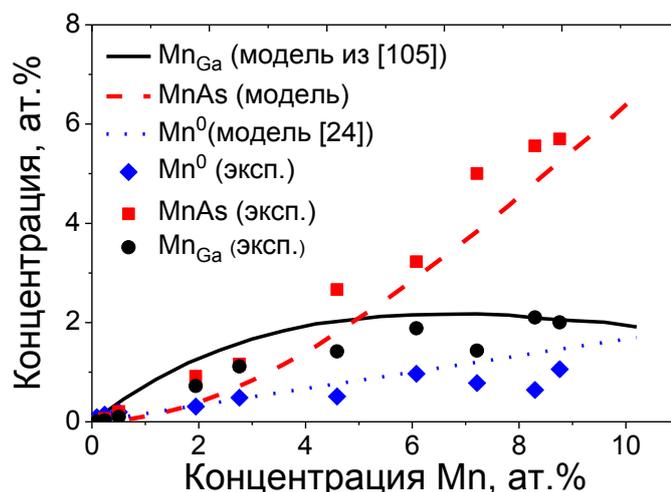


Рис. 43. Сопоставление результатов эксперимента и данных из [24] и [105] (кривая MnAs (модель) получена в результате вычитания из общего содержания Mn кривых Mn_{Ga} (модель) и Mn⁰ (модель)).

В дополнение к этому, поведение концентрации элементарного марганца является подтверждением ранее высказанной гипотезы о том, что Mn_I (определяется как часть Mn⁰) является причиной увеличения параметра решетки в слоях GaMnAs. Mn⁰ линейно увеличивает свою концентрацию с ростом общего содержания Mn с коэффициентом 0,1 – 0,2 в разных образцах.

Аналогичной процедуре были подвергнуты ССИД со слоем δ-<Mn> (рис. 44).

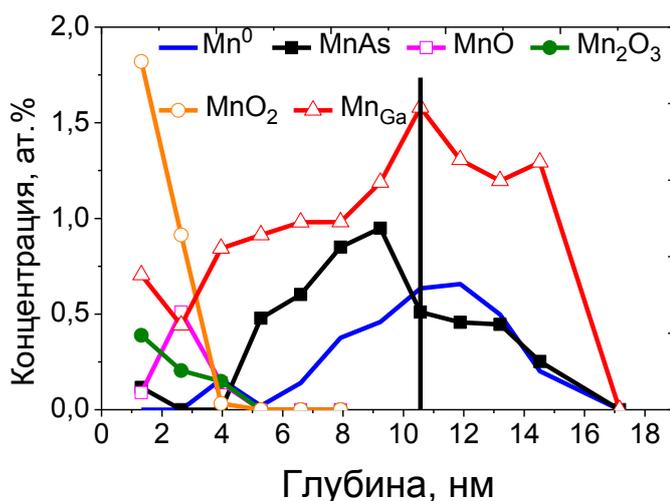


Рис.44. Профиль распределения химических соединений/ состояний марганца в ССИД со слоем δ-Mn (линия – технологическое положение δ-<Mn> слоя).

В ходе эксперимента было выявлено присутствие оксидов марганца в приповерхностных слоях (рис. 44). Атомы марганца, сегрегировавшие на поверхность, были пассивированы в ходе оксидирования. В образцах с δ -слоем Mn замещающий марганец является доминирующим соединением. Mn_{Ga} детектируется на протяжении всего слоя, где присутствует марганец, при этом его максимальная концентрация не превышает 2 ат.%, что соответствует данным, полученным при анализе слоев GaMnAs.

Стоит отметить присутствие галлидов и MnAs на технологических глубинах δ -<Mn>. При этом максимумы этих соединений разнесены на 2 нм. Присутствие MnAs и $MnGa_y$, возможно, вызвано реакциями, протекающими в ходе осаждения только марганца. После выращивания спейсера GaAs методом МОС ГФЭ на поверхности присутствует галлий и мышьяк в концентрациях близких к 50 ат.% каждый. Как показано, в стехиометричном или близком к таковому GaMnAs ($C_{As}/C_{Ga} \rightarrow 1$) происходит образование включений и MnAs, и $MnGa_y$. Из этого следует, что варьирование количества арсина в реакторе влечет изменение состава слоёв GaMnAs.

Отличительной чертой структур с δ -<Mn> является отсутствие элементного марганца. Это обстоятельство может быть определено как результат общей низкой концентрации Mn. Принимая во внимание данные, полученные при анализе слоев GaMnAs, при концентрации марганца в соединениях с мышьяком на уровне 2 ат.% содержание Mn^0 предположительно должно находиться на уровне 0,2 – 0,4 ат.%. Вторым объяснением отсутствия Mn^0 может быть наличие оксидов MnO_x . Возможно, что элементный марганец сегрегировал и оксидировался.

3.3.3 Исследование слоев РМП методом ВР ПЭМ

Система ССИД также была проанализирована методом ВР ПЭМ (рис. 45). В ходе анализа было определено, что буферный слой и спейсер,

состоящие из GaAs, а также КЯ InGaAs имеют высокое кристаллическое качество (рис. 45, область 3). При рассмотрении Фурье-образов от области 3 все рефлексы соответствовали дифрактограмме от GaAs в спейсере. В КЯ отличия от GaAs определялись присутствием индия. Каких-либо других фаз в этих областях выявлено не было. Многофазным оказался слой РМП, представлявший собой на ПЭМ-снимках совокупность темных и светлых областей. На протяжении слоя присутствуют области двух типов. Первый (рис. 45, область 2) повторяет структурный тип GaAs и представляет собой материал, который образуется в глубине слоя и выходит на поверхность в виде островка. Характерный размер таких образований составляет < 10 нм.

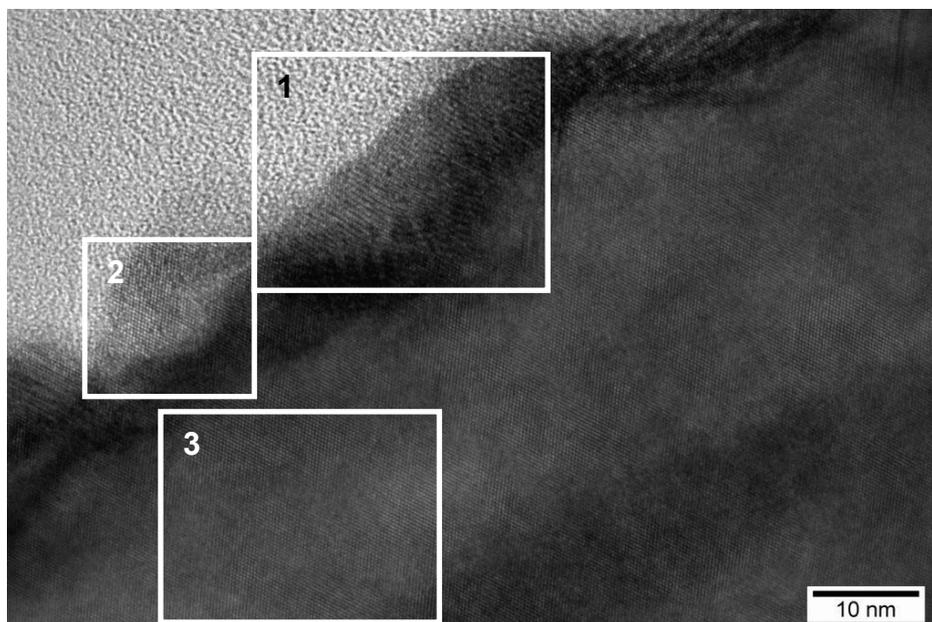


Рис. 45. ПЭМ-изображение поперечного среза структуры ССИД (GaMnAs с избытком As).

Другие области имеют большое количество дефектов двойникования, которые пронизывают слой РМП насквозь. Из-за высокой концентрации двойников Фурье-образ от таких областей соответствует гексагональному типу решетки. Размер такого типа объектов составляет около 30 нм и более (рис. 45, область 1). Из АСМ-изображений видно, что эти образования покрывают всю поверхность образца (рис. 46).

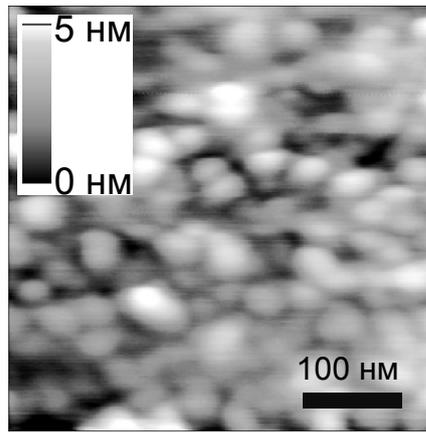


Рис. 46. АСМ-изображение поверхности ССИД.

При рассмотрении профилей распределения химических элементов, полученных методом ЭДС, видно, что эта система имеет типичный для ССИД состав (рис. 47): присутствие Ga, As и Mn в инжекторе, Ga и As - в спейсере и индия - в КЯ.

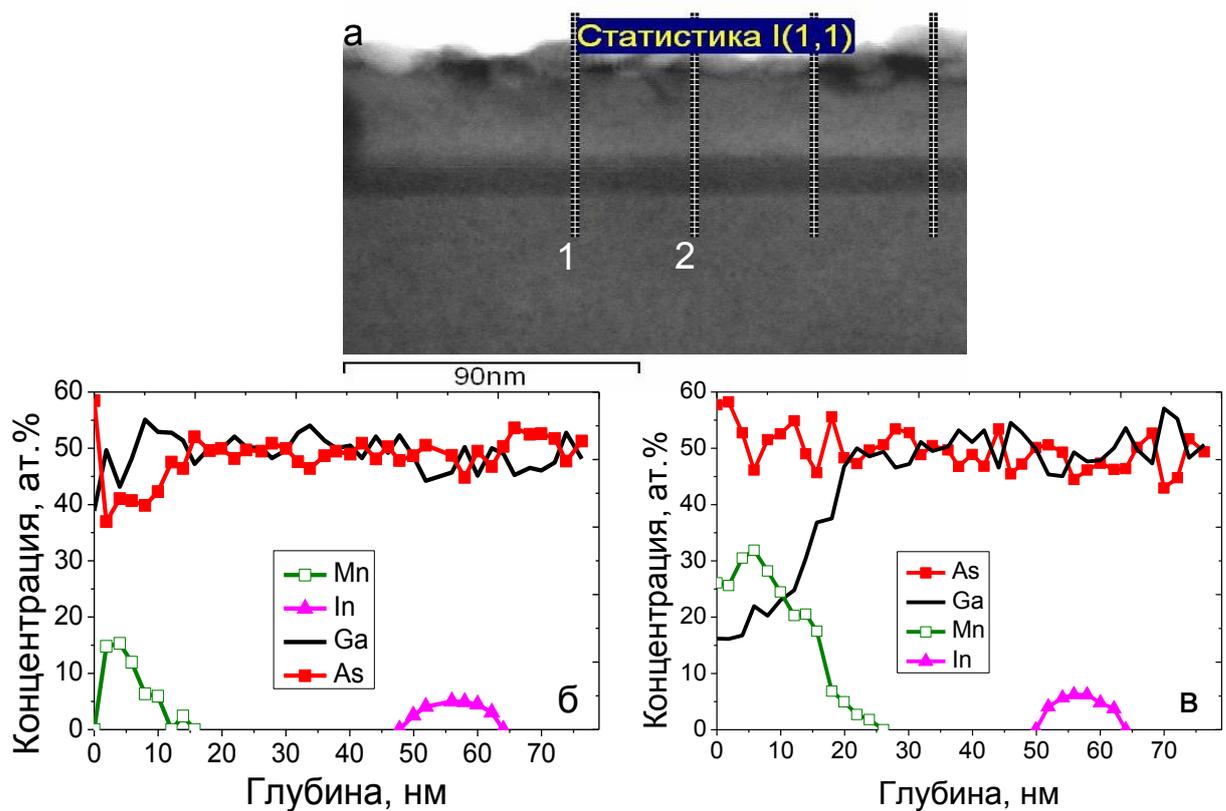


Рис. 47. а) Снимок, полученный сканирующей ПЭМ, поперечного среза образца ССИД; б) и в) ЭДС-профили вдоль линий 1 и 2, соответственно.

Неоднородность слоя РМП вносит неопределенность в построение профиля распределения. На профилях, проходящих вдоль небольших кластеров, максимальная концентрация Mn составляет 15 ат.% (рис. 47, б). При рассмотрении других областей это значение превышает 30 ат.% (рис. 47, в). Это возможно связать с размерами объектов. Так как ЭДС собирает сигнал ХРИ со всей глубины шлифа до кластера и после, в областях при одной и той же толщине образца кластеры меньшего размера могут дать слабый сигнал от атомов марганца, а большие – сильный.

Профиль распределения химических элементов, полученный при изучении ССИД, представлен на рис. 48. На рисунке для полноты картины представлен контраст ПЭМ-снимка. Стоит указать, что контраст в КЯ обусловлен присутствием тяжелых атомов индия. В этом случае наблюдается Z-контраст. В случае РМП это не так [172], и такая особенность объясняется присутствием в системе Mn^0 , Mn_{Ga} , антиструктурных дефектов As [173].

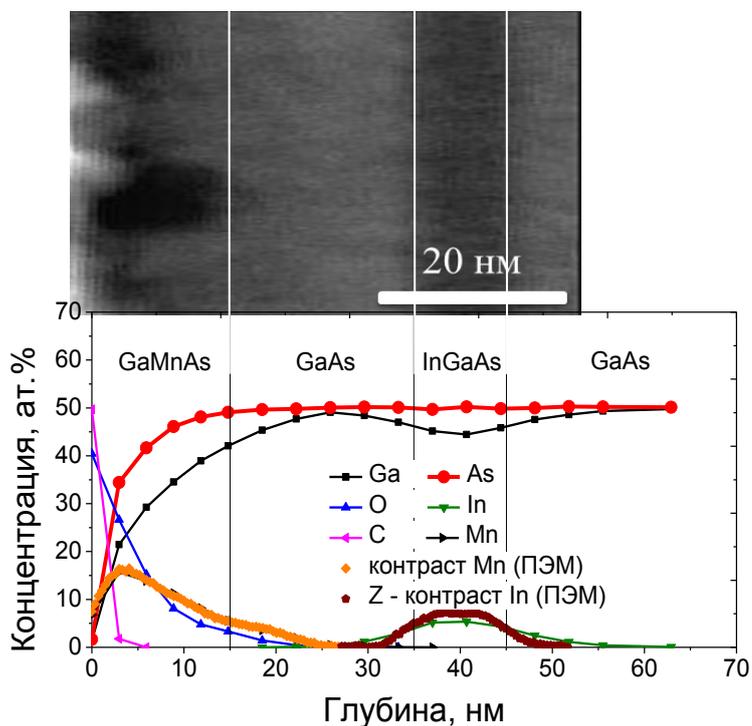


Рис. 48. Профиль распределения химических элементов, полученный методом РФЭС и кривые изменения контраста, полученные путем усреднения по ПЭМ-снимку (профиль Mn находится под «контраст Mn»).

Расхождения по глубине в профилях РФЭС (рис. 47) и ЭДС (рис. 48) объясняются тем, что РФЭС является методом, при построении профиля в котором идет усреднение по площади диаметром 3 мм. Это приводит к одновременному получению аналитического сигнала от множества объектов: как с высокой, так и с низкой концентрацией марганца (рис. 47 б,в). Напротив, метод ЭДС при сканировании утоненных до десятков нанометров образцов позволяет анализировать область намного меньшего размера (средний диаметр $\sim 1 - 3$ нм). Совокупное рассмотрение профилей распределения марганца, полученных методом РФЭС и контраста ПЭМ области РМП (рис. 48), позволяет сказать, что наибольший вклад в размытие профиля Mn вносит диффузионная активность этого элемента. В случае же КЯ ситуация обратная, и здесь ионное травление оказывает большее влияние на профиль распределения концентрации индия при РФЭС-измерениях.

После сопоставления профилей РФЭС и контраста ПЭМ-изображений были подтверждены данные о скорости ионного травления систем.

При анализе структуры островков производилось сопоставление точечных рефлексов из Фурье-образа от области, в которую входили и островки, и спейсер (рис. 49). В результате анализа было выявлено, что структура островков повторяет структуру арсенида галлия с немного меньшими, на 3 - 4 %, значениями межплоскостных расстояний. Такое изменение нельзя объяснить присутствием здесь большого количества дефектов, поскольку они должны давать уширение решетки. Возможная интерпретация заключается в том, что эти объекты являются фазой MnAs с элементарной ячейкой цинковой обманки. В свою очередь, образования, имеющие большие размеры, оказались обогащены дефектами двойникования, что привело к формированию гексагональной решетки.

При анализе электронограммы некоторых областей структуры (рис. 49, а) было идентифицировано несколько фаз (рис. 49, б). На рисунке набор наиболее интенсивных точечных рефлексов соответствует GaAs

(желтые окружности). Другой набор рефлексов соответствует значениям MnAs в гексагональной сингонии (синие окружности).

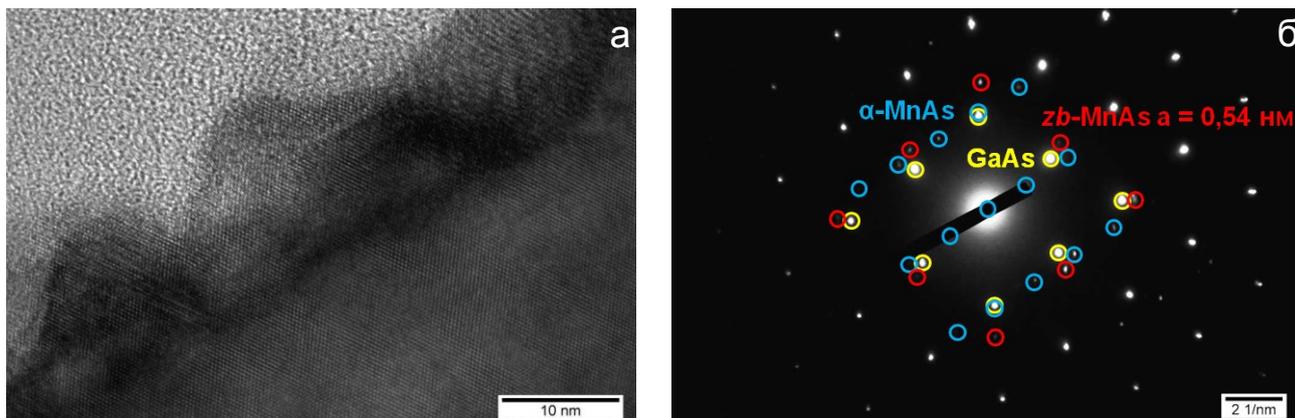


Рис. 49. а) ПЭМ-изображение поперечного среза структуры ССИД; б) электронограмма с области, отображенной на ПЭМ-снимке.

Материал, дающий рефлексы, соответствующие набору межплоскостных расстояний меньших, чем у GaAs, является, предположительно, MnAs с кубической элементарной ячейкой (красные окружности). Величина параметра решетки была получена при моделировании дифракционной картины с параметром решетки равным $\sim 0,54$ нм. Это указывает на то, что материал не является GaMnAs, поскольку в этом случае наблюдалось бы растяжение решетки и параметр решетки должен превышать значение 0,565 нм (см. п.1.4.3).

Присутствие в системе GaMnAs включений MnAs в нескольких структурных типах можно расценивать как нестабильность этой системы. Иными словами, MnAs со структурой цинковой обманки (*zb*-MnAs), являясь нестабильным, частично перестраивается с образованием гексагональной решетки. По-видимому, в процессе роста РМП формируется MnAs, изначально повторяющий структурный тип спейсера GaAs, но при дальнейшем увеличении характерных размеров с последующим охлаждением и выдерживанием в нормальных условиях происходит переход этой фазы в α -MnAs. Помимо этого, вероятным остается поддержание

структуры цинковой обманки в MnAs за счет остаточных механических напряжений в слое GaMnAs. Подтверждением такого поведения системы может быть незначительные изменения межплоскостных расстояний на электронограммах, полученных от других участков слоя. В свою очередь, присутствие в системе механических напряжений может приводить к дальнейшему переходу гексагональной решетки α -MnAs в орторомбическую сингонию.

Все перечисленные перестроения структуры РМП могут приводить к эволюции магнитных свойств слоев GaMnAs в процессе хранения структур. Ведь выдерживание образцов на воздухе сопряжено со значительным окислением материала и изменением распределения механических напряжений в системе.

Эти наблюдения, помимо прочего, могут объяснить зависимость температуры Кюри этих слоев от температуры роста и толщины слоев, так как последние влияют на распределение механических напряжений в слоях. Отсюда же следует и зависимость рабочей температуры слоев от ориентации и типа подложки, используемой при создании структур, и, конечно, от состава РМП [174]. Стоит отметить присутствие на электронограмме набора других рефлексов, но из-за их малой интенсивности достоверно определить фазу не удалось.

3.3.4 Исследование магнитных свойств

В ходе анализа ССИД GaAs/ δ -Mn/GaAs/InGaAs/GaAs и GaMnAs/GaAs/InGaAs/GaAs исследовались магнитооптические свойства. Находилась степень циркулярной поляризации электролюминисценции (рис. 50) с целью определения эффективности спиновой поляризации и выявления критической температуры, при которой приборы перестают работать.

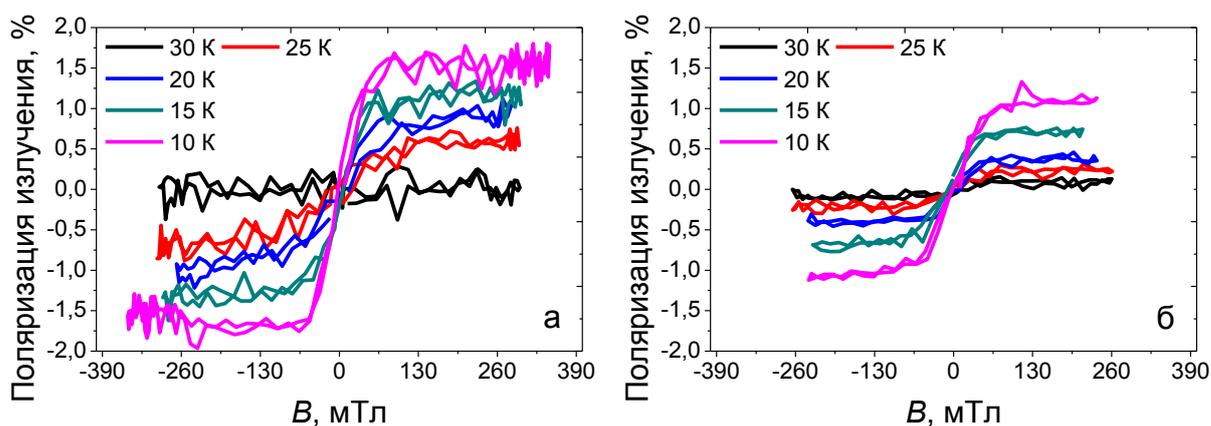


Рис. 50. Магнитополевые зависимости электролюминисценции, полученные от ССИД со слоем а) δ -<Mn>; б) GaMnAs (поле направлено по нормали к поверхности структур).

Из рис. 50 видно, что слои GaMnAs и δ -<Mn> позволяют получать поляризацию $P_{эл}(B)$ только при температурах менее 40 К. При этом ее значения составляют $\sim 3 - 5 \%$ для ССИД с δ -<Mn> (рис. 50, а) и $\sim 1 \%$ для системы GaMnAs (рис. 50, б). Критичность температуры для наблюдения поляризации излучения является важным аспектом, поскольку величина $P_{эл}(B)$ позволяет говорить об упорядоченности магнитной системы. При различном направлении вектора намагниченности и невозможности его развернуть, как в случае магнитных кластеров, возникает уместное предположение, что наличие и величина $P_{эл}(B)$ определяется присутствием в системе именно подсистемы локальных магнитных моментов, которыми являются атомы Mn_{Ga} . Присутствие же в системе магнитных кластеров возможно диагностировать по зависимости намагниченности $M(B)$. Стоит заметить, что в системе имеются различия зависимости, как по отношению к насыщенности, так и к присутствию в зависимости гистерезиса (рис. 51).

