Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского»

На правах рукописи

Кудрин Алексей Владимирович

# Ферромагнитные полупроводниковые структуры на основе слоев $A^{III}B^V$ , легированных атомами Mn и Fe

Специальность 1.3.11. Физика полупроводников

Диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук

Научный консультант: доктор физико-математических наук, профессор Павлов Дмитрий Алексеевич

## Оглавление

Список основных сокращений	7
Введение	8
Глава 1. Полупроводники $A^{III}B^V$ , легированные переходными м	еталлами
(Литературный обзор)	28
1.1. Химические связи в полупроводниках IV группы и $A^{III}B^V$	28
1.2. Атомные термы	35
1.3. Влияние окружающих атомов на энергетический спектр пер	реходных
металлов	39
1.3.1. Теория кристаллического поля	39
1.3.2. Расщепление атомных термов	41
1.3.3. Теория поля лигандов	44
1.4. Внедрение примеси $3d$ переходных металлов в полупроводники $A^{III}$	B <sup>V</sup> 49
1.5. Магнитные полупроводники на основе $A^{III}B^{V}$	63
1.5.1. Магнитные полупроводники $A^{III}B^{V}$ :Мп	63
1.5.2. Магнитные полупроводники $A^{III}B^{V}$ :Fe	78
1.5.2.1. Магнитный полупроводник (In,Fe)As	78
1.5.2.2. Магнитный полупроводник (Ga,Fe)Sb	81
1.5.2.3 Магнитный полупроводник (Al,Fe)Sb	83
1.5.2.4. Магнитный полупроводник (In,Fe)Sb	84
1.5.2.5. Магнитный полупроводник GaAs: Fe	85
1.6. Выводы по главе 1	87
Глава 2. Особенности магнитотранспортных свойств проводящих	слоев с
ферромагнитными включениями второй фазы	89
2.1. Методика получения слоев (In,Mn)As и (Ga,Mn)Sb	90
2.2. Слой (In,Mn)As	91
2.2.1. Кристаллическая структура и состав слоя (In,Mn)As	91
2.2.2. Магнитотранспортные свойства исходного слоя (In,Mn)As	93
2.2.3. Методика изменения концентрации и типа основных носителе	ей заряда
путем создания радиационных дефектов	95

3
2.2.4. Транспортные свойства слоя (In,Mn)As после ионного облучения 96
2.2.4.1. Температурные зависимости удельного сопротивления
2.2.4.2. Температурные зависимости концентрации и подвижности
носителей заряда
2.2.4.3. Магнитотранспортные свойства слоя (In,Mn)As после ионного
облучения
2.3. Модель проводящего слоя с ферромагнитными включениями второй фазы
2.4. Слой (Ga,Mn)Sb
2.4.1. Кристаллическая структура и состав слоя (Ga,Mn)Sb
2.4.2. Магнитные свойства слоя (Ga,Mn)Sb
2.4.3. Магнитотранспортные свойства слоя (Ga,Mn)Sb
2.5. Выводы по главе 2
Глава 3. Природа транспортных и магнитных свойств GaAs структур с δ-слоем
Mn. Транспорт носителей заряда и ферромагнитный обмен в акцепторной
примесной зоне $3d$ атомов
3.1. Методика получения GaAs структур сочетанием методов МОС-гидридной
эпитаксии и лазерного распыления
3.2. Кристаллическая структура и состав GaAs структуры с δ-слоем Mn 120
3.2.1. Просвечивающая электронная микроскопия
3.2.2. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия
3.3. Магнитотранспортные свойства GaAs структур с δ-слоем
3.3.1. Методика изменения концентрации и подвижности носителей заряда
путем создания радиационных дефектов
3.3.2. Исследование свойств GaAs структуры 6887 с одиночным δ-слоем Mn
3.3.3. Исследование свойств GaAs структуры 5453с одиночным δ-слоем Mn
3.3.4. Исследования свойств GaAs структуры 6892 с δ-слоем Mn и глубокой
квантовой ямой InGaAs/GaAs

3.4. Обсуждение
3.5. Выводы по главе 3
Глава 4. Ферромагнитный полупроводник (In,Fe)Sb
4.1. Метод получения эпитаксиальных слоев (In,Fe)Sb
4.2. Структурные свойства слоев (In,Fe)Sb
4.2.1. Морфология и состав поверхности слоев (In,Fe)Sb
4.2.2. Кристаллическая структура и состав слоев (In,Fe)Sb
4.2.2.1. Рентгеновская дифрактометрия слоев (In,Fe)Sb
4.2.2.2. Просвечивающая электронная микроскопия слоев (In,Fe)Sb 176
4.2.2.3. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия слоев (In,Fe)Sb 187
4.3. Оптические, магнитооптические и магнитотранспортные свойства слоев
(In,Fe)Sb
4.3.1. Спектры отражения слоев (In,Fe)Sb
4.3.2. Спектральные зависимости коэффициента поглощения слоев (In,Fe)Sb
4.3.3. Температурные зависимости удельного сопротивления слоев (In,Fe)Sb
4.3.4. Эффект Холла и магнетосопротивление для слоев (In,Fe)Sb 202
4.3.5. Магнитный циркулярный дихроизм для слоев (In,Fe)Sb
4.4. Обсуждение
4.5. Выводы по главе 4
Глава 5. Управление концентрацией и типом основных носителей заряда в
однофазных слоях магнитного полупроводника (In,Fe)Sb
5.1. Влияние радиационных дефектов на электрофизические свойства
нелегированного слоя InSb
5.2. Влияние радиационных дефектов на электрофизические и магнитные
свойства однофазного слоя (In,Fe)Sb
5.3. Влияние радиационных дефектов на электрофизические свойства слоя
(In,Fe)Sb с включениями второй ферромагнитной фазы
5.4. Обсуждение

5.5. Выводы по главе 5	254
Глава 6. Ферромагнитный полупроводник GaAs:Fe	256
6.1. Метод получения эпитаксиальных слоев GaAs:Fe	256
6.2. Структурные свойства слоев GaAs:Fe	258
6.2.1. Морфология поверхности слоев GaAs:Fe	258
6.2.2. Кристаллическая структура и состав слоев GaAs:Fe	261
6.2.2.1. Рентгеновская дифрактометрия слоев GaAs:Fe	261
6.2.2.2. Просвечивающая электронная микроскопия слоев GaAs:Fo	e 263
6.2.2.3. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия слоев (In,F	Fe)Sb 275
6.3. Оптические, магнитооптические и магнитотранспортные свой	іства слоев
GaAs:Fe.	278
6.3.1. Спектры отражения слоев GaAs:Fe	278
6.3.2. Температурные зависимости удельного сопротивления сло-	ев GaAs:Fe
	279
6.3.3. Магнитотранспортные свойства слоев GaAs:Fe	283
6.3.4. Магнитный циркулярный дихроизм для слоев GaAs:Fe	289
6.3.5. Магнито-силовая микроскопия слоев GaAs:Fe	294
6.4. Обсуждение	297
6.5. Выводы по главе 6	302
Глава 7. Формирование эпитаксиальных гетероструктур на основе сл	ioeв A <sup>III</sup> B <sup>V</sup> ,
сильно легированных Fe	303
7.1. Методика получения гетероструктур со слоями $A^{III}B^V$ , легиров	анными Fe
	303
7.2. Многослойные гетероструктуры со слоями магнитных полупративности.	оводников
(In,Fe)Sb и (Ga,Fe)Sb	304
7.2.1. Кристаллическая структура и состав образца М1	305
7.2.2. Кристаллическая структура и состав образца М2	311
7.2.3. Магнитотранспортные свойства образца М2	315
7.3. Трехслойные гетероструктуры со слоями тройных твердых раство	оров A <sup>III</sup> B <sup>V</sup> ,
сильно легированных Fe	317

7.3.1. Кристаллическая структура и состав образца М3	318
7.3.2. Кристаллическая структура и состав образца М4	323
7.3.3. Кристаллическая структура и состав образца М5	327
7.4. Слои магнитных полупроводников на основе тройных тверды	ых растворов
$A^{III}B^V$ , сильно легированных Fe	332
7.4.1. Структурные и магнитотранспортные свойства слоев	(In,Fe)AsSb,
сильно легированных Fe	333
7.4.1.1. Кристаллическая структура образца S1	333
7.4.1.2. Транспортные свойства образцов S1 и S2	334
7.4.2. Структурные и магнитотранспортные свойства слоя (InGa,F	Fe)Sb, сильно
легированного Fe	338
7.4.2.1. Кристаллическая структура образца S3	338
7.4.2.2. Транспортные свойства образца S3	339
7.5. Выводы по главе 7	340
Заключение	342
Список публикаций автора по теме диссертации	346
Список цитированной литературы	356

#### Список основных сокращений

МЛЭ – молекулярно-лучевая эпитаксия

НТМЛЭ – низкотемпературная молекулярно-лучевая эпитаксия

ИЛО – импульсное лазерное осаждение

МОС – металлоорганические соединения

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия

ВРПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения

СПЭМ – сканирующая просвечивающая электронная микроскопия

БПФ – быстрое преобразование Фурье

ЭДС – энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии

РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

АСМ – атомно-силовая микроскопия

МСМ – магнитная силовая микроскопия

АЭХ – аномальный эффект Холла

ОМС – отрицательное магнетосопротивление

МЦД – магнитный циркулярный дихроизм

#### Введение

#### Актуальность темы исследования

Одним из возможных направлений дальнейшего развития электроники является переход к использованию спина носителей заряда в дополнение к непосредственно их заряду. На потенциальной возможности использования спина электронов основывается концепция спиновой И дырок электроники (спинтроники). В настоящее время реализованы приборы спинтроники на основе пленок ферромагнитных металлов. В частности, магниторезистивная оперативная память (MRAM) в настоящее время находится на этапе выхода на рынок электронных комплектующих. В ферромагнитных металлах носители заряда являются поляризованными по спину, однако ряд устройств электроники, в частности, транзистор, не могут быть реализованы на основе металлов. Также в металлах отсутствуют характерные для полупроводников оптические эффекты, необходимые для создания новых устройств электроники, в том числе спиновой. Для получения спин-поляризованных носителей заряда в полупроводниках в течение десятилетий проводятся работы нескольких ПО легированию полупроводников различного типа примесями переходных элементов (как правило, 3d), имеющих нескомпенсированный магнитный момент. Проводимые работы направлены на создание однофазных полупроводниковых материалов полупроводников), которых обменное (магнитных ферромагнитное взаимодействие между атомами переходных элементов будет являться причиной снятия вырождения по спину для носителей заряда. Несмотря на огромный объем проведенных экспериментальных и теоретических работ, к настоящему времени не получено магнитных полупроводников, удовлетворяющих требованиям для Основными проблемами практического применения. магнитных полупроводников являются низкая температура Кюри (до 200 К в наиболее изученной системе (Ga,Mn)As) и плохая воспроизводимость результатов для магнитных полупроводников с потенциально более высокой температурой Кюри, или их низкая технологичность для потенциального применения. При этом даже

для системы (Ga,Mn)As существуют фундаментальные вопросы, не имеющие однозначного ответа, в частности, о природе носителей заряда, определяющих обменное взаимодействие между атомами Mn. Новые результаты, полученные в последнее десятилетие, показывают, что возможно более перспективными материалами для спинтроники являются полупроводники  $A^{III}B^V$ , сильно легированные Fe. Ряд таких материалов на основе полупроводников GaSb, InSb, GaAs демонстрируют ферромагнитные свойства как минимум до комнатной температуры.

В диссертационной работе проводится анализ особенностей транспорта носителей заряда и ферромагнетизма в GaAs структурах с  $\delta$ -слоем Mn. Рассматривается вопрос об однозначности метода исследования аномального эффекта Холла для характеризации слоев магнитных полупроводников. В работе представлены результаты по формированию и исследованию новых однофазных магнитных полупроводников на основе слоев InSb и GaAs, сильно легированных Fe, с температурой Кюри выше комнатной. Создание и исследование полупроводников  $A^{III}B^V$ , сильно легированных атомами 3d металлов, в частности Fe, может потенциально дать будущей полупроводниковой спинтронике подходящие материалы, а также вносит вклад в физику полупроводников и конденсированного состояния в целом.

Настоящая работа посвящена расширению существующих представлений о реализации косвенного ферромагнитного обмена в магнитных полупроводниках и поиску новых путей достижения высокой температуры Кюри в новых материалах спинтроники на основе распространенных полупроводников  $A^{III}B^V$ . Полученные результаты дают полупроводниковой спинтронике новые материалы и технологии реализации приборных структур на их основе, а также вносят вклад в физику полупроводников и конденсированного состояния в целом.

#### Степень разработанности темы исследования

Для характеризации тонких (толщиной единицы или десятки нанометров) ферромагнитных металлических или полупроводниковых слоев широко

магнитотранспортные эффекты, В частности исследование используются магнитополевых зависимостей сопротивления Холла. В магнитных материалах проявляется аномальный эффект Холла, связанный не с силой Лоренца, а с особенностями рассеяния носителей разряда с различным спином. Различие в концентрации носителей с различным спином приводит к разделению зарядов в направлении перпендикулярном направлению тока. По наблюдению аномального эффекта Холла делается вывод о преимущественной спиновой ориентации у носителей заряда, а исходя из магнитополевых зависимостей сопротивления Холла делается вывод о магнитных параметрах слоя (величина коэрцитивной силы и поля насыщения). Проведение прямого исследования намагниченности пленки может быть затруднено для слоев толщиной несколько нанометров в связи с малой величиной суммарного магнитного момента материала от малого объема материала, что особенно выражено для слабых магнетиков, таких как магнитные полупроводники. Напротив, при исследовании аномального (как и нормального) эффекта Холла величина холловского сопротивления обратно пропорциональна толщине проводящего слоя. Для слабо магнитных тонких слоев также существует проблема привнесенного магнетизма, когда вклад в намагниченность от магнитных загрязнений сравним или превышает вклад от тонкой исследуемой пленки. В магнитных полупроводниках, получаемых сильным легированием атомами переходных металлов, возможно формирование включений второй ферромагнитной фазы, которые могут определять намагниченность материала. В связи с этим возникает вопрос о влиянии таких включений на возможность появления гистерезисной магнитополевой зависимости сопротивления Холла (что выглядит как проявление аномального сопротивления Холла) в таких двухфазных материалах, поскольку получение магнитополевых зависимостей сопротивления Холла является одним из основных методов исследования слоев магнитных полупроводников. Исследованию особенностей эффекта Холла в проводящих парамагнитных слоях с ферромагнитными включениями второй фазы посвящена вторая глава диссертации.

(Ga,Mn)As настоящему Материал К времени является наиболее исследованным магнитным полупроводником. При этом механизм косвенного обменного взаимодействия между атомами Мп остается предметом дискуссий. Экспериментальные результаты, полученные разными исследователями, интерпретируются как в рамках модели sp-d обмена Зинера (косвенный обмен посредством носителей заряда в валентной зоне), так и в рамках модели двойного обмена Зинера (косвенный обмен посредством носителей заряда в примесной зоне Mn). Кроме получения слоев (Ga,Mn)As различной толщины, возможна реализация ферромагнитных полупроводниковых структур на основе GaAs путем введения Mn в виде δ-легирующего слоя. В GaAs структурах с δ-слоем Mn, полученных методом молекулярно-лучевой эпитаксии, ферромагнитные свойства возникали при наличии вблизи б-слоя Мп потенциальной ямы гетероперехода GaAs/AlGaAs, что связывалось c косвенным обменом через дырки, локализованные В потенциальной яме. Структуры δ-слоем Mn гетеропереходом GaAs/AlGaAs обладали наибольшей температурой Кюри (250 K) для системы GaAs:Mn, однако эти результаты не были воспроизведены другими исследовательскими группами. Для GaAs структур с δ-слоем Mn, полученных методом комбинацией газофазной эпитаксии И лазерного распыления, ферромагнитные свойства наблюдались и при отсутствии потенциальной ямы вблизи б-слоя. В третьей главе диссертации рассматривается вопрос влияния носителей заряда в валентной зоне и в квантовой яме InGaAs/GaAs, расположенной вблизи дельта-слоя, на косвенное обменное взаимодействие между атомами Mn в GaAs структурах с δ-слоем Mn.

В физике магнитных полупроводников наиболее исследованной магнитной примесью является Mn, поскольку в ряде полупроводников  $A^{III}B^V$  (GaAs, InAs, InSb, GaSb) атомы Mn проявляют относительно высокую акцепторную активность и примесь Mn является источником не только магнитного момента, но и источником носителей заряда (дырок), что необходимо для реализации косвенного обменного взаимодействия посредством носителей заряда. Гораздо меньший объем экспериментальных и теоретических работ был выполнен для

других атомов 3d металлов в полупроводниках  $A^{III}B^{V}$ , в частности для Fe. Несмотря на имеющийся определенный массив общих знаний о поведении Fe в полупроводниках  $A^{III}B^{V}$ , детали многих процессов и эффектов, в легированных Feполупроводниках остаются неясными и непрогнозируемыми. Это привело к интересной и редкой в науке ситуации, выразившейся в том, что богатый на различные эффекты материал лежал нетронутый десятилетиями, до начала 2010-х гг, когда группой из университета Токио под руководством М. Танаки были получены первые эпитаксиальные слои однофазного ферромагнитного полупроводника (In,Fe)As. В дальнейшем этой группой был создан магнитный полупроводник (Ga,Fe)Sb с температурой Кюри выше комнатной [6]. В 2017 г. в научно-исследовательском физико-техническом институте Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского (НИФТИ ННГУ) был впервые получен однофазный магнитный полупроводник (In,Fe)Sb, а в 2020 г. однофазный магнитный полупроводник GaAs:Fe. В настоящее время активные работы по созданию и исследованию ферромагнитных эпитаксиальных слоев  $A^{III}B^{V}$ : Fe параллельно ведутся группой М. Танаки и сотрудниками лаборатории Спиновой и оптической электроники НИФТИ ННГУ. Физика магнитных полупроводников A<sup>III</sup>B<sup>V</sup>: Fe имеет значительные отличия от физики магнитных полупроводников  $(A^{III},Mn)B^{V}$ . В частности, достоверно неизвестно даже о таком фундаментальном свойстве, как расположение уровней вносимых энергетический спектр узкозонных полупроводников InAs, InSb, GaSb. Из числа названных, полупроводники InSb и GaSb приобретают ярко выраженные ферромагнитные свойства с температурой Кюри выше комнатной при их сильном легировании железом. Для (In,Fe)As малая эффективная масса носителей указывает, что проводимость в материале осуществляется электронами в зоне проводимости, и магнетизм в (In,Fe)As может быть интерпретирован в рамках *spа* модели Зинера (косвенное обменное взаимодействие посредством носителей заряда в зоне проводимости). Для слоев (Ga,Fe)Sb и (In,Fe)Sb эксперименты указывают на обменное взаимодействие, не связанное напрямую с носителями заряда. Возможным вариантом обмена между ближайшими атомами Fe в

(Ga,Fe)Sb и (In,Fe)Sb являются ферромагнитный сверхобмен через промежуточный атом Sb. Особенности технологии получения и результаты экспериментальных исследований впервые созданного высокотемпературного однофазного ферромагнитного полупроводника (In,Fe)Sb рассматриваются в четвертой и пятой главах диссертации.

В магнитном полупроводнике GaAs: Fe вероятен двойной обмен Зинера, при котором происходит спин-зависимый переход электрона между d оболочками ближайших атомов Fe. Отличием GaAs: Fe от (In,Fe)As, (Ga,Fe)Sb и (In,Fe)Sb является расположение в пределах относительно широкой запрещенной зоны d уровней Fe, разделенных расщеплением кристаллического поля. В GaAs: Fe, в отличие от более узкозонных магнитных полупроводников  $A^{III}B^{V}$ : Fe, носители заряда локализованы на d орбиталях Fe, и энергетически находятся в пределах разрешенных состояний довольно глубокой примесной зоны Fe. Особенности технологии получения и результаты экспериментальных исследований впервые созданного высокотемпературного однофазного ферромагнитного полупроводника GaAs: Fe рассматриваются в шестой главе диссертации.

Одной из конечных целей в рамках задач разработки и исследования разбавленных магнитных полупроводников является интеграция слоев таких материалов в приборы опто- и микроэлектроники. Подобная интеграция позволит использовать спектр спин-зависимых явлений в приборных полупроводниковых структурах, что может лечь в основу построения приборов спинтроники, работающих на новых физических принципах и отличающихся повышенной производительностью и пониженным энергопотреблением. Для интеграции слоев A<sup>III</sup>B<sup>V</sup>:Fe полупроводников В магнитных полупроводниковые приборы необходима разработка технологии эпитаксии полупроводниковых слоев на поверхности слоев  $A^{III}B^{V}$ : Fe. Многослойные гетероструктуры магнитных полупроводников n- ((In,Fe)Sb) и p-типа ((Ga,Fe)Sb) были впервые реализованы в НИФТИ ННГУ. В седьмой главе рассматриваются многослойные эпитаксиальные гетероструктуры основе магнитных полупроводников на различного состава.

#### Цели и задачи диссертационной работы

Для создания приборов спинтроники необходимы полупроводниковые материалы с преимущественно поляризованными по спину носителями заряда — ферромагнитные полупроводники. **Целью** работы является расширение существующих представлений о реализации косвенного ферромагнитного обмена в магнитных полупроводниках на основе соединений  $A^{III}B^V$ , легированных Мп и Fe и поиск на основе новых представлений путей достижения высокой температуры Кюри (превышающей комнатную температуру) в новых материалах спинтроники на основе распространенных полупроводников.

Для достижения указанной цели были поставлены следующие задачи:

- 1. Определение применимости метода экспериментального исследования магнитотранспортных эффектов (в частности, аномального эффекта Холла) в слоях магнитных полупроводников для установления наличия преимущественной спиновой поляризации носителей заряда.
- 2. Использование технологии управления концентрацией носителей заряда с помощью контролируемого введения радиационных дефектов в полупроводниковые слои  $A^{\rm III}B^{\rm V}$ , легированные Mn и Fe, для выявления каналов проводимости и определения участия основных носителей заряда в косвенном ферромагнитном обменном взаимодействии между введенными атомами 3d примеси.
- 3. Формирование новых эпитаксиальных слоев  $A^{III}B^V$ , сильно легированных Fe (до  $\sim 20$  ат. %). Исследование особенностей внедрения в полупроводники  $A^{III}B^V$  атомов Fe с очень высокой концентрацией.
- 4. Формирование многослойных эпитаксиальных гетероструктур на основе различных магнитных полупроводников  $A^{III}B^V$ : Fe и формирование многокомпонентных соединений  $A^{III}B^V$ : Fe.

#### Научная новизна работы

1) На примере двухфазных слоев (In,Mn)As, (Ga,Mn)Sb и (In,Fe)Sb с ферромагнитными включениями второй фазы впервые экспериментально и

теоретически показано, что наблюдаемая в слоях магнитных полупроводников гистерезисная зависимость сопротивления Холла от магнитного поля может быть следствием не аномального, а нормального эффекта Холла, определяемого действием силы Лоренца на носители заряда в магнитном поле ферромагнитных включений. Для корректной характеризации слоев магнитного полупроводника методом исследования магнитополевых зависимостей сопротивления Холла необходимо изучение их кристаллической структуры и фазового состава.

- 2) Впервые экспериментально установлено, что ферромагнитные свойства GaAs структур δ-слоем Mn обменным определяются косвенным взаимодействием посредством носителей заряда в примесной зоне Мп. Концентрация дырок в валентной зоне, как и наличие квантовой ямы вблизи бслоя Мп не оказывает определяющего влияния на обменное взаимодействие между атомами Mn. Перенос заряда в GaAs структурах с δ-слоем Mn определяется каналом проводимости по примесной зоне Мп, с высокой концентрацией носителей и низкой подвижностью, и каналом проводимости по валентной зоне, со значительно более низкой концентрацией носителей и более высокой их подвижностью. Исключение канала проводимости, связанного с носителями заряда в валентной зоне, не оказывает определяющего влияния на ферромагнитные свойства GaAs структур с δ-слоем Mn. Впервые показано, что наличие квантовой ямы, расположенной вблизи δ-слоя Мп, не оказывает определяющего влияния на ферромагнитные свойства структуры, поскольку концентрация носителей заряда в квантовой яме ( $\sim 1\cdot10^{12}~{\rm cm}^{-2}$ ) на несколько порядков величины меньше концентрации носителей в области δ-слоя и имеющих энергии, соответствующую разрешенным состояниям примесной зоны Мп (~  $1.10^{15} \text{ cm}^{-2}$ ).
- 3) Впервые были получены однофазные слои собственного (intrinsic) магнитного полупроводника (In,Fe)Sb с температурой Кюри выше комнатной при концентрации атомов Fe равной 13 ат. %. Для формирования слоев (In,Fe)Sb использовался метод импульсного лазерного осаждения. Исходные слои (In,Fe)Sb обладают *n*-типом проводимости.