В ходе работы была проанализирована зависимость намагниченности от величины магнитного поля $M(B)$ при комнатной температуре. Было определено, что в системе присутствует фаза, проявляющая магнитные свойства. Из результатов, описанных в п. 3.2, 3.3.1 – 3.3.3, можно сделать

вывод, что этим соединением является α -MnAs. В некоторых образцах ферромагнитный отклик не наблюдался. Этот факт, возможно, объяснить присутствием механических напряжений в слое GaMnAs, которые согласно п. 1.6 могут спровоцировать фазовый переход ферромагнетик/ парамагнетик. Это приводит к отсутствию сигнала.

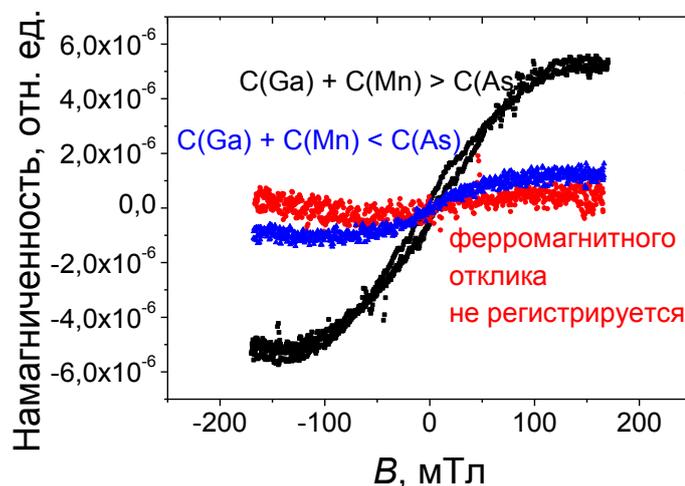


Рис. 51. Зависимость намагниченности от магнитного поля, полученная при 300 К.

Зависимость свойств GaMnAs, выращенных методом импульсного лазерного осаждения, от температуры возможно объяснить концентрационной зависимостью (рис. 52). Здесь видно, что, как и на рис. 14, наблюдается неоднозначность в определении критической температуры.

Из рис. 52 видно, что модельная зависимость концентрации замещающего Mn от количества неоксидированного Mn и динамика изменения температуры Кюри при различном содержании Mn ведут себя аналогичным образом. Так, наблюдается рост температуры до ~ 120 К и количества Mn_{Ga} до 2 ат.% при концентрации 7 – 8 ат.%, далее идет спад и T_c , и количества замещающего Mn. Это позволяет говорить о связи концентрации замещающего Mn с магнитооптическими свойствами слоев GaMnAs.

В дополнение к этому постростовая обработка слоев позволяет, как в случае ИЛ-GaMnAs, повысить значение температуры, при которой наблюдается поляризация излучения.

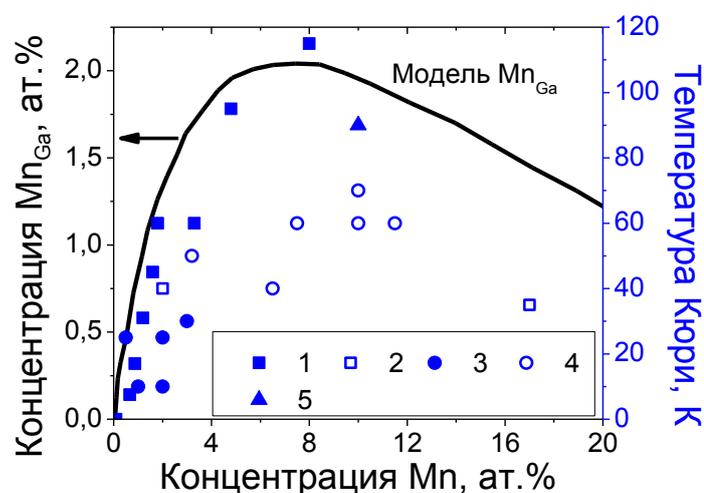


Рис. 52. Модельная зависимость концентрации Mn_{Ga} и зависимость критической температуры от общего содержания неоксидированного марганца ((1) – данные $M(T)$ из [175, 176]; (2) – данные о намагниченности, полученные при исследовании слоев GaMnAs, выращенных ИЛО; данные о поляризации излучения для (3) δ -<Mn> и (4) GaMnAs (температуры при которых $P_{эл}(B) \approx 0$); (5) – данные из [177].

При измерении концентрации носителей заряда в слоях GaMnAs было обнаружено, что их концентрация превышает значение 10^{19} см^{-3} , и это позволяет утверждать, что материал представляет собой вырожденный полупроводник. На рис. 53 представлены результаты измерений концентрации дырок для слоев GaMnAs. Здесь также представлена зависимость концентрации Mn_{Ga} от общего содержания Mn. При сопоставлении зависимостей видно, что имеется максимум концентрации p при содержании Mn, равном 8 ат.%. Это также позволяет говорить о присутствии связи между этими значениями.

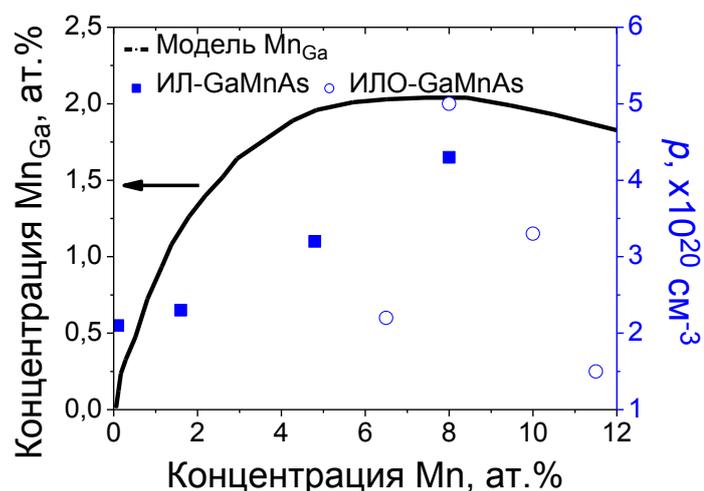


Рис. 53. Модельная зависимость концентрации Mn_{Ga} и зависимость ρ от общего содержания неоксидированного марганца (ИЛ-GaMnAs – данные из [176]; ИЛО-GaMnAs – для слоев ИЛО-GaMnAs).

Вырожденность полупроводника также наблюдается по спектру валентной зоны (рис. 54). Согласно методике ФЭ-спектр калибруется по положению уровня Ферми. В работах [178, 179] показана процедура определения положения уровня Ферми относительно потолка валентной зоны. Для примера представлены спектры от металла и диэлектрика. Из рис. 54 можно сделать вывод, что уровень Ферми находится внутри валентной зоны, что является одним из признаков вырожденности полупроводника.

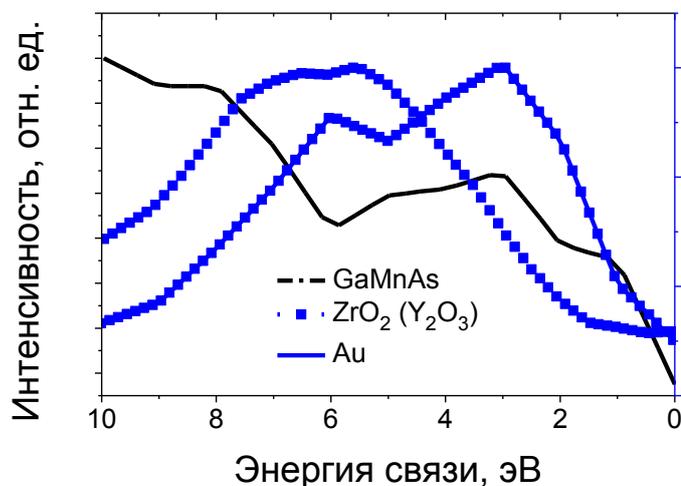


Рис. 54. Спектры валентных зон GaMnAs, Au и ZrO_2 (Y).

При рассмотрении $T_c(Mn)$ и $\rho(Mn)$ наблюдается похожее поведение. При возрастании концентрации неоксидированного марганца до 7 - 8 ат.% происходит увеличение T_c и ρ . Далее эти параметры идут на убыль. Аналогичным образом ведет себя зависимость концентрации Mn_{Ga} . В случае структур МЛЭ-GaMnAs наблюдалась зависимость $T_c(Mn)$ и $\rho(Mn)$ от общего содержания марганца. При небольших концентрациях, где Mn_{Ga} представляет собой преобладающее соединение, зависимости совпадают. При увеличении содержания происходит рассогласование. Это возможно объяснить различиями в процессах, протекающих в слоях ИЛО-GaMnAs, ИЛ-GaMnAs и МЛЭ-GaMnAs в процессе выращивания, постростовой обработки и хранения.

3.4 Исследование поверхности слоев НТ-GaAs и GaMnAs

При исследовании поверхности образцов, содержащих слой GaMnAs, методом РЭМ было выявлено присутствие на ней образований различных размеров (рис. 55). Высота некоторых дефектов доходила до десятка мкм, но они занимали менее 1 % площади поверхности, что не могло сильно влиять на вид профиля распределения концентрации химических элементов по глубине.

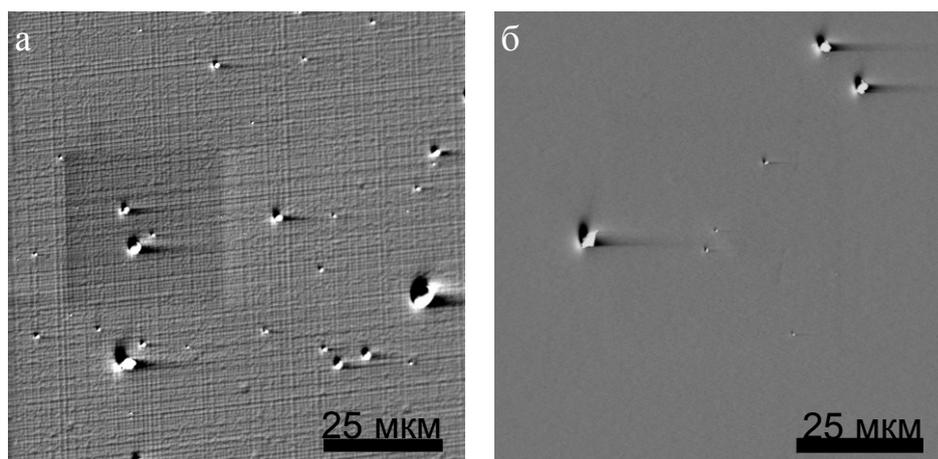


Рис. 55. РЭМ изображения поверхности структур с толщиной РМП GaMnAs
а) 130 нм и б) 50 нм.

При исследовании этих объектов методом сканирующей оже-микроскопии было выявлено, что у них нет отличий в содержании марганца относительно слоя РМП. Для некоторых систем со слоями GaMnAs толщиной более 100 нм отчетливо видна упорядоченная сетка (рис. 55, а).

Такая картина связана с присутствием в слое механических напряжений, которые способствуют образованию линий скольжений, и аналогичные результаты были получены методом АСМ (рис. 56), но при толщине слоя РМП ~ 1 мкм.

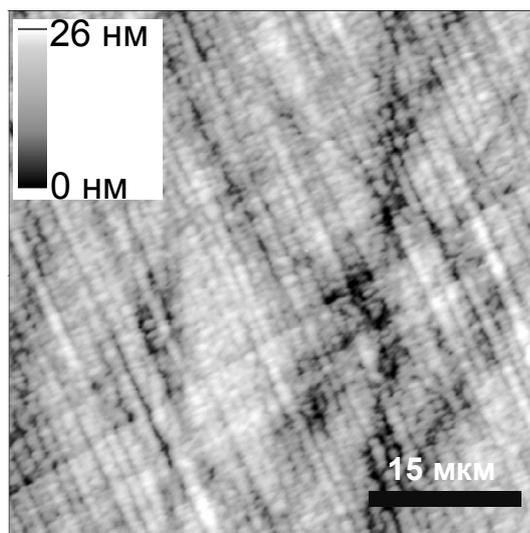


Рис. 56. АСМ-изображение поверхности слоя GaMnAs.

Различия в морфологии слоев связаны с изменением давления газа-носителя – арсина (рис. 57). При небольшом количестве арсина в реакторе при ИЛО поверхность слоев является зернистой. С увеличением давления газа-носителя происходит коалесценция, и слой оказывается гладким. Такое поведение системы похоже на изменение топографии слоев GaMnAs, выращиваемых методом НТ-МЛЭ при разных соотношениях потоков галлия и мышьяка. Исходя из этого, можно утверждать, что образец, топография которого представлена на рис. 57 а, имеет соотношение Ga и As близкое к 50/50, а на рис. 57 б отображена поверхность слоя с избытком As, характеризующаяся перепадом высот менее 2 нм.

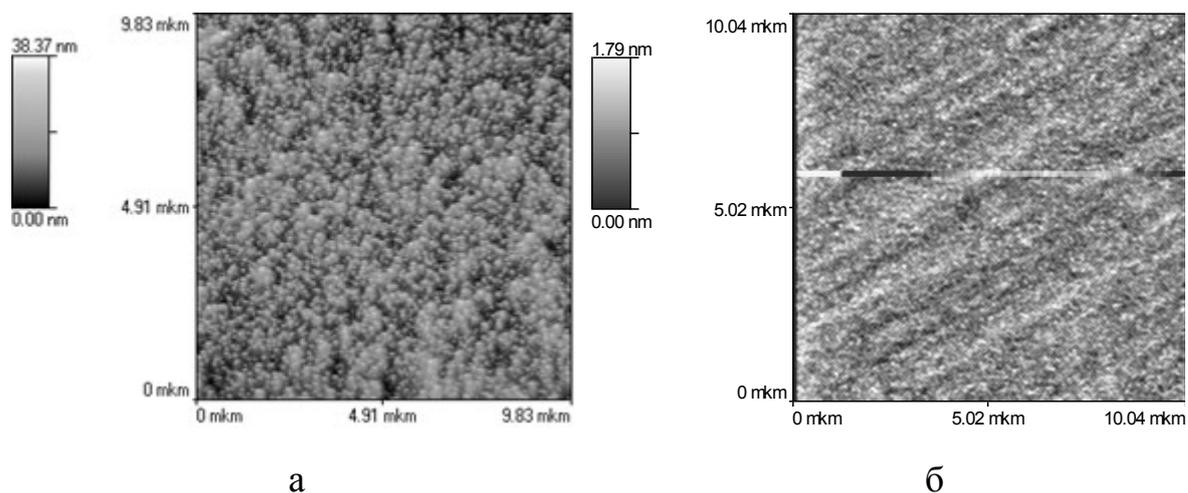


Рис. 57. АСМ-изображение поверхности слоев на основе GaAs, выращенных методом ИЛО при количестве арсина: а) 2 и б) 3,75 мкмоль.

Наглядно это можно представить в виде зависимости (рис. 58), на которой видно, что увеличение количества арсина приводит к резкому уменьшению шероховатости поверхности структур.

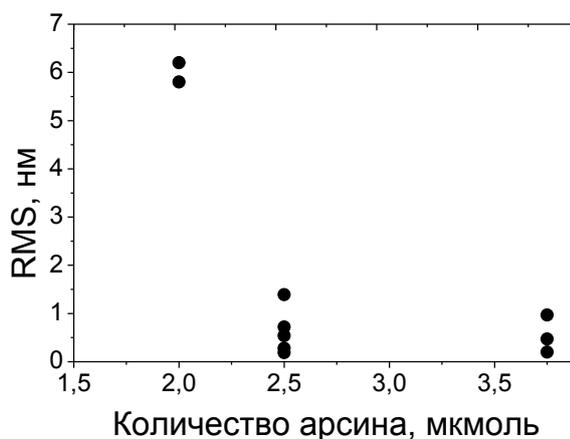


Рис. 58. Зависимость шероховатости поверхности ССИД от количества арсина в процессе ИЛО. Каждая точка отвечает одному исследованному образцу.

Помимо этого, была получена зависимость толщины оксидного слоя от времени хранения структур в атмосферных условиях (рис. 59) с использованием методики п. 2.5.3.

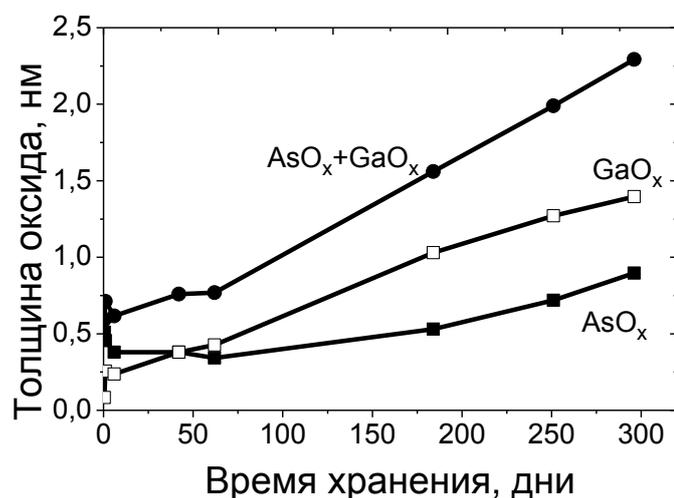
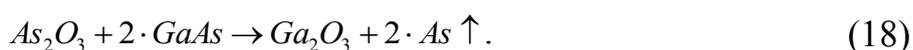


Рис. 59. Зависимость толщины оксидного слоя от времени хранения структур ССИД в нормальных условиях.

Для построения графиков на рис. 59 использованы результаты анализа ФЭ-линий Ga 3d и As 3d. Данные получены при анализе слоев GaMnAs и НТ-GaAs. В результате было выявлено, что оксиды галлия и мышьяка нарастают до значений 0,3 и 0,5 нм, соответственно, за первые сутки. Далее толщина оксида галлия плавно растет на протяжении всего времени. Для мышьяка же наблюдается затормаживание этого процесса на 60 сутки, после чего рост AsO_x продолжается с существенно меньшей скоростью. Это замедление возможно объяснить протеканием на поверхности химической реакции:



Такое поведение зависимости толщины слоя оксидов от времени объясняется различными процессами, протекающими в пленке. В первые сутки на поверхности НТ-GaAs происходит рост неустойчивого оксидного слоя, являющегося продолжением кристаллической решетки GaAs. После достижения критической толщины в 0,8 нм происходит преобразование кристаллического порядка, что открывает путь кислороду вглубь структуры. Далее осуществляется линейный рост оксидного слоя за счет диффузии кислорода. Это делает поведением системы на пленки металлов [180].

Подтверждением протекания на поверхности слоев GaAs, выращенных методом ИЛО, процессов оксидирования является зависимость, представленная на рис. 60. Она была получена при проведении отжига в условиях сверхвысокого вакуума. Видно, что при разных температурах отжига происходит перераспределение кислорода от мышьяка к галлию.

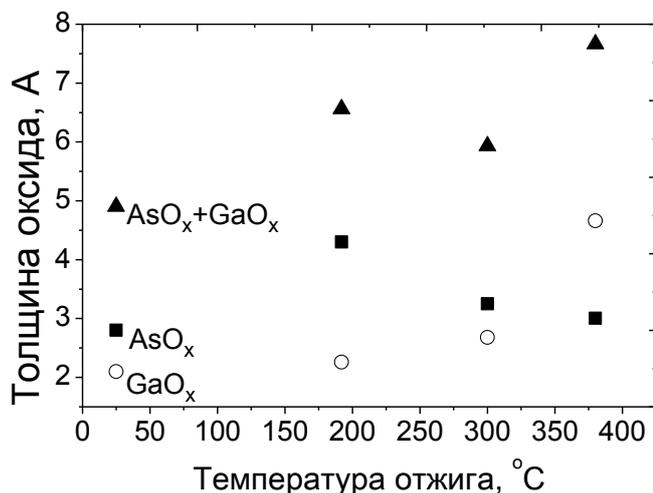


Рис. 60. Зависимость толщины оксидов на HT-GaAs от температуры отжига в условиях вакуума.

Увеличение температуры ускоряет процесс, так как в СВВ приток кислорода отсутствует, и изменение толщин оксидов Ga и As может быть объяснено только перераспределением кислорода между ними. Это является еще одним подтверждением химической реакции (18).

Выводы к главе 3

- 1) В слоях GaMnAs концентрация Mn_{Ga} не превышает 2 ат.%, что объясняется сокращением количества узлов матрицы, в которые может встать атом Mn, когда в соседних узлах нет другого атома марганца;
- 2) изменением количества арсина в реакторе возможно регулировать концентрацию химических соединений в слоях GaMnAs. При соотношении концентраций $C(Ga) - C(Mn) > C(As)$ в слое формируются MnAs и $MnGa_y$.

При обратном неравенстве в слое РМП формируются преимущественно MnAs;

3) в слоях РМП, выращенных методом ИЛО, возможно существование и *zb*-MnAs, и α -MnAs. Идентификация MnAs с кубической элементарной ячейкой возможно, когда на электронограмме присутствует набор межплоскостных расстояний со значениями меньшими (0,54 – 0,55 нм), чем у GaAs (0,565 нм);

4) при оксидировании поверхности GaMnAs в нормальных условиях критичными являются первые сутки, когда происходит безвозвратная трансформация приповерхностных слоев в оксиды Ga и As;

5) применяемая методика химического анализа, основанная на разложении ФЭ-линий, позволяет определять концентрацию химических соединений структуры ССИД с РМП GaMnAs с относительной ошибкой менее 10 – 20 %.

Глава 4. Изменение химического состава слоев разбавленного магнитного полупроводника GaMnAs при низкотемпературном отжиге.

Одним из методов улучшения свойств слоев GaMnAs является отжиг. По этой причине в работе было проанализировано такое воздействия на слои РМП [A12, A14, A22]. Помимо химического состава отслеживалось изменение циркулярной поляризации электролюминисценции. Для выявления причин изменения магнитооптических свойств был проведен эксперимент, схожий с описанным в литературе [40, 47, 49, 109, 110], но отжиг проводился в условиях СВВ при давления на уровне $1 \cdot 10^{-9}$ Торр. Низкотемпературный отжиг осуществлялся в течение 5 часов, и, как показано, за этот промежуток времени происходят наиболее сильные изменения магнитных свойств системы GaMnAs. Было взято 3 температуры для проведения отжига: 190, 300 и 380°C, а ССИД выбраны с инжектором в виде δ -<Mn>, так как они проявляют наибольшую степень циркулярной поляризации электролюминисценции, и в профилях распределения концентрации проще отслеживать изменения.

4.1 Низкотемпературный отжиг слоев GaMnAs с покровным слоем НТ-GaAs

4.1.1 Элементный анализ

С целью рассмотрения изменений химического состава слоев GaMnAs в процессе НТО были выращены структуры с покровным слоем GaAs. Это позволило минимизировать процесс окисления, что увеличивало интенсивность спектральных компонент, соответствующих Mn^0 , MnAs и Mn_{Ga} при проведении экспериментов РФЭС. Для подавления диффузии

кислорода материал соответствовал GaAs, где соотношение концентраций As и Ga составляло 1,5. Избыточный мышьяк был необходим, во-первых, для уменьшения перепада высот и сокращения дефектов и, во-вторых, для минимизации концентрации галлидов марганца, о чем говорилось в главе 3.

Пример профиля распределения химических элементов, обнаруженных в исследованных образцах, представлен на рис. 61. В приповерхностных слоях детектируются кислород и углерод, наличие которых объясняется тем, что образцы попадали в атмосферные условия при перемещении из камеры роста в аналитическую камеру. Стоит заметить, что использование покровного слоя из НТ-GaAs способствовало предотвращению проникновения кислорода в слой, содержащий марганец.