- 4) Впервые экспериментально установлено, что концентрация и тип основных носителей заряда в однофазных слоях (In,Fe)Sb не оказывают значительного влияния на ферромагнитное обменное взаимодействие между атомами Fe, следовательно, ферромагнетизм не связан с механизмом косвенного обменного взаимодействия между атомами Fe посредством носителей заряда. В (In,Fe)Sb наиболее вероятным механизмом косвенного обмена между атомами Fe является ферромагнитный сверхобмен через атомы Sb.
- 5) Впервые были получены однофазные слои собственного магнитного полупроводника GaAs: Fe с температурой Кюри выше комнатной. Для формирования слоев использовался метод импульсного лазерного осаждения. Установлено, что атомы Fe при их концентрации порядка 10 20 ат. % в GaAs равновероятно замещают как атомы Ga, так и атомы As. Наиболее вероятным механизмом косвенного ферромагнитного обмена между атомами Fe в GaAs является механизм двойного *d-d* обмена Зинера при переходе электрона между различно заполненными *d* оболочками ближайших атомов Fe.
- 6) Впервые были сформированы эпитаксиальные гетероструктуры на основе различных однофазных слоев  $A^{III}B^V$ , сильно легированных Fe (концентрация атомов Fe составляла 10-23 ат. %). Для формирования многослойных структур использовался методом импульсного лазерного распыления. Получены эпитаксиальные слои тройных соединений  $A^{III}B^V$ , сильно легированных Fe.

#### Практическая значимость работы

Работа посвящена получению новых полупроводниковых материалов для реализации практически применимых приборов спиновой электроники. Для этого необходимо расширение существующих представлений о реализации косвенного ферромагнитного обмена в магнитных полупроводниках и поиск новых путей достижения высокой температуры Кюри в материалах спинтроники на основе Проведены распространенных полупроводников. теоретические И экспериментальные транспорта носителей исследования заряда слоях магнитных полупроводников с ферромагнитными включениями второй фазы.

Формирование данных включений является предельным случаем спинодального распада при сильном легировании полупроводниковых материалов в процессе формирования магнитных полупроводников. Формирование второй оказывает влияние не только на магнитные, но и магнитотранспортные свойства материалов спинтроники, что имеет принципиальную важность как при их исследовании, так и при дальнейшем использовании таких материалов. Получено экспериментальное подтверждение возможности ферромагнитного обменного взаимодействия между атомами 3d примеси посредством носителей заряда с энергией, соответствующей разрешенным состояниям в запрещенной зоне полупроводника. Этот результат потенциально позволяет формировать магнитные полупроводники с возможностью задания концентрации и типа зонных носителей заряда без непосредственного влияния на ферромагнитный обмен в структуре. Синтезированы новые материалы для полупроводниковой спинтроники на основе распространенных полупроводников A<sup>III</sup>B<sup>V</sup>, имеющие температуру Кюри не ниже комнатной. Получены экспериментальные данные о возможных механизмах косвенного ферромагнитного обмена в ферромагнитных полупроводниках  $A^{III}B^{V}$ :Fe. Полученные результаты имеют как фундаментальную, практическую значимость.

- Полученные теоретические и экспериментальные результаты по эффекта Холла особенностям проводящих ферромагнитными слоях с включениями второй фазы позволяют правильно интерпретировать эффекты магнитотранспортные неоднофазных В пленках магнитных полупроводников. Установлено, что экспериментальное наблюдение аномального эффекта Холла является однозначным не свидетельством наличия преимущественной спиновой поляризации носителей заряда.
- 2) Полученные результаты по особенностям транспорта носителей заряда и ферромагнитному обменному взаимодействию с участием состояний примесной зоны Мп в GaAs, отделенных от валентной зоны и зоны проводимости, указывают на возможность формирования новых магнитных полупроводников на основе полупроводников  $A^{III}B^V$ , легированных глубокой 3d примесью, например

GaAs: Fe. Полученные результаты о природе ферромагнетизма в GaAs структурах с δ-легированным слоем Мп открывают возможность для разработки более эффективных светоизлучающих приборов с циркулярно-поляризованной фото- и электролюминесценцией. Это связано с тем, что квантовая яма (являющаяся областью излучательной рекомбинации), расположенная вблизи δ-слоя Мп, не оказывает определяющего влияния на обменное взаимодействие в области δ-слоя и, следовательно, возможно проектирование области квантовой ямы, не привязанное к дизайну области δ-слоя Мп (с учетом технологии формирования δ-слоя Мп, в частности пониженной температуры роста).

- 3) Разработана лабораторная технология формирования методом импульсного лазерного осаждения эпитаксиальных слоев новых однофазных ферромагнитных полупроводников  $A^{III}B^V$ : Fe с температурой Кюри выше комнатной. Впервые полученные ферромагнитные полупроводники (In,Fe)Sb и GaAs: Fe могут являться как инжекторами, так и детекторами поляризованных по спину носителей заряда и могут быть интегрированы в полупроводниковые структуры  $A^{III}B^V$ .
- 4) Разработана лабораторная технология формирования многослойных эпитаксиальных гетероструктур со слоями различных магнитных полупроводников  $A^{III}B^V$ , сильно легированных Fe. Это открывает возможность создания полупроводниковых приборов с интегрированными слоями  $A^{III}B^V$ : Fe, использующих спиновую степень свободы электрона и функционирующих при комнатной температуре.
- 5) Разработана лабораторная технология формирования эпитаксиальных однофазных многокомпонентных магнитных полупроводников  $A^{III}B^V$ , сильно легированных Fe. Этот результат расширяет спектр высокотемпературных ферромагнитных полупроводников  $A^{III}B^V$ : Fe и, в частности, позволяет сформировать магнитный полупроводник  $A^{III}B^V$ : Fe с требуемыми значениями ширины запрещенной зоны, удельного сопротивления и типа основных носителей заряда.

#### Методология и методы исследования

Исследованные структуры были получены методом комбинации газофазной эпитаксии и импульсного лазерного распыления в газовой атмосфере, а также методом импульсного лазерного распыления в вакууме.

Исследования поперечного сечения структур были выполнены методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на аналитическом электронном микроскопе высокого разрешения JEOL JEM-2100F. Элементный состав структур определялся методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) в режиме сканирующей просвечивающей электронной микроскопии с использованием детектора Oxford X-max, установленного на микроскопе.

Поверхность структур исследовалась с использованием атомно-силового микроскопа NT-MDT Solver PRO-M и сканирующего электронного микроскопа ЭДС детектором. Исследование поверхности структур методом магнитно-силовой микроскопии проводились с использованием атомно-силового микроскопа SmartSPM (AIST-NT).

Исследования элементного состава по толщине структур были выполнены методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии с использованием установки на базе сверхвысоковакуумного комплекса Omicron Multiprobe RM и методом вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС) с использованием установки TOF.SIMS-5.

Спектры отражения были получены при комнатной температуре с использованием спектрофотометра Cary Varian 6000i. Для исследования края собственного поглощения использовался инфракрасный Фурье спектрометр Bruker VERTEX 80.

Исследования магнитного циркулярного дихроизма проводились на оптической установке на базе монохроматора МДР-23, включающей газоразрядную ксеноновую лампу, призму Глана-Тейлора, фотоэластичный модулятор Hinds PEM-100, фотоэлектронный умножитель, фазочувствительные вольтметры Stanford SR810 и SR830.

Магнитотранспортные свойства структур исследовались на установке на базе Не криостата замкнутого цикла Janis CCS-300S/202, включающей источник-измеритель Keithley 2400, источник тока Keithley 6221, вольтметр Keithley 2182A.

Исследования намагниченности проводились на магнетометре переменного градиента силы, изготовленном в НИФТИ ННГУ.

#### Положения, выносимые на защиту

- 1) В проводящих парамагнитных тонких слоях с ферромагнитными включениями возможно наблюдение гистерезисной зависимости сопротивления Холла от внешнего магнитного поля при температурах ниже температуры Кюри включений. Причиной гистерезисной магнитополевой зависимости сопротивления Холла в подобных системах является сила Лоренца, связанная с наличием локального магнитного поля, создаваемого включениями второй фазы и, следовательно, имеет место нормальный, а не аномальный эффект Холла.
- 2) Транспортные свойства GaAs структур со встроенным одиночным б-слоем Мп определяются каналами проводимости по примесной зоне Мп и по валентной зоне. Ферромагнитные свойства GaAs структур с одиночным б-слоем Мп определяются носителями заряда в акцепторной примесной зоне Мп. Подавление канала проводимости по валентной зоне не приводит к принципиальному изменению ферромагнитных свойств GaAs структур с б-слоем Мп.
- 3) Слои (In,Fe)Sb со средней концентрацией железа 13 ат. %, полученные методом импульсного лазерного осаждения при температурах ростового процесса 200 250 °C, являются однофазным магнитным полупроводником с температурой Кюри не менее 295 К.
- 4) Ферромагнитные свойства однофазного магнитного полупроводника (In,Fe)Sb не связаны с механизмом косвенного обменного взаимодействия посредством носителей заряда. Изменение концентрации и типа основных носителей заряда не оказывает значительного влияния на ферромагнитные свойства (In,Fe)Sb.

- 5) Слои GaAs: Fe со средней концентрацией железа 20 ат. %, полученные методом импульсного лазерного осаждения при температурах ростового процесса 180 200 °C, являются однофазным магнитным полупроводником с температурой Кюри не менее 295 К. Транспортные свойства магнитного полупроводника GaAs: Fe определяются носителями заряда в акцепторной примесной зоне Fe.
- 6) Метод импульсного лазерного осаждения при температуре ростового процесса  $200-220\,^{\circ}\mathrm{C}$  позволяет формировать многослойные эпитаксиальные гетероструктуры с однофазными слоями магнитного полупроводника  $\mathrm{A^{III}B^{V}}$ : Fe со средней концентрацией железа в слоях 10-23 ат. %. Метод импульсного лазерного осаждения позволяет формировать однофазные эпитаксиальные слои магнитного полупроводника на основе тройных твердых растворов  $\mathrm{A^{III}B^{V}}$ , сильно легированных Fe.

#### Степень достоверности и апробация работы

Основные результаты работы обсуждались на семинарах НИФТИ ННГУ и физического факультета ННГУ. Материалы диссертационной работы были представлены на российских и международных научных конференциях, в их числе: Московском международном симпозиуме по магнетизму Moscow International Symposium on Magnetism MISM (Mockba 2011, 2014, 2017), Международном симпозиуме «Нанофизика и наноэлектроника - 2011, 2013, 2014, 2015, 2016, 2017, 2018, 2019, 2020, 2021» (Нижний Новгород), Международном симпозиуме Nanomeeting-2013. Physics, Chemistry and Application of Nanostructures (Минск), Международном симпозиуме Donostia International Conference on Nanoscaled Magnetism and Applications (2013, Сан-Себастьян), Международном симпозиуме International Conference "Spin physics, spin chemistry and spin (2015,Санкт-Петербург), technology" Международной конференции IIIInternational Conference on Modern Problems in Physics of Surfaces Nanostructures (2017, Ярославль), Международном симпозиуме VII Euro-Asian Symposium «Trends in MAGnetism» «EASTMAG 2019» (2019, Екатеринбург),

Уральской международной зимней школе по физике полупроводников UIWSPS-2020 (2020, Екатеринбург).

Представленные в диссертации результаты были получены в ходе выполнения следующих проектов (руководитель Кудрин А.В.):

- 1) РНФ «Разработка технологии создания эпитаксиальных структур на основе тройных твердых растворов магнитных полупроводников (А3,Fe)В5 с задаваемыми свойствами (температурой Кюри, типом проводимости, концентрацией носителей заряда, параметром кристаллической решетки, ширины запрещенной зоны)» № 18-79-10088.
- 2) ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг. «Исследования новых полупроводниковых А3(Mn)В5, Si(Mn) и полуметаллических MnB5 материалов спинтроники и структур на их основе» № П-1145;
- 3) Грант Президента РФ для поддержки молодых кандидатов наук «Разработка базовых элементов электроники нового поколения на основе полупроводниковых наноструктур со спин–зависимыми квантово-механическими свойствами» МК-5198.2012.2;
- 4) Грант Президента РФ для поддержки молодых кандидатов наук «Анализ влияния фазового, элементного состава и микрокристаллического состояния эпитаксиальных структур на основе полупроводников АЗБ5, легированных примесью переходных элементов, на их применимость в спиновой и оптической электронике» МК-8221.2016.2;
- 5) Грант РФФИ «Ферромагнитные слои нового типа: двухфазные эпитаксиальные структуры Ga(In)MnAs/GaAs, полученные методом реактивного лазерного распыления в газовой атмосфере» № 12-07-00433.

#### Личный вклад автора

Автором внесён определяющий вклад при постановке научных задач, проведении экспериментальных исследований, разработке параметров роста слоев  $A^{III}B^V$ , сильно легированных Fe, и гетероструктур на их основе. Автор

принимал участие в постановке, обсуждении и анализе всех экспериментов, которые не были выполнены лично им.

Автором выполнено получение и анализ спектров отражения структур. Автором выполнены все транспортные и магнитотранспортные исследования, а также анализ полученных результатов. Автором диссертации при содействии М.В. Дорохина (ННГУ) и П.Б. Деминой (ННГУ) выполнены исследования магнитного циркулярного дихроизма

Выращивание структур проводилось Звонковым Б.Н. и Лесниковым В.П. (ННГУ) при участии автора работы.

Планирование экспериментов по ионной имплантации проводились автором совместно с Даниловым Ю.А (ННГУ). Ионная имплантация была выполнена Васильевым В.К. (ННГУ) и Дудиным Ю.А. (ННГУ).

Аналитические выражения модели проводящего слоя с ферромагнитными включениями второй фазы (глава 2) получены Швецовым А.В. совместно с Конаковым А.А. и автором диссертации.

Обсуждения результатов проводились совместно с Даниловым Ю.А., Дорохиным М.В., Конаковым А.А., Павловым Д.А., Соболевым Н.А., Тимофеевым А.А.

Исследования структур методом просвечивающей электронной микроскопии выполнены в группе Д.А. Павлова с сотрудниками (А.И. Бобров, Ю.В. Усов, В.Е. Милин), а также Табачковой Н.Ю. (ИОФ РАН). Анализ результатов просвечивающей электронной микроскопии проведен автором диссертации.

Исследования рентгеновской дифракции выполнены Юниным П.А. (ИФМ РАН) и Трушиным В.Н. (ННГУ). Анализ спектров рентгеновской дифракции проведен автором диссертации.

Получение рельефа поверхности структур методом атомно-силовой микроскопии выполнено Крюковым Р.Н. (ННГУ).

Исследование химического состава структур методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии было выполнено Крюковым Р.Н., Николичевым

Д.Е. и Зубковым С.Ю. (ННГУ). Исследование поверхности структур методом сканирующей электронной микроскопии выполнены Алафердовым А.В. (UNICAMP, Бразилия) и Боряковым А.В. (ННГУ). Исследования методом магнитно-силовой микроскопии выполнены М.П. Темирязевой (Фрязинский филиал ИРЭ РАН).

Исследования спектров пропускания и отражения слоев (In,Fe)Sb в области края фундаментальной полосы поглощения выполнены Комковым О.С. (СПбГЭТУ «ЛЭТИ»). Анализ данных и построение спектров поглощения выполнены автором диссертации.

#### Объем и структура диссертации

Диссертация состоит из введения, литературного обзора, шести оригинальных глав, заключения, списка литературы. Общий объём диссертации составляет 387 страницы, включая 175 рисунка и 8 таблиц. Список цитируемой литературы содержит 309 источников.

Во введении показана актуальность темы, представлены цели и задачи работы, показана научная новизна, практическая значимость и положения, выносимые на защиту.

В **первой главе** проведен обзор литературы по особенностям встраивания атомов переходных элементов в матрицу полупроводников  $A^{III}B^V$  и возникающим при этом характерным эффектам. Рассмотрены основы теории кристаллического поля применительно к атомам переходных элементов в полупроводниках  $A^{III}B^V$ . Рассмотрены особенности расположения примесных уровней Mn и Fe в зонной структуре ряда полупроводников  $A^{III}B^V$ , в частности, в InP, GaP, GaAs, AlGaAs, GaAsP, GaSb, InAs, InSb. Рассмотрены основные особенности магнитных полупроводников на примере полупроводников  $A^{III}B^V$ , легированных Mn и Fe.

Во **второй главе** рассматриваются особенности магнитополевых зависимостей сопротивления Холла в парамагнитных слоях с ферромагнитными включениями второй фазы. Проведено экспериментальное и теоретическое исследование особенностей эффекта Холла в слое (In,Mn)As с ферромагнитными

включениями MnAs. Установлено, что в подобных системах возможно возникновение гистерезисных зависимостей сопротивления Холла от магнитного поля как результат влияния локального магнитного поля ферромагнитных включений на транспорт носителей заряда. Показано, что гистерезис на магнитополевых зависимостях сопротивления Холла в подобных системах связан не с аномальным, а с нормальным эффектом Холла и является следствием гистерезисной магнитополевой зависимостью намагниченности ферромагнитных включений второй фазы.

В третьей главе представлены результаты экспериментальных работ по исследованию природы транспортных и ферромагнитных свойств GaAs структур с δ-легированным слоем Mn. Для GaAs структур с одиночным δ-слоем Mn и структур с δ-слоем Mn и квантовой ямой InGaAs/GaAs проведены исследования магнитотранспортных свойств до и после создания в них радиационных дефектов путем облучения ускоренными ионами Не<sup>+</sup>. Создание радиационных дефектов позволяет подавить каналы проводимости, не связанные с переносом носителей заряда по акцепторной примесной зоне Мп. По результатам исследований сделан вывод, что ферромагнитные свойства GaAs структур с б-слоем Mn определяются исключительно носителями заряда в примесной зоне марганца. Также сделан вывод, что расположение квантовой ямы вблизи б-легированного слоя Мп не оказывает влияние на ферромагнитные свойства структуры. Рассмотренные GaAs δ-слоем Мп являются характерным структуры примером магнитных полупроводников  $A^{III}B^V$ , транспортные и ферромагнитные свойства которых определяются носителями заряда в примесной зоне, отделенной от разрешенных 30H.

В **четвёртой главе** описываются результаты технологических работ по формированию тонких слоев InSb, сильно легированных Fe. Показано, что использование оптимальных технологических параметров позволяет сформировать гладкие однофазные слои (In,Fe)Sb толщиной 40 — 80 нм с концентрацией Fe до 13 ат. %. Показано, что в слоях (In,Fe)Sb атомы Fe замещают преимущественно атомы In. Представлены результаты исследования

транспортных, магнитотранспортных, оптических и магнитооптических свойств полученных слоев (In,Fe)Sb. Показано, что слои (In,Fe)Sb являются магнитным полупроводником с собственным ферромагнетизмом и температурой Кюри выше 295 К для слоев с максимальной концентрацией Fe.

В пятой главе рассматривается влияние концентрации и типа основных носителей заряда на магнитные свойства слоев (In,Fe)Sb. Целью проведенных работ является выяснение вопроса, связан ли ферромагнетизм в слоях узкозонного магнитного полупроводника с механизмом косвенного обменного взаимодействия посредством носителей заряда. Изменение концентрации и типа носителей заряда проводилось путем создания в слоях (In,Fe)Sb электрически активных радиационных дефектов вследствие облучения ускоренными ионами  ${\rm He}^+$ . По результатам исследований сделан вывод, что наиболее вероятным механизмом ферромагнетизма в слоях (In,Fe)Sb является механизм, связанный с перекрытием волновых функций d оболочек атомов Fe, такой как механизм ферромагнитного сверхобмена.

В шестой главе описываются результаты технологических работ по формированию тонких слоев GaAs, сильно легированных Fe. Показано, что параметров использование оптимальных технологических позволяет сформировать гладкие однофазные слои GaAs:Fe толщиной около 35 нм с концентрацией Fe до 20 ат. %. Показано, что в слоях GaAs:Fe с концентрацией железа 10 – 20 ат. % атомы Fe равновероятно замещают атомы Ga и As. Представлены результаты исследования транспортных, магнитотранспортных, оптических и магнитооптических свойств полученных слоев GaAs:Fe. Показано, что слои GaAs: Fe являются магнитным полупроводником с собственным ферромагнетизмом и температурой Кюри выше 295 К для слоев с максимальной концентрацией Fe. Показно, что транспортные свойства слоев GaAs:Fe определяются переносом носителей в примесной зоне Fe. По результатам наиболее исследований вывод, вероятным сделан что механизмом ферромагнетизма является механизм двойного *d-d* обмена Зинера через носители заряда в примесной зоне Fe.

В седьмой главе описываются результаты технологических работ по формированию многослойных эпитаксиальных гетероструктур с различными слоями магнитных полупроводников на основе соединений  $A^{III}B^V$ , сильно легированных Fe. Показано, что при температурах ростового процесса 200 – 220 °C возможно формирование эпитаксиальных гетероструктур с однофазными слоями  $(A^{III},Fe)B^V$  с концентрацией железа 10-23 ат. %. Слои  $(A^{III},Fe)B^V$ , сильно легированные Fe, обладают достаточно высоким кристаллическом качеством для проведения эпитаксиального роста слоев GaAs на их поверхности. Показана возможность формирования однофазных эпитаксиальных многокомпонентных твердых растворов  $A^{III}B^V$ , сильно легированных Fe и являющихся магнитными полупроводниками.

## Глава 1. Полупроводники ${\bf A}^{\rm III}{\bf B}^{\rm V}$ , легированные переходными металлами (Литературный обзор)

Концепция полупроводниковой спиновой электроники (спинтроники) основывается на возможности использования спина носителей заряда для обработки и передачи информации в потенциальных полупроводниковых приборах нового поколения. Основной вариант реализации приборов полупроводниковой спинтроники основывается на использовании полупроводниковых материалов, в которых носители заряда (желательно обоих типов) имеют преимущественную собственную поляризацию по спину в внешнего воздействия полупроводник (магнитного отсутствие на электромагнитного излучения). Ряд таких полупроводниковых материалов (магнитных полупроводников) реализован за счет легирования переходных металлов (как правило 3d), в частности, марганцем и железом. В главе 1 будут рассмотрены особенности встраивания атомов переходных металлов в полупроводниковую матрицу и возникающие характерные эффекты.

## 1.1. Химические связи в полупроводниках IV группы и $\mathbf{A}^{\mathrm{III}}\mathbf{B}^{\mathrm{V}}$

При образовании молекулы вместо исходных s, p, d орбиталей отдельных атомов могут образовываться гибридные электронные облака для наибольшего перекрытия электронных облаков соседних атомов молекулы [1,2]. Причиной гибридизации облаков является более выигрышное энергетическое состояние (меньшая потенциальная энергия) образующейся молекулы в результате большего перекрытия гибридных электронных облаков, чем при возможной связи в молекуле без гибридизации. Число образующихся гибридных орбиталей равно общему числу атомных орбиталей, участвующих в гибридизации. В молекулах часто встречаются sp,  $sp^2$ ,  $sp^3$  гибридизации атомных орбиталей. В этих случаях гибридизуются одна s орбиталь и одна, две или три p орбитали, соответственно. Неспаренный электрон, находящейся на валентном подуровне (обычно s или p),

может принять участие в образовании ковалентной связи. Образованию химической связи в молекуле может предшествовать возбуждение одного из атомов, сопровождающееся "распариванием" электронов на *s* орбитали (в исходной конфигурации  $s^2$ ) и его переходом на незанятую p орбиталь. Следствием этого является возрастание числа неспаренных валентных электронов и возрастание числа возможных ковалентных связей. В частности, переход из конфигураций валентных электронов  $[Ne]3s^23p^2$  (кремний) или  $[Ar]3d^{10}4s^24p^2$  $[\text{Ne}]3s^13p^3$  и  $[\text{Ar}]3d^{10}3s^13p^3$  сопровождается конфигурации (германий) возбуждениям электрона с s орбитали на незанятую p орбиталь, что формирует возникновения  $sp^3$  гибридизации и формирования четырех **УСЛОВИЯ** ДЛЯ ковалентных связей между атомами в кристаллах кремния и германия. Элементарные полупроводники IV группы (Si, Ge) состоят из атомов одного элемента, и химические связи обеспечиваются одинаковыми тетраэдрическими  $sp^3$  электронными облаками, следовательно, ковалентная связь между атомами является гомеополярной (неполярной).

В бинарных полупроводниках  $A^{III}B^V$  атомы элементов III группы имеют два электрона на валентной s орбитали и один электрон на p орбитали (например, электронная конфигурация In и Ga составляет  $[Kr]4d^{10}5s^25p^1$  и  $[Ar]3d^{10}4s^24p^1$ , соответственно), а атомы элементов V группы имеют два электрона на валентной s орбитали и три электрона на p подоболочке (например, электронная конфигурация Sb и As составляет  $[Kr]4d^{10}5s^25p^3$  и  $[Ar]3d^{10}4s^24p^3$ , соответственно). Возникновение  $sp^3$  гибридизации и формирование четырех связей между атомами в кристаллах  $A^{III}B^V$  связано не только с возбуждением электрона с s орбитали на незанятую p орбиталь в атомах III группы, но также с проявлением донорно-акцепторного механизма в одной из ковалентной связей, когда один из валентных электронов атома V группы переходит на свободную орбиталь p подоболочки атома III группы (элемент V является донором электронной пары). Упрощенно механизм образования химической связи в полупроводниках  $A^{III}B^V$  можно представить следующим образом: происходит возбуждение и "распаривание" электрона с s орбитали на незанятую p орбиталь в атоме III группы + переход

одного электрона с валентных орбиталей атома V группы на незанятую р орбиталь в атоме III группы (донорно-акцепторный механизм). Следствием электронных перераспределения электронов является формирование конфигураций с одним атомом на *s* орбитали и тремя атомами на *p* орбитали, как у атома III группы, так у атома V группы, что в дальнейшем приводит к  $sp^3$ возникновению гибридизации И формированию четырех (частично) ковалентных связей между атомами III и V группы. Присутствие двух типов  $A^{III}B^{V}$ соединениях c различной атомов В относительной электроотрицательностью и присутствие донорно-акцепторного механизма для части валентных электронов приводит к тому что, связь между атомами является частично гетерополярной (полярной). Результатом этого является неравномерное распределение электронной плотности между атомами в направлении химической связи и возникновение частично ионной связи между ними [3,4].

элементарных полупроводниках IV группы В бинарных И полупроводниках  $A^{III}B^V$  химическая связь между атомами осуществляется посредством гибридизованных тетраэдрических  $sp^3$  электронных облаков. Такая электронная конфигурация определяет возникновение  $\sigma$ -связи, когда перекрытие электронных облаков происходит вдоль прямой, соединяющей атомы. При рассмотрении химической связи между атомами в молекуле переходят от атомных электронных орбиталей, определяющих состояние электрона в атоме, к молекулярным электронным орбиталям, определяющих состояние электрона в молекуле [1]. В этом случае волновая функция, соответствующая молекулярной орбитали, может быть представлена в виде линейной комбинации волновых функций, соответствующих электронным орбиталям атомным взаимодействующих атомов (приближение линейной комбинации атомных орбиталей (ЛКАО)). Согласно основному положению метода ЛКАО, амплитуда волновой результирующей функции является результатом сложения взаимодействующих атомных волновых функций [1,5,6]. Для отдельного атома знак волновой функции определенной орибитали (например, *s* или *p*) произволен. При химической связи двух атомов знаки волновых функций их одинаковых орбиталей могут как совпадать, так и быть противоположными. При совпадении знаков атомных волновых функций вероятность нахождения электрона в межатомной области увеличивается и формируется связывающая (bonding) молекулярная орбиталь. При противоположных знаках атомных волновых функций вероятность нахождения электрона в межатомной области уменьшается (в определенной координате до нуля) и формируется антисвязывающая [7,8,9]. («разрыхляющая»), antibonding) молекулярная орбиталь Энергия электронов на связывающих молекулярных орбиталях ниже, на антисвязывающих молекулярных орбиталях выше, чем на исходных атомных орбитялях. Согласно представлениям ЛКАО волновая функция для і-той молекулярной орбитали в молекуле может быть представлена в виде:  $\Psi_i$  =  $c_{1i}\psi_1+c_{2i}\psi_2+...+c_{ni}\psi_n$ , где n – число атомных орбиталей,  $\psi_1,\ \psi_2...$  – волновые функции атомных орбиталей,  $c_{1i}$ ,  $c_{2i}$  – весовые коэффициенты. В схеме взаимодействия между атомами III и V группы можно упрощенно считать, что каждый атом обладает четырьмя гибридными атомными орбиталями, которые могут образовывать  $\sigma$ -связи с четырьмя гибридными атомными орбиталями орбитали соседнего атома (гибридные ПО сути являются комбинациями *s* и *p* орбиталей). Восемь атомных орбиталей комбинируются с образованием восьми молекулярных орбиталей с  $\sigma$ -связью. Восемь валентных электронов от атомов III и V будут размещаться на четырех связывающих молекулярных орбиталях (имеющих в первом приближении одинаковую энергию и образующих химическую связь между атомами), а четыре антисвязывающие орбитали будут не заняты. На рисунке 1.1 приведено упрощенное схематическое представление образования связывающих и антисвязывающих молекулярных орбиталей при химической связи элементов III и V групп. В кристалле происходит взаимодействие большого числа молекулярных орбиталей, что приводит к переходу от энергетических уровней электрона в изолированных (зонам) разрешенных атомах К интервалам энергетических состояний, разделенных интервалами запрещенных энергетических состояний. Совокупность связывающих молекулярных орбиталей приводит к формированию заполненной

валентной зоны, а совокупность антисвязывающих молекулярных орбиталей приводит к формированию пустой зоны проводимости.

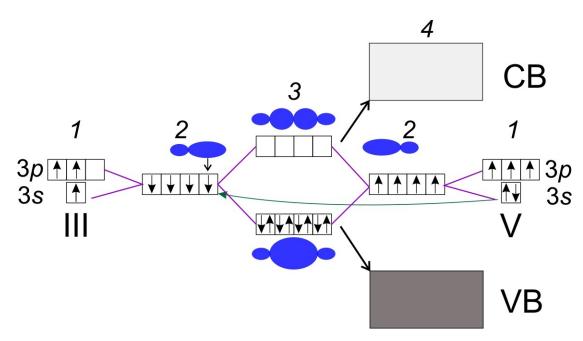


Рисунок 1.1. Упрощенное схематическое представление образование связывающих и антисвязывающих молекулярных орбиталей при химической связи атомов III и V групп: I – исходные атомные орибитали,  $2-sp^3$  гибридизация атомных орибиталей (стрелкой показан переход электрона от атома V группы к атому III группы по донорно-акцепторному механизму), 3 – результирующие связывающие (внизу) и антисвязывающие (вверху) молекулярные орбитали, 4 – формирование валентной зоны (VB) и зоны проводимости (CB) в кристалле.

Замещение атомов III и V групп в полупроводниках  $A^{III}B^V$  атомами с другим количеством электронов на атомных s и p орбиталях (в общем случае с конфигурацией, отличной от  $s^2p^1$  и  $s^2p^3$ ) приводит к иной конфигурации электронов на связывающих и антисвязывающих молекулярных орбиталях. В частности, замещение атома V группы атомом теллура с электронной конфигурацией [Kr] $4d^{10}5s^25p^4$  приводит к заселению антисвязывающей орбитали дополнительным электроном от атома теллура. Это приводит к появлению заселенного разрешенного состояния в запрещенной зоне вблизи края зоны проводимости, T.e. донорного уровня. Дополнительный электрон, не участвующий в образовании химической связи с окружающими атомами III

группы, связан с атомом донорной примеси кулоновским взаимодействием с определенной энергией (энергией активации донорной примеси). Энергетические состояния такого комплекса (примесный атом + связанный электрон) могут быть описаны в рамках водородоподобной модели примесного центра с эффективной массой связанного электрона, в первом приближении равной эффективной массе электрона в зоне проводимости. Ионизация донорного примесного центра приводит к образованию носителя в зоне проводимости. Замещение атомом с меньшим числом валентных электронов, чем у замещающего атома (например, при замещении атома III группы атомом бериллия с электронной конфигурацией  $[He]2s^2$ ) является причиной неполного заполнения связывающей молекулярной орбитали, что приводит к возникновению незаселенного разрешенного состояния в запрещенной зоне вблизи края валентной зоны, т.е. акцепторного уровня. Ненасыщенная валентная связь (незанятое состояние связывающей на молекулярной орбитали, дырка) может перемещаться на соседние эквивалентные молекулярные орбитали (что является переходом электрона с ближайших молекулярных орбиталей на незанятое состояние) в пределах радиуса, определяемого кулоновским взаимодействием с атомом примеси. Энергетические состояния такого комплекса (примесный атом + связанная дырка) также могут быть описаны в рамках водородоподобной модели примесного Примесные уровни такой природы можно рассматривать как разрешенные состояния в запрещенной зоне, отделившиеся от краев разрешенных зон, и они представляют собой мелкую примесь с энергией ионизации в GaAs порядка 0.01-0.03 эВ.

Полупроводники IV группы кристаллизуются с кристаллической решеткой типа *алмаза*, а полупроводники  $A^{III}B^V$  с кристаллической решеткой типа *цинковой обманки* (*сфалерита*) [3,4]. В решетке типа *алмаза* каждый атом расположен в центре тетраэдра, образованного четырьмя ближайшими атомами того же типа. В решетке типа *цинковой обманки* атом в центре тетраэдра окружен четырьмя атомами другого типа. Кристаллические решетки типа *алмаза* и *цинковой обманки* могут быть представлены в виде двух гранецентрированных кубических решеток,

вставленных друг в друга (грани параллельны) и сдвинутых друг относительно друга вдоль диагонали куба на четверть ее длины. Для полупроводников  $A^{III}B^V$  каждая из подрешеток состоит из атомов одного типа (III и V группы). В определенных случаях (например, в ходе неравновесного ростового процесса) полупроводники  $A^{III}B^V$  могут кристаллизоваться с кристаллической решеткой типа вюрцита. В этом случае каждый атом также находиться в центре тетраэдра, но решетка вюрцита не является кубической и может быть представлена как состоящая из двух плотноупакованных гексагональных решеток, вставленных друг в друга.

Атомы легирующей примеси, внедряемой в кристаллическую решетку полупроводника, могут замещать атомы исходного (нелегированного) материала с образованием твердого раствора замещения. В бинарных полупроводниках  $A^{III}B^V$ атомы примеси при формировании твердых растворов замещения имеют потенциальную возможность замещать атомы как элементов III, так и V группы. Следовательно, атом замещения находится в тетраэдрическом окружении атомов другой группы относительно группы замещенного атома. При легировании также возможно образование твердого раствора внедрения, когда атомы легирующей примеси занимают междоузельные положения в кристаллической решетке. В полупроводниках  $A^{III}B^V$  атомы внедрения могут находиться в тетраэдрическом либо октаэдрическом окружении ближайших атомов кристаллической решетки [10].Примеси замещения, участвующие в формировании молекулярных орбиталей посредством обобществления электронов только с валентных *s* и *p* орбиталей и не имеющие незаполненные d орбитали, создают в запрещенной зоне полупроводников  $A^{III}B^V$  относительно мелкие разрешенные (донорные и акцепторные) состояния и хорошо описываются водородоподобной моделью примесного центра. Легирующие примеси 3d переходных элементов (металлов) создают в запрещенной зоне полупроводников  $A^{III}B^V$  глубокие уровни (с энергией 0.1 эВ) [10,11,12,13]. Специфические оптические, более активации электрические и магнитные свойства полупроводников  $A^{III}B^V$ , легированных переходных 3*d* атомами элементов, связаны частично заполненной

подоболочкой примеси. Электронная конфигурация отдельных (свободных) атомов 3d переходных элементов имеет следующий вид: [Ar] $3d^{n}4s^{1}$  или 2, где Ar электронная конфигурация атома аргона  $(1s^22s^22p^63s^23p^6)$ , n - число электронов на d подоболочке. На валентной s орбитали один электрон имеют атомы Cu и Cr, у остальных 3d элементов на s орбитали находятся два электрона. В частности, для свободных атомов Mn и Fe электронная конфигурация составляет  $[Ar]3d^54s^2$  и [Ar] $3d^64s^2$ , соответственно. В свободном атоме d уровень десятикратно (с учетом ИЗ спина) пяти орбиталей вырожден ПО энергии, поскольку состоит (обозначаемых  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{x2-y2}$  и  $d_{z2}$ ) на которых может размещаться до десяти электронов с одинаковой энергией. Четыре d орбитали  $(d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}, d_{xz-y2})$  имеют одинаковую четырехлопастную форму, но разную ориентацию относительно осей прямоугольной системы координат. Пятая орбиталь  $(d_{72})$  имеет иную форму с преимущественной ориентацией распределения электронной плотности вдоль оси Z.

#### 1.2. Атомные термы

Для описания ряда оптических эффектов, связанных с переходом электронов между глубокими уровнями примеси переходных элементов, используют понятия об атомных термах. Различные методы оптических исследований позволяют установить расположение уровней 3d примеси в запрещенной зоне полупроводника.

Полное описание отдельного электрона в атоме в случае одноэлектронного приближения в рамках модели центральносимметричного поля без учета взаимодействия между электронами может быть выполнено с использованием четырех квантовых чисел:

1) Главное квантовое число (n), определяющее энергию уровня (оболочки) на котором находиться электрон. Главное квантовое число принимает целочисленные значения > 0 (n = 1, 2, 3, 4 ...). Различные энергетические уровни в

атоме (оболочки) обозначаются буквами K (n=1), L (n=2), M (n=3), N (n=4) и т.д.

- 2) Орбитальное (азимутальное) квантовое число (l), связанное с угловым моментом электрона и определяющее форму электронной орбитали. Возможно n значений орбитального квантового числа (l=0,1,2...(n-1)). Различные значения l обозначаются буквами s (l=0), p (l=1), d (l=2), f (l=3) и т.д. Совокупность 2(2l+1) электронов с данными n и l образуют электронную подоболочку (называемую также подуровнем [14]).
- 3) Магнитное квантовое число (m) характеризует различные ориентации орбиталей в пространстве. Для данного орбитального квантового числа l возможно (2l+1) расположений электронного облака в пространстве. Величина m является целым числом и изменяется в диапазоне от -l до l (-l, -(l-1), ... 0 ... +(l-1), +l). Для d орбиталей (l=2) возможно пять значений m и пять ориентаций электронных облаков.
- 4) Спиновое квантовое число (спин) s, являющееся проекцией собственного момента количества движения электрона. Спин электрона имеет два значения -1/2 и +1/2.

Заполнение электронных оболочек в атоме определяется следующими правилами:

- 1) Принцип Ауфбау (электроны последовательно заполняют орбитали с наименьшей энергией).
- 2) Принцип Паули (электроны в атоме не могут иметь состояния с четырьмя одинаковыми квантовыми числами).
- 3) Принцип Хунда (при доступности для электрона нескольких орбиталей с одинаковой энергией для данной подоболочки, электроны стремятся оставаться неспаренными т.е. стремятся сохранить спины параллельными) [8,15].

В приближении независимых электронов энергия атома определяется числом электронов на орбиталях (s, p, d, f и т.д.) и не зависит от значений m и s. В этом случае все возможные состояния атома с одной и той же электронной конфигурацией имеют одинаковую энергию (вырождены). Электронная

конфигурация атома (иона) не является полным описанием возможного расположения электронов в оболочках. Например, в конфигурации  $d^2$  два электрона потенциально могут занимать пять d орбиталей c различной ориентацией углового орбитального момента (орбитали для (2l+1) различных значений магнитного квантового числа). Также электронная конфигурация  $d^2$  не несет информации об ориентации спинов имеющихся двух электронов. На подоболочке с орбитальным квантовым числом l возможно размещение 2(2l+1)электронов. Общее число возможных вариантов размещения t электронов (с учетом принципа Паули) на подоболочке называют числом микросостояний, которое может быть определено следующим образом: число микросостояний = [15,16]. Для конфигурации  $d^2$  ( $l=2,\ t=2$ ) возможно 45 микросостояний, т.е. 45 вариантов размещения электронов на пяти орбиталях с учетом спина электрона. Для конфигурации  $d^5$  (l=2, t=5) возможно 252 микросостояния. Число микросостояний для подоболочки с одним атомом и полностью заполненной равно единице. Без учета взаимодействия между электронами все микросостояния имели бы одинаковую энергию, однако при присутствии на подоболочке более одного электрона эти электроны не являются независимыми друг от друга. Результатом взаимодействия электронов является формирование основного состояния атома (определяемого микросостоянием с наименьшей энергией) и возбужденных состояний. В общем случае для электронов в атоме существует кулоновское взаимодействие, спин-орбитальное взаимодействие (взаимодействие спинового и орбитального момента электрона), спин-спиновое взаимодействие (взаимодействие спиновых магнитных моментов). Влияние взаимодействия между электронами на энергию микросостояния и, следовательно, на полную энергию атома называют электронной корреляцией [16,5]. Корреляционные взаимодействия электронов лежат в основе правила Хунда. Для не очень тяжелых атомов (в том числе для 3d переходных элементов) преобладающим является кулоновское взаимодействие (отталкивание) между атомами. Минимальная энергия атома достигается при максимально удаленном

друг от друга размещении электронов на d орбиталях. Таким образом, микросостояния, которые соответствуют различным относительным пространственным распределениям электронов по орбиталям, имеют различную энергию, однако, не все возможные микросостояния различаются по энергии. Группы микросостояний, которые имеют одинаковую энергию, называются [5,16,17,18]. При учете только доминирующего кулоновского термами взаимодействия термами являются состояния, которые имеют одинаковые значения суммарного (полного) орбитального момента импульса всех электронов L и суммарного (полного) спинового момента всех электронов S, но различные значения проекций этих моментов  $M_L$  и  $M_S$ . В рассматриваемом приближении полный электронный момент атома J является суммой полного спина и орбитального момента всей системы: J = L + S (случай Рассела-Саундерса или LSтип связи). Символ терма для данного атомного состояния записывается следующим образом:  ${}^{2S+1}L_J$ . Величина полного орбитального момента импульса Lобозначается буквами S, P, D, F, G и т.д. для L = 0, 1, 2, 3, 4 и т.д. Величина 2S+1называется мультиплетностью. Подстрочный индекс полного электронного момента атома J часто не указывается. Число неэквивалентных термов, следовательно, энергетических состояний оказывается меньше, чем общее число микросостояний для данной электронной конфигурации атома или иона. В частности для электронных конфигураций  $d^4$  и  $d^5$  набор электронных термов составляет <sup>5</sup>**D**, <sup>3</sup>H, <sup>3</sup>G, <sup>3</sup>F, <sup>3</sup>D, <sup>3</sup>P, <sup>1</sup>I, <sup>1</sup>G, <sup>1</sup>F, <sup>1</sup>D, <sup>1</sup>S и <sup>6</sup>S, <sup>4</sup>G, <sup>4</sup>F, <sup>4</sup>D, <sup>4</sup>P, <sup>2</sup>I, <sup>2</sup>H, <sup>2</sup>G, <sup>2</sup>D, <sup>2</sup>P, <sup>2</sup>S, соответственно (жирным выделены термы основного состояния). Полностью заполненные подоболочки имеют одно значение энергии (терм  $^{1}\mathrm{S}_{0}$ ) и в формировании структуры термов атома не участвуют. Типичное расстояние между термами составляет порядка 1 эВ. Спин-орбитальное взаимодействие приводит к расщеплению термов на компоненты, характеризующиеся проекциями полного момента J. Расстояние между спин-орбитальными компонентами терма (тонкая структура) на порядок меньше, чем между различными термами.

## 1.3. Влияние окружающих атомов на энергетический спектр переходных металлов

#### 1.3.1. Теория кристаллического поля

Как указывалось выше, в полупроводниках легирующие атомы могут находиться в тетраэдрическом и октаэдрическом окружении ближайших атомов кристаллической решетки. Особенностью d (как и f) электронных орбиталей является частичное снятие их вырождения по энергии при помещении иона с такими орбиталями в электрическое поле, создаваемое окружающими ионами (лигандами). В первом приближении теории кристаллического поля принимается, что роль лигандов состоит только в создании электрического поля, а электроны лигандов не взаимодействуют с электронами центрального иона металла, т.е. особенности химической связи между центральным ионом и лигандами не рассматриваются. При помещении иона металла в окружение лигандов, имеющее симметрию, отличную от сферической, различные электронные d орбитали испытывают различное электростатическое взаимодействие с окружающим электрическим полем. Пять d орбиталей могут быть разделены на две группы на основе пространственной ориентации их электронных облаков (лопастей). Для трех d орбиталей  $(d_{xy}, d_{yz}, d_{xz})$  электронные облака ориентированы между осями прямоугольной системы координат. Эти трехкратно вырожденные d орбитали обозначаются символом  $t_2$  для тетраэдрического окружения и символом  $t_{2g}$  для октаэдрического. Для двух двукратно вырожденных d орбиталей  $(d_{\mathrm{x2-y2}}$  и  $d_{\mathrm{z2}})$ электронные облака ориентированы вдоль осей прямоугольной системы координат и обозначаются e и  $e_{\rm g}$  для тетраэдрического и октаэдрического окружения, соответственно. В тетраэдрическом окружении наиболее близко к орбитали и они испытывают более сильное лигандам расположены  $t_2$ электростатическое отталкивание, чем е орбитали. Это приводит к различиям в орбиталей. В тетраэдрическом окружении энергиях влияние кристаллического поля приводит к увеличению энергии  $t_2$ орбиталей относительно е орбиталей. В октаэдрическом окружении схема расщепления

энергии d орбиталей обратная [6,10,15,18,19]. На рисунке 1.2 схематически представлено снятие вырождения для d орбиталей в тетраэдрическом и октаэдрическом кристаллическом поле лигандов.

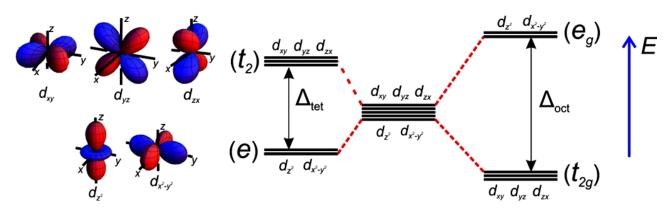


Рисунок 1.2. Расщепление энергетических уровней d орбиталей для иона переходного металла в тетраэдрическом (слева) и октаэдрическом (справа) поле окружающих лигандов.

Параметр расщепления кристаллическим полем  $\Delta$  в октаэдрическом окружении превышает соответствующую величину в тетраэдрическом окружении. Величина  $\Delta$  для ионов 3d металлов в координационных соединениях может варьироваться в диапазоне от десятых долей до единиц эВ. Часто эффект расщепления кристаллическим полем определяет окраску неорганических координационных соединений с центральным металлическим ионом. На величину расщепления кристаллическим полем влияет тип металлического иона и его зарядовое состояние, тип лигандов, межатомное расстояние, температура, симметрия окружения лигандами и ее искажения.

Гамильтониан иона переходного элемента в кристалле полупроводника можно представить в следующем виде:  $H = H_{\rm i} + H_{\rm ee} + H_{\rm CF} + H_{\rm LS} + \sum H_{\rm add}$ , где  $H_{\rm i}$  - гамильтониан свободного иона без учета электронной корреляции,  $H_{\rm ee}$  - поправка электронной корреляции,  $H_{\rm CF}$  - поправка кристаллического поля,  $H_{\rm LS}$  - поправка спин-орбитального взаимодействия,  $\sum H_{\rm add}$  – сумма дополнительных более слабых поправок, определяющих сверхтонкую энергетическую структуру. Выделяют три случая соотношений сил, определяющих энергию электронов на d (и f подуровнях): случай слабого кристаллического поля ( $H_{\rm ee} >> H_{\rm LS} >> H_{\rm CF}$ ), случай

сильного кристаллического поля ( $H_{\rm CF} >> H_{\rm ee} >> H_{\rm LS}$ ) и случай среднего кристаллического поля ( $H_{ee} >> H_{CF} >> H_{LS}$ ). В случаях слабого и среднего кристаллического поля, электроны ПОД влиянием электростатического отталкивания стремятся занять разные d (или f) орбитали и сохранить неспаренные спины. В этом случае ион будет иметь максимальный суммарный спин (высокоспиновое состояние). В случае сильного кристаллического поля энергия расщепления превышает энергию электростатического отталкивания и электронам становится энергетически выгоднее полностью заселять нижние свободные уровни (например,  $t_{2g}$  в октаэдрическом окружении), а не переходить на сильно отделенные свободные уровни с большей энергией ( $e_{\rm g}$  для октаэдрического окружения). Это приведет к уменьшению суммарного спина иона, поскольку электроны с одной энергией, но противоположными спинами будут компенсировать спиновый момент друг друга (низкоспиновое состояние). Наиболее вероятно, что для атомов переходных металлов в полупроводниках  $A^{III}B^{V}$  реализуется случай среднего кристаллического поля.

#### 1.3.2. Расщепление атомных термов

Расщепление энергетических уровней незаполненных подоболочек под действием кристаллического поля для ионов переходных металлов (для будем рассматривать 3*d* металлы) определенности В координационных соединениях составляет порядка эВ, что сравнимо с разницей по энергии между термами для свободного атома переходного металла. Частичное снятие вырождения у d уровней приводит к модификации оптических спектров, связанных с переходами между состояниями, для ионов 3d элементов, находящихся в поле лигандов, относительно оптических спектров для свободных атомов 3d элементов. У 3d ионов в поле лигандов появляются дополнительные возможные комбинации распределения электронов по d орбиталям, имеющим различную энергию, следовательно, возрастает число термов. Переход он набора характерных для свободного 3d атома с данной термов,

конфигурацией, к набору термов иона в координационном соединении или в термов. сопровождающийся увеличением числа называют расщеплением термов к кристаллическом поле. Набор термов у иона в кристаллическом поле называют набором спектроскопических состояний или состояний поля лигандов. Переход иона между состояниями с различной энергией связан с переходом электрона между различными d подоболочками и сопровождается изменением энергии электрона или ориентации его спинового момента. Переход иона между состояниями может сказываться на оптических свойствах соединения и кристалла: определять линии в спектрах поглощения или испускания. Подобные переходы называются внутрицентровыми, поскольку они связаны с переходами электронов, локализованных на d орбиталях иона и не покидающих эти орбитали. Для внутрицентровых переходов между состояниями правило отбора по спину (по мультиплетности) требует сохранения общего числа неспаренных спинов (суммарного спинового момента, следовательно, мультиплетности). Вероятность запрещенных по спину переходов отлична от нуля, но на порядки меньше, чем вероятность разрешенных по спину. На рисунке 1.3 представлены схемы преобразования термов основного состояния  $^5{\rm D}$  и  $^6{\rm S}$  для свободного атома в спектроскопические состояния для ионов с конфигурацией  $d^{0}$ ,  $d^5$  и  $d^4$  в кристаллическом поле лигандов. Конфигурации  $d^6$ ,  $d^5$  и  $d^4$  интересны тем, что их имеют ионы Fe и Mn в положении замещения атомов III группы в полупроводниках  $A^{III}B^V$ . Терм основного состояния свободного атома  $^5D$  для конфигураций  $d^6$  и  $d^4$  расщепляется на два состояния поля лигандов, обозначаемых  ${}^{5}$ Е и  ${}^{5}$ Т $_{2}$  (мультиплетность для состояний  $d^{6}$  и  $d^{4}$  одинаковая). Для конфигурации иона  $d^6$  состояние  $^5$ Е обладает меньшей энергией, чем  $^5$ Т<sub>2</sub>, для конфигурации  $d^4$  наоборот. В состояниях  ${}^5$ Е и  ${}^5$ Т $_2$  ион обладает одинаковым суммарным спином. Переход между этими состояниями связан с переходом одного электрона с энергетического уровня е орбиталей на энергетический уровень  $t_2$  орбиталей. Этот переход разрешен по спину, поскольку состояния  ${}^5{\rm E}$  и <sup>5</sup>Т<sub>2</sub> имеют одинаковую мультиплетность.