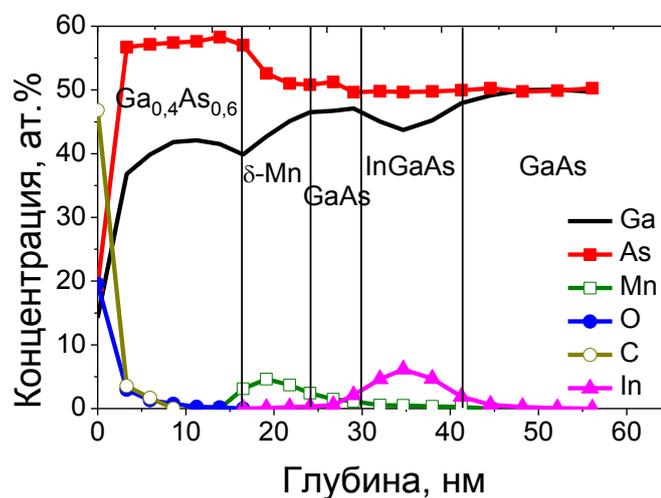


Рис. 61. Профиль распределения концентрации элементов по глубине исходного образца GaAs/δ-Mn/GaAs/InGaAs/GaAs.

Основными химическими элементами, детектируемыми в образцах, являются мышьяк и галлий. В профиле последнего отмечается три провала концентраций. Первый, наблюдаемый на поверхности, отмечается из-за присутствия кислорода и углерода. Второй объясняется детектированием в этой области марганца, что является дополнительным подтверждением того, что марганец преимущественно встраивается в узлы галлия решетки GaAs. Третий, полностью коррелирующий с профилем индия, соответствует

формированию твердого раствора $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{As}$, в котором атомы галлия замещены атомами индия. По профилю распределения индия и марганца определяются квантовая яма и дельта-слой. Как и в предыдущих изученных системах здесь хорошо видна асимметрия КЯ (рис. 62).

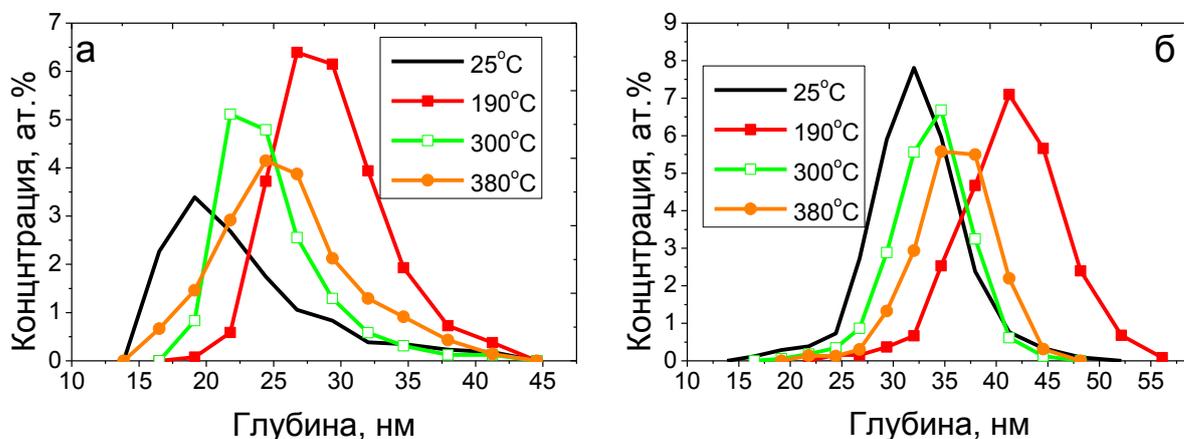


Рис. 62. Профили распределения а) марганца и б) индия в структурах GaAs/ δ -<Mn>/GaAs/InGaAs/GaAs после проведения отжига при различных температурах.

Изменения в глубинах залегания КЯ и δ -<Mn> объясняются пространственным разбросом скорости осаждения слоя РМП на части подложек, расположенных в разных местах держателя ростовой установки, и на профилях это отображается в виде различий толщин.

Помимо этого, была рассмотрена эволюция покровного слоя в зависимости от температуры отжига (рис. 63). Технологическое увеличение количества арсина в камере минимизировало диффузию кислорода вглубь образца и окисливание атомов марганца при хранении в условиях атмосферы. Помимо этого, избыточный мышьяк уменьшал сегрегационную активность марганца, так как появляющийся дефектный мышьяк приводил к растяжению полупроводниковой матрицы, что не позволяло диффундировать Mn к поверхности структуры при проведении НТО. Помимо этого, присутствие избыточного As, по-видимому, спровоцировало увеличение концентрации MnAs со стороны поверхности в процессе роста слоев.

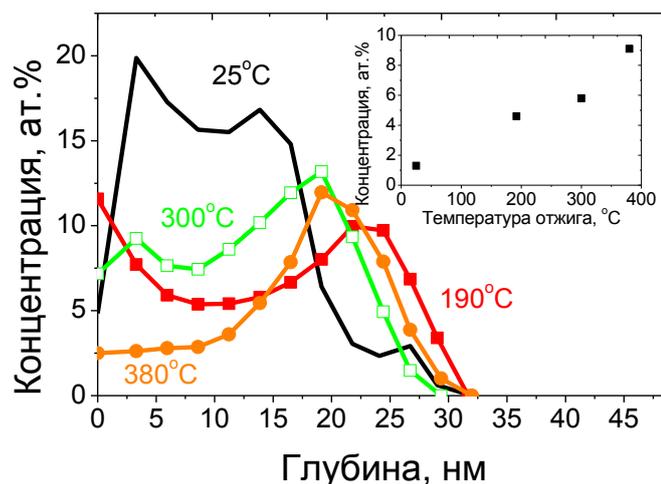


Рис. 63. Изменение профиля разности содержания галлия и мышьяка в покровном слое при разных температурах отжига. Вставка: зависимость разности концентрации избыточного мышьяка в максимуме и минимуме распределения от температуры отжига.

Отжиг приводил к уменьшению концентрации лишнего мышьяка в покровном слое путем диффузии элементного As к поверхности. Видно, что изменения происходят только в верхних слоях, а на глубинах, близких к инжектору, изменения оказались минимальными.

4.1.2 Результаты химического анализа

Основным соединением, определяемым в анализируемой системе GaAs/ δ -<Mn>/GaAs/InGaAs/GaAs, был GaAs. Также обнаружены распределения оксидных фаз галлия, мышьяка, профили которых резко спадают от поверхности вглубь образца.

Из рис. 64, а видно, что профили распределения элементного марганца являются асимметричными. Максимум концентрации определяется со стороны КЯ, и его содержание резко спадает со стороны поверхности. Такое поведение профиля можно объяснить полным отсутствием влияния отжига на диффузионную активность Mn^0 , что позволяет утверждать, что основная

часть элементного Mn представляет собой металлические кластеры. У кластеров Mn, в отличие от отдельных атомов, коэффициент диффузии значительно ниже, и существенного перераспределения элементного марганца не происходит при НТО.

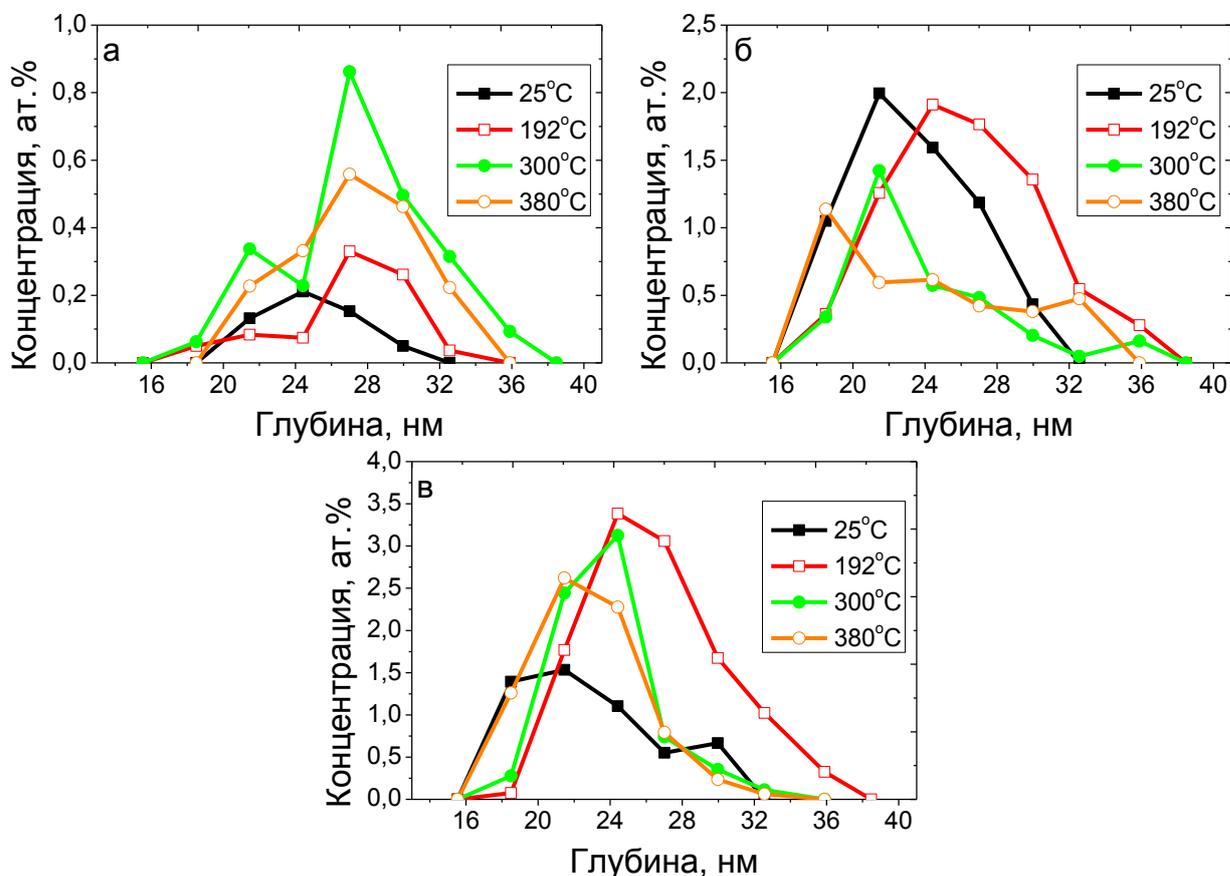


Рис. 64. Результаты химического анализа образцов GaAs/ δ -<Mn>/GaAs/InGaAs/GaAs подвергнутых отжигу при разных температурах. Профили распределения а) Mn⁰, б) Mn_{Ga} и в) MnAs.

Профиль же замещающего марганца (рис. 64, б), как и кластеризованного MnAs (рис. 64, в), имеет противоположную асимметрию. Таким образом, можно предположить разделение атомов Mn, в разных химических соединениях. Вероятно, понижение температуры роста δ -<Mn> приводит к тому, что первые атомы, осажденные на поверхность спейсера, образуют кластеры и не успевают встроиться в решетку и образовать химическую связь с As. При дальнейшем процессе роста ситуация

изменяется: избыточный As способствует формированию соединения MnAs и встраиванию Mn в решетку GaAs.

Из рис. 65 видно, что с ростом температуры отжига увеличивается расстояние между максимумами концентраций замещающего и элементного марганца. Этот факт объясняется тем, что между этими глубинами анализа присутствует максимум общей концентрации марганца, то есть при проведении отжига замещающий марганец диффундирует в сторону зародышей фазы MnAs. Это приводит к перестройке профиля и его смещению в сторону поверхности.

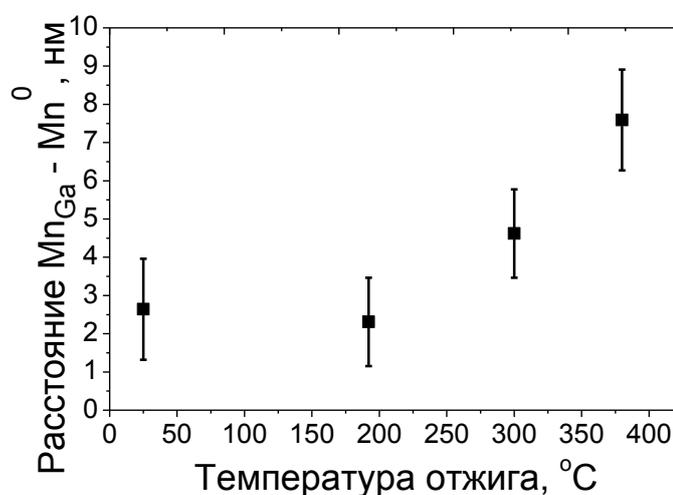


Рис. 65. Изменение расстояния между максимумами концентраций замещающего и элементного марганца при различных температурах НТО в системе GaAs/ δ -<Mn>/GaAs/InGaAs/GaAs.

Изменение соотношения концентраций различных соединений марганца представлено в виде диаграммы (рис. 66). На нем видно, что концентрация всех соединений линейно возрастает с ростом общего содержания марганца, что воспроизводит результаты, полученные при анализе слоёв GaMnAs. Здесь наблюдается аналогичное соотношение концентраций, то есть превалирующим соединением среди MnAs, Mn⁰ и Mn_{Ga} является MnAs. Наблюдается линейное возрастание концентрации Mn⁰ с коэффициентом 0,1 – 0,2, а остальной Mn определяется как Mn_{Ga}.

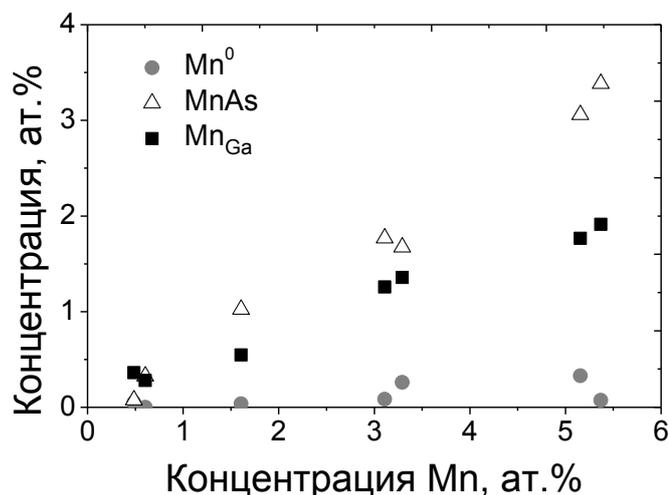


Рис. 66. Пример диаграммы, полученной для ССИД, отожженного при 190°C.

При нахождении углов наклона линейных аппроксимантов была получена зависимость (рис. 67). Из нее также следует, что низкотемпературный отжиг приводит к значительному перераспределению марганца между соединениями MnAs и Mn_{Ga}. В свою очередь, концентрация Mn⁰ остается на одном уровне. Все перечисленные процессы могут объяснить рост значения температуры Кюри, который и наблюдался в различных работах, описывающих аналогичные системы [47, 102]. Стоит заметить, что отсутствуют какие-либо различия между данными, полученными со стороны поверхности (рис. 67, а) и КЯ (рис. 67, б).

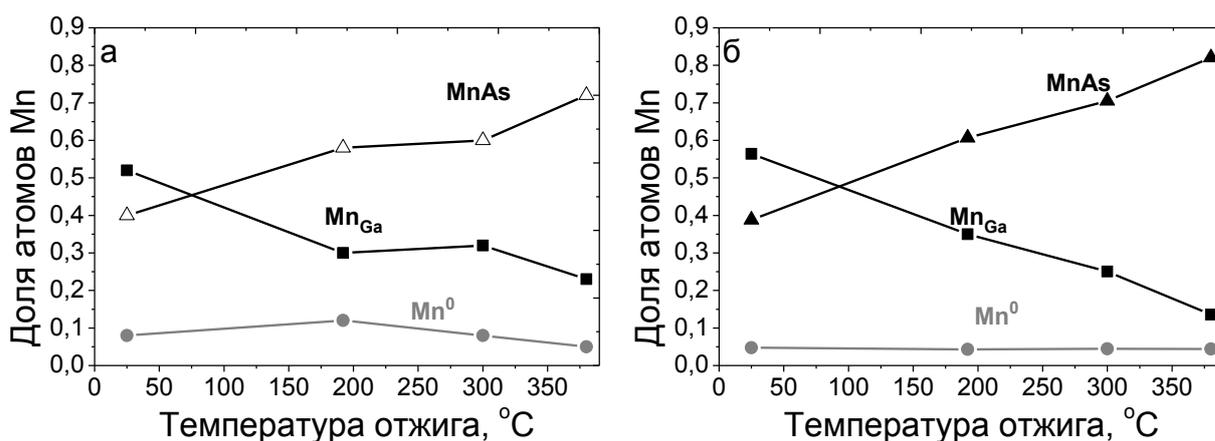


Рис. 67. Зависимость соотношения основных марганецсодержащих соединений от температуры отжига, полученных при анализе профиля марганца а) со стороны поверхности, б) со стороны КЯ.

Предположительно, сокращение концентрации замещающих атомов Mn_{Ga} обусловлено температурно-стимулированной диффузией их по вакансиям, которыми насыщен низкотемпературный GaAs. Например, атомы марганца достаточно свободно мигрируют в область полупроводника, в которой имеются включения MnAs.

Для оценки расстояния между отдельными атомами можно использовать формулу:

$$d = \frac{1}{\sqrt[3]{C}}, \quad (19)$$

где C – концентрация атомов марганца в слое, выраженная в $[см^{-3}]$. С использованием этой формулы и данных, полученных в ходе измерений, описанных в главе 3, была построена зависимость расстояния между замещающими атомами марганца в решетке от концентрации этих атомов (рис. 68).

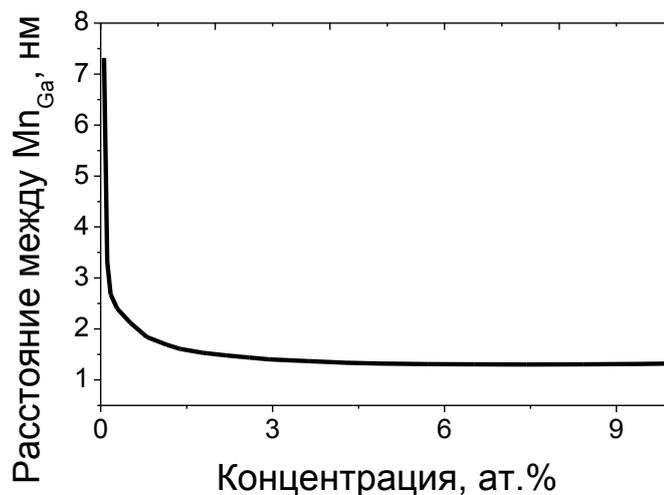


Рис. 68. Зависимость расстояния между Mn_{Ga} в решетке от концентрации этих атомов.

Из этой зависимости видно, что при концентрации марганца на уровне ~ 1 ат.% величина расстояния не превышает 1,5 нм, что составляет 3 параметра ячейки GaAs. Для расчета длины диффузии атомов марганца L_{Mn} с использованием данных о коэффициенте диффузии D [181] при заданных в

эксперименте температуре и времени отжига ($t = 5$ часов) применялась формула:

$$L_{Mn} = \sqrt{D \cdot t} . \quad (20)$$

После сопоставления результатов было определено, что при температуре отжига в 210°C диффузионная длина для Mn_{Ga} составляет $0,6 - 1,4$ нм. Для Mn_{I} эта величина согласно [182] составляет более 30 нм. Таким образом, термически стимулированная диффузия приводит к коалесценции старых и/или зарождению новых включений фазы MnAs . Стоит указать, что в ходе этих процессов может возникать неоднородная структура с областями, обогащенными марганцем до $25 - 50$ ат.%, когда хотя бы в одном узле ячейки имеется еще один атом Mn . Такие области MnAs сохраняют структуру цинковой обманки до достижения пока не установленных размеров, как показано в главе 3.

4.1.3 Исследование циркулярной поляризации электролюминисценции отожженных образцов

Помимо исследований химического состава диагностировались магнитооптические свойства структур ССИД с целью определения влияния НТО на степень циркулярной поляризации электролюминисценции (рис. 69). Для того чтобы оставить часть образца непротравленной в процессе получения профиля распределения методом РФЭС и изучить его излучающие свойства, они фиксировались алюминиевой скобой, которая закрывала значительную область образца.

Структура, не подвергнутая низкотемпературному отжигу, обладает достоверно регистрируемой степенью циркулярной поляризации электролюминисценции равной $\sim 0,5$ %. Образцы же после отжига утрачивают это свойство, и зависимость поляризации от индукции магнитного поля вырождается в прямую, обусловленную зеemanовским

расщеплением. Эти результаты были получены в процессе изучения слоев δ -<Mn> при температурах 10 К.

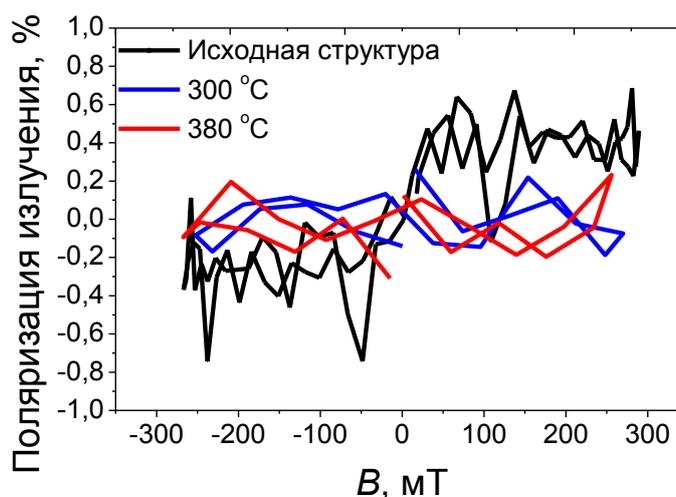


Рис. 69. Зависимость циркулярной поляризации электролюминисценции от величины магнитной индукции для образцов, подвергнутых отжигу при 300 и 380 °C.

Тот факт, что циркулярная поляризация пропадает вместе с уменьшением концентрации замещающего марганца (результат НТО), позволяет сделать вывод, что в слоях GaMnAs она обусловлена замещающим Mn_{Ga} . Это подкрепляет вывод из п. 3.3.4 о связи концентрации замещающего марганца и магнитооптических свойств слоев GaMnAs.

4.2 Низкотемпературный отжиг слоев GaMnAs без покровного слоя

Как было сказано в п.1.6.1, причиной повышения температуры Кюри слоев GaMnAs после длительного низкотемпературного отжига может являться зарождение новых и рост уже имеющих ферромагнитных кластеров или сегрегация с последующим оксидированием междуузельного марганца.

В п.4.1 было показано, что НТО приводит к возрастанию доли MnAs за

счет сокращения содержания замещающего марганца. Для рассмотрения возможности протекания второго процесса был проведен дополнительный эксперимент, отличающийся тем, что GaMnAs являлся последним ничем не закрытым поверхностным слоем. В этом случае марганец мог за короткое время оказаться на поверхности, и в отсутствие кислорода при НТО методом РФЭС должно регистрироваться повышение концентрации Mn^0 , включающего в себя междуузельный Mn_I . Температура отжига при НТО составляла $240^\circ C$, время - 5 часов, давление - $5 \cdot 10^{-9}$ Торр (рис. 70, а).

Видно, что качественно профили распределения до и после отжига не различаются, что говорит об отсутствии процессов перераспределения основных марганецсодержащих соединений: $MnAs$ и Mn_{Ga} .

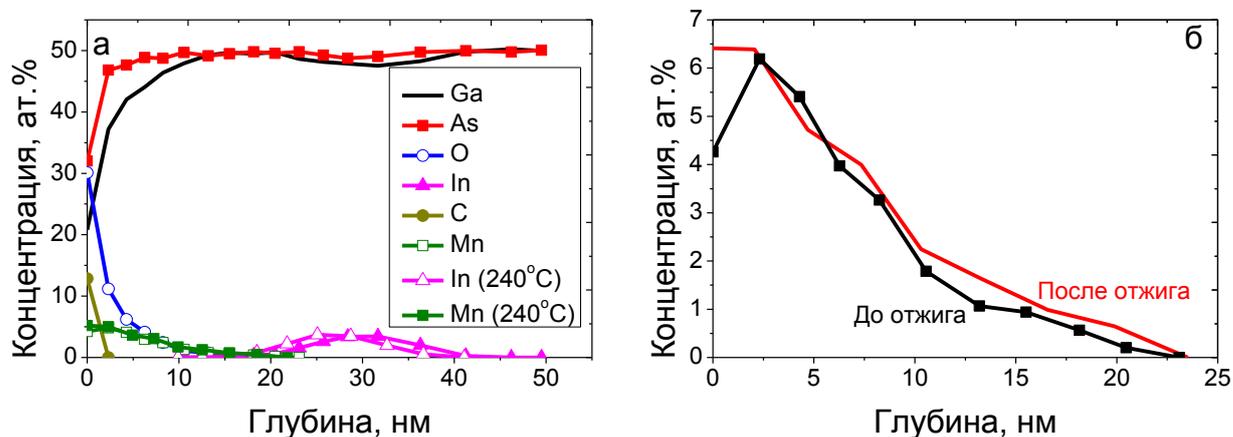


Рис. 70. а) Профили распределения химических элементов по глубине в ССИД; б) профили распределения марганца до и после отжига.