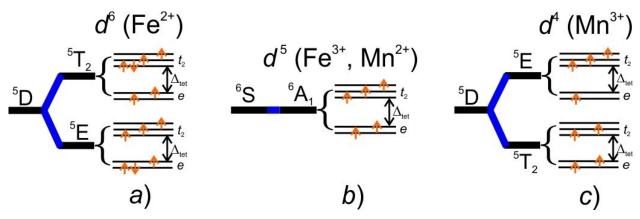


Рисунок 1.3. Преобразование термов основного состояния  $^5$ D и  $^6$ S для свободного атома в спектроскопические состояния для иона в кристаллическом поле лигандов. а) — терм  $^5$ D для иона с конфигурацией  $d^6$  (например, ион  $Fe^{2+}$ ) расщепляется в кристаллическом поле на состояния  $^5$ E (с меньшей энергией) и  $^5$ T<sub>2</sub>. b) — терм  $^6$ S для иона с конфигурацией  $d^5$  (например, ион  $Fe^{3+}$  и  $Mn^{2+}$ ) в кристаллическом поле преобразуется в состояние  $^6$ A<sub>1</sub>. c) — терм  $^5$ D для иона с конфигурацией  $d^4$  (например, ион  $Fe^{2+}$ ) расщепляется в кристаллическом поле на состояния  $^5$ T<sub>2</sub> (с меньшей энергией) и  $^5$ E.

Для конфигурации иона  $d^5$  ситуация отличается. Ион с конфигурацией  $d^5$  имеет максимальный суммарный спин по сравнению с другими конфигурациями (S = 5/2, мультиплетность 6). В кристаллическом поле терм основного состояния <sup>6</sup>S свободного атома с конфигурацией  $d^5$  преобразуется в состояние поля лигандов, обозначаемое <sup>6</sup>A<sub>1</sub>. В этом состоянии (как и в состоянии терма <sup>6</sup>S) неспаренные по спину электроны занимают все пять d орбиталей (по одному электрону на каждой) и имеют одно направление спинового момента. Любые другие конфигурации будут обладать меньшей мультиплетностью, следовательно, переходы в них запрещены по спину. В связи с этим считается, что терм <sup>6</sup>S кристаллическим полем не расщепляется. При этом, конечно, расщепление энергии d орбиталей на уровни  $t_2$  и e присутствует, но переходы электронов между этими уровнями запрещены по спину (но вероятность переходов не равна нулю). Термы возбужденных состояний также расщепляются в поле лигандов на спектроскопические состояния. В целом возможны различные варианты внутрицентровых переходов (в том числе запрещенные по спину) с участием состояний поля лигандов, полученных из основных и возбужденных атомных термов. Эти различные переходы определяют спектры поглощения и испускания

координационных соединений с ионами переходных металлов и также могут определять оптические явления в полупроводниках  $A^{III}B^V$ , легированных переходными металлами (для относительно широкозонных  $A^{III}B^V$ ). Спектроскопические состояния ионов в поле лигандов, как и термы свободных атомов, имеют также тонкую структуру, связанную с проявлением спинорбитального взаимодействия. Спин-орбитальное взаимодействие приводит к дополнительному расщеплению состояний поля лигандов. На тонкую структуру спектров внутрицентровых переходов может также влиять эффект Яна-Теллера, проявляющийся в том, что окружение иона переходного металла стремится к искажению своей конфигурации для снятия вырождения энергетических уровней.

#### 1.3.3. Теория поля лигандов

В теории кристаллического поля роль лигандов сводиться к определенным расположенным В пространстве точечным зарядам, электростатическое поле. Лиганды и ион переходного металла рассматриваются как взаимодействующие электрические диполи. Такое приближение наиболее справедливо для соединений с полностью ионным типом связи между атомами. Хотя в соединениях со значительным вкладом ковалентной связи основные положения И выводы теории кристаллического поля сохраняют справедливость, для правильной интерпретации оптических и магнитных свойств необходимо иметь представление об особенностях формирования химической связи между ионом переходного металла и окружающими его лигандами. В основе рассмотрения связи иона переходного металла с лигандами в ковалентном соединении лежит метод построения молекулярных орбиталей в приближении комбинации орбиталей линейной атомных (теория лигандов) поля [5,6,10,15,18,19].

Описание молекулярных орбиталей в комплексе с центральным атомом d металла основано на варианте метода ЛКАО — методе формирования адаптированных к симметрии линейных комбинаций атомных орбиталей (SALC,

АСЛК) [8]. Наиболее наглядная ситуация формирования молекулярных орбиталей реализуется для случая октаэдрического окружения лигандами центрального атома d металла [8,19]. В наиболее простом случае можно ограничиться рассмотрением только σ-связи между лигандами и центральным атомом. В этом случае каждый лиганд имеет одну валентную атомную орбиталь, направленную по прямой соединяющей лиганд и центральный атом металла, которая имеет локальную  $\sigma$ -симметрию относительно оси лиганд-металл. Для упрощения рассмотрения оба электрона, необходимых для образования химической связи, принято приписывать атомной орбитали лиганда, т.е. центральный атом-это ион металла с конфигурацией  $d^n$ , а все валентные электроны находятся на валентных атомных орбиталях окружающих отрицательно заряженных ионов (лигандах). В октаэдрическом окружении атомные орбитали центрального металлического 3d иона разделяются на четыре группы по их пространственной симметрии: орбиталь с группой симметрии  $a_{1g}$  (s орбиталь), три орбитали с группой симметрии  $t_{1\mathrm{u}}$  ( $p_{\mathrm{x}},\,p_{\mathrm{y}},\,p_{\mathrm{z}}$  орбитали), две орбитали с группой симметрии  $e_{\mathrm{g}}$  ( $d_{\mathrm{x2-y2}}$  и  $d_{\rm z2}$  орбитали) и три орбитали с группой симметрии  $t_{\rm 2g}$  ( $d_{\rm xy},\,d_{\rm yz},\,d_{\rm xz}$  орбитали). Как показывает метод АСЛК, из шести  $\sigma$ -направленных орбиталей лигандов можно скомбинировать следующие орбитали, удовлетворяющие нужной симметрии: одна АСЛК орбиталь симметрии  $a_{1g}$ , три АСЛК орбитали симметрии  $t_{1u}$  и две АСЛК орбитали симметрии  $e_{\rm g}$ . В октаэдрическом окружении у d металла sорбиталь сферически симметрична и находится в центре комплекса. Это обеспечивает возможность формирования  $\sigma$ -связи со всеми атомными орбиталями лигандов. Каждая орбиталь p типа d иона ориентирована к двум лигандам по оси лиганд-металл. Две d орбитали  $(d_{\mathrm{x2-y2}}$  и  $d_{\mathrm{z2}})$  также имеют ориентацию к лигандам по оси лиганд-металл. Однако, орбитали  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{xz}$  (с симметрией  $t_{2g}$ ) ориентированы между осями лиганд-металл, не имеют соответствующих АСЛК орбиталей у лигандов и участия в химической связи металл-лиганды не принимают. Молекулярные орбитали комплекса ион металла - лиганды формируются линейной комбинацией АСЛК орбиталей лиганд и орбиталей иона металла соответствующей симметрии. Например, АСЛК орбиталь симметрии  $a_{1g}$ 

комбинируется с s орбиталью металла также с симметрией  $a_{1g}$ . Результатом является одна связывающая ( $a_{1g}$ ) и одна антисвязывающая молекулярная орбиталь  $(a_{1g}^*)$  соответствующей симметрии. Аналогично получаются три связывающие  $(t_{10})$  и три антисвязывающие  $(t_{10}^*)$  молекулярные орбитали для линейной комбинации атомных орбиталей иона металла ( $p_{\rm x},\ p_{\rm y},\ p_{\rm z}$  орбитали) и АСЛК орбиталей лиганд с симметриями  $t_{1u}$ . Также формируются две связывающие  $(e_{\rm g})$  и две антисвязывающие  $(e^*_{\mathrm{g}})$  молекулярные орбитали для линейной комбинации атомных орбиталей иона металла ( $d_{x2-v2}$  и  $d_{z2}$  орбитали) и АСЛК орбиталей лиганд с симметриями  $e_{g}$ . Атомные орбитали  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{xz}$  иона металла не имеют подходящих по симметрии  $(t_{2g})$  АСЛК орбиталей лиганд и не участвуют в образовании молекулярных орбиталей с лигандами (такие орбитали называют несвязывающими). На рисунке 1.4 (а) представлена качественная схема формирования молекулярных орбиталей в октаэдрическом комплексе с центральным 3d ионом металла (конфигурация  $3d^5$ ) с учетом только  $\sigma$ -связи вдоль оси лиганд-металл. Разница по энергии между несвязывающей орбиталью  $t_{\mathrm{2g}}$  и антисвязывающей  $e^*_{\mathrm{g}}$  определяется параметром расщепления кристаллическим полем  $\Delta_{\rm oct}$ . Электроны, оставшиеся на d орбиталях иона после образования химической занимают связи лигандами, несвязывающую И антисвязывающую  $e^*_{g}$  молекулярные орбитали.

В комплексе с тетраэдрическим окружением лигандами центрального 3d иона образование молекулярных орбиталей несколько менее наглядно в связи с тем, что электронные облака атомных d орбиталей не имеют явного направления вдоль оси лиганд-металл. Однако, сразу можно понять, что (в отличие от октаэдрической конфигурации) в тераэдрическом окружении атомные орбитали  $d_{x2-y2}$  и  $d_{z2}$  направлены между осями лиганд-металл и, следовательно, будут являться несвязывающими орбиталями в комплексе. Как и для случая октаэдрического комплекса, для каждого лиганда можно для упрощения картины рассмотреть только валентную атомную орбиталь, формирующую  $\sigma$ -связь по оси лиганд-металл.

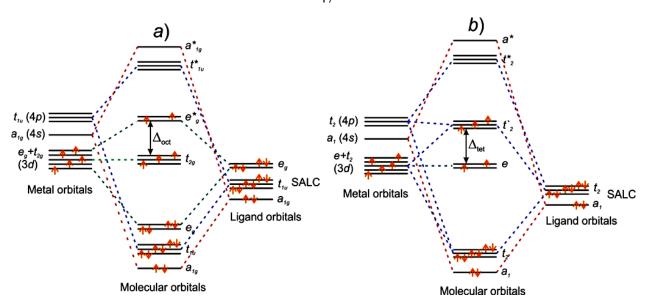


Рисунок 1.4. Качественное схематическое представление о формировании молекулярных орбиталей в комплексе с центральным  $3d^5$  ионом металла с учетом только  $\sigma$ -связи вдоль оси лиганд-металл. a) 3d ион в октаэдрическом окружении лигандами. b) 3d ион в тетраэдрическом окружении лигандами.

Для полупроводников  $A^{III}B^{V}$  такой первоначальный подход имеет основание, поскольку в кристалле валентные орбитали элементов III и V группы имеют  $sp^3$ гибридизацию и формируют  $\sigma$ -связи вдоль осей элемент III группы - элемент V группы. В тетраэдрическом окружении атомные орбитали центрального 3d иона разделяются на три группы по их пространственной симметрии: орбиталь с группой симметрии  $a_1$  (s орбиталь), три орбитали с группой симметрии  $t_2$  ( $p_x$ ,  $p_y$ ,  $p_z$ орбитали), еще три орбитали с такой же группой симметрии  $t_2$  ( $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{xz}$ орбитали) и две орбитали с группой симметрии e ( $d_{x2-v2}$  и  $d_{z2}$  орбитали). Как показывает метод адаптированных к симметрии линейных комбинаций атомных орбиталей, из четырех  $\sigma$ -направленных орбиталей лиганд в тетраэдрическом комплексе можно скомбинировать следующие орбитали, удовлетворяющие нужной симметрии: одна АСЛК орбиталь симметрии  $a_1$  и три АСЛК орбитали симметрии  $t_2$ . Одна орбиталь симметрии  $a_1$  иона (s орбиталь) и одна АСЛК орбиталь симметрии  $a_1$  лиганд формируют одну связывающую  $a_1$  и одну антисвязывающую молекулярную орбиталь  $a_1^*$ . На рисунке 1.4 (b) представлена качественная схема формирования молекулярных орбиталей в тетраэдрическом комплексе с центральным  $3d^5$  ионом металла с учетом только  $\sigma$ -связи.

Формирование молекулярных орбиталей симметрии  $t_2$  происходит более сложным образом, поскольку шесть орбиталей иона металла ( $p_{\rm x}$ ,  $p_{\rm y}$ ,  $p_{\rm z}$  и  $d_{\rm xy}$ ,  $d_{\rm yz}$ ,  $d_{\rm xz}$ орбитали) комбинируются с тремя АСЛК орбиталями лиганд. В этом случае формируется одна связывающей молекулярная орбиталь  $t_2$ , одна антисвзывающая  $t_{2}^{*}$  и одна промежуточная молекулярная орбиталь  $t_{2}^{`}$ . Две орбитали с группой симметрии e ( $d_{x2-v2}$  и  $d_{z2}$  орбитали), не имеющие подходящих АСЛК орбиталей, переходят в несвязывающую молекулярную орбиталь е. Разница по энергии между несвязывающей e и промежуточной t молекулярными орбиталями параметром расщепления кристаллическим определяется полем  $\Delta_{\text{tet}}$ . тетраэдрическом комплексе электроны на d орбиталях иона металла занимают промежуточную  $t^2$ молекулярные орбитали несвязывающую eИ преимущественно локализованы на 3d ионе.

При более строгом рассмотрении образования молекулярных орбиталей в координационном комплексе нужно рассматривать также возможные  $\pi$ -связи с участием p орбиталей лиганд, хотя химическая связь посредством  $\pi$ -связи значительно слабее. В октаэдрическом комплексе восемь р орбиталей лиганд формируют восемь АСЛК орбиталей лиганд с симметрией e (две орбитали),  $t_1$ (три орбитали) и  $t_2$  (три орбитали). У иона металла атомные орбитали симметрии следовательно,  $t_1$ АСЛК орбитали отсутствуют, лиганд образуют несвязывающую орбиталь. Однако, e и  $t_2$  АСЛК орбитали лиганд будут взаимодействовать посредством  $\pi$ -связи с  $e\left(d_{\text{x2-y2}} \text{ и } d_{\text{z2}}\right)$  и  $t_2\left(d_{\text{xv}}, d_{\text{vz}}, d_{\text{xz}}\right)$  атомными орбиталями 3d иона, т.е. со всеми d орбиталями. Это приводит к тому, что dорбитали иона металла будут участвовать в формировании связывающих (e и  $t_2$ ) и антисвязывающих ( $e^*$  и  $t^*_2$ ) молекулярных орбиталей посредством  $\pi$ -связи, а не только в формировании несвязывающей e и промежуточной t молекулярных орбиталей, как в случае учета только  $\sigma$ -связи (рисунок 1.4). Отсюда можно сделать вывод, что природа химической связи иона переходного металла с лигандами допускает смешивание электронов на d орбиталях металла с валентными электронами лигандов. На рисунке 1.5 представлена качественная

схема формирования молекулярных орбиталей в тетраэдрическом комплексе с центральным  $3d^5$  ионом металла с учетом  $\sigma$ - и  $\pi$ -связи.

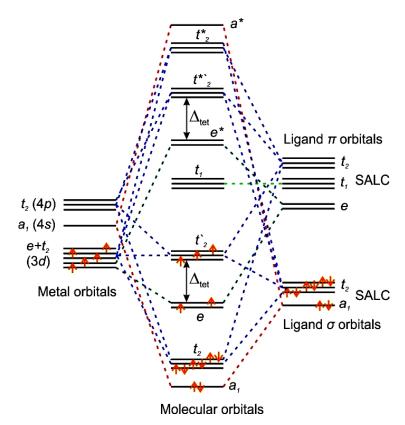


Рисунок 1.5. Качественное схематическое представление о формировании молекулярных орбиталей в тетраэдрическом комплексе с центральным  $3d^5$  ионом металла с учетом  $\sigma$ - и  $\pi$ - связи.

### 1.4. Внедрение примеси 3d переходных металлов в полупроводники $\mathbf{A}^{\mathrm{III}}\mathbf{B}^{\mathrm{V}}$

Для полупроводников  $A^{III}B^V$  внедрение атомов 3d металлов при равновесной их концентрации (до  $\sim 10^{19}$  см<sup>-3</sup>) наиболее вероятно в позицию замещения атомов III группы [10,12]. В этом случае атом 3d металла имеет тетраэдрическое окружение атомами V группы с пятью электронами на валентных s и p орбиталях (конфигурация  $ns^2np^3$ , где главное квантовое число n=3 (фосфор), 4 (мышьяк) или 5 (сурьма)). Атомы переходных 3d металлов (кроме Cu и Cr) имеют конфигурацию  $3d^n4s^2$ , где n число электронов на d орбиталях и n>1. В частности, атомы Mn, Fe и Ni имеют конфигурации [Ar] $3d^54s^2$ , [Ar] $3d^64s^2$  и

 $[Ar]3d^84s^2$ , соответственно. Потенциально возможны следующие варианты образования химических связей атома 3d металла с атомами V группы:

- 1) Для достижения конфигурации внешних орбиталей  $4s^24p^2$  у атома металла, необходимой для формирования четырех ковалентных связей с четырьмя атомами V группы, происходит возбуждение одного электрона с 3d подоболочки на 4p подоболочку и переход одного электрона с p подоболочки атома V группы на 4p подоболочку атома металла по донорно-акцепторному механизму. Следовательно, число электронов на внешних s и p подоболочках 3d атома становиться равным числу валентных электронов для замещенного атома III группы. В этом случае насыщаются все четыре  $\sigma$ -связи ион металла элемент V группы, и примесь замещения является изоэлектроной (число электронов участвующих в химической связи как у замещенного атома). При этом число электронов на d подоболочке 3d металла уменьшается на единицу относительно свободного атома.
- 2) Если электрон с 3d подоболочки не переходит на 4p подоболочку, тогда конфигурация внешних орбиталей у 3d переходного металла становится равной  $4s^24p^1$  (при сохранении перехода электрона с p подоболочки атома V группы на 4p подоболочку атома металла по донорно-акцепторному механизму), и атом 3d металла внедряется в положение атома III группы подобно примеси внедрения II группы (Ве, Mg, Zn) с образованием акцепторного уровня вследствие ненасыщения одной валентной связи примесь элемент V группы. В этом случае число электронов на d подоболочке 3d металла не меняется относительно свободного атома.

Внедрение атома  $3d^n$  металла в полупроводники  $A^{III}B^V$  в положение замещения атома III группы происходит в большинстве случаев согласно первому варианту [12]. После внедрения примесь 3d металла находится в нейтральном состоянии с конфигурацией  $3d^{n-1}$  и имеет потенциальную возможность захвата электрона на d подоболочку, например, при его переходе из валентной зоны, следовательно, атом 3d металла является акцепторной примесью.

Вероятным исключением из типичного характера внедрения атома 3dметалла в положение замещения элемента III группы является атом Mn в положении замещения галлия ( $Mn_{Ga}$ ) в GaAs и индия ( $Mn_{In}$ ) в InP. Существует устойчивое представление, что внедрение Мп в положение Ga происходит по второму варианту, указанному выше, т.е. марганец формирует акцепторный центр с относительно слабо связанной дыркой, подобно акцепторной примеси ІІ группы [11,20]. При этом Mn сохраняет электронную конфигурацию d подоболочки, равную  $3d^5$  как у свободного атома. Однако, в отличие от типичной мелкой акцепторной примеси II группы, Mn<sub>Ga</sub> формирует относительно глубокий акцепторный уровень, отстающий на величину порядка 0.1 эВ от потолка валентной зоны. В то же время в ряде работ сообщалось о реализации конфигурации  $3d^4$  для нейтрального Mn в GaAs, т.е. о вхождении Mn в позицию замещения элемента III группы по механизму, характерному для остальных атомов 3d металлов [12,21, 10,22]. Нейтральному состоянию  $Mn_{In}$  в InP также может быть приписана конфигурация  $3d^5$  [12,23]. Однако, для GaP исследования электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) показывают, что конфигурация нейтрального  $Mn_{Ga}$  равна  $3d^4$  ( $Mn^{3+}$ ) [24], т.е. в GaP замещение элемента III группы марганцем происходит, по-видимому, аналогично другим 3d атомам (с уходом одного электрона с d подоболочки на образование ковалентной связи).

Принципиальный образования характер химических связей между изовалентной 3d примесью и атомами V группы должны соответствовать орбиталей правилам формирования молекулярных В тетраэдрическом координационном комплексе, рассмотренным выше (рисунок 1.4 и 1.5). По аналогии с рассмотрением молекулярных орбиталей между элементами III и V группы в полупроводнике  $A^{III}B^V$  (рисунок 1.1), можно заключить, что связывающие молекулярные орбитали будут участвовать в формировании валентной зоны, а антисвязывающие в формировании зоны проводимости. Возникает вопрос о расположении расщепленных кристаллическим полем уровней d орбиталей и их заселенности, поскольку при попадании этих уровней в запрещенную зону они будут оказывать значительное влияние на оптические и

транспортные свойства полупроводника. Для случая не изоэлектронной примеси  $Mn_{Ga}$  в матрице GaAs основные положения теории поля лигандов также должны быть справедливы: существуют связывающие и антисвязывающие молекулярные орбитали в тетраэдрическом комплексе ион Mn - лиганды As, уровни d орбиталей расщеплены кристаллическим полем, следовательно, также возможно попадание d уровней в запрещенную зону (плюс акцепторный уровень незавершенной ковалентной связи с As).

Основным экспериментальным методом исследования изменения энергетического состояния иона переходного металла в координационных соединениях, связанного с внутрицентровыми переходами, является метод [18]. Исследования оптического поглощения спектров поглощения координационных соединений позволяют определить энергию внутрицентровых переходов как в пределах основного терма, расщепленного кристаллическим полем на состояния, так и при переходах на возбужденные термы (в общем случае также расщепленные кристаллическим полем на состояния). Оптические методы исследования, такие как разные варианты фотопоглощения фотолюминесценции, также показали хорошую применимость при анализе внутрицентровых переходов примеси переходных ДЛЯ металлов полупроводниках  $A^{III}B^{V}$ . Например, в широкозонном полупроводнике GaP ( $E_{g}$  = 2.26 эВ при 300 К) оптическим методами были выявлены внутрицентровые оптические переходы для различных 3d элементов, в частности, Cr, Mn, Fe, Co, Ni (совокупные данные по этим примесям представлены в работе <sup>25</sup>). В GaP были выявлены разрешенные по спину внутрицентровые переходы между состояниями основного терма для Со (в состоянии  $Co^{2+}$ , конфигурация  $3d^7$ , терм  $^4F$ расщепляется кристаллическим полем на состояния <sup>4</sup>А<sub>2</sub> (минимальная энергия),  $^{4}$ Т<sub>2</sub> и  $^{4}$ Т<sub>1</sub> [25,26]), Cr (в состоянии Cr<sup>2+</sup>, конфигурация 3 $d^{4}$ , терм  $^{5}$ D расщепляется кристаллическим полем на состояния  ${}^5{\rm T}_2$  (минимальная энергия) и  ${}^5{\rm E}$ ), Fe (в состоянии  $Fe^{2+}$ , конфигурация  $3d^6$ , терм <sup>5</sup>D расщепляется кристаллическим полем на состояния  ${}^{5}$ E (минимальная энергия) и  ${}^{5}$ T<sub>2</sub>), Ni (в состоянии Ni<sup>2+</sup>, конфигурация  $3d^8$ , терм <sup>3</sup>F расщепляется кристаллическим полем на состояния <sup>3</sup>T<sub>1</sub> (минимальная энергия),  ${}^{3}$ Т $_{2}$  и  ${}^{3}$ А $_{2}$  [25,27]). Наблюдаемые энергии внутрицентровых переходов для GaP варьируются в диапазоне порядка 0.41 эВ (для Fe<sup>2+</sup>) — 1.42 эВ (для Ni<sup>2+</sup>). Интерпретация наблюдаемых переходов, как внутрицентровых переходов, свидетельствует о том, что e и  $t_{2}$  уровни d орбиталей находятся в пределах запрещенной зоны GaP. Обратим внимание на конфигурации  $3d^{7}$  (например, Co<sup>2+</sup>),  $3d^{8}$  (например, Ni<sup>2+</sup>). Для этих конфигураций (также для конфигураций  $3d^{3}$  и  $3d^{2}$ ) основной атомный терм ( ${}^{4}$ F и  ${}^{3}$ F) расщепляется кристаллическим полем на три состояния:  $A_{2}$ ,  $A_{1}$  и  $A_{2}$  Эти три состояния с одинаковой мультиплетностью получаются при расположении электронов на двух  $A_{2}$  уровнях — двукратно вырожденном уровне  $A_{2}$  и трехкратно вырожденном  $A_{2}$  Таким образом, наблюдение трех оптических переходов, интерпретируемых как внутрицентровые переходы основного состояния, изначально не означает наличие трех уровней в запрещенной зоне, связанных с введением  $A_{2}$  атома. Однако, как рассматривалось выше (рисунок 1.5) в общем случае в полупроводнике можно ожидать наличия в запрещенной зоне нескольких разрешенных состояний, связанных с  $A_{2}$  примесью.

Среди различных 3d примесей в полупроводниках  $A^{III}B^V$  с точки зрения полупроводниковой спинтроники особый интерес представляет примесь Мп и Fe. Атом Fe в положении замещения элементов III группы ведет себя, как традиционная 3d примесь в полупроводниках  $A^{III}B^{V}$ , т.е. является изоэлектронной конфигурацией  $3d^5$  (Fe<sup>3+</sup>) в нейтральном состоянии. Для примесью с высокоспинового состояния с конфигурацией  $3d^5$  пять электронов на dподоболочке под действием кристаллического поля будут распределены образом по уровням e и  $t_2$ :  $(e)^2(t_2)^3$ . Это соответствует следующим спектроскопическому состоянию с максимальным спином <sup>6</sup>А<sub>1</sub> и любые переходы электрона между уровнями e и  $t_2$  приведут к уменьшению суммарного спинового момента и поэтому запрещены по спину (но не исключены). Изоэлектронная примесь железа в зарядовом состоянии Fe<sup>3+</sup> является акцептором и способна захватывать электрон на свободное состояние d подоболочки [10,12,13]. После захвата электрона (например, при переходе электрона из валентной зоны) примесь Fe становиться однократно ионизованной и приобретает зарядовое состояние Fe<sup>2+</sup>

с электронной конфигурацией  $3d^6$ . Для этой конфигурации атомный терм  $^5$ D расщепляется кристаллическим полем на спектроскопические состояния  $^5$ E (конфигурация  $(e)^3(t_2)^3$ ) и  $^5$ T<sub>2</sub> (конфигурация  $(e)^2(t_2)^4$ ). Переходы между состояниями  $^5$ E и  $^5$ T<sub>2</sub>, определяемые переходом электрона между уровнями e и  $t_2$ , являются разрешенными по спину.

фотолюминесценции, Исследования фотопоглощения И калориметрического поглощения в кристаллах InP:Fe выявили внутрицентровые оптические переходы между состояниями  ${}^{5}$ E и  ${}^{5}$ T $_{2}$  с энергией около 0.35 эВ [28,29,30,31,32,33]. Также была выявлена тонкая структура внутрицентровых оптических переходов как результат спин-орбитального расщепления спектроскопических состояний <sup>5</sup>Е и <sup>5</sup>Т<sub>2</sub>. Оптические исследования при температурах 1.3 – 7 К показали, что возможны переходы электронов из валентной зоны на состояния  ${}^{5}$ Е и  ${}^{5}$ Т $_{2}$  при сообщении электрону в валентной зоне энергии, равной  $\approx 0.8$  и 1.15 эВ, соответственно [12,31]. Исследования электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) при 2 К с облучением кристалла InP:Fe светом в диапазоне 0.5 – 1.8 эВ показали гашение ЭПР сигнала при энергии света около 0.75 и 1.13 эВ  $[^{34}]$ , что согласуется с данными оптической спектроскопии. Гашение ЭПР сигнала связано с переходом ионов Fe из состояния  $Fe^{3+}$  (дающего вклад в ЭПР) в состояние ( $Fe^{2+}$  имеющее нулевой суммарный спиновый момент и не дающее вклад в ЭПР). Исследования фотоемкостной спектроскопии также демонстрируют характерные пороги при энергиях света около 0.8 и 1.15 эВ [35]. Следует заметить, что для конфигурации нейтральной примеси  $\mathrm{Fe}^{3+}$  переход электрона из валентной зоны на e и  $t_2$  уровни формально происходит на состояние  ${}^{6}A_{1}$ , которое далее преобразуется в состояние  ${}^{5}E$  или  ${}^{5}T_{2}$ в зависимости от перехода электрона на e или  $t_2$  уровень. Таким образом, с примесью Fe в InP могут быть ассоциированы два акцепторных уровня с указанными энергиями. При этом менее глубокий уровень ( $E_V$ +0.8 эВ) связан с уровнем e в запрещенной зоне, а более глубокий уровень ( $E_V$ +1.15 эВ) связан с уровнем  $t_2$ . Следует отметить, что исследования методом нестационарной емкостной спектроскопия глубоких уровней (DLTS) в InP:Fe дает величину активации акцепторного уровня порядка 0.6 эВ [36].

кристаллов GaP:Fe фотопоглощения [37,38],Для исследования калориметрического поглощения [39] и фотолюминесценции [40] показали, что энергия перехода электронов между уровнями e и  $t_2$  составляет 0.41 эВ (что интерпретируется как переход между спектроскопическими состояниями 5Е и <sup>5</sup>Т<sub>2</sub>). Как и для кристаллов InP:Fe, в оптических спектрах GaP:Fe наблюдалась спин-орбитальным тонкая структура, связанная co расщеплением спектроскопических состояний. Величина энергии активации электрона из валентной зоны на уровни e (в спектроскопическое состояние  ${}^{5}$ E) была определена равной 0.84 эВ при 0.5 К [39] и порядка 0.75 эВ при 300 К [38]. Величина энергии активации электрона из валентной зоны на уровни  $t_2$  (в спектроскопическое состояние  ${}^{5}T_{2}$ ) была определена равной 1.26 при 0.5 К [39]. Значения глубины залегания первого акцепторного уровня (~ 0.8 эВ), полученные из оптических исследований, согласуются с величинами, полученными из исследований эффекта Холла ( $\approx 0.7$  эВ [38]), DLTS спектроскопии ( $\approx 0.82$  эВ [41]), исследований вольт-амперных характеристик p-i-n структур на основе GaP:Fe ( $\approx$ 0.82 <sub>9</sub>B [42]).

Внутрицентровые переходы также были обнаружены в кристаллах GaAs:Fe. Исследования фотопоглощения при низких температурах (~ 4 - 10 K) выявили наличие в в спектрах при энергии  $\approx 0.37$  эВ характерной линии, связанной с переходом иона  $Fe^{2+}$  между состояниями  ${}^{5}E$  и  ${}^{5}T_{2}$  [37,43]. Исследования фотолюминесценции выявили наличие в GaAs: Fe излучательной рекомбинации с энергией фотона  $\approx 0.37$  эВ, что является результатом перехода иона между  $\mathrm{Fe}^{2+}$ состояниями  ${}^5\mathrm{T}_2$  и  ${}^5\mathrm{E}$  [32,44]. В спектрах фотопоглощения и фотолюминесценции наблюдалась тонкая структура как следствие спин-орбитального также  $^{5}T_{2}$ <sup>5</sup>E. спектроскопических состояний Исследования расщепления фотолюминесценции также выявили присутствие дополнительного пика при 0.379 эВ, проявляющегося при гелиевой температуре при возбуждении светом с энергией (1.17 – 1.24 эВ) меньшей ширины запрещенной зоны GaAs [32,44]. Этот пик интерпретировался как переход между возбужденным спектроскопическим состоянием  ${}^{4}\Gamma_{1}$  и основным состоянием  ${}^{6}A_{1}$  для нейтральной примеси железа с конфигурацией Fe<sup>3+</sup>. Исследования различных оптических и транспортных свойств кристаллов GaAs: Fe показали, что их характерной особенностью является наличие акцепторного уровня cэнергией активации около 0.5 эΒ [10,12,45,46,47,48]. Наиболее вероятно, что этот акцепторный уровень является е уровнем *d* подоболочек Fe в положении замещения Ga. Согласно данным оптических исследований, уровень  $t_2$  располагается на 0.37 эВ выше относительно уровня е. Следовательно, Fe<sub>Ga</sub> создает в GaAs два акцепторных уровня, расположенных выше по энергии относительно  $E_{\rm V}$  примерно на 0.5 и 0.87 эВ.

Как указывалось выше, в полупроводниках GaAs и InP атомы Mn в положении замещения элемента III группы в нейтральном состоянии имеют зарядовое состояние  $Mn^{2+}$  (электронная конфигурация  $3d^5$ ), т.е. встраиваются в полупроводниковую матрицу подобно элементам второй группы с ненасыщением одной валентной связи с лигандами V группы и, соответственно, являются акцепторами. В GaP атомы  $Mn_{Ga}$  внедряются подобно другим 3d элементам, т.е. имеют в нейтральном состоянии зарядовое состояние Mn<sup>3+</sup> (электронная конфигурация  $3d^4$ ). Следовательно, в кристаллах GaP:Мn можно было бы ожидать внутрицентровых оптических переходов, подобно наблюдаемым в кристаллах GaP, легированных Cr, Fe, Co, Ni [25] (следует отметить, что внедрение Mn не в виде изоэлектронной  $3d^4$  примеси, а подобно элементам второй группы, в общем случае не должно исключать возможность внутрицентровых переходов). Электронная конфигурация нейтрального Мп<sub>Ga</sub> соответствует атомному терму <sup>5</sup>D, который под действием кристаллического поля расщепляется на основное состояние  ${}^{5}\text{T}_{2}$  и возбужденное  ${}^{5}\text{E}$  (Рисунок 1.3 (c)). Переход М ${}_{6a}$  из состояния  $(e)^{2}(t_{2})^{2}$  (<sup>5</sup>T<sub>2</sub>) в состояние  $(e)^{1}(t_{2})^{3}$  (<sup>5</sup>E) разрешен по спину, однако в GaP:Мп не наблюдается. Это может быть связано с тем, что уровни e и  $t_2$ , находящиеся в запрещенной зоне, пусты как результат значительного расщепления уровней e и  $t_2$ по спину вследствие обменной электронной корреляции между d электронами (будет рассмотрено ниже). Захват электрона акцептором Mn<sub>Ga</sub> (из валентной зоны

или с какого-либо донорного уровня, например антиструктурного дефекта) приведет к конфигурации марганца равной  $3d^5$ . Конфигурации  $3d^5$  соответствует атомный терм <sup>6</sup>S, преобразующийся в кристалле в спектроскопическое состояние <sup>6</sup>A<sub>1</sub> (Рисунок 1.3 (b)). Особенностью внутрицентровых оптических переходов для  $Mn_{Ga}$  в GaP является наблюдение переходов между состоянием  ${}^{6}A_{1}$  и возбужденным состоянием <sup>4</sup>Т<sub>1</sub> (полученным в кристалле из возбужденного терма  $^{4}$ G) для конфигурации  $3d^{5}$ . В спектрах фотолюминесценции при гелиевых температурах наблюдался излучательный переход с энергией 1.534 [49,50,51,52], приписываемый переходу из состояния  ${}^{4}T_{1}$  в состояние  ${}^{6}A_{1}$ . Также переход из состояния  ${}^{6}A_{1}$  в  ${}^{4}T_{1}$  при энергии 1.75 эВ наблюдался в спектрах [24]. оптического поглощения Величина параметра расщепления кристаллическом полем  $\Delta$  энергии d орбиталей для  $\mathrm{Mn}_{\mathrm{Ga}}$  в  $\mathrm{GaP}$  была оценена равной 0.71 эВ [49]. Акцепторный уровень, который можно связать с переходом электронов из валентной зоны на е уровень д подоболочек Мп в положении замещения Ga, имеет энергию активации около 0.4 эВ [53,49].

В InP атомы  $Mn_{In}$  имеют в нейтральном состоянии зарядовое состояние  $Mn^{2+}$  (электронная конфигурация  $3d^5$ ) и создают акцепторный уровень, являющийся разрешенным состоянием в запрещенной зоне, вытолкнутым (отщепленным) от валентной зоны, аналогично элементам второй группы (например, Mg, Be) [23]. Исследования электрических и оптических свойств InP:Мп показывают, что акцепторный уровень  $Mn_{In}$  расположен примерно на 0.22-0.25 эВ выше потолка валентной зоны [23,12,54,55]. В отличие от GaP:Мп, исследования фотолюминесценции в InP:Мп не выявляют внутрицентровых переходов между спектроскопическими состояниями. Характерной особенностью фотолюминесценции в InP:Мп является присутствие при низких температурах интенсивного пика с энергией около 1.15 эВ [56,57,58,59]. Этот пик связывается с излучательной рекомбинацией на акцепторный уровень Mn электронов, возбужденных из валентной зоны в зону проводимости, соответственно, энергия  $\sim 1.15$  эВ соответствует разнице между шириной запрещенной зоны InP (около 1.42 эВ при гелиевых температурах) и уровнем Mn.

Марганцу в GaAs посвящено наибольшее количество исследованию примесей 3d металлов в полупроводниках  $A^{III}B^{V}$ . Длительное время характер замещения атомом Мп атома Ga оставался не выясненным [12]. Согласно наиболее распространенному к настоящему времени преставлению о характере внедрения Mn в положение Ga, нейтральный Mn<sub>Ga</sub> имеет зарядовое состояние  $\mathrm{Mn}^{2^+}$  и электронную конфигурацию  $3d^5$  аналогично системе  $\mathrm{InP:Mn}$ [20]. В GaAs:Мп наблюдается характерная фотолюминесценция с энергией около 1.41 эВ при гелиевых температурах, связанная с излучательной рекомбинацией фотовозбужденных электронов из зоны проводимости или с донорных уровней на акцепторный уровень марганца [20,60]. Как и в InP:Mn, внутрицентровых переходов не наблюдалось. Однако, с увеличением ширины  $Al_xGa_{1-x}As:Mn$ , запрещенной 30НЫ твердом растворе спектре фотолюминесценции появляется широкая полоса, которую была интерпретирована как излучательный внутрицентровый переход из состояния <sup>4</sup>T<sub>1</sub> в состояние  ${}^{6}A_{1}$  для  $Mn^{2+}$  (3 $d^{5}$ ) аналогично наблюдаемому внутрицентровому переходу в GaP:Mn. Излучательный внутрицентровый переход наблюдается при концентрации алюминия x > 0.32 [61,62,63]. Энергия внутрицентрового перехода составляла порядка 1.55 эВ и имела слабую зависимость от температуры [63]. Также наблюдался дополнительный излучательный переход с энергией около 1.72 эВ, что было интерпретировано как переход из возбужденного состояния <sup>4</sup>T<sub>2</sub> в состояние  ${}^{6}$ A<sub>1</sub> [63]. Для Мп в твердом растворе Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As с x > 0.32 была оценена величина расщепления кристаллическим полем энергии d орбиталей  $\Delta \approx 0.37$  эВ [63]. Наблюдение внутрицентровых переходов свидетельствует о том, что в  $Al_xGa_{1-x}As$  с x > 0.32 уровни энергии d орбиталей марганца e и  $t_2$  находятся в Подобное запрещенной 30НЫ. появление внитрицентровых излучательных переходов с энергией порядка 1.4 эВ при увеличении ширины запрещенной зоны наблюдалось в системе  $GaAs_{1-x}P_x$ : Mn для x > 0.25 [52]. Если конфигурация нейтрального состояния Mn в позиции замещения элемента III группы в  $Al_rGa_{1-r}As$  и  $GaAs_{1-r}P_r$  является  $3d^5$  ( $Mn^{2+}$ ), значит Mn создает в запрещенной зоне акцепторный уровень, аналогичный элементам второй группы,

а также уровни e и  $t_2$ . В GaAs отсутствие внутрицентрового перехода  ${}^4\Gamma_1 - {}^6\Lambda_1$  связывается с тем, что его энергия должна превышать ширину запрещенной зоны ( $\sim$ 1.55 эВ) и электрон с такой энергией не может находиться на уровнях e и  $t_2$  внутри запрещенной зоны. Отсутствие внутрицентровых переходов в GaAs:Мп может также быть связано с тем, что один или оба уровня d подоболочки (e и  $t_2$ ) вытеснены в зону разрешенных состояний.

Таким образом, в относительно широкозонных полупроводниках InP, GaAs, GaP примесь Fe в положении элемента III группы создает уровни e и  $t_2$ , находящиеся в пределах запрещенной зоны. Для Mn<sub>III</sub> в GaP и твердых растворах  $Al_xGa_{1-x}As$ ,  $GaAs_{1-x}P_x$  уровни e и  $t_2$  также находятся в пределах запрещенной зоны. Для Mn<sub>III</sub> в InP и GaAs ситуация неоднозначная, но основываясь на данных для  $Al_xGa_{1-x}As:Mn$  и  $GaAs_{1-x}P_x:Mn$ , можно было бы ожидать, что один или оба уровня e и  $t_2$  также вполне могли бы быть в пределах запрещенной зоны. Для конфигурации  $3d^5$  на е и  $t_2$  уровнях должны находиться пять электронов, и наличие в запрещенной зоне уровней, частично заполненных электронами, должно оказывать влияние на оптические и транспортные свойства относительно широкозонных полупроводников, легированных Fe и Mn. Как рассматривалось выше, взаимное влияние (корреляция) электронов, находящихся на частично заполненных орбиталях, друг на друга приводит к существованию атомных термов. Основной причиной электронной корреляции является кулоновское взаимодействие (отталкивание) между электронами. Однако значительный вклад в электронную корреляцию также дает обменное взаимодействие электрона с остальными электронами на подоболочке [5]. Состояние примесного центра переходного элемента является многоэлектронным, поэтому нужно принимать во внимание эффекты, связанные со спиновой поляризацией электронов  $\lceil^{64}\rceil$ . В связи с этим вместо величины  $\varepsilon_d$ , характеризующей эффективную энергию электрона на d подоболочке, нужно ввести две энергии  $\varepsilon_{d\uparrow}$  и  $\varepsilon_{d\downarrow}$  для электронов с различной ориентацией спина [65,66,67]. Энергии связаны с разницей величин кулоновской U и обменной W энергии, а также зависят от общего числа электронов на dподоболочке и числа спаренных электронов с антипараллельными спинами

[64,65,66,67]. Для конфигурации  $d^5$  разница между энергии  $\varepsilon_{d\uparrow}$  и  $\varepsilon_{d\downarrow}$  составляет порядка  $W \sim 1$  эВ [66]. Следовательно, уровни e и  $t_2$ , полученные под действием кристаллического поля из уровня энергии  $\varepsilon_d$  электронов на d орбиталях, представляют собой совокупность уровней  $e_{\uparrow}$ ,  $t_{2\uparrow}$  и  $e_{\downarrow}$ ,  $t_{2\downarrow}$ . Разница по энергии между парами уровней  $e_{\uparrow}$ ,  $t_{2\uparrow}$  и  $e_{\downarrow}$ ,  $t_{2\downarrow}$  составляет  $\sim 1$  эВ. Это приводит к тому, что в запрещенную зону полупроводника попадает только пара уровней  $e_{\sigma}$  и  $t_{2\sigma}$  для одной спиновой поляризации  $\sigma$ . Наиболее вероятной считается ситуация, когда заполненные  $e_{\sigma}$  и  $t_{2\sigma}$  уровни оказываются в валентной зоне, а уровни  $e_{\sigma}$  и  $t_{2\sigma}$  в запрещенной зоне не заняты [13,68].

Оптические исследования полупроводников, легированных переходных металлов, также показывают, что в полупроводниках  $\mathbf{A}^{\text{III}}\mathbf{B}^{\text{V}}$  (как и в  $A^{II}B^{VI}$ ДЛЯ примеси возможно формирование возбужденных водородоподобных состояний [31,40,44]. В частности для Fe<sub>III</sub> в InP, GaAs, GaP возможно формирование комплекса, обозначаемого  $[Fe^{2+},h]$  (или  $[d^6,h]$ ), где hдырка в валентной зоне, который может быть назван акцепторным экситоном  $[^{69},^{70}]$ . Как рассматривалось выше, изоэлектронная примесь  $Fe_{III}$  в нейтральном состоянии является глубоким акцептором с энергией активации (на е уровень) порядка 0.5 – 0.8 эВ. На этот акцепторный уровень возможен переход электрона из валентной зоны (например, под действием света), что приведет к изменению конфигурации  $Fe_{III}$  с  $d^5$   $(Fe^{3+})$  на  $d^6$   $(Fe^{2+})$  и образованию дырки в валентной зоне. Появившаяся в валентной зоне дырка h будет связана кулоновским взаимодействием с отрицательно заряженным центром Fe<sup>2+</sup>. Подобная система может быть описана в рамках водородоподобной модели и иметь дискретный энергетический спектр с энергией  $\sim 1/n^2$ , где n — целое (главное квантовое) число. Энергия связи дырки с центром Fe<sup>2+</sup> значительно (более чем на порядок) меньше энергии ионизации нейтрального акцепторного состояния Fe<sup>3+</sup> и для GaAs оценивается величиной порядка 25 мэВ [70].

Поскольку особенностью  $Mn_{Ga}$  в GaAs и GaP является формирование акцепторного уровня подобно примеси элементов второй группы с валентностью 2, водородоподобный центр  $[Mn^{2+},h]$  ( $[d^5,h]$ ) присутствует для нейтрального

состояния  $\mathrm{Mn^{2^+}}$  ( $d^5$ ). В таком представлении энергия активации акцепторного уровня  $\mathrm{Mn_{Ga}}$  ( $\approx 110\,$  мэВ) является энергией связи дырки и центра  $\mathrm{Mn^{2^+}}$ . В спектрах поглощения GaAs:Мп возможно наблюдение возбужденных состояний этой водородоподобной системы [71].

Типичной особенностью примесей переходных металлов В полупроводниках является формирование глубоких уровней. Расстояние между уровнями энергии e и  $t_2$ , образованными из энергетического состояния dподоболочки под влиянием кристаллического поля, составляет порядка 0.4-0.7эВ [72]. В относительно узкозонном полупроводнике GaSb ( $E_{\rm g}=0.726~{\rm eV}$  при 300 K) и в узкозонных полупроводниках InAs и InSb ( $E_{\rm g} = 0.35$  eV и 0.17, соответственно) один или оба уровня e и  $t_2$  будут находиться вне запрещенной зоны, следовательно, внутрицентровые переходы не наблюдаются. Особенностью полупроводников GaSb, InAs, InSb является склонность к формированию электрически активных собственных дефектов. В относительно широкозонных полупроводниках, например GaAs, собственные дефекты создают глубокие уровни (в общем случае донорные и акцепторные), что приводит к частичной компенсации электрически активной легирующей примеси и высокоомному (полуизолирующему) состоянию нелегированных кристаллов. В GaSb собственные точечные дефекты имеют акцепторный, а в InAs и InSb донорный характер [73]. Введение легирующей примеси 3d металлов сопровождаться увеличением концентрации электрически активных точечных дефектов, что может оказывать значительное влияние на концентрацию и даже тип носителей Марганец В положении замещения элементов IIIгруппы полупроводниках GaSb, InAs и InSb является мелким акцептором с энергией активации порядка 0.02 - 0.03 эВ [74,75,76,77], что позволяет получать кристаллы и эпитаксиальные слои р-типа проводимости, несмотря на донорные точечные дефекты в InAs и InSb. В InAs и InSb нейтральному состоянию Mn<sub>In</sub>, в отличие от GaAs:Mn, соответствует зарядовое состояние  $Mn^{2+}$  (электронная конфигурация  $d^5$ ) [75]. В этом случае акцепторный уровень можно было бы связать с e или  $t_2$ уровнем d подоболочки, расположенным в запрещенной зоне вблизи потолка

валентной зоны. Характер внедрения Mn<sub>Ga</sub> в GaSb, возможно, аналогичен Mn<sub>III</sub> в GaAs и InP, т.е. внедрение происходит подобно элементам второй группы и, следовательно, электронная конфигурация нейтрального состояния  $d^4$ , а не  $d^5$  [78]. Железо в GaSb, InAs и InSb, как и в других полупроводниках  $A^{III}B^V$ , должно иметь в нейтральном состоянии электронную конфигурацию  $d^5$  (Fe<sup>3+</sup>), и можно было бы его акцепторную активность. Анализ закономерностей также ожидать расположения акцепторных уровней  $Fe_{III}$  в полупроводниках  $A^{III}B^V$  показывает, что для GaSb и InSb можно ожидать расположения акцепторного уровня в валентной зоне, а для InAs вблизи зоны проводимости [70,79]. Проведено мало исследований кристаллов GaSb, InAs и InSb, легированных Fe с концентрацией до предела равновесной растворимости ( $\sim 10^{18}~{\rm cm}^{-3}~[10]$ ), что не позволяет достаточно достоверно установить расположение созданного железом уровня относительно краев зон. В работе [80] сообщается, что в кристаллах GaSb:Fe с концентрацией Fe до 1 ат. % (особенности внедрения Fe при такой высокой концентрацией в работе не обсуждаются) в спектрах фотолюминесценции наблюдается присутствие акцепторного уровня с энергией активации около 23 мэВ. Особенности сильно легированных ферромагнитных слоев (Ga,Fe)Sb, (In,Fe)As и (In,Fe)Sb будут рассмотрены далее.

Атомы 3d примеси, как и другой легирующей примеси, имеют потенциальную возможность занимать междоузельные положения полупроводниковой матрице. Очевидно, что с увеличением концентрации примеси возрастает вероятность ее внедрения в междоузлия. В междоузельном положении 3d атомы находятся в окружении лигандов и, следовательно, испытывают влияние кристаллического поля. Теоретические исследования энергетического спектра GaAs с 3d атомами в междоузельном положении показали, что примесь может создавать в запрещенной зоне e и  $t_2$  уровни, заполненные электронами [81,82]. Наибольшее количество экспериментальных исследований междоузельного положения проведено Mn GaAs. ДЛЯ Теоретические и экспериментальные исследования показывают, что Mn в междоузельном положении является двойным донором, что связывается с двумя

электронами на *s* подоболочке, не участвующими в образовании химической связи с окружающими лигандами [83,84]. Количество междоузельного Mn<sub>I</sub> составляет порядка 15-25 % относительно общего количества введенного марганца [84,85,86]. В экспериментальной работе [87] сообщается, что количество Mn<sub>I</sub> может достигать 50 % относительно общего количества марганца и отмечается, что отношение Mn<sub>Ga</sub>/Mn<sub>I</sub> уменьшается с увеличением уровня легирования. Экспериментальные исследования показывают, что междоузельный марганец находится преимущественно в тетраэдрическом окружении атомами As [88,89].