Из рис. 70, б видно, что отжиг привел к достоверно регистрируемому возрастанию концентрации марганца на поверхности структуры. Такое поведение, скорее всего, связано с возрастанием концентрации элементного Mn, поскольку при проведении химического анализа было определено, что именно концентрации этой фракции возрастает в 4,5 раза на поверхности структуры.

Таким образом, можно утверждать, что в РМП происходит одновременно два процесса. Первый - диффузия элементного марганца,

направление которой определяется химическим составом соседних с инжектором слоев. Второй - агрегация замещающего марганца в кластеры MnAs.

4.3 Обобщенная модель поведения физико-химических процессов, протекающих в слоях РМП GaMnAs

Для обобщения информации из литературы и экспериментальных данных, полученных при анализе системы GaMnAs, предлагается теория поведения РМП.

Материал представляет собой комплексную систему, в которой присутствуют сложные химические соединения, включая кластеры и дефекты. Еще в системе могут присутствовать элементный и замещающий марганец. Элементный Mn представляет собой суперпозицию междоузельного Mn_I и кластеризованного элементного Mn^0 . В больших концентрациях определяются As_{Ga} и вакансии галлия. Все это приводит к изменению концентрации дырок (рис. 71).

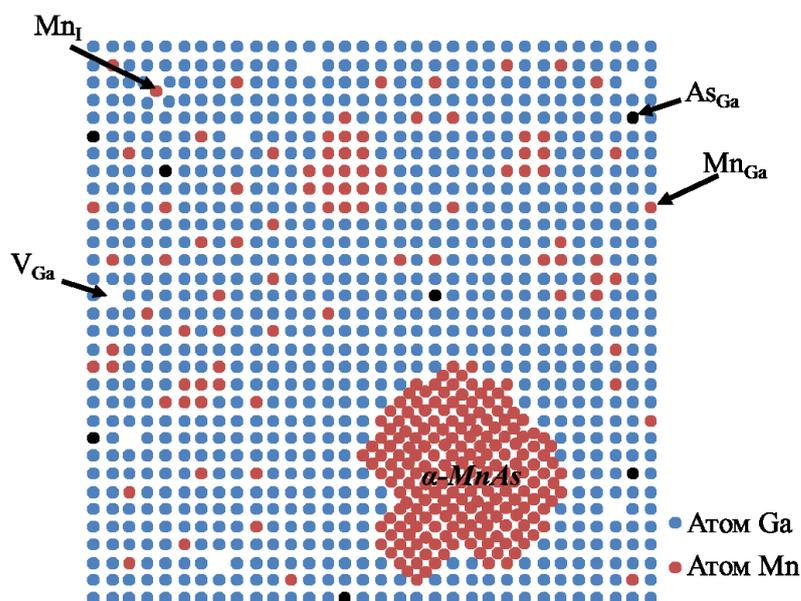


Рис. 71. Модель РМП. На рисунке не изображены узлы мышьяка.

В системе, согласно вероятностным процессам, обязательно должны находиться области с повышенной концентрацией атомов замещающего марганца, то есть атомы Mn находятся в соседних узлах элементарной ячейки, и, согласно литературному обзору, размер этих областей может составлять единицы нанометров. При бóльших размерах механические напряжения будут провоцировать перестройку решетки либо в гексагональную, либо орторомбическую. При всем этом, наличие атомов марганца, расположенных в соседних узлах на месте галлия, будет способствовать возникновению ферромагнетизма, обусловленного двойным обменным взаимодействием [183], поскольку межатомное расстояние между Mn_{Ga} будет равно расстоянию между атомами Mn в α -MnAs. Нужно отметить, что размещение атомов марганца в соседних узлах выводит их из состояния электрически активной примеси и сокращает концентрацию носителей заряда.

Для рассмотрения зависимости фазового состава GaMnAs от общего содержания марганца рассмотрим диаграмму (рис. 72), являющуюся результатом обобщения экспериментальных и модельных данных для системы GaMnAs.

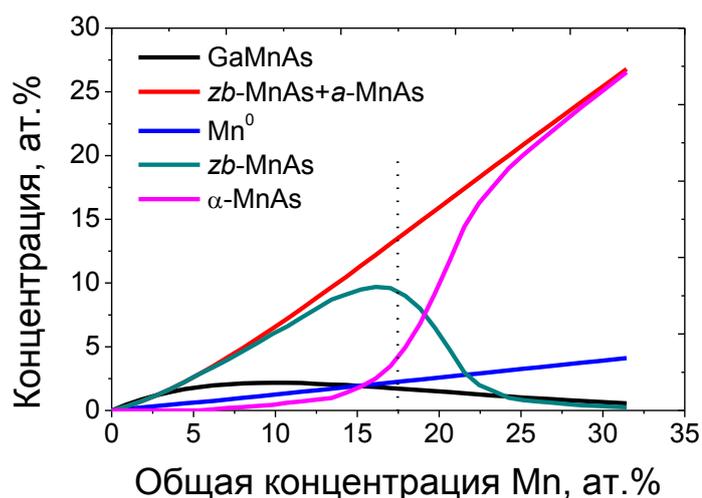


Рис. 72. Диаграмма соединений Mn в слое GaMnAs. Отдельно отображена граница, до которой в литературе упоминаются гомогенные слои РМП [184].

Как сообщалось в обзоре и подтвердилось результатами данной работы, увеличение концентрации марганца вызывает линейный рост содержания элементного марганца с коэффициентом 0,1 – 0,2 относительно общего содержания Mn.

Также из модельных данных, подтвержденных экспериментально, наблюдается кривая с абсолютным максимумом при общей концентрации Mn, равной 6 – 7 ат.%, из чего следует, что наибольшее содержание замещающего марганца составляет 2 ат.%. Кривая $zb\text{-MnAs} + \alpha\text{-MnAs}$ является результатом вычитания первых двух кривых (Mn^0 и Mn_{Ga}) из общей зависимости. Исходя из литературных данных, предполагается существование зависимостей между $zb\text{-MnAs}$ и $\alpha\text{-MnAs}$. Так, при размерах включений MnAs на уровне 6 нм наблюдается структурный тип цинковой обманки. Это позволяет с использованием теории перколяции качественно получить зависимость $zb\text{-MnAs}$. Упоминание в [184] системы GaMnAs без включений с концентрацией марганца на уровне 12,5 ат.% позволяет указать примерное положение максимума. Исходя из того, что существует зависимость толщины гомогенного слоя с неизменным соотношением содержания Ga, Mn и As от концентрации марганца (рис. 12 а), можно говорить только о примерном положении максимума кривой $zb\text{-MnAs}$ (рис. 72).

Важным уточнением является то, что $zb\text{-MnAs}$ не стоит принимать как включения с явной гетерограницей. Иными словами, включения $zb\text{-MnAs}$ могут представлять собой области в GaAs, где присутствуют только Mn и As. Эти зависимости могут иметь более затянутый характер. Отдельные кривые могут выродиться в прямые с нулевой площадью под ней, и их поведение зависит от температуры роста. Например, если температура роста GaMnAs составит $\sim 600^\circ\text{C}$, то могут пропасть зависимости GaMnAs и $zb\text{-MnAs}$. От параметров роста будут зависеть значения в характерных точках кривых: максимумах зависимостей Mn_{Ga} и $zb\text{-MnAs}$.

Принимая во внимание приведенные особенности, можно объяснить ряд результатов, описанных в экспериментальных и теоретических работах.

При рассмотрении температуры Кюри приходится принимать во внимание два характерных участка. При низких концентрациях марганца и небольших температурах роста расстояние между атомами замещающего марганца велико, и проявляемый ферромагнетизм объясняется теориями РККИ и полярона. При дальнейшем увеличении концентрации примеси расстояние сокращается. Следствием этого является возникновение кластеров MnAs, и теория РККИ уже не дает полного описания взаимодействий. Нельзя оставить без внимания и окисление РМП, провоцирующее дальнейшее изменение фазового и химического состава.

При сопоставлении наших результатов с теоретическими было выявлено, что и те, и другие демонстрируют качественно одинаковую зависимость (рис. 73) фазового состава от концентрации Mn, если исключить зависимость, обусловленную присутствием кластерного MnAs.

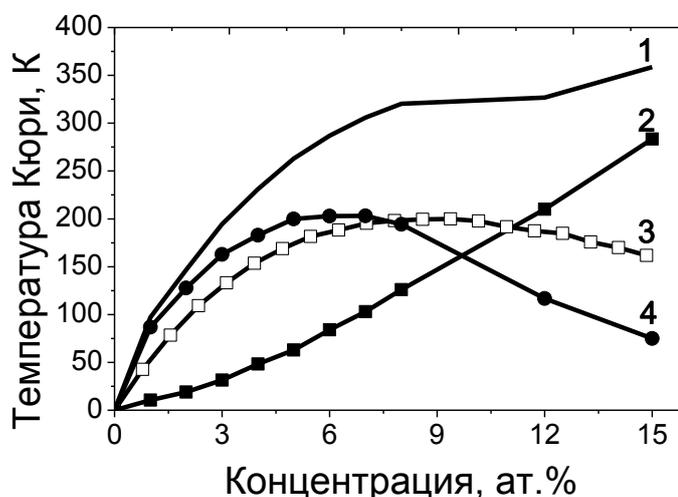


Рис. 73. Сопоставление данных теоретических и моделирование фазового состава. 1 – зависимость T_c от содержания Mn. 2 – зависимость количества кластерного MnAs от концентрации Mn, умноженная на коэффициент 21 К/ат.%. 3 – результат моделирования концентрации замещающего марганца от общего содержания марганца, зависимость умножена на коэффициент 92 К/ат. 4 – результат вычитания первой из второй.

Из рис. 73 видно, что сначала смоделированный, а затем подтвержденный экспериментально химический состав РМП имеет одинаковое поведение, что и теоретические концентрационные зависимости температуры Кюри. Расхождения в положении максимума зависимости объясняются тем, что температура Кюри зависит еще и от концентрации носителей заряда. В свою очередь, последняя определяется содержанием электрически активной примеси в слое РМП.

Таким образом, для GaMnAs теория РККИ как модель, объясняющая ферромагнетизм в этих слоях, справедлива только при концентрации марганца менее 6 ат.%. При большем содержании примеси на первую роль выходит механизм двойного обмена между атомами марганца через As.

Вид кривой, отображающей результат моделирования концентрации замещающего марганца от общего содержания Mn, не позволяет говорить о возможности создания гомогенного материала GaMnAs с высокой температурой Кюри. Тем не менее, существует возможность создания слоев спинного инжектора из *zb*-MnAs методом ИЛО после детального изучения процесса роста этого материала. Еще одним способом получения такого ферромагнетика является создание кластерного материала GaAs:*zb*-MnAs. При небольших размерах кластеров и невысоком содержании марганца в них включения не будут приводить к большим перестройкам в структуре РМП. Это будет способствовать меньшему рассеянию спина носителей заряда. При этом существует возможность повышения критической температуры выше комнатной.

Зависимость магнитного момента от температуры отжига также можно объяснить, исходя из результатов данной работы. Так, при низких концентрациях марганца существенным оказывается эффект электрической компенсации. НТО способствует устранению высокоподвижных атомов междоузельного марганца. Помимо этого в НТ-GaAs зачастую присутствуют кластеры мышьяка [185], их модификация в процессе НТО может приводить

к изменению электрических свойств, за счет агрегации антиструктурных дефектов. При увеличении температуры или времени отжига становится существенным влияние агрегации замещающего марганца в MnAs. Это, в свою очередь, приводит к разупорядоченности магнитных моментов, что ведет к уменьшению намагниченности и потери поляризационных свойств.

Существование зависимости концентрации замещающего марганца от общего содержания позволяет говорить, что причиной расширения параметра решетки является именно Mn^0 , в общем, и Mn_I в частности.

Выводы к главе 4

- 1) Низкотемпературный отжиг системы $Ga_{0,4}As_{0,6}/GaMnAs$ приводит к увеличению концентрации MnAs за счет диффузии и агрегации замещающего Mn_{Ga} . Увеличение температуры отжига стимулирует этот процесс;
- 2) отжиг слоев без покровного слоя приводит к сегрегации элементного марганца на поверхности за счет высокой подвижности междоузельного Mn_I ;
- 3) НТО приводит к уменьшению степени циркулярной поляризации излучения электролюминисценции ССИД $GaAs/\delta\text{-}Mn/GaAs/InGaAs/GaAs$ вследствие уменьшения концентрации Mn_{Ga} ;
- 4) механизм РККИ не позволяет описать ферромагнетизм в GaMnAs при общей концентрации марганца более 6 ат.% по причине сокращения межатомного расстояния между атомами Mn_{Ga} и возникновения двойного обменного взаимодействия через атомы As;
- 5) изменение температуры НТО позволяет регулировать соотношение фаз $zb\text{-}MnAs$ и $\alpha\text{-}MnAs$ в материале GaAs за счет стимулирования термодиффузии Mn_{Ga} и, как следствие, изменения размеров включений пниктида.

Глава 5. Исследование слоев разбавленных магнитных полупроводников, полученных при иных технологических условиях

С целью получения РМП с критической температурой выше комнатной были получены образцы, представляющие собой подложки GaAs, облученные ионами Mn^+ с энергией 200 кэВ и дозой $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ (ИЛ-GaMnAs). С этой же целью были рассмотрены системы InMnAs [A20], GaFeSb [A5, A16–A18, A21], GaFeSbAs и InFeSb [A3, A5, A13, A19], выращенные на подложке GaAs методом ИЛО. Стоит уточнить, что слои, содержащие железо были сформированы на другой технологической установке без использования газа-носителя и с другим расположением мишени и подложки. Анализ систем, содержащих железо, также представлял и методический интерес, поскольку диагностика таких объектов позволяла проанализировать возможность распространения методики на другие химические элементы и соединения. Проводились поиски путей оптимизации и в других направлениях. Например, предполагалось получить ССИД с инжектором, выполненным из сплава CoPt [A10, A11].

5.1 Слой GaMnAs, полученные облучением GaAs ионами Mn^+

В работе была проанализирована система GaMnAs, полученная при облучении подложки GaAs ионами Mn^+ с энергией 200 кэВ и дозой облучения $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$. Стоит заметить, что образцы были получены двумя способами. Первые создавались путем имплантации в мишень без охлаждения. При этом температура подложки достигала 600 К. Полученный профиль распределения концентрации элементов для нее представлен на рис. 74, а. Вторая группа создавалась при температуре подложки ниже комнатной, что достигалось продувкой паров жидкого азота через систему

охлаждения, вмонтированную в мишень, и соответствующий профиль изображен на рис. 74, б.

Процесс ионного облучения был смоделирован с помощью программного пакета SRIM [186]. Результатом сопоставления модельного и экспериментального профилей Mn стало определение, что количество внедренной примеси, определенной методом РФЭС, равно модельной концентрации. Стоит отметить расхождение профилей по глубине, что, по всей вероятности, связано с ионным распылением образца-мишени в процессе облучения.

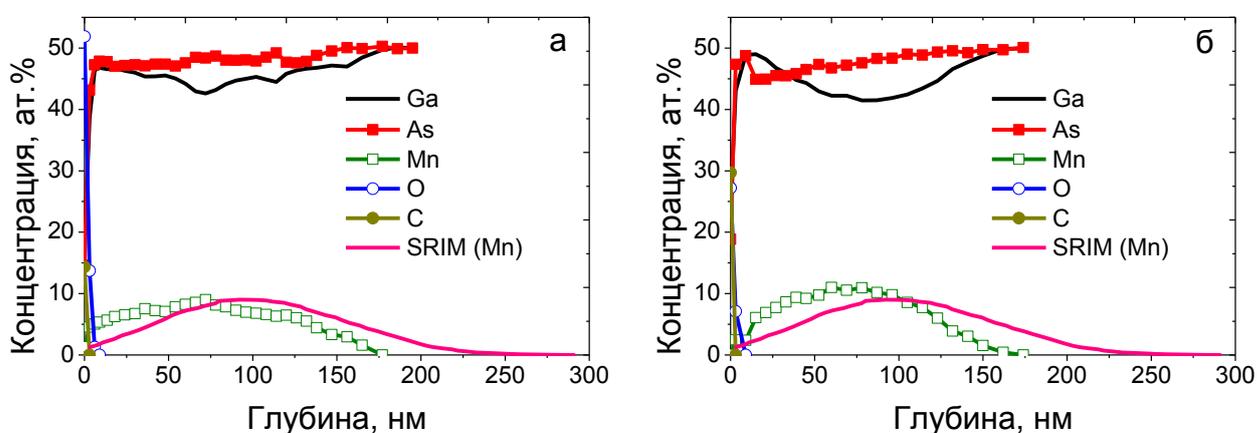


Рис. 74. Профили распределения химических элементов по глубине после ионного легирования GaAs ионами Mn^+ с энергией 200 кэВ и дозой облучения $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$: а) без контроля температуры; б) при продувке мишени парами жидкого азота. SRIM (Mn) - профиль распределения Mn, смоделированный SRIM.

Из рис. 74 видно, что охлаждение повлияло на распределение химических элементов. Так, отсутствие охлаждения структуры в процессе создания привело к возникновению в профиле распределения Mn нескольких максимумов. Последние, в свою очередь, спровоцировали возникновение минимумов в профиле Ga. Такое поведение связано с термически стимулированной диффузией Mn. Это, скорее всего, приводит к возникновению в системе кластеров MnAs, исходя из ранее описанных

механизмов перераспределения марганца. При охлаждении образца в профиле Mn присутствует только один максимум. При этом в слое присутствует 2 области. В первой концентрация As и Mn меньше Ga, а в области максимума преобладающим элементом является As. Таким образом, можно предположить, что облучение привело к вытеснению Ga марганцем. В свою очередь, такая ситуация позволяет объяснить пространственное разделение кластеров MnAs и MnGa_y, упомянутое в п. 1.6. Стоит отметить отсутствие в этих структурах кислорода на глубинах 10 и более нанометров, что отличает эту систему от GaMnAs, выращенного методом ИЛО.

Рассматриваемая система была подвергнута химическому анализу (рис. 75). В ходе этой процедуры в слое GaMnAs были выявлены химические соединения MnAs, Mn⁰ и MnGa.

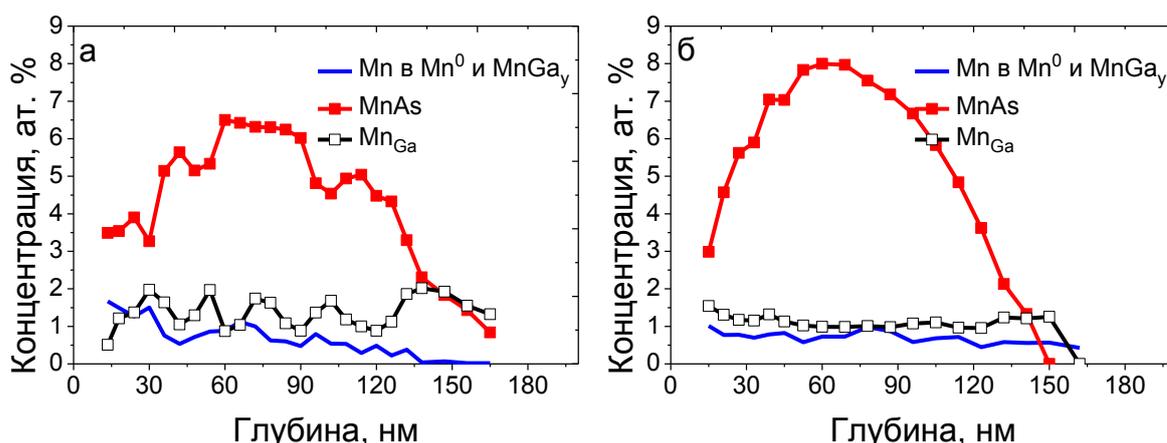


Рис. 75. Профили распределения химических соединений/ состояний Mn в структуре а) без контроля температуры; б) при продувке мишени азотом.

В результате анализа было определено, что отсутствие охлаждения привело к возникновению в слое GaMnAs сложного распределения MnAs и MnGa. Как видно из рис. 75, а, в распределениях этих соединений присутствуют значительные перепады концентраций. При этом максимумы распределения MnGa соответствуют минимумам MnAs, и наоборот. Это напрямую свидетельствует о присутствии в системе кластеров MnAs. При

охлаждении таких особенностей нет. Помимо этого, стоит отметить, что нагрев подложки GaAs в процессе имплантации позволил получить слой GaMnAs с концентрацией Mn_{Ga} в 2 ат.%. С другой стороны, при применении охлаждения максимальная концентрация составила менее 1,5 ат.%. Это позволяет сделать вывод, что нагрев слоев мишени GaAs приводит к более эффективному перераспределению Mn.

При таких зависимостях остается вопрос получения слоя GaMnAs с оптимальными параметрами, что, в свою очередь, напрямую зависит от технологии получения слоя. В таблице 6 представлено сравнение методов получения РМП.

Таблица 6. Сравнение методов получения РМП GaMnAs.

Параметр/характеристика	ИЛО	ИТ-МЛЭ	ИЛ
Максимальная достигнутая T_c без воздействия и с воздействием, К	90*/150 [187]	110/191*	60/110*
Присутствие кластеров	Присутствие кластеров MnAs, MnGa _y и соотношение их концентраций зависит от количества Ga и As*		MnAs _u , MnGa _y
Максимальная концентрация носителей заряда, см ⁻³	~ 10 ²⁰	2·10 ²⁰ *	4·10 ²⁰ *
Присутствие кислорода на больших глубинах при отсутствии покровного слоя	+	+*	-

* данные получены из литературных источников, описанных в главах 1 и 3.

Помимо этого, рассматриваемые технологии имеют общие черты: зависимость от температуры получения GaMnAs, максимальная

концентрация замещающего Mn составляет 2 ат.%, формирование магнитных кластеров при концентрации Mn более 1 ат.%. Все это указывает на общность этих особенностей системе GaMnAs.

5.2 Слои разбавленных магнитных полупроводников, содержащие Fe

Возможной заменой Mn в РМП является Fe. По этой причине было проанализировано несколько систем, содержащих этот элемент. Анализировались слои толщиной в 60 нм и концентрацией Fe на уровне 13 ат.% с целью определения особенностей химического состава РМП. Под понятием «соединение», как и в предыдущих главах, понимаются как химические соединения GaAs, FeAs, так и особые состояния атомов, к которым относятся и замещающие, и междоузельные атомы Fe.

5.2.1 Топография и состав поверхности слоев GaFeSb

Одной из основных проблем ИЛО является неоднородность потока осаждаемого материала. Так, при анализе поверхности слоев РМП GaFeSb, выращенных этим методом детектируется множество дефектов, имеющих капельную природу (рис. 76) с диаметром в диапазоне от 1 до 50 мкм.

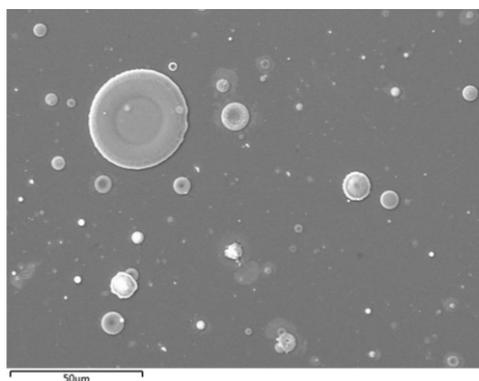


Рис. 76. РЭМ-изображение поверхности слоя GaFeSb, выращенного методом ИЛО.

В процессе лазерного облучения происходит испарение мишени, состоящей из материала полупроводника и металла-примеси. Из-за ограниченной скорости теплопередачи происходит тепловой взрыв, в ходе которого с поверхности происходит выброс материала мишени. По причине того, что коэффициент теплопроводности полупроводника меньше этого же параметра для металла, подавляющее большинство дефектов состоит из полупроводника, что можно увидеть из карт распределения химических элементов, полученных при проведении рентгеновского микроанализа (РМА) (рис. 77).

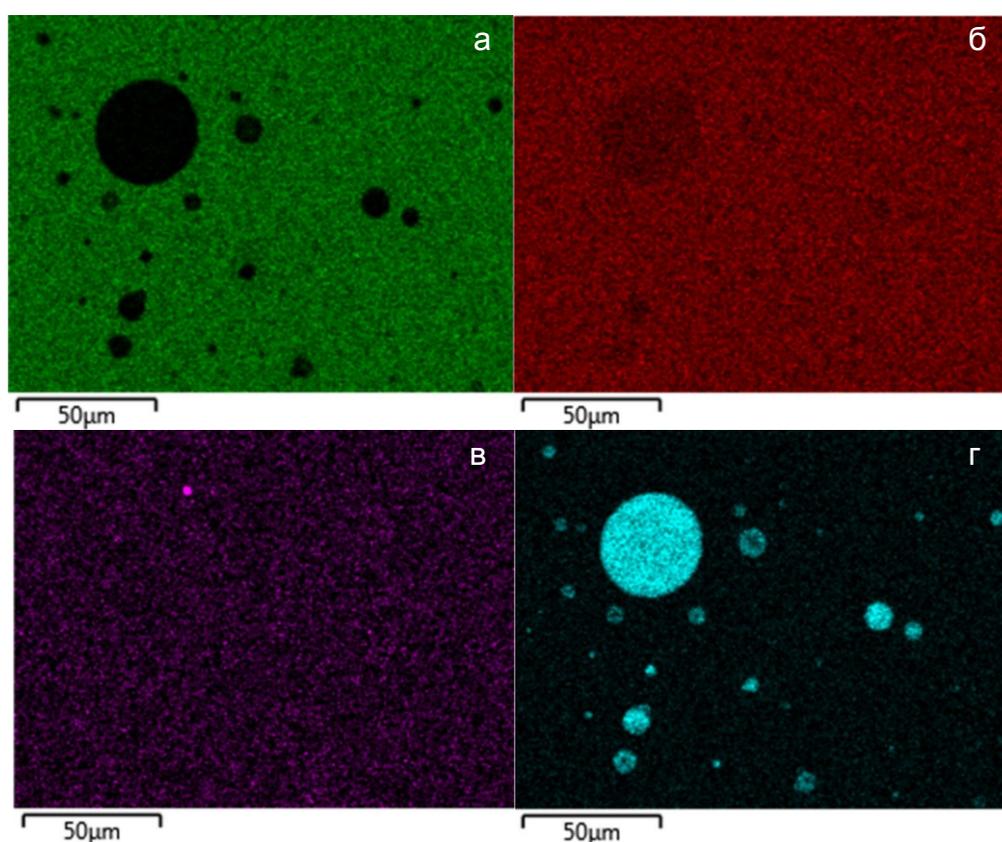


Рис. 77. Карты распределения а) As; б) Ga; в) Fe; г) Sb в системе GaFeSb/GaAs.

На этом же рисунке видно, что в некоторых капельных образованиях не детектируется мышьяк. Этот факт является результатом того, что дефект имеет высоту, превышающую глубину выхода полезного сигнала в этом

методе. Она при ускоряющем напряжении 30 кВ в образце Fe (плотность 7,874 г/см³) составляет 3,1 мкм [188]. Наоборот, галлий (рис. 77, б) и наиболее явно сурьма (рис. 77, г) четко определяются в этих каплях. Из этого следует, что капли являются побочным результатом ИЛО и состоят из материала полупроводника. Железо достаточно однородно детектируется на всей анализируемой площади (рис. 77, в). Имеются отдельные небольшого размера дефекты, что может интерпретироваться как выброс Fe в момент, когда лазерный луч находится вблизи металлической части пластины-мишени.

Факт обнаружения железа в области, где расположены дефекты, говорит о том, что на поверхности капля также имеется слой GaFeSb. Из-за того, что в карте распределения Fe не отмечается уменьшение интенсивности полезного сигнала, можно сказать, что дефекты в своем большинстве попадают на подложку на начальном этапе роста РМП. Далее с формированием самого слоя РМП уже происходит их зарастание.

5.2.2 Элементный состав слоя РМП GaFeSbAs

С точки зрения как технологии, так и методики химического анализа особый интерес представляла система GaFeSbAs. Профиль распределения общей концентрации элементов не имел каких-либо исключительных особенностей (рис. 78).

Из него видно, что соотношение концентраций As и Sb оказались достаточно близки к технологически запрограммированным. Например, на глубинах 20 - 60 нм их соотношение составляет 1:4.

При рассмотрении профиля мышьяка отмечается высокая его концентрация в приповерхностных слоях, которая спадает вглубь образца до технологического значения. Эта особенность объясняется присутствием покровного слоя GaAs.

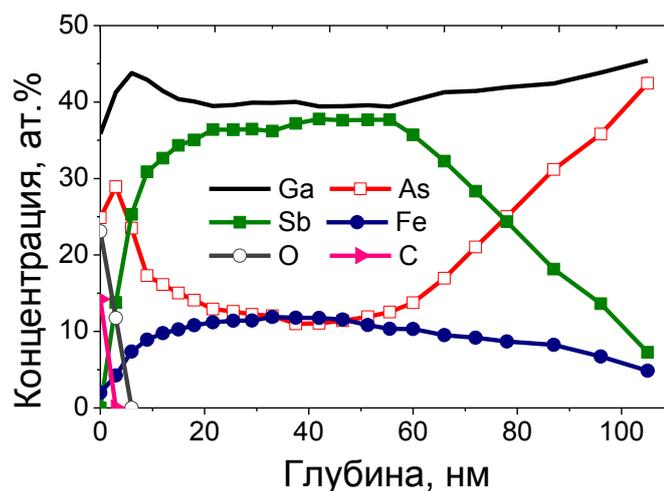


Рис. 78. Профиль распределения общей концентрации химических элементов по глубине РМП GaAs/GaFeSbAs/GaAs.

Поведение (возрастание и спад) профилей Sb и Fe качественно сопоставимо, что, в частности, позволяет определить толщину слоя, составившую 70 нм. Размытость на гетерогранице РМП/ GaAs указывает на сильное влияние уже упомянутых каплеобразных дефектов, когда их общая площадь достигает 5 - 7 % от исследуемой области. С другой стороны, такое поведение профиля распределения Fe может быть связано с диффузионной активностью этого элемента.

5.2.3 Химический состав слоя GaFeSbAs

В ходе химического анализа системы проводился анализ линий Fe $2p_{3/2}$ с целью выявления особенностей, которые могли бы дать дополнительную информацию о химических соединениях с участием Fe (рис. 79).

Химический анализ системы был проведен при использовании данных из [189 – 191]. При анализе было определено присутствие в слое РМП двух железосодержащих соединений. Было найдено элементное железо Fe⁰ по присутствию спектральной компоненты на энергии 706,8 эВ, а также присутствие химической связи Fe-As (Sb). Стоит сказать, что химический

сдвиг для пниктидов Fe является одинаковым, поэтому невозможно определить отдельно соединения FeAs и FeSb. Присутствие дополнительной компоненты на энергии 710,2 эВ пока не объясняется, так как не найдено упоминаний о возможной природе его возникновения.

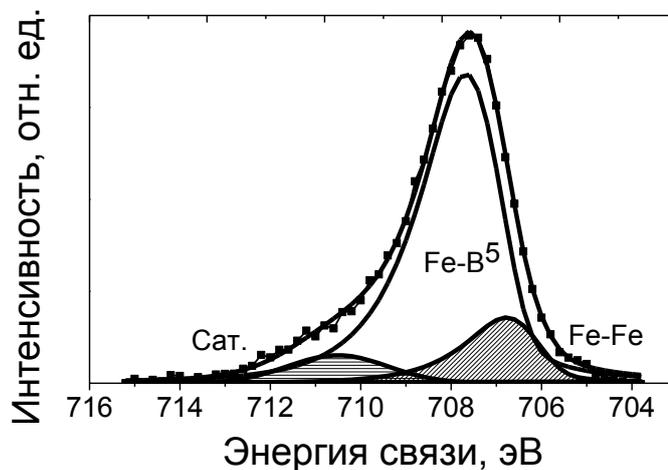


Рис. 79. Разложение ФЭ-линии Fe $2p_{3/2}$. Экспериментальные данные получены на глубине 22 нм.

В слое GaFeAsSb наблюдается Fe⁰ с максимальной концентрацией в приповерхностном слое и плавным спадом вглубь образца (рис. 80). Это обстоятельство объясняется наличием металлических капель, которые стравливались в процессе ионного распыления. О дефектах такого рода говорилось в п. 5.2.1. Но более вероятным представляется, что такое поведение профиля определяется диффузией Fe на поверхность. В процессе роста всех рассмотренных в работе видов РМП всегда происходит диффузия металлической примеси к поверхности образца.

Профиль распределения Fe-As (Sb) имеет схожее поведение, что и общий профиль Fe. На гетерогранице GaFeSbAs/GaAs наблюдается значительное содержание этого соединения при отсутствии элементного Fe, что позволяет утверждать о существовании возможности создания РМП на основе четверного раствора с концентрацией металлических включений

менее 0,2 ат.%. Указанное значение связано с пределом обнаружения методом РФЭС.

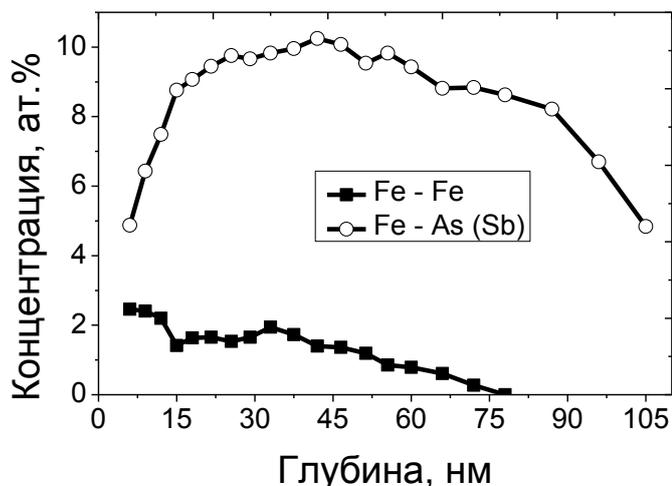


Рис. 80. Профиль распределения химических соединений Fe по глубине в системе GaFeAsSb/GaAs.

Используя результаты химического анализа, была оценена точность метода анализа для случая системы GaFeSbAs (рис. 81). Для этой цели были выбраны полупроводники GaAs и GaSb, присутствующие в системе, так как их фазовые диаграммы демонстрируют только по одному бинарному соединению с малыми интервалами гомогенности [116].

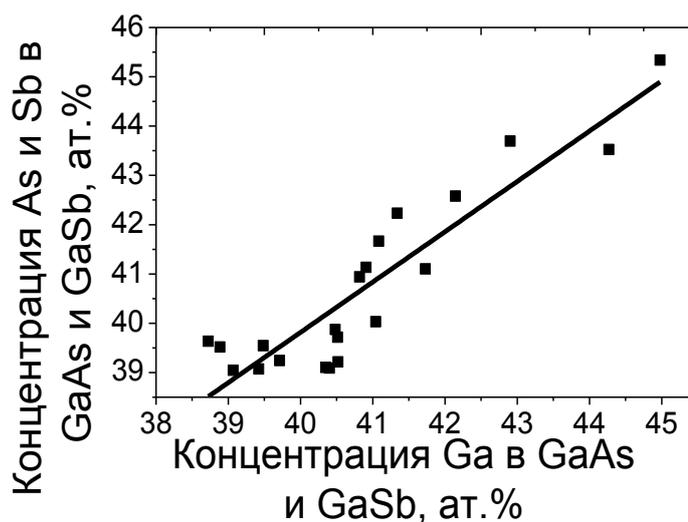


Рис. 81. Определение точности модели химического анализа по полупроводникам GaAs и GaSb.

Из рис. 81 видно, что даже при небольшом интервале изменения концентрации отклонения составили лишь ~ 1 ат.%. Иными словами модель оказалась оправданной, а примененный для анализа системы GaMnAs подход может быть распространен на РМП с другим типом примеси.

5.3 Слои разбавленного магнитного полупроводника InMnAs

Для рассмотрения возможных влияний на соотношение марганецсодержащих соединений матрицы полупроводника проанализированы ССИД с инжектирующим слоем InMnAs (рис. 82).

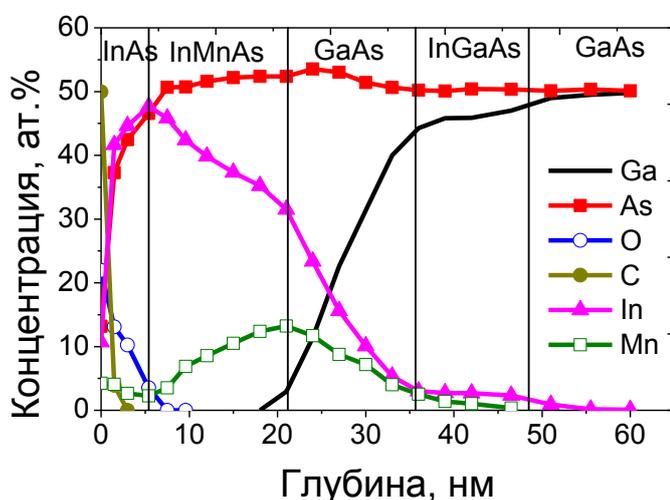


Рис. 82. Профиль распределения химических элементов в ССИД InMnAs/GaAs/InGaAs/GaAs.

Из рис. 82 видно, что индий из слоя РМП проник в область спейсера, что привело к перекрытию профиля In в КЯ и РМП. Заметно, что кислород определяется только в приповерхностных слоях, что отличает такую систему от слоев GaMnAs, где кислород иногда присутствовал на всей глубине РМП.

Профиль марганца ведет себя аналогичным образом, что и в системе GaMnAs и δ -<Mn>, когда в приповерхностных слоях имелся характерный для процесса сегрегации провал концентрации Mn. Также отмечается затянутый

в сторону КЯ хвост содержания марганца, что связано с его диффузией. Такое поведение системы при уменьшении толщины спейсера может спровоцировать гашение КЯ за счет возрастания доли безызлучательной рекомбинации на дефектах.

При проведении химического анализа была выявлена аналогия со слоем GaMnAs, когда соединения формировались похожим образом. Конечно, присутствуют и некоторые различия (рис. 83).

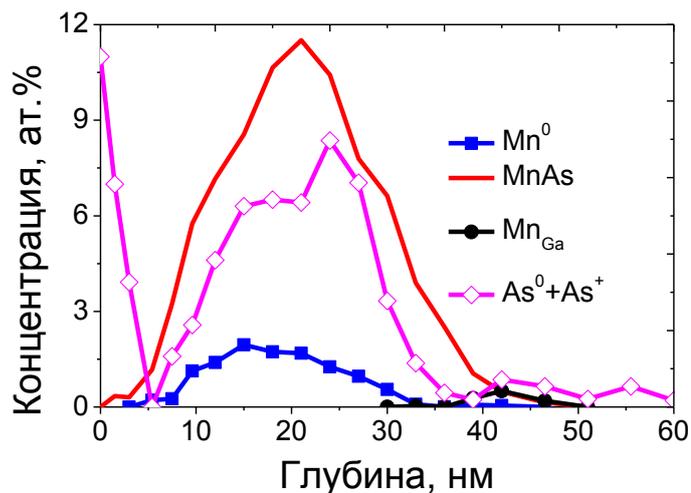


Рис. 83. Профиль распределения марганецсодержащих соединений по глубине в системе InMnAs/GaAs/InGaAs.

Основным химическим соединением в слое разбавленного магнитного полупроводника является InAs, а в остальных слоях - GaAs. Помимо этого, химический анализ выявил присутствие трех химических соединений марганца: MnAs, Mn⁰ и Mn_{Ga}, соотношение которых оказывает значительное влияние на ферромагнетизм слоев InMnAs.

MnAs является преобладающим соединением, и его концентрация на протяжении всего слоя РМП составляет около 80 % от общего содержания Mn. Остальные 20 % составлял марганец элементный. Замещающий марганец присутствует только на гетерогранице инжектор/спейсер. Максимальная концентрация замещающего марганца, детектируемого на гетерогранице РМП/GaAs, не превышала 0,6 ат.%, и его наличие только лишь

на гетерогранице указывает на диффузию марганца в процессе роста слоя и подтверждает хорошее разрешение ионного профилирования по глубине. Несмотря на то, что количество Mn_{Ga} меньше погрешности измерения, выбрасывать его из рассмотрения нельзя, т.к. вклад этого соединения в ФЭ-линию легко читаем при ее разложении.

Таким образом, InMnAs воспроизводит поведение системы GaMnAs, если мысленно заменить Ga на In. Наличие Mn_{Ga} только на гетерогранице инжектор/спейсер, где высокоподвижный и химически активный Mn вошел в решетку GaAs. В слое InMnAs также присутствует большое количество элементного Mn и MnAs.

Выводы к главе 5

Исходя из результатов главы 5, можно вывести следующее:

- 1) на основе GaAsSb возможно получение слоев РМП GaFeAsSb без включения металлических включений;
- 2) капельные дефекты в основном формируются из материала полупроводника;
- 3) разработанная и примененная для системы GaMnAs методика химического анализа может успешно применяться при анализе других систем РМП на основе A^3B^5 с другими переходными металлами в качестве примеси с сохранением заявленной точности;
- 4) система InMnAs содержит аналогичные соединения Mn, что и GaMnAs. Наблюдаются различия в предельных концентрациях этих соединений/соединений, и, как следствие, матрица полупроводника определяет разнообразие химических соединений Mn.

Общие выводы

1. Разбавленный магнитный полупроводник GaMnAs представляет собой многокомпонентную систему: а) комплекс кластеров α -MnAs с вариативным направлением намагниченности; б) области, где атомы Ga полностью замещены атомами марганца, при этом ферромагнетизм осуществляется по механизму двойного обмена; в) хаотично расположенные изолированные атомы Mn, встроенные в решетку GaAs, с максимальной концентрацией не выше 2 ат.% при общей концентрации неоксидированного Mn 7 ат.%; г) элементный марганец, являющийся суперпозицией кластеров Mn и атомов Mn, расположенных в междоузлиях GaAs; д) оксидные фазы марганца на поверхности и в приповерхностных слоях: MnO, Mn₂O₃, MnO₂.
2. Содержание соединений MnAs и MnGa_y в слоях GaMnAs, выращиваемых методом импульсного лазерного осаждения, определяется количеством газа-носителя – арсина.
3. Низкотемпературный отжиг системы в условиях сверхвысокого вакуума приводит к сегрегации марганца на поверхности слоя GaMnAs и агрегации замещающего марганца во всем слое РМП с увеличением концентрации MnAs. Последнее обстоятельство приводит к уменьшению степени циркулярной поляризации электролюминисценции ССИД.
4. Присутствие кислорода в слое GaMnAs, выращенном методом импульсного лазерного осаждения при температурах 250 – 350°C, обусловлено диффузией кислорода с оксидированной поверхности вглубь образца.
5. Использование покровного слоя Ga_{0,4}As_{0,6} для системы GaMnAs позволяет избежать проникновения кислорода в слой РМП. Отжиг Ga_{0,4}As_{0,6} в условиях СВВ при температуре 190 – 380°C в течение 5 часов приводит к приближению соотношения концентрации Ga и As к 1 в приповерхностных слоях.

6. Нагрев подложки GaAs при ионном облучении Mn^+ приводит к модификации профиля распределения марганца с образованием нескольких максимумов Mn, что вызвано наличием либо механических напряжений, либо образованием химических связей, либо присутствием диффузионных барьеров.
7. На основе четверного раствора GaFeAsSb возможно формирование РМП с концентрацией элементного Fe менее 0,2 ат. %.
8. Разработанная в рамках РФЭС методика определения концентраций соединений, содержащих атомы переходных металлов, имеет относительную погрешность элементного анализа 4 – 6 % и химического 10 – 20 %.

Заключение

Методы МЛЭ для получения слоев РМП GaMnAs являются низкопроизводительными и требуют тонкой настройки. Альтернативой им является импульсное лазерное осаждение слоев с использованием комбинированных мишеней из GaAs и Mn. Возможность дополнять этим методом установки для МОС ГФЭ позволяет создавать дискретные приборы, позволяющие осуществлять кодирование и передачу информации за счет переключения намагниченности отдельных слоев.

РМП, в общем, и GaMnAs, в частности, крайне нестабильные системы, что выражается в кардинальном изменении их магнитных свойств, при небольших отклонениях параметров роста слоев. Это, в свою очередь, требует проведения количественной оценки концентрации химических соединений, содержащих Mn. В рамках работы для решения этой задачи был успешно применен метод РФЭС, который, помимо оценки концентрации соединений, позволил определить причины изменения магнитных свойств и построить модель процессов, протекающих в РМП при их создании и постростовой обработке.

В ходе работы удалось выявить ряд закономерностей в распределении химических соединений в слоях GaMnAs, определить пределы концентраций химических этих соединений.

Благодарности

Выражаю искреннюю благодарность доценту к.ф.-м.н. Ю.А. Данилову, профессору д.ф.-м.н. Д.А. Павлову за пристальное внимание к работе и участие в обсуждении результатов.

Выражаю признательность коллективу лаборатории спиновой и оптической электроники НИФТИ ННГУ и лично заведующему лабораторией д.ф.-м.н. М.В. Дорохину за совместные дискуссии, научному сотруднику В.П. Лесникову и старшему научному сотруднику к.ф.-м. А.В. Здравейщеву за выращивание структур, исследованных в ходе выполнения работы, старшему научному сотруднику к.ф.-м.н. А.В. Кудрину за проведение исследований магнитных характеристик слоев GaMnAs, младшему научному сотруднику П.Б. Деминой за исследования магнитооптических свойств структур. Выражаю искреннюю благодарность ведущему научному сотруднику лаборатории эпитаксиальной технологии НИФТИ ННГУ к.ф.-м.н. Б.Н. Звонкову за выращивание структур.

Выражаю также признательность к.ф.-м.н. А.И. Боброву за проведение исследований образцов методом ВР ПЭМ, научному сотруднику НОЦ ФТНС ННГУ к.ф.-м.н. А.В. Борякову, инженеру 1-й категории НОЦ ФТНС ННГУ С.Ю. Зубкову и к.ф.-м.н. С.И. Суродину за непосредственную помощь в проведении ряда экспериментов и обсуждение результатов.

Список публикаций по теме диссертации

Статьи в журналах, включенных в перечень ВАК

- [A1] Химический и фазовый состав спиновых светоизлучающих диодов GaMnAs/GaAs/InGaAs / Д.Е. Николичев, А.В. Боряков, С.Ю. Зубков, **Р.Н. Крюков**, М.В. Дорохин, А.В. Кудрин // ФТП. – 2014. – Т.48, №6. – С. 839-844.
- [A2] Формирование контактов MnGa/GaAs для применений в оптоэлектронике и спинтронике / М.В. Дорохин, Д.А. Павлов, А.И. Бобров, Ю.А. Данилов, В.П. Лесников, Б.Н. Звонков, А.В. Здоровейщев, А.В. Кудрин, П.Б. Демина, Ю.В. Усов, Д.Е. Николичев, **Р.Н. Крюков**, С.Ю. Зубков // ФТП. – 2016. – Т.50, №11. – С. 1463-1468.
- [A3] High-temperature intrinsic ferromagnetism in the (In,Fe)Sb semiconductor / A.V. Kudrin, Yu.A. Danilov, V.P. Lesnikov, M.V. Dorokhin, O.V. Vikhrova, D.A. Pavlov, Yu.V. Usov, I.N. Antonov, **R.N. Kriukov**, A.V. Alaferdov, N.A. Sobolev // J. Appl. Phys. – 2017. – V.122. – 183901. DOI: 10.1063/1.5010191.
- [A4] Spectral fit refinement in XPS analysis technique and its practical applications / A.V. Boryakov, S.I. Surodin, **R.N. Kryukov**, D.E. Nikolichev, S.Yu. Zubkov // Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena. – 2018. – V.50, № 11. – P. 1443–1448. DOI: 10.1016/j.elspec.2017.11.004.
- [A5] Исследование особенностей формирования и свойств полупроводников A^3B^5 , сильно легированных железом / Ю.А. Данилов, А.В. Кудрин, В.П. Лесников, О.В. Вихрова, **Р.Н. Крюков**, И.Н. Антонов, Д.С. Толкачев, А.В. Алафердов, З.Э. Кунькова, М.П. Темиряева, А.Г. Темиряев // ФТТ. – 2018. – Т.60, №11. – С. 2137-2140. – DOI: 10.21883/FTT.2018.11.46653.07NN.