Система GaAs: Fe к настоящему времени в изучена значительно хуже системы GaAs: Mn. Как показывают некоторые экспериментальные исследования, атомы Fe в GaAs могут находиться не только в положении замещения атомов Ga, но и в междоузельном положении [90]. В каком окружении находятся атомы Fe<sub>I</sub> и как соотношение  $Fe_{Ga}/Fe_{I}$  зависит от общей концентрации внедренного Fe в настоящее время не известно.

# 1.5. Магнитные полупроводники на основе $A^{III}B^V$ 1.5.1. Магнитные полупроводники $A^{III}B^V$ :Мп

Введение в полупроводник атомов переходных металлов с частично заполненной d подоболочкой приводит к появлению в полупроводниковой матрице центров с ненулевым собственным магнитным моментом, определяемым суммарным спиновым моментом неспаренных электронов на d подоболочке. Для концентрации 3d примеси порядка величины равновесной растворимости (до  $10^{19}$  см<sup>-3</sup> [10]) значительное среднее расстояние между магнитными атомами делает маловероятным механизмы прямого обмена между ними, что приводит к парамагнитным свойствам материала. Метод исследования температурной эволюции магнитной восприимчивости кристаллов  $A^{III}B^V$ , легированных 3d атомами являлся, напряду с методом ЭПР, одним из основных методом анализа концентрации и электронной конфигурации магнитной примеси [10]. Кроме

особенностей парамагнитного поведения намагниченности в кристаллах  $A^{III}B^{V}$ , легированных 3d атомами были обнаружены специфические гальваномагнитные эффекты. В кристаллах InSb:Мn и InAs:Мn с концентрацией Мn до  $1\cdot10^{19}$  см<sup>-3</sup> были обнаружены отрицательное магнитосопротивление (ОМС) и аномальный эффект Холла [91,75]. В кристаллах GaAs, легированных теллуром и железом (с концентрацией Fe до  $7 \cdot 10^{17}$  см<sup>-3</sup>), было обнаружено увеличение отрицательного магнитосопротивления с увеличением концентрации Fe [92]. Эффекты ОМС и аномальный эффект Холла связаны с особенностями спин-зависимого рассеяния носителей заряда на магнитных центрах, т.е. между носителями заряда и рассеивающими магнитными центрами существует обменное взаимодействие. Наличие обменного взаимодействия между носителями заряда и ионами с незаполненной d (или f) подоболочкой может приводить к возникновению дальнодействующего обменного взаимодействия между локализованными магнитными центрами посредством носителей заряда, следствием чего является возникновения антиферромагнитного возможность или ферромагнитного упорядочения в кристалле. Такая модель обменного взаимодействия посредством электронов проводимости для объяснения магнетизма 3d металлов была предложена Зинером и носит его имя [93,94]. Основное положение модели Зинера совпадает с s-d (s-f) моделью Вонсовского [95]. Дальнейшее развитие теории обменного взаимодействия было проведено Рудерманом и Киттелем [96], а также Касуя [97] и использована Иосидой для объяснения магнетизма в разбавленных сплавах СиМп [98]. Усовершенствованная теория обменного взаимодействия между магнитными ионами посредством коллективизированных электронов проводимости получила название теория РККИ. Обнаружению обменного взаимодействия между магнитными атомами посредством носителей заряда в полупроводниках A<sup>III</sup>B<sup>V</sup>:Мп предшествовал этап активного исследования полупроводников  $A^{II}B^{VI}$ :Мп. В 1970 – 80 гг. было выполнено большое количество работ по созданию и изучению полупроводниковых систем  $A_{1-x}^{II}Mn_xB^{VI}$  и  $A_{1-x}^{IV}$  $_x$ Mn $_x$ B $^{VI}$ , таких как, например, Hg $_{1-x}$ Mn $_x$ Te, Cd $_{1-x}$ Mn $_x$ Se, Zn $_{1-x}$ Mn $_x$ S, Pb $_{1-x}$ Mn $_x$ Te и др [99,100,101]. Содержание марганца в этих системах может варьироваться в

широких пределах ( $0 < x \le 0.8$ ). Было обнаружено, что введение магнитной примеси Mn в полупроводники  $A^{II}B^{VI}$  и  $A^{IV}B^{VI}$  приводит к возникновению у кристаллов не только парамагнитных свойств, но и свойств с магнитным упорядочением дальнего порядка (преимущественно антиферромагнитных). Для материалов был введен термин разбавленные (полу-) магнитные полупроводники – РМП (diluted magnetic semiconductors – DMS) [102]. В полупроводниках  $A^{II}B^{VI}$  атомы Mn замещают атомы II группы и отдают на образование химической связи два валентных электрона с *s* подоболочки, следовательно, в отличие от полупроводников  $A^{III}B^V$  является изоэлектронной относительно мелкого акцепторного примесью и не создает Преимущественно антиферромагнитное дальнодействующее взаимодействие в полупроводниках  $A^{II}_{1-r}Mn_rB^{VI}$  и  $A^{IV}_{1-r}Mn_rB^{VI}$  связывается механизмом суперобмена между атомами Mn через атомы VI группы, и отмечается, что вклад от механизма косвенного обмена через носители заряда не существенен. В кристаллах (Рь, Sn, Mn)Те было обнаружено возникновение ферромагнитного упорядочения при гелиевых температурах в случае, если концентрация носителей заряда (дырок) превышает значение  $\sim 3\cdot 10^{20}$  см<sup>-3</sup>, что было интерпретировано как проявление механизма РККИ [103]. В системах на основе  $A_{1-x}^{II}Mn_xB^{VI}$  с достаточно высокой концентрацией носителей заряда (например, в структурах с квантовой ямой) также возможно возникновение ферромагнитного обменного взаимодействия между атомами Мп посредством механизма подобного РККИ [104,105,106].

В конце 1980-х гг. методом низкотемпературной молекулярно-лучевой эпитаксии (НТМЛЭ) были получены эпитаксиальные слои  $In_{1-x}Mn_xAs$  с концентрацией Mn до 9 ат % ( $x \le 0.18$ ) [107]. Использование такого неравновесного ростового процесса как НТМЛЭ, позволило добиться внедрения Mn в количестве значительно превышающим предел равновесной растворимости ( $\sim 1\cdot10^{19}$  см<sup>-3</sup>, т.е. до  $\sim 0.1$  ат. %). Слои  $In_{1-x}Mn_xAs$  n-типа, полученные при температуре ростового процесса 200 °C демонстрировали парамагнитные свойства. Слои n-типа с температурой роста 300 °C и максимальной

концентрацией Мп обладали ферромагнитными свойствами с температурой Кюри  $(T_{\rm C})$  порядка 310 K, что было связано с ферромагнитными включениями второй фазы MnAs. Наиболее интересные результаты были получены для относительно слабо легированных однофазных слоев  $In_{1-x}Mn_xAs$  (x = 0.013) p-типа с температурой роста 300 °C, которые обладали ферромагнитными свойствами до температуры  $\approx 6$  K [108,109]. Позднее на буферных слоях (In,Al)As, (Ga,Al)Sb были получены слои (In,Mn)As с температурой Кюри до 35 К [110]. Исследования локальной структуры атомов Mn в (In,Mn)As показали, что основная часть атомов марганца находится в окружении шести атомов As, а не четырех, как можно было бы ожидать от Мп в положении замещения Іп [111]. Это указывает на значительное разупорядочение кристаллической структуры материала. Было предположено, что ферромагнетизм в слоях (In,Mn)As связан с механизмом косвенного обменного взаимодействия между атомами Мп посредством дырок (carrier (hole)-mediated ferromagnetism) [112,113]. Поскольку Mn в InAs является акцептором, то оптимальные условия роста слоев позволяют получить высокую концентрацию однородно распределенных атомов Мп и высокую концентрацию носителей заряда (концентрация дырок в (In,Mn)As составляет  $\sim 10^{19}~{\rm cm}^{-3}$  при до  $\sim 10^{21}$  см<sup>-3</sup>). Исследования гетероструктур концентрации марганца (In,Mn)As/GaSb при их освещении светом в диапазоне энергии квантов 0.88 – 1.55 эВ показали, что освещение приводит к усилению ферромагнитных свойств слоя (In,Mn)As [114,115]. Эффект связывался с усилением обменного взаимодействия между атомами Мп посредством дырок при увеличении их концентрации под действием света, что свидетельствует о определяющем характере механизма косвенного обмена через дырки в (In,Mn)As. Другим экспериментом, показавшим связь ферромагнетизма в (In,Mn)As с концентрацией носителей заряда, являлся эксперимент по изменению концентрации дырок в структуре типа металлдиэлектрик-полупроводник. Приложение напряжения разных знаков к затвору над каналом проводимости (In,Mn)As приводило к значительному изменению формы магнитополевой зависимости сопротивления Холла при температурах

ниже  $T_{\rm C}$  [116]. Максимальная достигнутая температура Кюри для слоев (In,Mn)As (с концентрацией Mn около 6 ат. %) составляет ~ 90 K [117].

Следующим ключевым этапом развития РМП на основе полупроводников  $A^{III}B^V$  явилось создание методом НТМЛЭ эпитаксиальных слоев  $Ga_{1-x}Mn_xAs$ (0.015 < x < 0.07). Однофазные слои, полученные при температуре 250 °C, обладали ферромагнитными свойствами до температуры ~ 75 К, выражающимися в гистерезисной зависимости намагниченности и сопротивления Холла от внешнего магнитного поля. Концентрация дырок при гелиевой температуре была оценена равной  $\sim 3 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$  (концентрация введенного марганца составляла  $\sim 10^{21}$ см-3) [118,119]. Вскоре после получения первых ферромагнитных слоев (Ga,Mn)As были получены слои Ga<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>As с температурой Кюри около 110 К при x = 0.053 (~ 2.5 ат. %) и с концентрацией дырок около  $1.5 \cdot 10^{20}$  см<sup>-3</sup> [120]. Температура Кюри до 120 К является максимальной по настоящее время для слоев (Ga,Mn)As, не подвергавшихся обработке после роста (as-grown), при этом концентрация вводимого Мп достигает ~ 8 ат. % [121]. Ограничение по достигаемой температуре Кюри связывается с влиянием Мп в междоузельном положении. С междоузельным Мп связываются три фактора отрицательно влияющих на  $T_{\rm C}$  для (Ga,Mn)As (в общем случая для всех магнитных полупроводников ( $A^{III}Mn$ ) $B^{V}$  [122,123,124]:

- 1) Атом  $Mn_I$  является двойным донором и компенсирует акцепторную электрическую активность  $Mn_{Ga}$ , что приводит к уменьшению концентрации свободных дырок.
- 2) Атомы  $Mn_I$  не участвуют в ферромагнитном обменном взаимодействии по РККИ-подобному механизму.
- 3) Атомы  $Mn_I$  могут занимать междоузельные положения рядом с атомами  $Mn_{Ga}$  и образовывать антиферромагнитно связанные (за счет прямого обмена) пары  $Mn_I$   $Mn_{Ga}$ , что приводит к уменьшению магнитноактивных атомов Mn, участвующих в косвенном обменном взаимодействии.

Доля атомов марганца  $x_{\rm eff}$ , дающих вклад в ферромагнитное косвенное взаимодействие, может быть оценена следующим образом:  $x_{\rm eff} = x - 2x_{\rm I}$ , где  $x_{\rm I}$  -

доля атомов  $Mn_I$  в твердом растворе  $Ga_{1-x}Mn_xAs$  [125,126]. Для уменьшения количества междоузельного марганца используется метод длительного (несколько часов) низкотемпературного (~ 160 – 290 °C) термического отжига. Термический отжиг приводит к увеличению концентрации  $Mn_{Ga}$  (за счет уменьшения концентрации Mn<sub>I</sub>), повышению концентрации дырок и увеличению температуры Кюри [127,128]. Максимальное значение  $T_{\rm C}$  достигнутое в  ${\rm Ga}_{1-x}{\rm Mn}_x{\rm As}$  (x=0.07 – 0.12) после термического отжига составляет ~ 180 - 190 К [129,130]. Концентрация дырок при этом достигает величины  $\sim 10^{21}~{\rm cm}^{-3}$ . Возможность дальнейшего увеличения  $T_{\rm C}$  в однородно-легированных слоях (Ga,Mn)As не очевидна. Экспериментальные результаты показывают, что до концентрации введенного марганца  $x \approx 0.1 \ (\approx 5 \ \text{at.} \%)$  температура Кюри возрастает линейно с увеличением х [121,128]. Однако дальнейшее увеличение концентрации Mn (до 10 ат. %) не приводит к увеличению  $T_{\rm C}$  [121,131,132]. Это может быть связано с тем, vвеличение концентрации вводимого Мп увеличивает только концентрацию Mn<sub>Ga</sub> и Mn<sub>I</sub>, но и концентрацию собственных точечных дефектов, таких, как вакансии Ga и As, антиструктурный дефект As<sub>Ga</sub> (EL2), а также комплексов Мп - точечный дефект. Точечные дефекты и комплексы могут являться центрами, уменьшающими концентрацию дырок. С увеличением концентрации Мп также увеличивается вероятность образования нанокластеров Mn, дальнодействующем участвующих ферромагнитном обмене. Максимальная оптимизация параметров роста слоев (Ga,Mn)As (температура процесса, соотношение потоков Ga и As, толщина) и параметров послеростового отжига не позволили поднять  $T_{\rm C}$  выше 190 K [133].

Опыты с дополнительным легированием акцепторной примесью для увеличения концентрации дырок дают отрицательный результат. Например, при дополнительном легировании акцепторной примесью Ве слоев (Ga,Mn)As наблюдается уменьшение их температуры Кюри, что связывается с вытеснением бериллием атомов марганца в междоузельные положения [134]. Концентрация дырок после дополнительного легирования бериллием не превышает величину  $\sim 10^{21}$  см<sup>-3</sup>, т.е. примерно равна концентрации дырок в слоях (Ga,Mn)As после

термического отжига. В то же время легирование бериллием барьера (Al,Ga)As над квантовой ямой (Ga,Mn)As приводит к увеличению температуры Кюри, что связано с увлечением концентрации дырок в квантовой яме (Ga,Mn)As (при этом вытеснения марганца бериллием в междоузельные положения не происходит) [135]. Введение в слои (Ga,Mn)As дополнительной акцепторной примеси Zn (при сохранении одинаковой концентрации Mn) также приводит к уменьшению величины намагниченности и температуры Кюри [136].

Можно ожидать, что введение донорной примеси и электрически активных донорных дефектов, уменьшающих электрическую акцепторную активность Mn<sub>Ga</sub> должно ослаблять ферромагнитные свойства (Ga,Mn)As, что обычно наблюдается в эксперименте [126]. В частности, дополнительное легирование (Ga,Mn)As донорной примесью Sn [137], Те [138] приводит к уменьшению температуры Кюри. При этом некоторые эксперименты показывают, что дополнительное легирование (Ga,Mn)As кремнием приводит к увеличению намагниченности и температуры Кюри [139,140]. Подобное поведение объясняется авторами уменьшением концентрации Mn<sub>I</sub> [129] и увеличением подвижности дырок [140], однако, это потенциально также можно связать с изменением заполнения примесной зоны Mn, что будет обсуждаться ниже.

(Ga,Mn)As Наблюдаемая c первых опытов ПО получению связь концентрации концентрации носителей заряда марганца, (дырок) ферромагнетизма указывала на РККИ-подобный механизм косвенного обмена между атомами Мп [141,142]. Особенностью механизма РККИ является осциллирующий характер знака обменного взаимодействия между магнитными расстояния атомами зависимости OT между ними. В магнитных полупроводниках  $(A^{III}Mn)B^V$  ферромагнитный характер косвенного обмена объясняется тем, что, в связи с меньшей концентрацией носителей заряда по сравнению с металлами, период осцилляций намного больше расстояния между атомами Мп, в этом случае модели Зинера и РККИ становятся эквивалентными. Как обсуждалось выше, в GaAs атомы Mn<sub>Ga</sub> являются акцепторами с энергией активации около 110 мэВ. Когда электрон переходит из валентной зоны на акцепторный уровень Мп (например, в результате термического возбуждения) относительное направление спинов между захваченным электроном и возникшей в валентной зоне дыркой становиться противоположным. В то же время, направление спина захваченного электрона становится параллельным направлению спинов электронов на d оболочке марганца. Таким образом, направление спина дырки в валентной зоне противоположно направлению суммарного спина акцепторного центра Mn, т.е. Mn<sub>Ga</sub> и дырка в валентной зоне антиферромагнитно [143,144,145,146]. связаны При достаточно высокой концентрации Мп<sub>Ga</sub> и, следовательно, дырок возникает ферромагнитное обменное взаимодействие (hole-mediated ferromagnetism). В 2000 г. Дитл предложил модификацию модели косвенного обмена Зинера ДЛЯ магнитных полупроводников с кристаллической структурой сфалерита, в частности для (Ga,Mn)As [147,148,149]. В предложенной модели рассматривалось обменное взаимодействие между магнитными моментами электронов на d подоболочке Mnпосредством носителей проводимости (дырок) в валентной зоне, формируемой энергетическими состояниями *s* и *p* подоболочек атомов полупроводниковой матрицы (sp-d (вариант названия p-d) модель Зинера). Теория учитывает особенности зонной структуры полупроводников и в ряде случаев количественно описывает ферромагнетизм в системе (Ga,Mn)As, в частности, зависимость температуры Кюри от концентрации и характер магнитной анизотропии. Данная теория предсказывает монотонное увеличение  $T_{\rm C}$  с увеличением содержания марганца x и концентрации дырок p ( $T_{\rm C} \sim xp^{1/3}$ ) [ $^{150}$ ]. Теория sp-d обмена Зинера рассматривается как одна их основных для описания ферромагнетизма в магнитных полупроводниках ( $A^{III}Mn$ ) $B^{V}$  по настоящее время [126,151]. В работе [128] Юнгвирт предложил свою модификацию теории *sp-d* обмена Зинера, частности, обменное заимодействие учитывающую, между дырками, антиферромагнитный сверхобмен между соседними атомами  $Mn_{Ga}$ неравномерность распределения Мп. Согласно этой теории, температура Кюри должна линейно зависеть от концентрации  $Mn_{Ga}$ , линейно зависеть от

концентрации дырок при сильной компенсации и не зависеть от концентрации при слабой компенсации.

Основой *sp-d* модели Зинера, модифицированной Дитлом и Юнгвиртом, является положение о косвенном обмене посредством дырок, образовавшихся в валентной зоне после ухода электрона на акцепторный уровень Мп. В GaAs марганец является относительно глубоким акцептором (~ 110 мэВ) и материал GaAs:Мп должен становиться изолятором при низких температурах в связи с невозможностью термической активации электронов на акцепторный уровень. Однако, в кристаллах GaAs, легированных Mn до предела равновесной растворимости ( $\sim 2\cdot 10^{19}$  см<sup>-3</sup>), наблюдалась проводимость до температуры около 20 К. Особенностью. транспортных свойства таких кристаллов GaAs: Mn являлась слабая температурная зависимость проводимости при температурах ниже ~ 70 К. Температурная зависимость концентрации дырок также демонстрировала выход на насыщение при температурах ниже ~ 70 К, или даже наблюдалось значительное возрастание (более, чем на порядок) концентрации дырок при охлаждении кристалла от ~ 70 до ~ 40 К [152]. Подобное поведение температурных зависимостей проводимости И концентрации хорошо интерпретируется в рамках модели о формировании акцепторной примесной зоны марганца в запрещенной зоне GaAs. Аналитическая оценка эффективного радиуса волновой функции дырки, локализованной на атоме Мп, выполненная в работе [152], дает величину ~ 1 нм. Современные экспериментальные данные, полученные с использованием метода сканирующей туннельной микроскопии, показывают, что волновая функция, связанная c атомом Mn, пространственную анизотропию и величину пространственной протяженности до ~ 4.5 нм [153]. Концепция примесной зоны Мп основывается на том, что при высокой концентрации примеси происходит перекрытие волновых функций соседних атомов Мп, что приводит к образованию в запрещенной зоне полосы разрешенных состояний с конечной шириной по энергии, т.е вместо акцепторного уровня формируется зона разрешенных состояний. Образование примесной зоны и перенос носителей заряда по примесной зоне - это относительно хорошо

описанные эффекты для случая донорной примеси в полупроводнике [154]. Образование примесной зоны для донорной примеси приводит к формированию в запрещенной зоне области разрешенных состояний, частично заполненных электронами, локализованными на примеси. Наличие в донороной примесной зоне одновременно носителей заряда (электронов) и спектра разрешенных состояний обеспечивает электропроводность кристалла по примесной зоне (без перехода электронов в зону проводимости). В зависимости от концентрации примеси, следовательно, величины перекрытиях волновых функций электронов (прыжковая) примеси, возможна активационная ИЛИ безактивационная (металлическая) проводимость по примесной зоне (в частности, в случае перекрытия области разрешенных состояний примесной зоны с краем зоны проводимости для относительно мелкой примеси). Особенности акцепторной примесной зоны изучены значительно хуже. Обычно предлагается рассматривать акцепторную примесную зону, как аналог электронной примесной зоны, однако, носители заряда в акцепторной примесной зоне изначально отсутствуют. Поскольку в GaAs:Мп проводимость по примесной зоне проявляется при концентрации марганца  $\sim 10^{19}~{\rm cm}^{-3}$ , транспортные и ферромагнитные свойства сильно легированных ферромагнитных слоев (Ga,Mn)As, очевидно, являются следствием формирования примесной зоны Mn. В *sp-d* модели Зинера, развитой Дитлом, ферромагнетизм связывается с дырками, находящимися в валентной зоне полупроводника. Это возможно, если примесная акцепторная зона Мп имеет значительное перекрытие с валентной зоной, т.е. ширина примесной зоны должна составлять ~ 100 мэВ. Однако, существует альтернативная точка зрения, согласно которой примесная зона Мп является отделенной от края валентной зоны и уровень Ферми находится в пределах примесной зоны, а не уходит вглубь валентной зоны. Вопрос о перекрытии состояний примесной и валентной зон возник вскоре после первых экспериментальных результатов по получению ферромагнитных слоев (Ga,Mn)As [155]. Если положение о значительном перекрытии зон может быть принято для сильно легированных слоев (Ga,Mn)As с явной металлической проводимостью, то для слоев (Ga,Mn)As с меньшей

концентрацией Мп и активационным характером проводимости (при этом ферромагнитных) положение становиться не очевидным. В относительно слабо легированных слоях (Ga,Mn)Аѕ (концентрация Мп ~ 0.5 ат. %) наблюдается слабая зависимость температуры Кюри от концентрации дырок (контролируемой работах [156,157] концентрацией антиструктурных дефектов), что не согласуется с законом  $T_{\rm C} \sim p^{1/3}$ , следующим из sp-d модели Зинера. В теоретической работе [158], рассматривающей обменное взаимодействие посредством дырок в примесной зоне (отделенной от валентной зоны), переходящих между Mn<sub>Ga</sub> с различными зарядовыми состояниями (нейтральный и ионизованный), было показано, что максимальная температура Кюри достигается при заполнении электронами (поставляемыми от Mn<sub>I</sub>) половины разрешенных состояний примесной зоны. Подобная зависимость температуры Кюри от степени заполнения примесной зоны была получена экспериментально для слоев Ga<sub>1-</sub>  $_x$ Mn $_x$ As с x в диапазоне 0.03 – 0.068 [159]. Было получено, что максимальная температура Кюри (для исследованных структур) равна 90 К для образца с фактором заполнения примесной зоны ~ 0.7. Предполагается, что переход к металлической проводимости в (Ga,Mn)As возможен и при транспорте носителей зарядов в пределах разрешенных состояний применой зоны без ее значительного перекрытия с валентной зоной [160]. Особенностью сложившейся ситуации с интерпретацией положения уровня Ферми в ферромагнитном (Ga,Mn)As (в валентной зоне или в пределах примесной зоны, отделенной от валентной) является то, что существует большой объем экспериментальных работ, результаты которых интерпретируются в пользу обеих моделей [161,162,163]. Например, некоторые экспериментальные результаты интерпретируется, как поддерживающие концепцию перекрытия валентной и примесной зон для всех концентраций Mn в слоях (Ga,Mn)As *p*-типа проводимости [164], другие экспериментальные работы показывают, что примесная зона остается отделенной от валентной и для слоев (Ga,Mn)As с концентрацией Mn  $\sim 5$  at. % и  $T_{\rm C} = 164$  K одни и те же экспериментальные результаты могут [165,166]. Также интерпретироваться в пользу обеих моделей [167,168].