Тезисы докладов конференций

[A6] Исследование систем спиновых светоизлучающих диодов со слоем ферромагнитного полупроводника GaMnAs методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии / **Р.Н. Крюков**, А.В. Боряков // 15-я всероссийская молодежная конференция. Физика полупроводников и наноструктур, полупроводниковая опто- и наноэлектроника: тезисы докладов, г. Санкт-Петербург, 25-29 ноября. – 2013. – С.83.

[A7] Исследование системы спинового светоизлучающего диода методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии / **Р.Н. Крюков**, Д.Е. Николичев, А.В. Боряков // Третья школа молодых ученых по физике наноструктурированных и кристаллических материалов: конспекты лекций и тезисы докладов, г. Нижний Новгород, 15-17 мая. – 2014 г. – С.137-138.

[A8] Химический состав структур спиновых светоизлучающих диодов на основе GaAs / Д.Е. Николичев, А.В. Боряков, **Р.Н. Крюков**, М.В. Дорохин // Тезисы докладов XXV Российская конференция по электронной микроскопии «РКЭМ-2014»: тезисы докладов, г. Черноголовка, 2-7 июня. – 2014 г. – Т.1. – С. 254-255.

[A9] Chemical and phase composition of GaMnAs/GaAs/InGaAs spin light emitting diodes / D.E. Nikolichev, A.V. Boryakov, **R.N. Kryukov**, M.V. Dorokhin, A.V. Kudrin, E.A. Semenov // IV International Scientific Conference – STRANN 2014: Abstracts, г. Санкт-Петербург, 22-25 апреля. – 2014 г. – С.97-99.

[A10] Ферромагнитный инжектор CoPt в светоизлучающих диодах Шоттки на основе наноразмерных структур InGaAs/GaAs / А.В. Здоровейщев, М.В. Дорохин, П.Б. Демина, А.В. Кудрин, О.В. Вихрова, М.В. Ведь, Ю.А. Данилов, И.В. Ерофеева, **Р.Н. Крюков**, Д.Е. Николичев // XIX Международный Симпозиум «Нанофизика и наноэлектроника»: труды, г. Нижний Новгород, 10-14 марта. – 2015 г. – Т.1. – С. 168–169.

- [A11] Электронно-лучевое послойное осаждение CoPt на поверхность InGaAs/GaAs гетероструктуры / М.В. Веды, П.Б. Демина, М.В. Дорохин, А.В. Здоровейцев, **Р.Н. Крюков**, А.В. Кудрин // XV конференция «Высококачественные вещества и материалы: получение, анализ, применение»: тезисы докладов, г. Нижний Новгород, 26-29 мая. – 2015 г. – С. 113.
- [A12] Модифицирование свойств ферромагнитных слоев на основе соединений A^3B^5 импульсным лазерным отжигом / О.В. Вихрова, Ю.А. Данилов, Б.Н. Звонков, **Р.Н. Крюков**, А.В. Кудрин, В.П. Лесников, А.В. Нежданов, Д.Е. Николичев, С.А. Павлов, А.Е. Парафин, И.Ю. Панешкин, С.М. Планкина // XXI Международный Симпозиум «Нанопизика и нанопизиконика»: труды, г. Нижний Новгород, 13-16 марта. – 2017 г. – Т.1. – С.151-152.
- [A13] Однофазные эпитаксиальные слои InFeSb с температурой Кюри выше комнатной / А.В. Кудрин, Ю.А. Данилов, В.П. Лесников, Д.А. Павлов, Ю.В. Усов, Е.А. Питиримова, И.Н. Антонов, О.В. Вихрова, А.В. Алафердов, **Р.Н. Крюков** // XXI Международный Симпозиум «Нанопизика и нанопизиконика»: труды, г. Нижний Новгород, 13-16 марта. – 2017 г. – Т.1. – С.195-196.
- [A14] Влияние низкотемпературного отжига на перераспределение химического состава системы спинового светоизлучающего диода на основе GaAs с дельта-слоем Mn / Д.Е. Николичев, **Р.Н. Крюков**, С.Ю. Зубков, М.В. Дорохин, П.Б. Демина, Б.Н. Звонков // XXI Международный Симпозиум «Нанопизика и нанопизиконика»: труды, г. Нижний Новгород, 13-16 марта. – 2017 г. – Т.1. – С.217-218.
- [A15] Свойства поверхности слоев GaAs:Mn, выращенных методом импульсного лазерного осаждения / С.Ю. Зубков, Д.Е. Николичев, **Р.Н. Крюков**, М.В. Дорохин, Б.Н. Звонков // XXI Международный Симпозиум «Нанопизика и нанопизиконика»: труды, г. Нижний Новгород, 13-16 марта. – 2017 г. – Т.2. – С.606-607.

- [A16] The formation of the array of indium nanoislands by the laser deposition in vacuum / A.V. Kudrin, V.P. Lesnikov, **R.N. Krukov** // *NaNaX 8 – nanoscience with Nanocrystals*, Португалия, г. Брага, 3-7 июля. – 2017.
- [A17] Ferromagnetism of indium antimonide, highly doped by iron / A.V. Kudrin, Yu.A. Danilov, V.P. Lesnikov, O.V. Vikhrova, D.A. Pavlov, Yu.V. Usov, E.A. Pitirimova, I.N. Antonov, **R.N. Kryukov** // *Moscow International Symposium on Magnetism: Book of Abstract*, Россия, г. Москва, 1-5 июля. – 2017. – P.873.
- [A18] High-temperature intrinsic ferromagnetism in the InFeSb semiconductor / A.V. Kudrin, Yu.A. Danilov, V.P. Lesnikov, O.V. Vikhrova, D.A. Pavlov, Yu.V. Usov, E.A. Pitirimova, I.N. Antonov, **R.N. Kryukov** // *III International Conference on Modern Problems in Physics of Surfaces and Nanostructures: Book of Abstracts*, Россия, г. Ярославль, 9-11 октября. – 2017. – P.61.
- [A19] Исследование особенностей формирования и свойств полупроводников A^3B^5 , сильно легированных железом / Ю.А. Данилов, А.В. Кудрин, В.П. Лесников, О.В. Вихрова, **Р.Н. Крюков**, И.Н. Антонов, Д.С. Толкачев // *XXII Международный Симпозиум «Нанофизика и нанoeлектроника»: труды*, г. Нижний Новгород, 12-15 марта. – 2018 г. – Т.1. – С.180-181.
- [A20] Химический состав разбавленного магнитного полупроводника InMnAs / С.Ю. Зубков, **Р.Н. Крюков**, Д.Е. Николичев, М.В. Дорохин, Б.Н. Звонков // *XXII Международный Симпозиум «Нанофизика и нанoeлектроника»: труды*, г. Нижний Новгород, 12-15 марта. – 2018 г. – Т.1. – С.200-201.
- [A21] Топография и состав ферромагнитных слоев GaFeSb, выращенных импульсным лазерным осаждением / **Р.Н. Крюков**, Д.Е. Николичев, А.В. Боряков, Ю.А. Данилов, В.П. Лесников, С.Ю. Зубков //

XXII Международный Симпозиум «Нанofизика и наноэлектроника»: труды, г. Нижний Новгород, 12-15 марта. – 2018 г. – Т.1. – С.210-211.

[A22] Изменение топографии и состава слоев GaMnAs в результате отжига эксимерным лазером / Д.Е. Николичев, **Р.Н. Крюков**, С.Ю. Зубков, Ю.А. Данилов, В.П. Лесников, А.Е. Парафин // XXII Международный Симпозиум «Нанofизика и наноэлектроника»: труды, г. Нижний Новгород, 12-15 марта. – 2018 г. – Т.1. – С.237-238.

[A23] Определение состава твердых растворов GaInAs и GaInP из данных спектроскопии комбинационного рассеяния света / С.М. Планкина, А.В. Боряков, О.В. Вихрова, Б.Н. Звонков, С.Ю. Зубков, **Р.Н. Крюков**, А.В. Нежданов, И.Ю. Пашенькин // XXII Международный Симпозиум «Нанofизика и наноэлектроника»: труды, г. Нижний Новгород, 12-15 марта. – 2018 г. – Т.2. – С.731-732.

[A24] Физико-химические свойства слоев разбавленных магнитных полупроводников, выращенных методом импульсного лазерного осаждения / **Р.Н. Крюков**, Д.Е. Николичев, А.В. Боряков, Ю.А. Данилов, В.П. Лесников, С.Ю. Зубков // XXVII Российская конференция по электронной микроскопии «РКЭМ-2018»: тезисы докладов, г. Черноголовка, 28-30 августа. – 2018 г. – Т.1. – С.54-55.

[A25] Состав и структура слоев GaMnAs, выращенных методом импульсного лазерного осаждения / Д.Е. Николичев, **Р.Н. Крюков**, Ю.В. Усов, Д.А. Павлов, М.В. Дорохин, Б.Н. Звонков, С.Ю. Зубков // XXVII Российская конференция по электронной микроскопии «РКЭМ-2018»: тезисы докладов, г. Черноголовка, 28-30 августа. – 2018 г. – Т.2. – С.349-350.

Учебно-методические пособия

[A26] Д.Е. Николичев, А.В. Боряков, С.И. Сурадин, **Р.Н. Крюков** Анализ твердотельных гетеронаносистем методом РФЭС: учебно-методическое пособие – Н. Новгород: ННГУ, 2013, 50 с. [Электронный ресурс]. URL: (дата обращения: 10.06.2019).

Список цитируемой литературы

- [1] Грюнберг П.А. От спиновых волн к гигантскому магнетосопротивлению и далее / П.А. Грюнберг // Успехи Физических Наук. – 2008. – Т.178, в.12. – С. 1349–1358. DOI: 10.3367/UFNr.0178.200812g.1349.
- [2] Ферт А. Происхождение, развитие и перспективы спинтроники / А. Ферт // Успехи Физических Наук. – 2008. – Т.178, в.12. – С. 1337–1348. DOI: 10.3367/UFNr.0178.200812f.1336.
- [3] Kanai H. Advanced Spin-Valve GMR Head // H. Kanai, K. Noma, J. Hong / Science technology Japan. – 2001. – V. 37, №2. – P. 174–182.
- [4] Огнев А.В. Спинтроника: физические принципы, устройства, перспективы / А.В. Огнев, А.С. Самардак // Вестник ДВО РАН. – 2006. – Вып. 4. – С. 70–80.
- [5] Спиновый транзистор на основе наноструктур фторида кадмия / Н.Т. Баграев, О.Н. Гимбицкая, Л.Е. Клячкин, А.М. Маляренко, И.А. Шелых, А.И. Рыскин, А.С. Щеулин // ФТП. – 2009. – Т. 43, № 1. – С. 85–94.
- [6] Holub M. Spin-polarized light-emitting diodes and lasers / M. Holub, P. Bhattacharya // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2007. – V. 40. – P. R179–R203. DOI: 10.1088/0022-3727/40/11/R01.
- [7] Kioseoglou G. Spin Light Emitting Diodes / G. Kioseoglou, A. Petrou // Journal of Low Temperature Physics. – 2012. – V. 169. – P. 324–337. DOI: 10.1007/s10909-012-0648-x.
- [8] Schmidt G. Concepts for spin injection into semiconductor – a review / G. Schmidt // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2005. – V.38. - P. R107–R122. DOI: 10.1088/0022-3727/38/7/R01.
- [9] Оптическая ориентация / под. ред. Б.П. Захарчени, Ф. Майера. – Ленинград: Наука (ленингр. отделение), 1989. – 408 с.
- [10] Гетероструктуры с квантовыми точками InGaAs/GaAs, легированными атомами переходных элементов. II. Исследование циркулярно-

поляризованной люминесценции / М.В. Дорохин, С.В. Зайцев, А.В. Рыков, А.В. Здравейщев, Е.И. Малышева, Ю.А. Данилов, В.И. Зубков, Д.С. Фролов, Г.Е. Яковлев, А.В. Кудрин // ЖТФ. – 2017. – Т. 87, № 10. – С. 1539–1544. DOI: 10.21883/JTF.2017.10.44999.1989

[11] Nashizawa N. A spin light emitting diode incorporating ability of electrical helicity switching// N. Nishizawa, K. Nishibayashi, H. Munekata // Applied Physics Letters. – 2014. – V. 104. – 111102. DOI: 10.1063/1.4868874.

[12] Anisotropic electrical spin injection in ferromagnetic semiconductor heterostructures / D.K. Young, E. Johnston-Halperin, D.D. Awschalom, Y. Ohno, H. Ohno // Applied Physics Letters. – V. 80, №9. – P. 1598–1600. DOI: 10.1063/1.1458535.

[13] Spin injection from GaMnAs into InAs quantum dots / Y. Chye, M.E. White, E. Johnston-Halperin, B.D. Gerardot, D.D. Awschalom, P.M. Petroff // Physical Review B. – 2002. – V. 66. – 201301(R). DOI: 10.1103/PhysRevB.66.201301.

[14] Electrical spin injection from ZnMnSe into InGaAs quantum wells and quantum dots / W. Loffler, D. Trondle, J. Fallert, H. Kalt, D. Litvinov, D. Gerthsen, J. Lupaca-Schomber, T. Passow, B. Daniel, J. Kvietkova, M. Grün, C. Klingshirn, M. Hetterich // Applied Physics Letters. – 2006. – V.88. – 062105. DOI: 10.1063/1.2172221.

[15] Electrical spin injection from ferromagnetic MnAs metal layers into GaAs / M. Ramsteiner, H.Y. Hao, A. Kawaharazuka, H.J. Zhu, M. Kastner, R. Hey, L. Daweritz, H.T. Grahn, K.H. Ploog // Physical Review B. – 2002. – V.66. – 081304(R). DOI: 10.1103/PhysRevB.66.081304.

[16] Efficient electrical spin injection in GaAs: a comparison between AlO_x and Schottky injectors / P. Van Dorpe, W. Van Roy, V.F. Motsny, G. Borghs, J. De Boeck // Journal of Vacuum Science and Technology A. – 2004. – V.22. – P. 1862–1867. DOI: 10.1116/1.1692202.

[17] Manago T. Spin-polarized light-emitting diode using metal/insulator/semiconductor structures / T. Manago, H. Akinaga // Applied

Physics Letters. – 2002. – V. 81. – P. 694–696. DOI: 10.1063/1.1496493.

[18] Highly spin-polarized room-temperature tunnel injector for semiconductor spintronics using MgO (100) / X. Jiang, R. Wang, R.M. Shelby, R.M. Macfarlane, S.R. Bank, J.S. Harris, S.S.P. Parkin // Applied Physics Letters. – 2005. – V.94. – 056601. DOI: 10.1103/PhysRevLett.94.056601.

[19] Temperature independence of the spin-injection efficiency of a MgO-based tunnel spin injector / G. Salis, R. Wang, X. Jiang, R.M. Shelby, S.S.P. Parkin, S.R. Bank, J.S. Harris // Applied Physics Letters. – 2005. – V.87. – 262503. DOI: 10.1063/1.2149369.

[20] Spin injection between epitaxial $\text{Co}_{2.4}\text{Mn}_{1.6}\text{Ga}$ and an InGaAs quantum well / M.C. Hickey, C.D. Damsgaard, I. Farrer, S.N. Holmes, A. Husmann, J.B. Hansen, C.S. Jacobsen, D.A. Ritchie, R.F. Lee, G.A.C. Jones, M. Pepper // Applied Physics Letters. – 2005. – V.86. – 252106. DOI: 10.1063/1.1949722.

[21] Spin injection from the Heusler alloy Co_2MnGe into $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{As}/\text{GaAs}$ heterostructures / X.Y. Dong, C. Adelman, J.Q. Xie, C.J. Palmstrom, X. Lou, J. Strand, P.A. Crowell, J.-P. Barnes, A.K. Petford-Long // Applied Physics Letters. – 2005. – V.86. – 102107. DOI: 10.1063/1.1881789.

[22] Saha D. A monolithically integrated magneto-optoelectronic circuit / D. Saha, D. Basu, P. Bhattacharya // Applied Physics Letters. – 2008. – V. 93. – 194104. DOI: 10.1063/1.3028092.

[23] Quantum dot lasers: From promise to high-performance devices / P. Bhattacharya, Z. Mi, J. Yang, D. Basu, D. Saha // Journal of Crystal Growth. – 2009. – V.311. – P. 1625–1631. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2008.09.035.

[24] Prospects for high temperature ferromagnetism in $\{\text{GaMnAs}\}$ semiconductors / T. Jungwirth, K.Y. Wang, J. Mašek, K.W. Edmonds, J. König, J. Sinova, M. Polini, N.A. Goncharuk, A.H. MacDonald, M. Sawicki, R.P. Campion, L.X. Zhao, C.T. Foxon, B.L. Gallagher // Physical Review B. – 2005. – V.72. – 165204. DOI: 10.1103/PhysRevB.72.165204.

[25] Masek J. Lattice Expansion of GaMnAs: The Role of Substitutional Mn and

of the Compensating Defects / J. Masek, F. Maca // *Acta Physica Polonica A.* – 2005. – V. 108, №5. – P. 789–794.

[26] Structural, electrical, and magneto-optical characterization of paramagnetic GaMnAs quantum wells / M. Poggio, R.C. Myers, N.P. Stern, A.C. Gossard, D.D. Awschalom // *Physical Review B.* – 2005. – V. 72. – 235313. DOI: 10.1103/PhysRevB.72.235313.

[27] Properties of arsenic antisite defects in $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ / A. Wolos, M. Kaminska, M. Palczewska, A. Twardowski, X. Liu, T. Wojtowicz, J.K. Furdyna // *Journal of Applied Physics.* – 2004. – V. 96, № 1. – P. 530–533. DOI: 10.1063/1.1753087.

[28] Werpachowska A.M. The RKKY coupling in diluted magnetic semiconductors / A.M. Werpachowska, Z. Wilamowski // *Materials Science-Poland.* – 2006. – V.24, № 3. – P. 1–6.

[29] Theory of ferromagnetic (III,Mn)V semiconductors / T. Jungwirth, J. Sinova, J. Masek, J. Kucera, A.H. MacDonald // *Reviews of Modern Physics.* – 2006. – V. 78. – P. 809 – 864. DOI: 10.1103/RevModPhys.78.809

[30] Tuning of the average p-d exchange in GaMnAs by modification of the Mn electronic structure / T. Hartmann, S. Ye, P.J. Klar, W. Heimbrod, M. Lampalzer, W. Stolz, T. Kurz, A. Loidl, H.-A. Krug von Nidda, D. Wolverson, J.J. Davies, H. Overhof // *Physical Review B.* – 2004. – V.70. – 233201. DOI: 10.1103/PhysRevB.70.233201.

[31] Zener Model Description of Ferromagnetism in Zinc-Blende Magnetic Semiconductors / T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, D. Ferrand // *Science.* – 2000. – V.287. – P. 1019–1022. DOI: 10.1126/science.287.5455.1019.

[32] Das Sarma S. Temperature-dependent magnetization in diluted magnetic semiconductors / S. Das Sarma, E.H. Hwang, A. Kaminski // *Physical Review B.* – 2003. – V.67. – 155201. DOI: 10.1103/PhysRevB.67.155201.

[33] Coey J.M.D. Donor impurity band exchange in dilute ferromagnetic oxides / J.M.D. Coey, M. Venkatesan, C.B. Fitzgerald // *Nature materials.* – 2005. – V. 4. – P. 173–179. DOI: 10.1038/nmat1310.

- [34] Structural properties of MBE grown GaMnAs layers / J. Sadowski, J.Z. Domagala, J. Bak-Misiuk, S. Kolesnik, K. Swiatek, J. Kanski, L. Ilver // *Thin Solid Films*. – 2000. – V. 367, №1. – P. 165–167. DOI: 10.1016/S0040-6090(00)00681-7.
- [35] Properties of GaMnAs codoped with Li / S. Miyakozawa, L. Chen, F. Matsukura, H. Ohno // *Applied Physics Letters*. – 2014. – V. 104. – 222408. DOI: 10.1063/1.4881636
- [36] Stoichiometric growth of high Curie temperature heavily alloyed GaMnAs / S. Mack, R.C. Myers, J.T. Heron, A.C. Gossard, D.D. Awschalom // *Applied Physics Letters*. – 2008. – V. 92. – 192502. DOI: 10.1063/1.2927481.
- [37] Creation of MnAs nanoclusters during processing of GaMnAs / J. Bak-Misiuk, J.Z. Domagala, P. Romanowski, E. Dynowska, E. Lusakowska, A. Misiuk, W. Paszkowicz, J. Sadowski, A. Barcz, W. Caliebe // *Radiation Physics and Chemistry*. – 2009. – V. 78. – P. S116–S119. DOI: 10.1016/j.radphyschem.2009.03.083
- [38] High-quality GaMnAs films grown with arsenic dimers / R.P. Campion, K.W. Edmonds, L.X. Zhao, K.Y. Wang, C.T. Foxon, B.L. Gallagher, C.R. Staddon // *Journal of Crystal Growth*. – 2003. – V. 247. – P. 42–48. DOI: 10.1016/S0022-0248(02)01939-5.
- [39] Electrical and optical studies of GaMnAs/GaAs(001) thin films grown by molecular beam epitaxy / J.F. Xu, S.W. Liu, M. Xiao, P.M. Thibado // *Journal of Crystal Growth*. – 2007. – V.301-302. – P. 101–104. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2006.11.049.
- [40] GaMnAs grown on (001), (311) A and (110) GaAs substrates: Comparison of growth conditions and post-growth annealing behavior / U. Wurstbauer, M. Sperl, D. Schuh, G. Bayreuther, J. Sadowski, W. Wegscheider // *Journal of Crystal Growth*. – 2007. – V. 301-302. – P. 260–263. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2006.11.197.
- [41] Epitaxial GaMnAs layers and nanostructures with anisotropy in structural and

magnetic properties / J. Wensch, L. Ebel, C. Gould, G. Schmidt, L.W. Molenkamp, K. Brunner // Journal of Crystal Growth. – 2007. – V. 301-302. – P. 638–648. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2006.11.312.

[42] Photoreflectance study of GaMnAs layers grown by MBE / I. Martinez-Velis, R. Contreras-Guerrero, J.S. Rojas-Ramirez, M. Ramirez-Lopez, S. Gallardo-Hernandez, Y. Kudriatsev, C. Vazquez-Lopez, S. Jimenez-Sandoval, V.-T. Rangel-Kuoppa, M. Lopez-Lopez // Journal of Crystal Growth. – 2011. – V.323. – P. 344–347. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2010.12.041.

[43] Controlling Mn depth profiles in GaMnAs during high-temperature molecular beam epitaxial growth / P. Xu, D. Qi, M.L. Ackerman, S.D. Barber, P.M. Thibado // Journal of Crystal Growth. – 2011. – V. 327. – P. 42–45. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2011.06.023.

[44] Observation of electric and magnetic properties in a diluted magnetic semiconductor GaMnAs/GaAs (111) / C.S. Park, H.K. Choi, C.U. Yang, Y.D. Park, J.Y. Son, Y. Shon // Journal of Crystal Growth. – 2011. – V. 336. – P. 20–23. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2011.09.054.

[45] Local structure and magnetic properties of ferromagnetic GaMnAs made by helium ion induced epitaxial crystallization annealing / C.H. Chen, H. Niu, D.C. Yan, H.H. Hsieh, R.T. Huang, C.C. Chi, C.P. Lee // Applied Surface Science – 2014. – V. 310. – P. 210–213. DOI: 10.1016/j.apsusc.2014.03.162.