Возможность возникновения ферромагнитного обменного взаимодействия между атомами Мп при локализации уровня Ферми в отделенной примесной зоне основывается на модели двойного обмена Зинера. Модель двойного обмена была предложена Зинером для объяснения ферромагнетизма и проводимости в манганитах ( $La_{1-x}A_x$ )MnO<sub>3</sub> (где A = Ca, Sr, Ba). В таких кристаллах магнитные свойства и величина проводимости зависят от состава х и наибольшая проводимость и намагниченность в ферромагнитном состоянии достигается при 0.2 < x < 0.4. Теория двойного обмена, предложенная Зинером [169] и развитая Андерсеном [170], вводит вариант косвенного ферромагнитного обмена между атомами марганца, находящихся в различных зарядовых состояниях (Mn<sup>3+</sup> и  $Mn^{4+}$ ), посредством электрона, переходящего между d подоболочками атомов марганца через р подоболочку промежуточного атома кислорода. Электрон переходит с атома  $Mn^{3+}$  с электронной конфигурацией  $d^4$  на атом  $Mn^{4+}$  с электронной конфигурацией  $d^3$ . Согласно правилу Хунда, переходя на заполненную менее, чем на половину d подоболочку, электрон должен иметь направление спина, сонаправленное с направлением спинов имеющихся электронов. Наиболее энергетически выгодной оказывается ситуация при совпадающей ориентации спинов электронов на d подоболочках атомов  $\mathrm{Mn}^{3+}$  и Mn<sup>4+</sup>. В этом случае возможен переход электрона, обеспечивающий перенос заряда (проводимость) и возникает ферромагнитное обменное взаимодействие между атомами Мп. Применимость модели двойного обмена Зинера к случаю (Ga,Mn)As с уровнем Ферми в пределах примесной зоны основывается на подобии механизма проводимости: проводимость осуществляется относительно сильно локализованными на Мп носителями заряда, и при этом атом Мп захватывает дополнительный электрон относительно электронной конфигурации в нейтральном состоянии. Однако, возможный двойной обмен Зинера в (Ga,Mn)As не является полной аналогией двойного обмена в манганитах. В (Ga,Mn)As, в независимости от того, где находиться уровень Ферми (в валентной или примесной зоне) и в нейтральном или ионизованном состоянии находится  ${\rm Mn_{Ga}}$ , электронная конфигурация его d орбиталей не изменяется ( $d^5$ ), т.е. перенос заряда осуществляется не электронами d подоболочки. В этом случае, как и в модели sp-d обмена Зинера, для дальнодействующего косвенного обменного взаимодействия сначала должен возникнуть антиферромагнитный обмен между Mn<sub>Ga</sub> и носителем заряда в примесной зоне, что в дальнейшем может привести к косвенному обменному взаимодействию посредством носителей заряда. Разрешенные состояния в примесной зоне, полученные из акцепторного уровня являются состояниями, отщепленными от валентной 30ны, состояниями. Поэтому модель обменного взаимодействия через носители в примесной зоне Mn, в принципе, может рассматриваться, как вариант модели *sp-d* обмена Зинера [171]. Для случая (Ga,Mn)As, основным отличием модели косвенного обмена в примесной зоне от модели *sp-d* модели Зинера является утверждение о локализации носителей заряда в пределах примесной, а не валентной зоны.

Принципиально иная ситуация может быть в других относительно широкозонных полупроводниках, сильно легированных Мп, например в (Ga,Mn)Р. Как обсуждалось выше, в GaP атомы Mn<sub>Ga</sub> формируют в запрещенной зоне e или  $t_2$  уровни d подоболочки. Акцепторный уровень с энергией активации 0.4 эВ связан с *e* уровнем *d* подоболочки Mn, а не с отщепленными *sp* состояниями валентной зоны, как в GaAs:Mn. Следовательно, при сильном легировании, в (Ga,Mn)Р будет формироваться примесная зона марганца представляющая собой зону разрешенных состояний, сформированную из dсостояний Mn, а не sp состояний полупроводниковой матрицы. Прыжковый характер проводимости по локализованным состояниям примесной наблюдался в ферромагнитном материале (Ga,Mn)Р с содержанием Мп до 3 ат. % и температурой Кюри до 60 К [172,173]. При механизме проводимости в (Ga,Mn)Р посредством переноса заряда по d состояниям  $\mathrm{Mn}_{\mathrm{Ga}}$  электрон переходит с d подоболочки одного атома марганца с конфигурацией  $d^5$  (ионизованный  $Mn_{Ga}$ , т.е. захвативший один электрон на акцепторный уровень e) на d подоболочку другого атома марганца с конфигурацией  $d^4$  (нейтральный  $\mathrm{Mn}_{\mathrm{Ga}}$ ). Подобный механизм проводимости ближе к механизму проводимости в манганитах, и можно

ожидать, что в такой системе может реализоваться d-d (т.е. с участием преимущественно d подоболочек Mn) двойной косвенный обмен Зинера, подобный тому, какой реализуются в манганитах.

Вариантом представления о косвенном обмене между 3d атомами посредством носителей заряда с энергиями в пределах разрешенных значений примесной зоны является модель связанных магнитных поляронов (bound magnetic polarons). В модели связанных магнитных поляронов рассматривается вопрос неоднородности распределения 3d атомов в полупроводниковой матрице. Модель основана на понятии магнитного полярона [174,175]. При концентрации носителей заряда меньшей, чем концентрация атомов магнитной примеси, возможно формирование структуры, представляющей собой локализованный на примеси носитель заряда и большое количество атомов магнитной примеси вокруг центра локализации заряда (в частности, тоже атома магнитной примеси). Обменное взаимодействие между локализованным зарядом и магнитными атомами приводит к их общей поляризации при температурах, когда тепловая энергия меньше энергии обменного взаимодействия. Обменное взаимодействие спадает с увеличением расстояния между локализованным носителем заряда и окружающими 3d атомами, это приводит к тому, что при определенной температуре вокруг носителя заряда присутствует облако магнитных атомов с коррелированным (обычно антиферромагнитно) направлением спина, При направлением носителя заряда. понижении температуры спина обменного взаимодействия увеличивается радиус между локализованным носителем заряда и окружающими магнитными атомами, следовательно, размер связанного магнитного полярона увеличивается. Увеличение размеров поляронов с понижением температуры приводит к их перекрытию и образованию кластера В котором магнитные моменты атомов 3dпримеси поляронов имеют преимущественно одно направление, т.е. кластер поляронов является пространственной областью ферромагнитно упорядоченных атомов магнитной примеси. С уменьшением температуры, при определенной температуре наступает перекрытие соседних ферромагнитных кластеров поляронов и в кристалле

возникает дальнедействующее ферромагнитное упорядочение. Возникновение дальнодействующего магнитного упорядочения после перекрытия магнитных кластеров и особенности транспорта носителей заряда между областями с различной концентрацией примеси рассматривается теорией протекания (перколяции) [154]. Вероятность образования связанного магнитного полярона выше в локальной области кристалла с большей концентрацией 3d примеси (особенно в случае, когда 3d примесь, как Mn в GaAs, является одновременно источником локального магнитного момента И носителя заряда). При промежуточных температурах возможна ситуация, когда в областях кристалла с большей концентрацией примеси присутствует ферромагнитное упорядочение, но эти ферромагнитные области (кластеры) разделены парамагнитным областями с меньшей концентрацией примеси. Следует отметить, что в общем случае в области с большей концентрацией магнитной примеси причиной косвенного обменного взаимодействия может быть как sp-d обмен через носители в разрешенной зоне, так и двойной d-d обмен или обмен посредством магнитных поляронов.

Слои магнитных полупроводников  $(A^{III}Mn)B^V$  имеют концентрацию Mnзначительно (до ДВУХ порядков величины) превышающую равновесную растворимость. В зависимости от параметров роста слоев  $(A^{III}Mn)B^V$ , атомы марганца могут относительно равномерно распределяться в полупроводниковой матрице (занимая положения замещения и внедрения), либо может произойти спинодальный распад, т.е. формирование областей в кристалле, обогащенных атомами одного типа, например Мп [176,177]. В этом случае часть атомов Мп распределяется относительно равномерно в матрице  $(A^{III}Mn)B^V$ . Предельным случаем спинодального распада твердого раствора является формирование включений второй фазы, когда часть атомов марганца коалесцирует в кластеры металлического Mn, либо формируются кластеры интерметаллических  $MnA^{III} \\$  $MnB^{V}$ , соединений например MnGa, MnAs, MnP, MnSb. Интерметаллические соединения  $MnA^{III}$  и  $MnB^{V}$ , с различной стехиометрией являются ферромагнитными полуметаллами (half-metal) с температурой Кюри выше 300 К. Слои (А<sup>III</sup>Мп)В<sup>V</sup> с ферромагнитными включениями второй фазы могут демонстрировать ферромагнетизм (проявляющийся в исследованиях намагниченности и ферромагнитного резонанса [178]) до комнатной температуры и выше, но такие слои в общем случае не являются слоями магнитного полупроводника, т.к. могут не иметь поляризованных по спину носителей заряда. Кристаллическая структура и фазовая однородность слоев являются одними из ключевых вопросов диагностики создаваемых магнитных полупроводников. Нужно отметить, что следует различать ферромагнитный кластер второй фазы (металлический или интерметаллический) от ферромагнитного кластера относительно однородной области кристалла с концентрацией магнитной примеси выше средней (являющимся областью магнитного полупроводника).

### 1.5.2. Магнитные полупроводники $A^{III}B^{V}$ : Fe

### 1.5.2.1. Магнитный полупроводник (In,Fe)As

Новый этап В технологии И физике разбавленных магнитных полупроводников на основе соединений А<sup>III</sup>В<sup>V</sup> начался в 2011 г. с представления результатов о формировании и исследовании ферромагнитных эпитаксиальных слоев (In,Fe)As [179]. Слои  $In_{1-x}Fe_xAs$  с  $0.05 \le x \le 0.09$  толщиной 100 нм были получены методом МЛЭ на подложках *i*-GaAs при температуре ростового процесса 236 °C. Часть образцов легировали Ве в процессе роста. Исследования структуры слоев (In,Fe)As методами дифракции быстрых электронов и высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии (ВР ПЭМ) показали, что слои являются эпитаксиальными, имеют кристаллическую решетку типа цинковой обманки и не содержат включений второй фазы с кристаллической решеткой другого типа. Исследования состава слоев показало, что атомы Fe распределены относительно равномерно в слое (In,Fe)As и занимают позицию замещения атомов In [180]. Исследования эффектов Холла и Зеебека показали, что нелегированные слои (In,Fe)As обладают *n*-типом проводимости и концентрацией электронов ~  $10^{18}$  см<sup>-3</sup>. Концентрация носителей заряда

(электронов) на два порядка меньше концентрации атомов Fe. Авторами был сделан вывод, что Fe<sub>In</sub> в InAs не является электрически активной примесью, а концентрация электронов определяется электрическими активными дефектами *n*-Существует предположение, основанное на известном положении акцепторного уровня Fe в GaAs (связанного с уровнем e) и относительном положении краев зон в GaAs и InAs, что Fe<sub>In</sub> в InAs может формировать акцепторный уровень вблизи края зоны проводимости [70]. Это может объяснять отсутствие электрической активности железа, т.к. энергия активации такого акцепторного уровня сравнима с шириной запрещенной зоны InAs. Легирование бериллием в процессе роста слоев (In,Fe)As позволяет увеличить концентрацию электронов до  $\sim 2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ . По результатам исследования магнитотранспортных (аномальный эффект Холла), намагниченности циркулярного дихроизма являются было установлено, что слои (In,Fe)As, дополнительно легированные Ве, являются ферромагнитными и ферромагнетизм слоев является собственным (intrinsic), т.е. не связанным с ферромагнитной второй фазой. Температура Кюри слоев (In,Fe)Аѕ возрастает с увеличением концентрации электронов и достигает значения 70 К. Пороговая концентрация электронов, при которой возникают ферромагнитные свойства, была определена равной  $\sim 6\cdot 10^{18}~\text{см}^{-3}$ . В гетероструктурах, состоящих из слоя (In,Fe)As толщиной 2 – 100 нм, полученного на различных буферных слоях ((In,Ga)As, InAs, GaAs, (Ga,Al)Sb, AlSb), было обнаружено влияние толщины слоя (In,Fe)As и типа буферного слоя на температуру Кюри. Это было объяснено зависимостью концентрации электронов в слое (In,Fe)As от его толщины и типа гетерограницы [181,182]. Было обнаружено, что в слое (In,Fe)Аѕ при гелиевых температурах присутствуют ферромагнитные области с размером ~ 10 мкм, разделенные областями с меньшим значением намагниченности или парамагнитными областями. Наличие областей с разной величиной намагниченности (и различными значениями  $T_{\rm C}$ ) связывалось с неоднородностью распределения атомов Fe в материале [179,183]. Исследования эффекта Зеебека показали, что эффективная масса электронов в (In,Fe)As равна  $0.03-0.17~m_0~(m_0$  - масса свободного электрона) [184]. Малые значения эффективной массы указывают на то, что электронами проводимости являются электроны в зоне проводимости, а не возможной примесной зоне Fe, отделенной потенциально проводимости. Исследования зависимости температуры Кюри от концентрации носителей заряда в слое (In,Fe)As, выполненные с использованием структуры с полевым затвором, показали, что изменение температуры Кюри составляет около 40 % при изменении концентрации носителей в 1.2-1.5 раза [185]. Присутствие Кюри явной зависимости температуры OTконцентрации электронов свидетельствует о том, что ферромагнетизм в слоях (In,Fe)As связан с косвенным обменным взаимодействием между атомами Fe через носители Экспериментальные исследования показали, что зависимость температуры Кюри от концентрации электронов блика к зависимости вида  $T_{\rm C} \sim n^{1/3}$ . Подобная зависимость характерна для механизма sp-d обмена Зинера. Концентрация электронов в (In,Fe)As значительно меньше ( $\sim 10^{19}$  см<sup>-3</sup>), чем типичная концентрация дырок в (Ga,Mn)As  $(до 10^{21} cm^{-3})$ , поэтому предполагается, что величина *sp-d* обмена между электронами и атомами Fe значительно выше, чем между дырками и атомами Мп. В работе [186] сообщается о достижении температуры Кюри  $\sim 300~{\rm K}$  в слоях ( ${\rm In}_{0.947},{\rm Fe}_{0.053}$ )Аs, полученных на вицинальных подложках GaAs (001) с разориентацией до 19.5 ° к направлению [110]. Наличие террас на поверхности подложки приводит к формированию областей сильно обогащенных Fe, однако присутствия включений второй фазы в слоях (In,Fe)As выявлено не было. Исследования спектральных зависимостей магнитного циркулярного дихроизма подтвердили, что высокотемпературный ферромагнетизм в слоях (In,Fe)As, полученных на вицинальных подложках GaAs, связан с фазой магнитного полупроводника (In,Fe)As, а не с металлическими или интерметаллическими включениями второй фазы.

Ферромагнетизм также был обнаружен в кристаллах InAs после ионной имплантации в них атомов Fe (энергия ионов 100 кэВ, флюенс  $1\cdot10^{16}$  см<sup>-2</sup>) и импульсной лазерной переплавки (отжига) [187]. Особенностью полученных кристаллов (In,Fe)As являлось присутствие спинодального распада и образование

ламелеобразных областей (In,Fe)As с повышенным содержанием Fe. Исследование состава кристаллов показало, что основная часть Fe образует химические связи Fe-As, т.е. находится в положении замещения In. Включений второй кристаллической фазы обнаружено не было. Также не было обнаружено Fe в междоузельном положении, что отличает (In,Fe)As от системы (A<sup>III</sup>Mn)B<sup>V</sup>. Температура Кюри кристаллов (In,Fe)As, полученных имплантацией Fe, составляла порядка 60 К. Следует отметить, что в (In,Fe)As, полученном данным методом, ферромагнетизм возникает без дополнительного легирования донорами.

Исследования указывают на то, что в (In,Fe)As из 3d состояний может формироваться примесная зона Fe, расположенная вблизи дна зоны проводимости [188]. Заполнение примесной зоны электронами происходит, как результат дополнительного легирования Ве и присутствия донорных точечных дефектов. Примесная зона может участвовать в проводимости, но основной вклад в проводимость дают электроны в зоне проводимости, имеющие большую подвижность. Наличие примесной зоны также может влиять на косвенное обменное взаимодействие, подобно TOMY, что наблюдается ряде экспериментальных результатов в (Ga,Mn)As. Однако, как указывалось выше, экспериментальные данные для (In,Fe)As указывают на модель sp-d обмена Зинера и влияние носителей в примесной зоне на обменное взаимодействие требует дальнейших исследований.

### 1.5.2.2. Магнитный полупроводник (Ga,Fe)Sb

В 2014 г. были представлены результаты по формированию ферромагнитных эпитаксиальных слоев (Ga,Fe)Sb [189]. Слои  $Ga_{1-x}Fe_xSb$  с  $0.04 \le x \le 0.14$  толщиной 100 нм были получены методом МЛЭ на гетероструктурах *i*-GaAs/AlSb при температуре ростового процесса 250 °C. Дополнительное легирование слоев (Ga,Fe)Sb процессе роста не проводилось. Исследование структуры слоев не выявило присутствия включений второй фазы, например, интерметаллических соединений FeSb с кристаллической структурой, отличной

от структуры цинковой обманки. Увеличение концентрации Fe от x = 0.04 до 0.14сопровождалось увеличением концентрации носителей заряда (дырок) от  $\sim 4 \cdot 10^{18}$ до  $\sim 5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ , что, вероятно, связано с увеличением концентрации точечных дефектов, которые имеют акцепторный характер в GaSb. Исследования намагниченности, аномального эффекта Холла и магнитного циркулярного дихроизма показали, что слои (Ga,Fe)Sb являются ферромагнитными и температура Кюри достигает значения 140 К для наибольшей концентрации Fe (~ 7 ат. %). Увеличение содержания Fe в слоях  $Ga_{1-x}Fe_xSb$  толщиной 10 нм до x=0.2 $(\sim 10 \text{ at. }\%)$ , а в дальнейшем до  $x = 0.25 \ (\sim 13 \text{ at. }\%)$  позволило поднять температуру Кюри до 230 и 340 К, соответственно [190,191]. Выращивание слоев (Ga,Fe)Sb на буферных слоях с различной постоянной кристаллической решетки (AlSb, GaSb, In<sub>0.5</sub>Ga<sub>0.5</sub>As, GaAs) позволяет управлять величиной и знаком (сжатия или растяжения) напряжений в кристаллической решетке (Ga,Fe)Sb, что оказывает влияние на магнитную анизотропию слоя [192]. В слоях Ga<sub>0.7</sub>Fe<sub>0.3</sub>Sb с концентрацией Fe ~ 15 ат. % наблюдался переход магнитной анизотропии от плоскостной к перпендикулярной при увеличении толщины слоя от 15 до 55 нм формированием [193]. Это было объяснено колончатой структуры, представляющей собой области (Ga,Fe)Sb с повышенным содержанием Fe, разделенные областями (Ga,Fe)Sb с меньшим содержанием Fe. Присутствие таких вертикальных областей определяло ориентацию оси легкого намагничивания слоя (Ga,Fe)Sb.

Природа ферромагнетизма в (Ga,Fe)Sb в первых работах связывалась с механизмом sp-d обмена Зинера между атомами Fe посредством дырок в валентной зоне. На это указывало увеличение температуры Кюри с увеличением содержания железа x и концентрации дырок p по закону  $T_{\rm C} \sim xp^{1/3}$ [189,190]. Недавние исследования зонной структуры слоев (Ga,Fe)Sb методами магнитного циркулярного дихроизма в инфракрасной области и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением показали наличие примесной зоны вблизи потолка валентной зоны [194,195,196]. Примесная зона связывается с e уровнем d подоболочки Fe, представляющим собой разрешенные

состояния для электронов с одной спиновой поляризацией (как результат обменной электронной корреляции между d электронами). По результатам исследований было заключено, что примесная зона Fe частично перекрывается с валентной, что приводит к частичному заполнению электронами примесной зоны. Увеличение концентрации Fe приводит к уширению примесной зоны и увеличению числа заполненных состояний в ней. Малая величина подвижности носителей заряда в (Ga,Fe)Sb ( $\sim 2-0.2~{\rm cm}^2/{\rm B}\cdot{\rm c}$  в зависимости от концентрации Fe) указывает на то, что проводимость связана с переносом носителей заряда по примесной зоне [194]. После обнаружения примесной зоны Fe было сделано предположение, что ферромагнетизм в (Ga,Fe)Sb связан с механизмом двойного d-d обмен Зинера [195,196].

#### 1.5.2.3 Магнитный полупроводник (Al,Fe)Sb

2014 В были представлены формированию результаты ПО ферромагнитных эпитаксиальных слоев (Al,Fe)Sb [197]. Слои  $Al_{1-x}Fe_xSb$  с  $0.02 \le x$  $\leq 0.14$  толщиной 30 и 100 нм были получены методом МЛЭ на гетероструктурах *i*-GaAs/AlSb (или GaSb) при температуре ростового процесса 260 °C. Дополнительного легирования слоев не проводилось. Исследование структуры слоев не выявило присутствия включений второй фазы. Слои (Al,Fe)Sb демонстрировали р-тип проводимости и становились изолирующими при температурах ниже 100 К (удельное сопротивление при 30 К составляло ~ 1000  $Om \cdot cm$ ). Исследования намагниченности, оптического И рентгеновского магнитного циркулярного дихроизма показали, что слои Al<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>Sb являются ферромагнитными и имеют максимальную температуру Кюри около 40 K для x =0.1 [197,198]. В первой работе по (Al,Fe)Sb ферромагнетизм в полученном изолирующем материале связывался c возможным ферромагнитным сверхобменом между атомами Fe, разделенными промежуточным атомом [197]. В следующей работе по (Al,Fe)Sb ферромагнетизм связывается с областями, обогащенными Fe, без явного указания на механизм [198]. Можно предположить,

что в (Al,Fe)Sb областях, обогащенных Fe, может быть реализован механизм двойного d-d обмен Зинера или механизм обмена с участием магнитных поляронов.

#### 1.5.2.4. Магнитный полупроводник (In,Fe)Sb

В 2017 г. были опубликованы результаты работ по формированию и исследованию слоев ферромагнитного полупроводника (In,Fe)Sb [199,200]. Слои толщиной ~ 40 нм были получены методом импульсного лазерного распыления в вакууме на подложках *i*-GaAs при температурах 150 – 250 °C. Слои содержали до 13 ат. % железа и обладали температурой Кюри не менее 300 К. Дополнительного легирования слоев в процессе роста не проводилось. Слои демонстрировали *n*-тип проводимости, что связано с донорными точечными дефектами в слое (In,Fe)Sb. В следующей работе было показано, что ферромагнитные свойства (In,Fe)Sb имеют слабую зависимость от концентрации и типа основных носителей заряда [201]. Подробно свойства слоев (In,Fe)Sb, полученных методом лазерного распыления будут рассмотрены в главе 4.

Параллельно и независимо похожие результаты были получены по слоям (In,Fe)Sb, сформированным методом МЛЭ [202]. Слои  $In_{1-x}Fe_xSb$  с  $0.01 \le x \le 0.16$  толщиной 15 и 20 нм были получены на гетероструктурах i-GaAs/AlAs/AlSb при температуре ростового процесса 250 °C. Слои обладали n-типом проводимости, и по данным исследований магнитного циркулярного дихроизма и аномального эффекта Холла имели температуру Кюри до 335 К. Исследования структур с полевым затвором показали, что температура Кюри слоев (In,Fe)Sb имеет слабую зависимость от концентрации носителей заряда и эффектом поля не удается значительно изменить  $T_C$  [203]. Это указывает на то, что ферромагнетизм в (In,Fe)Sb, в отличие от (In,Fe)As, не связан механизмом sp-d обмена Зинера. Увеличение содержания атомов железа до x = 0.35 в слоях  $In_{1-x}Fe_xSb$  приводит к увеличению  $T_C$  до  $\approx 385$  К [204]. Однако в диапазоне  $0.2 \le x \le 0.35$  зависимость температуры Кюри от концентрации Fe является слабой по сравнению с

диапазоном  $0.03 \le x \le 0.16$ . Было предположено, что увеличение концентрации Fe может приводить к возникновению антиферромагнитного обмена между атомами Fe в междоузельном положении, что компенсирует ферромагнитный обмен между атомами Fe, находящимися в позиции замещения.

#### 1.5.2.5. Магнитный полупроводник GaAs: Fe

70-х гг. методом направленной кристаллизации были получены кристаллы GaAs: Fe с содержанием Fe до 1 ат. %. Исследования электронного показали, кристаллы GaAs:Fe парамагнитного резонанса ЧТО ферромагнитными с температурой Кюри около 500 К [205]. Было предположено, что ферромагнетизм не связан с включениями второй фазы, в частности, с чистым Fe, оксидами железа и соединениями Fe-As, поскольку эти материалы имеют температуру Кюри, значительно отличающуюся от наблюдаемой для GaAs:Fe. GaAs:Fe Исследования что В кристаллах существуют показали, суперпарамагнитные области, связанные с определенной неоднородностью распределения атомов Fe и которые могут объединятся с образованием ферромагнитного состояния кристалла [206]. Исследования ЭПР показали, что в кристаллах GaAs: Fe с концентрацией Fe более 10<sup>18</sup> см<sup>-3</sup> образуются обменносвязанные пары атомов железа типа  $Fe(3d^5)$ -As-  $Fe(3d^5)$  со средним расстоянием между ядрами 0.49 нм [207]. На основании ЭПР данных также было заключено, что волновая функция 3d электронов делокализована на атомах, по крайней мере, двух координационных сфер, т.е. возможно перекрытие волновых функций электронов d подоболочки для атомов Fe, разделенных атомами As и Ga [208].