[46] Annealing effect on the magnetization reversal and Curie temperature in a GaMnAs layer / H. Riahi, W. Ouerghui, L. Thevenard, C. Gourdon, M.A. Maaref, A. Lemaotre, O. Mauguin, C. Testelin // Magnetism and Magnetic Materials. – 2013. – V.342. – P. 149–151. DOI: 10.1016/j.jmmm.2013.04.034.

[47] Etching enhanced annealing of GaMnAs layers / K. Olejnik, V. Novak, M. Cukr, J. Masek, T. Jungwirth // Journal of Crystal Growth. – 2009. – V.311. – P. 2151–2154. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2008.10.051.

[48] Self-assembly of compositionally modulated $Ga_{1-x}Mn_xAs$ multilayers during molecular beam epitaxy / S. Gallardo-Hernandez, I. Martinez-Velis, M. Ramirez-

Lopez, Y. Kudriatsev, A. Escobosa-Echavarria, S. Luiz Morelhao, M. Lopez-Lopez // *Applied Physics Letters*. – 2013. – V.103. – 192113. DOI: 10.1063/1.4829922.

[49] Enhanced annealing, high Curie temperature, and low-voltage gating in GaMnAs: A surface oxide control study / K. Olejnik, M.H.S. Owen, V. Novak, J. Masek, A.C. Irvine, J. Wunderlich, T. Jungwirth // *Physical Review B*. – 2008. – V.78. – 054403. DOI: 10.1103/PhysRevB.78.054403.

[50] Effect of film thickness on the incorporation of Mn interstitials in Ga_{1-x}Mn_xAs / K.M. Yu, W. Walukiewicz, T. Wojtowicz, J. Denlinger, M.A. Scarpulla, X. Liu, J.K. Furdyna // *Applied Physics Letters*. – 2005. – V.86. – 042102. DOI: 10.1063/1.1855430.

[51] Magnetic and structural properties of GaMnAs/(Al,Ga,Mn)As bilayer films / M. Wang, A.W. Rushforth, A.T. Hindmarch, R.P. Campion, K.W. Edmonds, C.R. Staddon, C.T. Foxon, B.L. Gallagher // *Applied Physics Letters*. – 2013. – V.102. – 112404. DOI: 10.1063/1.4795444.

[52] Structural and magnetic properties of nanoclusters in GaMnAs granular layers / K. Lawniczak-Jablonska, J. Bak-Misiuk, E. Dynowska, P. Romanowski, J.Z. Domagala, J. Libera, A. Wolska, M.T. Klepka, P. Dluzewski, J. Sadowski, A. Barcz, D. Wasik, A. Twardowski, A. Kwiatkowski // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2011. – V. 184. – P. 1530–1539. DOI: 10.1016/j.jssc.2011.04.033

[53] Strain-Engineered Magnetic Anisotropy of GaMnAs Ferromagnetic Semiconductors / T. Kim, S.J. Chung, D.Y. Shin, I.S. Choi, S. Lee, X. Liu, J.K. Furdyna // *Journal of the Korean Physical Society*. – 2007. – V. 50, № 3. – P. 829–833.

[54] Effects of Be-Codoping on the Properties of GaMnAs Films Grown via Low-Temperature Molecular Beam Epitaxy / F. Yu, C. Gao, D. Kim, S.K. Hong, H. Kim, Y.E. Ihm, C.S. Kim // *Journal of the Korean Physical Society*. – 2006. – V. 49, № 2. – P. 596–603.

[55] Doping Effect on the Properties of III-V Ferromagnetic Semiconductor

GaMnAs Epilayers and Their Superlattices / S. Lee, S.J. Chung, X. Liu, J.K. Furdyna // Journal of the Korean Physical Society. – 2005. – V. 47, № 3. – P. 444–447.

[56] Effects of the V/III Flux Ratio on the Curie Temperature of GaMnAs / D. Koh, K.S. Chung, J.B. Park, K.M. Kim, Y.J. Park, I.K. Han, J.I. Lee, Y.M. Kim, I.-W. Park // Journal of the Korean Physical Society. – 2004. – V. 45, № 2. – P. 465–469.

[57] Ferromagnetic III-Mn-V Semiconductors: Manipulation of Magnetic Properties by Annealing, Extrinsic Doping, and Multilayer Design // J.K. Furdyna, X. Liu, W.L. Lim, Y. Sasaki, T. Wojtowicz, I. Kuryliszyn, S. Lee, K.M. Yu, W. Walukiewicz // Journal of the Korean Physical Society. – 2003. – V.42. – P. S579–S590.

[58] The growth of GaMnAs films by molecular beam epitaxy using arsenic dimers / R.P. Campion, K.W. Edmonds, L.X. Zhao, K.Y. Wang, C.T. Foxon, B.L. Gallagher, C.R. Staddon // Journal of Crystal Growth. – 2003. – V. 251. – P. 311–316. DOI: 10.1016/S0022-0248(02)02291-1.

[59] Current induced domain wall motion in GaMnAs close to the Curie temperature / V. Jeudy, J. Curiale, J.-P. Adam, A. Thiaville, A. Lemaitre, G. Faini // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2011. – V. 23. – 446004. DOI: 10.1088/0953-8984/23/44/446004.

[60] Preparation and Properties of Diluted Magnetic Semiconductors GaMnAs by Low-Temperature Molecular Epitaxy / J. Chang-Jian, Z. Cheng-Qiang, Z. Gang, W. Wen-Jing, S. Gang, Y. Hui-Min, H. Qi-Feng // Chinese Physics Letters. – 2011. – V.28, №9. – 097101. DOI:10.1088/0256-307X/28/9/097101.

[61] Voids and Mn-rich inclusions in a GaMnAs ferromagnetic semiconductor investigated by transmission electron microscopy / A. Kovacs, J. Sadowski, T. Kasama, J. Domagala, R. Mathieu, T. Dietl, R.E. Dunin-Borkowski // Journal of Applied Physics. – 2011. – V. 109. – 083546. DOI: 10.1063/1.3581108.

[62] Effect of post-growth annealing on secondary phase formation in low-

temperature-grown Mn-doped GaAs / A. Kovacs, J. Sadowski, T. Kasama, M. Duchamp, R.E. Dunin-Borkowski // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2013. – V. 46. – 145309. DOI: 10.1088/0022-3727/46/14/145309.

[63] The source of room temperature ferromagnetism in granular GaMnAs layers with zinc blende clusters / K. Lawniczak-Jablonska, J. Libera, A. Wolska, M.T. Klepka, P. Dluzewski, J. Sadowski, D. Wasik, A. Twardowski, A. Kwiatkowski, K. Sato // *Physica Status Solidi B*. – 2011. – V.5, №2. – P. 62–64. DOI: 10.1002/pssr.201004503.

[64] Effect of Be doping on the properties of GaMnAs ferromagnetic semiconductors / S. Lee, S.J. Chung, I.S. Choi, S.U. Yuldeshev, H. Im, T.W. Kang, W.-L. Lim, Y. Sasaki, X. Liu, T. Wojtowicz, J.K. Furdyna // *Journal of Applied Physics*. – 2003. – V.93, №10. – P. 8307–8309. DOI: 10.1063/1.1556272.

[65] Identification of the interstitial Mn site in ferromagnetic GaMnAs / T.A.L. Lima, U. Wahl, V. Augustyns, D.J. Silva, A. Costa, K. Houben, K.W. Edmonds, B.L. Gallagher, R.P. Campion, M.J. Van Bael, M.R. da Silva, J.G. Correia, J.P. Araujo, K. Temst, A. Vantomme, L.M.C. Pereira // *Applied Physics Letters*. – 2015. – V.106. – 012406. DOI: 10.1063/1.4905556.

[66] How to make GaMnAs with a high ferromagnetic phase transition temperature? // J. Sadowski, J.Z. Domagala, J. Kanski, C.H. Rodriguez, F. Terki, S. Charar, D. Maude // *Materials Science-Poland*. – 2006. – V.24, №3. – P. 617–625.

[67] Hai P.N. Phase decomposition diagram of magnetic alloy semiconductor / P.N. Hai, S. Yada, M. Tanaka // *Journal of Applied Physics*. – 2011. – V.109. – 073919. DOI: 10.1063/1.3567112.

[68] Precise tuning of the Curie temperature of GaMnAs-based magnetic semiconductors by hole compensation: Support for valence-band ferromagnetism / S. Zhou, L. Li, Y. Yuan, A.W. Rushforth, L. Chen, Y. Wang, R. Bottger, R. Heller, J. Zhao, K.W. Edmonds, R.P. Campion, B.L. Gallagher, C. Timm, M. Helm //

- Physical Review B. – 2016. – V.94. – 075205.
DOI: 10.1103/PhysRevB.94.075205.
- [69] High Curie temperatures at low compensation in the ferromagnetic semiconductor GaMnAs / M. Wang, K.W. Edmonds, B.L. Gallagher, A.W. Rushforth, O. Makarovskiy, A. Patane, R.P. Campion, C.T. Foxon, V. Novak, T. Jungwirth // Physical Review B. –2013. – V.87. – 121301(R).
DOI: 10.1103/PhysRevB.87.121301.
- [70] MnAs nanoclusters embedded in GaAs studied by x-ray diffuse and coherent scattering / M. Moreno, B. Jenichen, V. Kaganer, W. Braun, A. Trampert, L. Dameritz, K.H. Ploog // Physical Review B. – 2003. – V. 67. – 235206.
DOI: 10.1103/PhysRevB.67.235206.
- [71] Antisite effect on hole-mediated ferromagnetism in GaMnAs / R.C. Myers, B.L. Sheu, A.W. Jackson, A.C. Gossard, P. Schiffer, N. Samarth, D.D. Awschalom // Physical Review B. – 2006. – V.74. – 155203.
DOI: 10.1103/PhysRevB.74.155203.
- [72] Ohno H. Making Nonmagnetic Semiconductors Ferromagnetic / H. Ohno // Science. – 1998. – V. 281. – P. 951–956. DOI: 10.1126/science.281.5379.951.
- [73] Olejnik K. MnAs Clustering on Epitaxial GaMnAs Surface / K. Olejnik, V. Novak, M. Cukr // WDS'06 Proceedings of Contributed Papers. – 2006. – V.3. – P. 54–57.
- [74] Structural properties of As-rich GaAs grown by molecular beam epitaxy at low temperatures / M. Kaminska, Z. Lilienal-Weber, E.R. Weber, T. George, J.B. Kortright, F.W. Smith, B.-Y. Tsaur, A.R. Calawa // Applied Physics Letters. – 1989. – V. 54. – P. 1881–1883. DOI: 10.1063/1.101229.
- [75] XRD and Raman studies of low-temperature-grown GaAs epilayers / M. Calamitoutou, Y.S. Raptis, E. Anastassakis, M. Lagadas, Z. Hatzopoulos // Solid State Communications. – 1993. – V. 87, № 6. – P. 563–566. DOI: 10.1016/0038-1098(93)90597-G.
- [76] Viturro R.E. Optical emission properties of semi-insulating GaAs grown at

low temperatures by molecular beam epitaxy / R.E. Viturro, M.R. Melloch, J.M. Woodall // *Applied Physics Letters*. – 1992. – V.60. – P. 3007–3009. DOI: 10.1063/1.106791.

[77] 0.8-eV photoluminescence of GaAs grown by molecular-beam epitaxy at low temperatures / P.W. Yu, G.D. Robinson, J.R. Sizelove, C.E. Stutz // *Physical Review B*. – 1994. – V.49, №7. – P. 4689–4694. DOI: 10.1103/PhysRevB.49.4689.

[78] Ferromagnetic nanoclusters formed by Mn implantation in GaAs / 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 // *Applied Physics Letters*. – 2005. – V.86. – 071906. DOI: 10.1063/1.1863436.

[79] Direct identification of interstitial Mn in heavily p-type doped GaAs and evidence of its high thermal stability / L.M.C. Pereira, U. Wahl, S. Decoster, J.G. Correia, M.R. da Silva, A. Vantomme, J.P. Araujo // *Applied Physics Letters*. – 2011. – V.98. – 201905. DOI: 10.1063/1.3592568.

[80] Application of pulsed laser annealing to ferromagnetic GaMnAs / D. Burger, S. Zhou, M. Pandey, C.S. Viswanadham, J. Grenzer, O. Roshchupkina, W. Anwand, H. Reuther, V. Gottschalch, M. Helm, H. Schmidt // *Physical Review B*. – 2010. – V.81. – 115202. DOI: 10.1103/PhysRevB.81.115202.

[81] (Ga,Mn,As) compounds grown on semi-insulating GaAs with mass-analyzed low energy dual ion beam deposition / J. Yanga, N. Chena, Z. Liua, S. Yanga, C. Chaia, M. Liaoa, H. He // *Journal of Crystal Growth*. – 2002. – V.234, №2-3. – P. 359–363. DOI: 10.1016/S0022-0248(01)01722-5.

[82] Depth distribution of Mn in Mn doped GaAs using secondary ion mass spectrometry / V. Karki, D. Bhattaacharya, T.V.C. Rao, D. Alamelu // *Journal of Vacuum Science and Technology B*. – 2016. – V.34. – 03H125. DOI: 10.1116/1.4943948.

[83] Stability and diffusion of interstitial and substitutional Mn in GaAs of different doping types / L.M.C. Pereira, U. Wahl, S. Decoster, J.G. Correia, L.

- M. Amorim, M.R. da Silva, J.P. Araujo, A. Vantomme // *Physical Review B*. – 2012. – V.86. – 125206. DOI: 10.1103/PhysRevB.86.125206.
- [84] Using laser sputtering to obtain semiconductor nanoheterostructures // B.N. Zvonkov, O.V. Vikhrova, Yu.A. Danilov, E.S. Demidov, P.B. Demina, M.V. Dorokhin, Yu.N. Drozdov, V.V. Podol'skii, M. V. Sapozhni // *Journal of Optical Technology*. – 2008. – V.75, №6. – P. 389–393. DOI: 10.1364/JOT.75.000389.
- [85] Femtosecond pulsed laser ablation of GaAs / T.W. Trelenberg, L.N. Dinh, C.K. Saw, B.C. Stuart, M. Balooch // *Applied Surface Science*. – 2004. – V.221. – P. 364–369. DOI: 10.1016/S0169-4332(03)00937-1.
- [86] GaMnAs: A new diluted magnetic semiconductor based on GaAs / H. Ohno, A. Shen, F. Matsukura, A. Oiwa, A. Endo, S. Katsumoto, Y. Iye // *Applied Physics Letters*. – 1996. – V.69. – P. 363–365. DOI: 10.1063/1.118061.
- [87] Effect of low-temperature annealing on GaMnAs trilayer structures / D. Chiba, K. Takamura, F. Matsukura, H. Ohno // *Applied Physics Letters*. – 2003. – V.82. – P. 3020–3022. DOI: 10.1063/1.1571666.
- [88] Low-temperature magnetotransport behaviors of heavily Mn-doped GaMnAs films with high ferromagnetic transition temperature / L. Chen, S. Yan, P.F. Xu, J. Lu, W.Z. Wang, J.J. Deng, X. Qian, Y. Ji, J.H. Zhao // *Applied Physics Letters*. – 2009. – V.95. – 182505. DOI: 10.1063/1.3259821.
- [89] Room-Temperature Ferromagnetic $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ ($x \leq 0.05$) Nanowires: Dependence of Electronic Structures and Magnetic Properties on Mn Content / H.S. Kim, Y.J. Cho, K.J. Kong, C.H. Kim, G.B. Chung, J. Park, J.-Y. Kim, J. Yoon, M.-H. Jung, Y. Jo, B. Kim, J.-P. Ahn // *Chemistry of Materials*. – 2009. – V. 21. – P. 1137–1143. DOI: 10.1021/cm8033388.
- [90] *Handbook of Spintronic Semiconductors* / ed. W.M. Chen, I.A. Buyanova. – Pan Stanford Publishing Pte. Ltd, 2010. – 400p. – ISBN: 978-981-4267-36-6.
- [91] Hilbert S. Magnetism in (III, Mn)-V Diluted Magnetic Semiconductors: Effective Heisenberg Model / S. Hilbert, W. Nolting // *Physical Review B*. – 2005.

– V.71. – 113204. DOI: 10.1103/PhysRevB.71.113204.

[92] Magnetoelectric effect in GaMnAs /P(VDF-TrFE) composite multiferroic nanostructures / U.S. Yuldashev, V.S. Yalishev, Z.A. Yunusov, S.J. Lee, H.C. Jeon, Y.H. Kwon, G.T. Lee, C.M. Park, T.W. Kang // Current Applied Physics. – 2015. – V.15 – P. 1–4. DOI: 10.1016/j.cap.2015.04.025.

[93] Identifying the Electronic Character and Role of the Mn States in the Valence Band of GaMnAs / J. Fujii, B.R. Salles, M. Sperl, S. Ueda, M. Kobata, K. Kobayashi, Y. Yamashita, P. Torelli, M. Utz, C.S. Fadley, A.X. Gray, J. Braun, H. Ebert, I. Di Marco, O. Eriksson, P. Thunstrom, G.H. Fecher, H. Stryhanyuk, E. Ikenaga, J. Minar, C.H. Back, G. van der Laan, G. Panaccione // Physical Review Letters. – 2013. – V.111, №9. – 097201. DOI: 10.1103/PhysRevLett.111.097201.

[94] Magnetism and metal-insulator transition in III-V based diluted magnetic semiconductors / S. Katsumoto, T. Hayashi, Y. Hashimoto, Y. Iye, Y. Ishiwata, M. Watanabe, R. Eguchi, T. Takeuchi, Y. Harada, S. Shin, K. Hirakawa // Materials Science and Engineering: B. – 2001. – V. 84, № 1-2. – P. 88–95. DOI: 10.1016/S0921-5107(01)00575-X.

[95] Ferromagnetic resonance in GaMnAs / M. Rubinstein, A. Hanbicki, P. Lubitz, M. Osofsky, J.J. Krebs, B. Jonker // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2002. – V. 250. – P. 164–169. DOI: 10.1016/S0304-8853(02)00376-1.

[96] Interplay between the magnetic and transport properties in the III-V diluted magnetic semiconductor $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ / A. Van Esch, L. Van Bockstal, J. De Boeck, G. Verbanck, A.S. Van Steenberghe, P.J. Wellmann, B. Grietens, R. Bogaerts, F. Herlach, G. Borghs // Physical Review B. – 1997. – V.56, №20. – P. 13103–13112. DOI: /10.1103/PhysRevB.56.13103.

[97] Anisotropic magnetoresistance in $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ / D.V. Baxter, D. Ruzmetov, J. Scherschligt, Y. Sasaki, X. Liu, J.K. Furdyna, C.H. Mielke // Physical Review B. – 2002. – V. 65, №21. – 212407. DOI: 10.1103/PhysRevB.65.212407.

[98] Structural and magnetic properties of GaMnAs layers with high Mn-content

grown by migration-enhanced epitaxy on GaAs (100) substrates / J. Sadowski, R. Mathieu, P. Svedlindh, J.Z. Domagala, J. Bak-Misiuk, K. Swiatek, M. Karlsteen, J. Kanski, L. Ilver, H. Asklund, U. Sodervall // *Applied Physics Letters*. – 2001. – V. 78, № 21. – P. 3271–3273. DOI: 10.1063/1.1370535.

[99] Saturated Ferromagnetism and Magnetization Deficit in Optimally Annealed $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ Epilayers / S.J. Potashnik, K.C. Ku, R. Mahendiran, S.H. Chun, R.F. Wang, N. Samarth, P. Schiffer // *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*. – 2002. – V.66, №1. – P. 124081–124084. DOI: 10.1103/PhysRevB.66.012408.

[100] Transport properties and origin of ferromagnetism in GaMnAs / F. Matsukura, H. Ohno, A. Shen, Y. Sugawara // *Physical Review B*. – 1998. – V.57, №4. – P. R2037–R2040. DOI: 10.1103/PhysRevB.57.

[101] Magnetic and transport properties of III–V based magnetic semiconductor (GaMn)As: Growth condition dependence / H. Shimizu, T. Hayashi, T. Nishinaga, M. Tanaka // *Applied Physics Letters*. – 1999. – V.74, №3. – P. 398–400. DOI: 10.1063/1.123082.

[102] Effect of low-temperature annealing on transport and magnetism of diluted magnetic semiconductor (Ga,Mn)As // T. Hayashi, Y. Hashimoto, S. Katsumoto, Y. Iye // *Applied Physics Letters*. – 2001. – V.78, №12. – P. 1691–1693. DOI: 10.1063/1.1352701.

[103] Experimental Determination of the Curie Temperature for Ga(Mn)As / P. Vašek, P. Svoboda, V. Novak, Z. Vyborny, V. Jurka, L. Smrcka // *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*. – 2011. – V.24. – P. 805–808. DOI: 10.1007/s10948-010-1022-3.

[104] Thermoelectric studies of electronic properties of ferromagnetic GaMnAs layers / V. Osinniy, K. Dybko, A. Jedrzejczak, M. Arciszewska, W. Dobrowolski, T. Story, M.V. Radchenko, V.I. Sichkovskiy, G.V. Lashkarev, S.M. Olsthoorn, J. Sadowski // *Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics*. – 2008. – V.11, №2. – P. 257–265.

- [105] Numerical simulation of antiferromagnetic spin-pairing effects in diluted magnetic semiconductors and enhanced paramagnetism at interfaces / J.M. Fatah, T. Piorek, P. Harrison, T. Stirner, W.E. Hagston // *Physical Review B*. – 1994. – V.49, №15. – P. 10341–10344. DOI: 10.1103/PhysRevB.49.10341.
- [106] Determination of the Mn concentration in GaMnAs / L.X. Zhao, R.P. Campion, P.F. Fewster, R.W. Martin, B.Ya. Ber, A.P. Kovarsky, C.R. Staddon, K.Y. Wang, K.W. Edmonds, C.T. Foxon, B.L. Gallagher // *Semiconductor Science and Technology*. – 2005. – V.20. – P. 369–373. DOI: 10.1088/0268-1242/20/5/008.
- [107] Effect of Mn interstitials on the lattice parameter of $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ / I. Kuryliszyn-Kudelska, J.Z. Domagała, T. Wojtowicz, X. Liu, E. Łusakowska, W. Dobrowolski, J.K. Furdyna // *Journal of Applied Physics*. – 2004. – V.95. – P. 603–608. DOI: 10.1063/1.1634390.
- [108] Variation of Strain in Granular GaAs:MnAs Layers / J. Bakk-Misiuk, P. Romanowski, E. Dynowska, J. Sadowski, A. Misiuk, W. Caliebe // *Crystallography Reports*. – 2013. – V.58, №7. P. 998–1001. DOI: 10.1134/S1063774513070043.
- [109] Mn incorporation into the GaAs lattice investigated by hard x-ray photoelectron spectroscopy and diffraction / I. Bartos, I. Pis, M. Kobata, K. Kobayashi, M. Cukr, P. Jiricek, T. Sugiyama, E. Ikenaga // *Physical Review B*. 2011. – V.83. – 235327. DOI: 10.1103/PhysRevB.83.235327.
- [110] Annealing effect on magnetic anisotropy in ultrathin GaMnAs / L. Yan-Yong, W. Hua-Feng, C. Yu-Fei, W. Kai-You // *Chinese Physics B*. – 2013. – V.22, №2. – 027504. DOI: 10.1088/1674-1056/22/2/027504.
- [111] Achieving high Curie temperature in GaMnAs / M. Wang, R.P. Campion, A.W. Rushforth, K.W. Edmonds, C.T. Foxon, B.L. Gallagher // *Applied Physics Letters*. – 2008. – V. 93. – 132103. DOI: 10.1063/1.2992200.
- [112] Ferromagnetism in Mn-doped GaAs layers: Effects of laser annealing / Yu.A. Danilova, V.P. Lesnikov, Yu.N. Nozdrin, V.V. Podolskii,

M.V. Sapozhnikov, O.V. Vikhrova, B.N. Zvonkov // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2006. – V. 300. – P. e28–e31. DOI: 10.1016/j.jmmm.2005.11.014.

[113] Phase behavior of thin film Mn/GaAs interfacial reaction / J.L. Hilton, B.D. Schultz, S. McKerman, S.M. Spanton, M.M.R. Evans, C.J. Palmstrom // Journal of Vacuum Science & Technology B. – 2005. – V.23. – P. 1752–1758. DOI: 10.1116/1.1949219.

[114] Wachtel E. Magnetische Untersuchung des Systems Mangan-Gallium im festen und flüssigen Zustand / E. Wachtel, K.J. Nier // Z. Metallkd. – 1965. – V.56. – P. 779–789.

[115] Yamaguchi K. Thermodynamic analysis of the In-P, Ga-As, In-As And Al-Sb Systems / K. Yamaguchi, K. Itagaki, Y.A. Chang // Calphad. – 1996. – V.20, №4. – P. 439–446. DOI: 10.1016/S0364-5916(97)00006-0.

[116] Диаграммы состояния двойных металлических систем / под ред. Н.П. Лякишева. – Москва: машиностроение, 1996. – 992с.

[117] Wu J.S. Decagonal Quasicrystal and Related Crystalline Phases in Mn-Ga Alloys with 52 to 63 at/o Ga / J.S. Wu, K.H. Kuo // Metallurgical and Materials Transactions A. – 1997. – V. 28, №13. – P. 729–742. DOI: 10.1007/s11661-997-1000-y.

[118] Reconstruction Control of Magnetic Properties during Epitaxial Growth of Ferromagnetic $Mn_{3-\delta}Ga$ on Wurtzite GaN(0001) / E. Lu, D.C. Ingram, A.R. Smith, J.W. Knepper, F.Y. Yang // Physical Review Letters. – 2006. – V.97. – 146101. DOI: 10.1103/PhysRevLett.97.146101.

[119] Antiferromagnetic ground state in the $MnGa_4$ intermetallic compound / V.Yu. Verchenko, A.A. Tsirlin, D. Kasinathan, S.V. Zhurenko, A.A. Gippius, A.V. Shevelkov // Physical Review Materials. – 2018. – V.2. – 044408. DOI: 10.1103/PhysRevMaterials.2.044408.

[120] Ferromagnetic properties and structures of the Mn-implanted GaAs semiconductor / C. Chen, M. Cai, X. Wang, S. Xu, M. Zhang, X. Ding, Y. Sun //

Journal of Applied Physics. – 2000. – V.87, №9. – P. 5636–5638.
DOI: 10.1063/1.372474.

[121] Lattice distortion of MnAs nanocrystals embedded in GaAs: Effect on the magnetic properties / M. Moreno, B. Jenichen, L. Daweritz, K.H. Ploog // Applied Physics Letters. – 2005. – V.86. – 161903. DOI: 10.1063/1.1899767.

[122] Structural, electronic, and magnetic properties of single MnAs nanoclusters in GaAs / E.P. Smakman, S. Mauger, D.W. Rench, N. Samarth, P.M. Koenraad // Applied Physics Letters. – 2014. – V.105. – 232405. DOI: 10.1063/1.4904097.

[123] Micromechanics of MnAs nanocrystals embedded in GaAs / M. Moreno, V.M. Kaganer, B. Jenichen, A. Trampert, L. Daweritz, K.H. Ploog // Applied Review B. – 2005. – V.72. – 115206. DOI: 10.1103/PhysRevB.72.115206.

[124] Origin and control of high-temperature ferromagnetism in semiconductors / S. Kuroda, N. Nishizawa, K. Takita, M. Mitome, Y. Bando, K. Osuch, T. Dietl // Nature Materials. – 2007. – V.6. – P. 440–446. DOI: 10.1038/nmat1910.

[125] Correlation of structure and magnetism in GaAs with embedded Mn(Ga)As magnetic nanoclusters / M. Moreno, A. Trampert, B. Jenichen, L. Daweritz, K.H. Ploog // Journal of Applied Physics. – 2002. – V.92, №8. – P. 4672–4677. DOI: 10.1063/1.1506402.

[126] Solid Phase Epitaxy of Ferromagnetic MnAs Layer and Quantum Dots on Annealed GaMnAs / J. Sadowskia, J. Kanskic, M. Adellec, J.Z. Domagaalaa, E. Janika, E. Lusakowskaa, R. Brucasc, M. Hanson // Acta Physica Polonica A. – 2005. – V.108, №5. – P. 851–858.

[127] Zinc-blende-type MnAs nanoclusters embedded in GaAs / M. Yokoyama, H. Yamaguchi, T. Ogawa, M. Tanaka // Journal of Applied Physics. – 2005. – V.97. – 10D317. DOI: 10.1063/1.1852214.

[128] Fabrication, magnetic properties, and electronic structures of nanoscale zinc-blende MnAs dots / K. Ono, J. Okabayashi, M. Mizuguchi, M. Oshima, A. Fujimori // Journal of Applied Physics. – 2002. – V.91. №10. – 8088–8092. DOI: 10.1063/1.1456396.

- [129] Alsaad A. Magnetic properties of (Ga,Mn)N ternaries and structural, electronic, and magnetic properties of cation-mixed (Ga,Mn)(As,N) and (In,Mn)(As,N) quaternaries / A. Alsaad, I.A. Qattan, A.A. Shukri // *Physica B.* – 2012. – V. 407. – P. 2650–2658. DOI: 10.1016/j.physb.2012.04.018.
- [130] Sanvito S. Ground state of half-metallic zinc-blende MnAs / S. Sanvito, N.A. Hill // *Physical Review B.* – 2000. – V.62, №23. – P. 15553-15560. DOI: 10.1103/PhysRevB.62.15553.
- [131] In-situ annealing effect of zinc-blende MnAs thin films grown on InP substrates / H. Oomae, T. Shimazaki, H. Toyota, S.-I. Nakamura, N. Uchitomi // *Physical Status Solidi C.* – 2013. – V.10, №11. – P. 1481–1484. DOI: 10.1002/pssc.201300250.
- [132] Zinc-blende MnAs thin films directly grown on InP (001) substrates as possible source of spin-polarized current / H. Oomae, J.T. Asubar, S. Nakamura, Y. Jinbo, N. Uchitomi // *Journal of Crystal Growth.* – 2012. – V.338. – P. 129–133. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2011.11.012.
- [133] Microstructural and magnetic properties of zinc-blende MnAs films with half metallic characteristics grown on GaAs (100) substrates / T.W. Kim, H.C. Jeon, T.W. Kang, H.S. Lee, J.Y. Lee, S. Jin // *Applied Physics Letters.* –2006. – V.88. – 021915. DOI: 10.1063/1.2162861.
- [134] Growth and magnetic properties of zb-type MnAs films on GaAs substrates by high-temperature MBE / K. Kubo, Y. Kato, K. Kanai, J. Ohta, H. Fujioka, M. Oshima // *Journal of Crystal Growth.* – 2008. – V.310. – P. 4535–4538. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2008.08.051.
- [135] Density-dependent electronic structure of zinc-blende-type MnAs dots on GaAs(001) studied by in situ photoemission spectroscopy / J. Okabayashi, M. Mizuguchi, K. Ono, M. Oshima, A. Fujimori, H. Kuramochi, H. Akinaga // *Physical Review B.* – 2004. – V.70. – 233305. DOI: 10.1103/PhysRevB.70.233305.
- [136] MnAs dots on GaN(000-1) surface – growth process and electronic structure /

B.J. Kowalski, I.A. Kowalik, R.J. Iwanowski, K. Kopalko, E. Łusakowska, M. Sawicki, J. Sadowski, M. Adell, I. Grzegory, S. Porowski // AIP Conference Proceedings. – 2007. – V.893. – P. 113–114. DOI: 10.1063/1.2729796.

[137] MnAs dots grown on GaN (000-1)- (1×1) surface / I.A. Kowalik, B.J. Kowalski, R.J. Iwanowski, K. Kopalko, E. Lusakowska, M. Sawicki, J. Sadowski, M. Adell, I. Grzegory, S. Porowski // Physical Review B. – 2007. – V.75. – 235303. DOI: 10.1103/PhysRevB.75.235303.

[138] Effect of Pressure on the Magnetic Properties of MnAs / N. Menyuk, J.A. Kafalas, K. Dwight, J.B. Goodenough // Physical Review. – 1969. – V.177, №2. – P. 942–951. DOI: 10.1103/PhysRev.177.942.

[139] Neutron Diffraction Investigation of the Atomic and Magnetic Structures of MnAs at High Pressures / V.P. Glazkov, D.P. Kozlenko, K.M. Podurets, B.N. Savenko, V.A. Somenkov // Crystallography Reports. – 2003. – V.48, №1. – P. 54–57. DOI: 10.1134/1.1541743.

[140] Говор Г.А. Фазовый переход первого рода в арсениде марганца / Г.А. Говор // ФТТ. – 2015. – Т.57, №5. – С. 857–858.

[141] Влияние параметров дельта Mn-легирования GaAs-барьера на циркулярно поляризованную люминесценцию гетероструктур GaAs/InGaAs / М.В. Дорохин, С.В. Зайцев, А.С. Бричкин, О.В. Вихрова, Ю.А. Данилов, Б.Н. Звонков, В.Д. Кулаковский, М.М. Прокофьева, А.Е. Шолина // ФТТ. – 2010. – Т.52, №11. – С. 2147–2152.

[142] Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии / ред. Д. Бриггс, М.П. Сих; пер. с англ. В.И. Раховского, И.С. Реза. – М.: Мир, 1987. – 600с.

[143] X-ray photoelectron spectroscopy: An Introduction of Principles and Practices / P. Van Der Heide. – A John Wiley & Sons, Inc. Publication, 2012. – 264p. ISBN: 978-1-118-06253-1.

[144] Handbooks of monochromatic XPS spectra. Volume 1. The elements and native oxides / Ed. by B. V. Crist. – Ames, Iowa: XPS International Inc., 1999.

- [145] Handbooks of monochromatic XPS spectra. Volume 2. Commercially pure binary oxides and a few common carbonates and hydroxides / Ed. by B. V. Crist. – Mountain View, CA: XPS International LLC, 2005.
- [146] Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия пленок стабилизированного диоксида циркония со встроенными наночастицами Au, сформированными в процессе облучения ионами золота / С.Ю. Зубков, И.Н. Антонов, О.Н. Горшков, А.П. Касаткин, Р.Н. Крюков, Д.Е. Николичев, Д.А. Павлов, М.Е. Шенина // ФТТ. – 2018. – Т.60, №3. – С. 591–595. DOI: 10.21883/FTT.2018.03.45566.249.
- [147] Cumpson P.J. The Thickogram: a method for easy film thickness measurement in XPS / P.J. Cumpson, P.C. Zalm // Surface and Interface Analysis. – 2000. – V.209. – P. 403–406. DOI: 10.1002/1096-9918(200006)29:6<403::AID-SIA884>3.0.CO;2-8
- [148] Seah M.P. Quantitative electron spectroscopy of surfaces: A standard data base for electron inelastic mean free paths in solids / M.P. Seah, W.A. Dench // Surface and Interface Analysis. – 1979. – V.1, №1. – P. 2–11. DOI: 10.1002/sia.740010102.
- [149] Wagner C.D. The energy dependence of the electron mean free path / C.D. Wagner, L.E. Davis, W.M. Riggs // Surface and Interface Analysis. – 1980. – V.2, №2. – P. 53–55. DOI: 10.1002/sia.740020204.
- [150] Room-Temperature Spin Injection from Fe into GaAs / H.J. Zhu, M. Ramsteiner, H. Kostial, M. Wassermeier, H.-P. Schonherr, K.H. Ploog // Physical Review Letters. – 2001. – V.87, №1. – 016601. DOI: 10.1103/PhysRevLett.87.016601.
- [151] Физика твердого тела. Учебник для вузов / П.В. Хохлов, А.Ф. Хохлов. – Нижний Новгород: изд. Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского, 1993. – 490 с.
- [152] Di Castro V. XPS study of MnO oxidation / V. Di Castro, G. Polzonetti // Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena. – 1989. – V.48, №1. –

P. 117–123. DOI: 10.1016/0368-2048(89)80009-X.

[153] Liu J.-S. Characterization of Manganese Oxides/Au Nanocomposite Thin Films for Supercapacitor / J.-S. Liu, Y. Hu // International Journal of Electrochemical Science. – 2013. – V.8, №7. – P. 9231–9241.

[154] XPS and STM study of Mn incorporation on the GaAs(001) surface / S.D. Thorpea, F. Arcipretea, E. Placidia, F. Patellaa, M. Fanfonia, A. Balzarottia, S. Colonnac, F. Roncic, A. Cricentic, A. Verdinid, L. Floreanod, A. Morgante // Superlattices and Microstructures. – 2009. – V.46. – P. 258–265. DOI: 10.1016/j.spmi.2008.12.021.

[155] Nesbitt H.W. Interpretation of XPS Mn(2p) spectra of Mn oxyhydroxides and constraints on the mechanism of MnO₂ precipitation / H.W. Nesbitt, D. Banerjee // American Mineralogist. – 1998. – V.83. – P. 305–315. DOI: 10.2138/am-1998-3-414.

[156] Spectral Data Processor v. 4.3 [электронный ресурс] // Spectral Data Processor (32 bit version). Доступно на: <http://www.xpsdata.com>. (дата обращения: 10.03.2008).

[157] Electronic properties of embedded MnAs nano-clusters in a GaAs matrix and GaMnAs films: Evidence of distinct metallic character / B.R. Salles, J.C. Girard, C. David, F. Offi, F. Borgatti, M. Eddrief, V.H. Etgens, L. Simonelli, M. Marangolo, G. Panaccione // Applied Physics Letters. – 2012. – V.100. – 203121. DOI: 10.1063/1.4704778.

[158] Formation, properties and photoelectron spectroscopy of magnetic nanostructures / Oshima M., Mizuguchi M., Ono K., Akinaga H., Sugiyama M. // Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena. – 2002. – V.124, №2-3. – P. 165–174. DOI: 10.1016/S0368-2048(02)00052-X.

[159] Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni / M.C. Biesinger, B.P. Payne, A.P. Grosvenor, L.W.M. Lau, A.R. Gerson, R.S.C. Smart // Applied Surface Science. – 2011. – V.257. – P. 2717-2730.

DOI: 10.1016/j.apsusc.2010.10.051.

[160] Is interfacial chemistry correlated to gap states for high-k/III–V interfaces? / W. Wang, C.L. Hinkle, E.M. Vogel, K. Cho, R.M. Wallace // *Microelectronic Engineering*. – 2011. – V. 88, №7. – P. 1061–1065.

DOI: 10.1016/j.mee.2011.03.053.

[161] Surdu-Bob, C.C. An X-ray photoelectron spectroscopy study of the oxides of GaAs / C.C. Surdu-Bob, S.O. Saied, J.L. Sullivan // *Applied Surface Science*. – 2001. – V. 183. – P. 126-136. DOI: 10.1016/S0169-4332(01)00583-9.

[162] Characterization of wet-etched GaAs (100) surfaces / M. Rei Vilar, J. El Beghdadi, F. Debontridder, R. Artzi, R. Naaman, A.M. Ferraria, A.M. Botelho do Rego // *Surface and Interface Analysis*. – 2005. – V.37. – P. 673–682. DOI: 10.1002/sia.2062.

[163] Ingrey S. An x-ray photoelectron spectroscopy study on ozone treated GaAs surfaces / S. Ingrey, W.M. Lau, N.S. McIntyre // *Journal of Vacuum Science & Technology A*. – 1986. – V.4. – P. 984–988. DOI: 10.1116/1.573770.

[164] ESCA studies of Ga, As, GaAs, Ga₂O₃, As₂O₃ and As₂O₅ / Y. Mizokawa, H. Iwasaki, R. Nishitani, S. Nakamura // *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. – 1978. – V.14, №2. – P. 129–141. DOI: 10.1016/0368-2048(78)85061-0.

[165] CasaXPS v.2.3.18 [электронный ресурс] // CasaXPS (32 bit version). Доступно на: <http://www.casaxps.com>. (дата обращения: 01.06.2018).

[166] CasaXPS User's Guide, v.2.0. – Casa Software Ltd, 2001. – 158p.

[167] Gedcke D.A. How Counting Statistics Controls Detection Limits and Peak Precision / D.A. Gedcke // ORTEC™ Application Note. – 2001. – AN59. – P. 1–14.

[168] Методика измерений аттестованная ФБУ «Нижегородский ЦСМ». Свидетельство об аттестации № 772/01.00269/2013 от 30.09.2013г. М 01-2013-ПС. Слои полуметаллических соединений Mn_xAs_{1-x} наноразмерные. Методика измерений массовой доли марганца и мышьяка методом

электронной оже-спектроскопии.

[169] Atmospheric oxygen in Mn doped GaAs/GaAs(0 01) thin films grown by molecular beam epitaxy / J.F. Xu, P.M. Thibado, C. Awo-Affouda, R. Moore, V.P. LaBella // *Journal of Crystal Growth*. – 2007. – V.301-302. – P. 54–57. DOI: 10.1016/j.jcrysgr.2006.11.234.

[170] Manganese Diffusion in InGaAs/GaAs Quantum Well Structures / O.V. Vikhrova, Yu.A. Danilov, M.N. Drozdov, B.N. Zvonkov, I.L. Kalent'eva // *Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. – 2012. – V.6, №3. – P. 508–510. DOI: 10.1134/S1027451012060249.

[171] Мокроусов Г.М. Формирование поверхностного и приповерхностного слоев на полупроводниках типа $A^{III}B^V$ / Г.М. Мокроусов, О.Н. Зарубина // *Известия Томского политехнического университета*. – 2008. – Т.313, №3. – С. 25–30.

[172] Особенности селективного легирования марганцем GaAs структур / И.Л. Калентьева, О.В. Вихрова, Ю.А. Данилов, Б.Н. Звонков, А.В. Кудрин, М.В. Дорохин, Д.А. Павлов, И.Н. Антонов, М.Н. Дроздов, Ю.В. Усов // *ФТП*. – 2017. – Т.51, №11. – С. 1468–1472. DOI: 10.21883/FTP.2017.11.45092.06.

[173] Determination of the local concentrations of Mn interstitials and antisite defects in GaMnAs / F. Glas, G. Patriarche, L. Largeau, A. Lemaitre // *Physical Review Letters*. – 2004. – V.93. – 086107. DOI: 10.1103/PhysRevLett.93.086107.

[174] Влияние напряжений сжатия и растяжения в слоях GaMnAs на их магнитные свойства / Б.Н. Звонков, О.В. Вихрова, Ю.А. Данилов, Ю.Н. Дроздов, А.В. Кудрин, М.В. Сапожников // *ФТТ*. – 2010. – Т. 52, № 11. – С. 2124–2127.

[175] О фазовом разделении в слоях GaMnAs, полученных ионной имплантацией и последующим лазерным отжигом / Е.А. Ганьшина, Л.Л. Голик, З.Э. Кунькова, Г.С. Зыков, Ю.В. Маркин, Ю.А. Данилов, Б.Н. Звонков // *ФТТ*. – 2019. – Т.61, №3. – С. 465–471. DOI: 10.21883/FTT.2019.03.47237.270.

- [176] Формирование однофазного ферромагнитного полупроводника (Ga, Mn)As импульсным лазерным отжигом / 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. – 2016. – Т.58, №11. – С. 2140–2144.
- [177] Спиновая инжекция электронов в светоизлучающих диодах на основе структур GaMnAs/GaAs/InGaAs с туннельным переходом / М.В. Дорохин, Е.И. Малышева, Б.Н. Звонков, А.В. Здоровейщев, Ю.А. Данилов, Д.Е. Николичев, А.В. Боряков, С.Ю. Зубков // ЖТФ. – 2014. – Т.84, №12. – С. 102–106.
- [178] Hudait M.K. Energy band alignment of atomic layer deposited HfO₂ oxide film on epitaxial (100)Ge, (110)Ge, and (111)Ge layers / M.K. Hudait, Y. Zhu // Journal of Applied Physics. – 2013. – V. 113. – 114303. DOI: 10.1063/1.4795284.
- [179] Spectroscopic and electrical calculation of band alignment between atomic layer deposited SiO₂ and β -Ga₂O₃ (201) / Y. Jia, K. Zeng, J.S. Wallace, J.A. Gardella, U. Singiseti // Applied Physics Letters. – 2015. – V. 106. – 102107. DOI: 10.1063/1.4915262.
- [180] Курс теории коррозии и защиты металлов / Н.П. Жук. – Издательство «Металлургия», 1976. – 472 с.
- [181] Thermal diffusion of Mn through GaAs overlayers on (Ga, Mn)As / J. Adell, I. Ulfat, L. Ilver, J. Sadowski, K. Karlsson, J. Kanski // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2011. – V. 23. – 085003. DOI: 10.1088/0953-8984/23/8/085003.
- [182] Mn Interstitial Diffusion in (Ga,Mn)As / K.W. Edmonds, P. Bogusławski, K.Y. Wang, R.P. Campion, S.N. Novikov, N.R.S. Farley, B.L. Gallagher, C.T. Foxon, M. Sawicki, T. Dietl, M. Buongiorno Nardelli, J. Bernholc // Physical Review Letters. – 2004. – V. 92, № 3. – 037201. DOI: 10.1103/PhysRevLett.92.037201.
- [183] Ferromagnetism of MnAs Studied by Heteroepitaxial Films on GaAs(001) / A.K. Das, C. Pampuch, A. Ney, T. Hesjedal, L. Daweritz, R. Koch, K.H. Ploog //

Physical Review Letters. – 2003. – V. 91, № 8. –087203.
DOI: 10.1103/PhysRevLett.91.087203.

[184] Intrinsically limited critical temperatures of highly doped $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ thin films / Kh. Khazen, H.J. von Bardeleben, J.L. Cantin, A. Mauger, L. Chen, J.H. Zhao // Physical Review B. – 2010. – V. 81. – 235201.
DOI: 10.1103/PhysRevB.81.235201.

[185] Impact of LT-GaAs layers on crystalline properties of the epitaxial GaAs films grown by MBE on Si substrates / M.O. Petrushkov, M.A. Putyato, A.K. Gutakovsky, V.V. Preobrazhenskii, I.D. Loshkarev, E.A. Emelyanov, B.R. Semyagin, A.V. Vasev // Journal of Physics: Conference Series. – 2016. – V. 741. – 012020. DOI: 10.1088/1742-6596/741/1/012020.

[186] SRIM – The Stopping and Range of Ions in Matter [электронный ресурс] / J.F. Ziegler // Particle Interactions with Matter. Доступно на: <http://www.srim.org>. (дата обращения: 12.02.2010).

[187] Повышение рабочей температуры спиновых светоизлучающих диодов (Ga,Mn)As/GaAs путем постростовых воздействий / Е.И. Малышева, М.В. Дорохин, Ю.А. Данилов, А.Е. Парафин, М.В. Ведь, А.В. Кудрин, А.В. Здоровейщев // ФТТ. – 2018. – Т. 60, № 11. – С. 2141–2146.
DOI: 10.21883/FTT.2018.11.46654.10NN.

[188] An analysis of the elemental composition of micro-samples using EDS technique / A. Wassilkowska, A. Czaplicka-Kotas, M. Zielina, A. Bielski // Czasopismo Techniczne. – 2014. –Ch.1, №18. – P. 133–148.
DOI: 10.4467/2353737XCT.14.283.3371.

[189] Hard x-ray photoelectron spectroscopy of oxide hybrid and heterostructures: a new method for the study of buried interfaces / R. Claessen, M. Sing, M. Paul, G. Berner, A. Wetscherek, A. Muller, W. Drube // New Journal of Physics. – 2009. – V.11. – 125007. DOI: 10.1088/1367-2630/11/12/125007.

[190] X-ray photoelectron spectroscopy of FeP phosphide / Yu.A. Teterin, A.V. Sobolev, I.A. Presnyakov, K.I. Maslakov, A.Yu. Teterin, I.V. Morozov,

I.O. Chernyavskii, K.E. Ivanov, A.V. Shevel'kov // Journal of Experimental and Theoretical Physics. – 2017. – V.124, №2. – P. 251–260. DOI: 10.1134/S1063776117010174.

[191] X-ray photoelectron spectroscopic investigation on Fe geometrical sites of iron nitride thin films / Y.-C. Lin, J.-Y. Hong, C.-N. Yen, S.-Y. Tong, M.-J. Tung, H.-W. Shiu, C.-H. Chen, M.-T. Lin // Japanese Journal of Applied Physics. – 2015. – V.54. – 033002. DOI: 10.7567/JJAP.54.033002.