В начале 2000-х гг. исследовательской группой под руководством Мунекаты были проведены работы по созданию эпитаксиальных слоев (Ga,Fe)As [209,210]. Слои  $Ga_{1-x}Fe_xAs$  с  $0.007 \le x \le 0.07$  были получены методом молекулярно-лучевой эпитаксии на подложках *i*-GaAs при температуре ростового процесса 200 – 580 °C. Дополнительного легирования слоев (Ga,Fe)As не проводилось. Исследование структуры материала показало, что при температурах

ростового процесса до 260 °C слои (Ga,Fe)Аs являются однофазными. Повышение температуры роста до 350 °C приводит к образованию неких областей диаметром ~ 10 нм, имеющих на ПЭМ изображениях контраст, отличающийся от контраста окружающего материала, но сохраняющих кристаллическую структуру матрицы (Ga,Fe)As [211]. Повышение температуры роста до 580 °C приводит к формированию включений с отличающейся кристаллической структурой, однако исследований химического состава или кристаллической структуры включений не было проведено. Исследования намагниченности и эффекта Керра показали, что слои (Ga,Fe)As, полученные при температурах 200 – 260 °C являлись парамагнитными. Для слоев, полученных при 350 – 580 °C, наблюдался ферромагнитный отклик, что было объяснено формированием включений второй фазы. Исследования локальной структуры слоев методом тонкой структуры спектров поглощения рентгеновских лучей (XAFS) показали, что в слоях (Ga,Fe)As, полученных при 260 °C, атомы Fe занимают положение замещения Ga. Повышение температуры ростового атомов процесса формирования нанокластеров Fe и образованию комплексов Fe-As [212]. Слои (Ga,Fe)As обладали проводимостью n-типа с концентрацией носителей заряда  $10^{17}$  $-10^{21} \text{ см}^{-3}$  и подвижностью  $\sim 0.1 \text{ см}^2/\text{B} \cdot \text{c}$  [209].

В 2020 г. были опубликованы результаты работ по формированию и исследованию слоев ферромагнитного полупроводника GaAs:Fe [213]. Слои толщиной ~ 40 нм были получены методом импульсного лазерного распыления в вакууме на подложках *i*-GaAs при температурах 180 – 250 °C. Слои содержали до 20 ат. % железа и обладали температурой Кюри не менее 300 К. Дополнительного легирования слоев в процессе роста не проводилось. Слои демонстрировали *n*-тип проводимости. Исследования элементного состава слоев GaAs:Fe и химических связей между атомами показали, что Fe равновероятно замещает атомы Ga и As. В связи с этим использовалось написание материала, как GaAs:Fe. Подробно свойства слоев GaAs:Fe, полученных методом лазерного распыления, будут рассмотрены в главе 6.

#### 1.6. Выводы по главе 1

- 1) Атомы 3d металлов в полупроводниках  $A^{III}B^V$  склонны к замещению атомов III группы. Общей особенностью атомов 3d металлов является участие одного электрона с d подоболочки в образовании химической связи с элементами V группы. Следствием этого является изоэлектронный характер внедрения примеси переходного металла. Исключением в ряде материалов  $A^{III}B^V$  является Mn, для которого возможно образование химической связи с элементами V группы только посредством двух неспаренных электронов на s орбитали.
- 2) У атомов переходных металлов в полупроводниках  $A^{III}B^V$  находящихся в тетраэдрическом окружении лигандов (обычно атомов V группы), происходит расщепление энергетического уровня d подоболочки. В относительно широкозонных полупроводниках  $A^{III}B^V$  (GaAs, InP, GaP AlGaAs, GaAsP) возможно попадание e или  $t_2$  уровней d подоболочки в запрещенную зону и формирование акцепторных глубоких уровней, связанных с возможным захватом электронов на уровни d подоболочки. В узкозонных и относительно узкозонных полупроводниках (InSb, InAs, GaSb) положение e или  $t_2$  уровней d подоболочки относительно запрещенной зоны достоверно не известно.
- полупроводниках  $A^{III}B^V$ возможно возникновение косвенного обменного взаимодействия между атомами 3d металлов при их достаточной концентрации (более одного атомного процента). Ферромагнитное обменное взаимодействие приводит к снятию вырождения по энергии для электронов с различным спином и образованию преимущественной спиновой поляризации Вариантами косвенного обменного взаимодействия носителей заряда. магнитных полупроводниках  $A^{III}B^{V}$ :Мп являются: sp-d обмен Зинера посредством носителей заряда в валентной зоне, двойной обмен Зинера посредством носителей заряда в примесной зоне 3d атомов (при сильной локализации носителей заряда потенциально возможен также двойной d-d обмен Зинера и обмен посредством  $A^{III}B^{V}:Mn$ полупроводники магнитных поляронов). Магнитные имеют максимальную температуру Кюри значительно ниже комнатной (до 200 К).

4) Возможно создание магнитных полупроводников  $A^{III}B^{V}$ : Fe с температурой Кюри превышающей комнатную. Особенностью полупроводников  $A^{III}B^{V}$ : Fe является введение примеси Fe с концентрацией, превышающей 20 ат. %, без образования включений второй кристаллической фазы. Потенциально возможными механизмами косвенного ферромагнитного обмена между атомами Fe в полупроводниках  $A^{III}B^{V}$ : Fe являются: sp-d обмен Зинера посредством носителей заряда, двойной d-d обмен Зинера, ферромагнитный сверхобмен.

# Глава 2. Особенности магнитотранспортных свойств проводящих слоев с ферромагнитными включениями второй фазы

Наблюдение аномального эффекта Холла в магнитных пленках, частности, в слоях магнитных полупроводников, считается одним из основных методов установления не только наличия ферромагнетизма, но и наличия взаимодействия носителей заряда со спин-расщепленной зонной структурой материала, поскольку возникновение ЭДС Холла в этом случае связано с особенностями рассеяния носителей разряда с различным спином (различие в концентрации носителей с различным спином приводит к разделению зарядов в направлении перпендикулярном направлению тока) [214]. Считается, что проявление аномального эффекта Холла является однозначным свидетельством наличия преимущественной спиновой ориентации у носителей заряда, и по результатам наблюдения АЭХ делается вывод о потенциальной применимости материала для спитроники. В магнитных полупроводниках, в частности в системе  $(A^{III},Mn)B^{V}$ , возможно формирование включений второй ферромагнитной фазы (например, MnAs, GaMn, MnSb), которые имеют температуру Кюри выше комнатной и могут определять намагниченность материала. Возникает вопрос о влиянии включений ферромагнитной фазы на возможность появления АЭХ в таких материалах. Например, в слоях  $TiO_2$ , содержащих суперпарамагнитную систему нанокластеров Со, наблюдение нелинейной зависимости сопротивления Холла от магнитного поля поставило вопрос об однозначности критерия проявления АЭХ как свидетельства собственного ферромагнетизма проводящей матрицы [215]. В работе [216] был сделан вывод о том, что пока концентрация ферромагнитных кластеров второй фазы ниже порога перколяции, то аномальный эффект Холла проявляться не может. Одним из объяснений отсутствия АЭХ в пленках с кластерами второй фазы является то, что носители заряда не проникают в ферромагнитные кластеры (как следствие наличия барьера Шоттки межу матрицей и кластером) и не приобретают спиновой поляризации [217]. Существует представление о том, что в двухфазных слоях наблюдение

аномального эффекта Холла может определяться большой величиной АЭХ внутри ферромагнитных включений второй фазы, как наблюдалось для слоев Ge<sub>1-</sub>  $_{x}$ Mn $_{x}$  [218,219]. Механизм АЭХ в двухфазных слоях  $Ge_{1-x}$ Mn $_{x}$  рассматривался в предположении, что длина спиновой диффузии носителей заряда меньше, чем расстояние между ферромагнитными включениями. В работах [220,248] были проведены исследования аномального эффекта Холла в слоях (In,Mn)As, полученных методом лазерного распыления в потоке водорода. Слои (In,Mn)As демонстрировали ферромагнитные свойства при комнатной температуре [221], в частности, гистерезисный характер зависимостей сопротивления Холла от магнитного поля наблюдался в диапазоне температур 10 – 300 К. Также были получены слои (Ga,Mn)Sb указанным методом тоже являющиеся ферромагнитными при комнатной температуре И демонстрирующие гистерезисную магнитополевую зависимость сопротивления Холла [222]. Наблюдение ярко выраженных ферромагнитных свойств у таких слоев при комнатной температуре может указывать на наличие ферромагнитных включений второй фазы. В связи с этим возникает необходимость установления природы  $R_{\rm H}(H)$ гистерезисной зависимости при температурах высоких полупроводниковых слоях с ферромагнитными включениями второй фазы. Это позволит определить применимость измерения магнитополевых метода зависимостей сопротивления Холла ДЛЯ исследования слоев магнитных полупроводников.

### 2.1. Методика получения слоев (In,Mn)As и (Ga,Mn)Sb

Слои (In,Mn)As [220] и (Ga,Mn)Sb [222] были получены методом лазерного распыления в реакторе МОС – гидридной эпитаксии. В потоке водорода и арсина (для слоя (In,Mn)As) при давлении 50 мм. рт. ст. производилось распыление импульсным Nd:YAG лазером мишеней из полупроводника InAs или GaSb и металлического Мп. Для распыления различных областей мишеней производится сканирование луча лазера по их поверхности. Частицы испаряемого вещества

подхватываются газовым потоком и переносятся к подложке, где происходит их осаждение. Количество марганца, вводимого в слои, характеризовалось параметром  $Y_{\rm Mn} = t_{\rm Mn}/(t_{\rm InAs(GaSb)} + t_{\rm Mn})$ , где  $t_{\rm Mn}$  и  $t_{\rm InAs(GaSb)}$  — времена распыления мишени Mn и InAs (GaSb), соответственно. Значение  $Y_{\rm Mn}$  составляло 0.26. Слои наращивались непосредственно на подложке i-GaAs (100). Температура ростового процесса (температура подложки)  $T_{\rm g}$  составляла 320°C.

#### 2.2. Слой (In,Mn)As

#### 2.2.1. Кристаллическая структура и состав слоя (In,Mn)As

Исследования поперечного сечения структуры были выполнены методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на аналитическом электронном микроскопе высокого разрешения JEOL JEM-2100F. Элементный состав структур определялся методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) в режиме сканирующей просвечивающей электронной микроскопии (СПЭМ) с использованием детектора Oxford X-max, установленного на микроскопе.

Ha 2.1 представлено изображение, поулченное рисунке методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ВРПЭМ) для поперечного сечения структуры 6008, содержащее область подложки GaAs и слоя (In,Mn)As. Из ВРПЭМ изображения видно, что слой (In,Mn)As является эпитаксиальным, обладает высоким кристаллическим совершенством, содержит явные включения второй фазы с кристаллической структурой, отличной от структуры сфалерита. Включения имеют овальную форму в сечении и характерные размеры в несколько десятков нанометров.

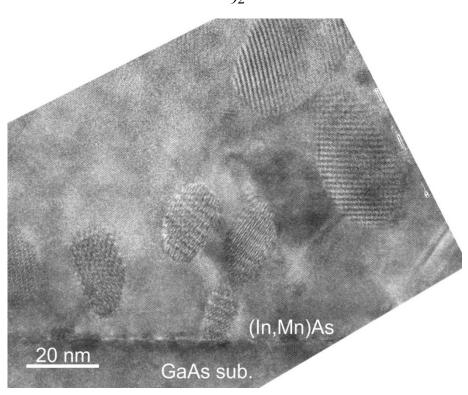


Рисунок 2.1. ВРПЭМ изображение поперечного сечения структуры 6008.

На рисунке 2.2 (а) представлено светлопольное СПЭМ изображение поперечного сечения структуры 6008. Из СПЭМ изображения видно, что слой (In,Mn)As является неоднородным и имеет толщину ≈ 180 нм. На рисунке 2.2 также представлены карты распределения Мп, In и As (изображения (b) − (d)), полученные методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Из карты распределения атомов Мп видно, что основная часть введенного Мп присутствует в области включений. Из карты распределения атомов In видно, что в обогащенных Мп областях наблюдается пониженная концентрация индия, при этом атомы As распределены в слое относительно равномерно. Полученные данные позволяют заключить, что слой (In,Mn)As содержит включения фазы МпAs. Наличие включений фазы MnAs в слоях (In,Mn)As, полученных методом лазерного распыления в газовой атмосфере, также было выявлено методом рентгеновской дифракции [223].

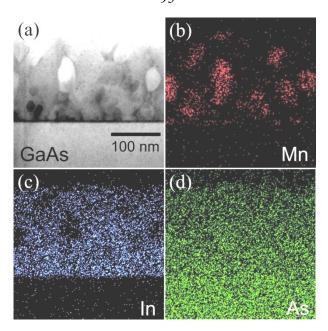


Рисунок 2.2. (a) СПЭМ изображение поперечного сечения структуры 6008. (b) - (d) ЭДС карты распределения Mn, In и As.

#### 2.2.2. Магнитотранспортные свойства исходного слоя (In,Mn)As

Особенностью слоев (In,Mn)As, полученных рассмотренным выше методом, является проявление гистерезисной зависимости сопротивления Холла от магнитного поля до комнатной температуры. Это создает впечатление, что в слое (In,Mn)As до комнатной температуры присутствует гистерезисный аномальный эффект Холла.

На рисунке 2.3 представлены магнитополевые зависимости сопротивления Холла при различных температурах для исходной структуры 6008 в диапазоне магнитного поля  $\pm$  3500 Э. При температурах выше 90 К зависимости  $R_{\rm H}(H)$  демонстрируют выход на насыщение в магнитном поле более 2500 Э. Знак ЭДС Холла соответствует материалу p-типа, что связано с акцепторным характером примеси Мп в InAs. На вставке к рисунку 2.3 представлены зависимости магнетосопротивления при различных температурах. При температурах ниже 90 К в слое (In,Mn)As наблюдается слабое отрицательное магнетосопротивление. При более высоких температурах магнетосопротивление является положительным. Наблюдение положительного магнетосопротивления

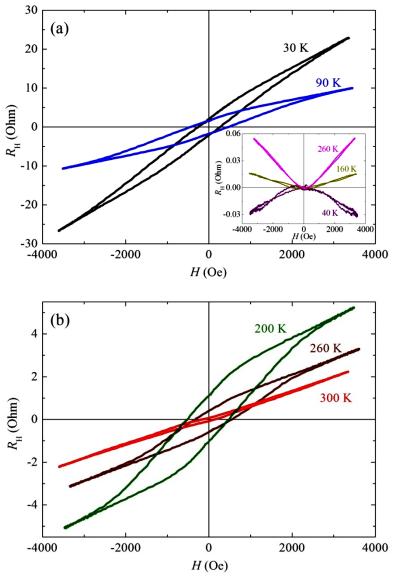


Рисунок 2.3. Магнитополевые зависимости сопротивления Холла при различных температурах для исходной структуры 6008. На вставке представлено магнетосопротивление при различных температурах.

одновременно с гистерезисными зависимостями  $R_{\rm H}(H)$  не характерно для магнитных полупроводников и указывает на то наблюдаемый аномальный эффект Холла не связан со спин-орбитальным рассеянием спин-поляризованных носителей заряда. Температура Кюри однофазных слоев (In,Mn)As, полученных методом молекулярно-лучевой эпитаксии не превышает 90 К [117]. На основании этого также можно предположить, что природа наблюдаемых гистерезисных зависимостей  $R_{\rm H}(H)$  при высоких температурах в рассматриваемом слое (In,Mn)As не связана со спин-зависимыми эффектами.

### 2.2.3. Методика изменения концентрации и типа основных носителей заряда путем создания радиационных дефектов

Особенностью собственных дефектов кристаллической структуры полупроводника InAs является электрическая активность донорного типа. Облучение InAs ускоренными ионами приводит к появлению радиационных дефектов, также являющихся донорами. После ионного облучения InAs стремится к состоянию n+ с концентрацией электронов порядка  $10^{18}$  см<sup>-3</sup> [224]. Это позволяет изменять концентрацию и тип основных носителей заряда в (In,Mn)As путем контролируемого создания радиационных дефектов. Для создания радиационных дефектов. Для создания радиационных дефектов слой (In,Mn)As облучался при комнатной температуре ионами  $H^+$  с энергией 50 кэВ и флюенсом (F) в диапазоне  $1 \cdot 10^{12} - 6 \cdot 10^{14}$  см<sup>-2</sup>. Облучение проводилось с использованием ионно-лучевой установки ИЛУ-200 НИФТИ ННГУ.

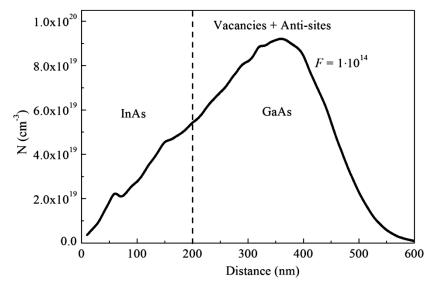


Рисунок 2.4. Расчетный профиль распределения суммарной концентрации вакансий и антиструктурных дефектов в гетероструктуре InAs/GaAs, полученный с использованием программы SRIM-2008 для ионов  $H^+$  с энергией 50 кэВ и флюенсом  $1\cdot10^{14}$  см<sup>-2</sup>.

На рисунке 2.4 представлен расчетный профиль распределения суммарной концентрации вакансий, а также антиструктурных дефектов, полученный с использованием программы SRIM-2008 для гетероструктуры InAs (200 нм)/GaAs.

Расчеты выполнены для ионов  $H^+$  с энергией 50 кэВ и флюенсом  $1\cdot 10^{14}$  см<sup>-2</sup>. Для расчетов использовались значения энергии смещения атомов Ga и In равные 9 эВ и 10 эВ для атомов As. Для ионов  $H^+$  с энергией 50 кэВ пик распределения радиационных дефектов расположен на глубине порядка 360 нм в подложке GaAs. При этом значительное количество радиационных дефектов создается и в слое InAs.

# 2.2.4. Транспортные свойства слоя (In,Mn)As после ионного облучения 2.2.4.1. Температурные зависимости удельного сопротивления

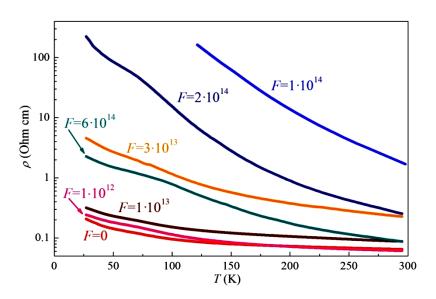


Рисунок 2.5. Температурные зависимости удельного сопротивления структуры 6008 до облучения (F=0) и после облучения ионами  $H^+$  с  $F = 1 \cdot 10^{12}$ ,  $1 \cdot 10^{13}$ ,  $3 \cdot 10^{13}$ ,  $1 \cdot 10^{14}$ ,  $2 \cdot 10^{14}$  и  $6 \cdot 10^{14}$  см $^{-2}$ .

На рисунке 2.5 представлены температурные зависимости удельного сопротивления структуры 6008 до облучения (F=0) и после облучения ионами  $H^+$  с  $F = 1 \cdot 10^{12}$ ,  $1 \cdot 10^{13}$ ,  $3 \cdot 10^{13}$ ,  $1 \cdot 10^{14}$ ,  $2 \cdot 10^{14}$  и  $6 \cdot 10^{14}$  см $^{-2}$ . Удельное сопротивление рассчитывалось с учетом толщины слоя  $\approx 180$  нм (рисунок 2.2). Исходная структура 6008 и после облучения с флюенсом  $1 \cdot 10^{12}$  см $^{-2}$  имеет минимальное удельное сопротивление и слабую температурную зависимость. Увеличение флюенса до  $1 \cdot 10^{14}$  см $^{-2}$  приводит к возрастанию сопротивления слоя (In,Mn)As и более выраженной температурной зависимости. После облучения с флюенсом

 $1\cdot10^{14}$  см<sup>-2</sup> структура имеет максимальное удельное сопротивление. Дальнейшее увеличение флюенса приводит к уменьшению удельного сопротивления слоя (In,Mn)As. Для исходной структуры и после облучения (как будет показано ниже) при температурах выше 90 К магнитополевые зависимости сопротивления имеют линейный вид в магнитном поле более 2500 Э, связанный с проявлением нормального эффекта Холла. При температурах 90 К полупроводниковая матрица слоя (In,Mn)As является парамагнитной, что позволяет оценить концентрацию и подвижность основных носителей заряда по зависимостям  $R_{\rm H}(H)$  после их насыщения.

# 2.2.4.2. Температурные зависимости концентрации и подвижности носителей заряда

На рисунке 2.6 представлены температурные зависимости слоевой концентрации и подвижности основных носителей заряда в диапазоне температур 90 - 300 К. Исходная структура и структура после облучения с флюенсом  $1 \cdot 10^{12}$  и  $1\cdot 10^{13}~{\rm cm}^{-2}$  имеет слабую температурную зависимость концентрации дырок (рисунок 2.6 (a)), что свидетельствует о вырожденном состоянии p-типа полупроводниковой матрицы (In,Mn)As. Подвижность для исходной структуры также имеет слабую температурную зависимость (рисунок 2.6 (b)), это определяет слабую температурную зависимость удельного сопротивления (рисунок 2.5). После облучения с флюенсом  $3\cdot10^{13}$  см<sup>-2</sup> концентрация дырок в слое (In,Mn)As значительно уменьшается (примерно на порядок величины в диапазоне температур 90 – 240 К). Это связано с частичной компенсацией акцепторов Мп возникающими электрически активными радиационными дефектами донорного типа. После облучения с флюенсом  $1\cdot 10^{14}$  см<sup>-2</sup> происходит конверсия типа проводимости, т.е. концентрация радиационных донорных дефектов превышает концентрацию термически активированных акцепторов Мп. После облучения с флюенсом  $1\cdot10^{14}$  см<sup>-2</sup> концентрация основных носителей заряда минимальна во всем диапазоне температур.

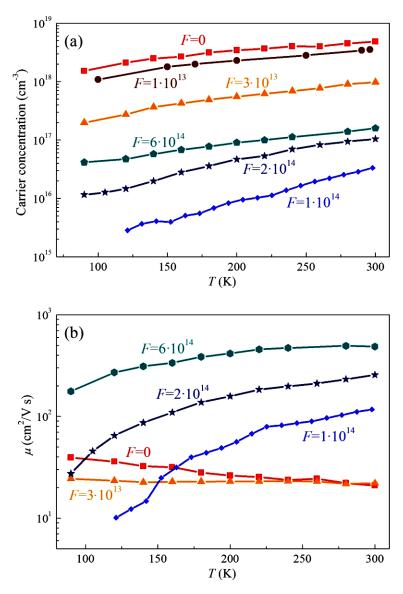


Рисунок 2.6. (а) Температурные зависимости слоевой концентрации носителей заряда для исходной структуры 6008 и после облучения ионами  $H^+$  с  $F=1\cdot 10^{13}$ ,  $3\cdot 10^{13}$ ,  $1\cdot 10^{14}$ ,  $2\cdot 10^{14}$  и  $6\cdot 10^{14}$  см<sup>-2</sup>. (b) Температурные зависимости подвижности носителей заряда для исходной структуры 6008 и после облучения ионами  $H^+$  с  $F=3\cdot 10^{13}$ ,  $1\cdot 10^{14}$ ,  $2\cdot 10^{14}$  и  $6\cdot 10^{14}$  см<sup>-2</sup>.

С этим связано максимальное значение удельного сопротивления слоя (In,Mn)As в зависимости от флюенса (рисунок 2.5). Дальнейшее увеличение флюенса приводит к возрастанию концентрации носителей заряда (электронов). Таким образом, введение радиационных дефектов позволяет изменить концентрацию и тип основных носителей заряда в полупроводниковой матрице слоя (In,Mn)As. В таблице 2.1 представлены значения концентрации и подвижности основных

носителей заряда при 300 и 200 K в слое (In,Mn)As структуры 6008 до и после облучения ионами  $H^+$  с флюенсами  $1 \cdot 10^{13}$ ,  $3 \cdot 10^{13}$ ,  $1 \cdot 10^{14}$ ,  $2 \cdot 10^{14}$  и  $6 \cdot 10^{14}$  см<sup>-2</sup>.

Таблица 2.1. Концентрация и подвижность носителей заряда при 300 и 200 К для структуры 6008 до и после облучения ионами  $H^+$  с различными флюенсами.

Флюенс,	Концентрация	Подвижность	Концентрация	Подвижность
см-2	носителей при	носителей	носителей при	носителей
	300 K, см <sup>-3</sup>	при 300 К,	200 K, см <sup>-3</sup>	при 200 К,
		$c M^2/B \cdot c$		$c M^2/B \cdot c$
0	$4.8 \cdot 10^{18} (p$ -тип)	21	$3.5 \cdot 10^{18}$	26
1.1012	$4.7 \cdot 10^{18} (p$ -тип)	23	$3.8 \cdot 10^{18}$	24
$1 \cdot 10^{13}$	$3.5 \cdot 10^{18} (p$ -тип)	21	$2.3 \cdot 10^{18}$	27
$3 \cdot 10^{13}$	9.8·10 <sup>17</sup> ( <i>p</i> -тип)	22	5.5·10 <sup>17</sup>	23
$1.10^{14}$	$2.7 \cdot 10^{16} (n$ -тип)	220	$6.0 \cdot 10^{15}$	120
2.1014	$1.0 \cdot 10^{17} (n$ -тип)	260	4.7·10 <sup>16</sup>	160
6.1014	1.6·10 <sup>17</sup> ( <i>n</i> -тип)	490	$9.0 \cdot 10^{16}$	420

# 2.2.4.3. Магнитотранспортные свойства слоя (In,Mn)As после ионного облучения

На рисунке 2.7 представлены магнитополевые зависимости сопротивления Холла при 200 К для исходной структуры 6008 и структуры после облучения с флюенсом  $1\cdot10^{13}$ ,  $3\cdot10^{13}$ ,  $1\cdot10^{14}$ ,  $2\cdot10^{14}$  и  $6\cdot10^{14}$  см<sup>-2</sup>. Для исходной структуры и структуры после облучения с  $F=1\cdot10^{13}$  и  $3\cdot10^{13}$  см<sup>-2</sup> зависимости имеют знак, соответствующий p-типу проводимости. Особенностью наблюдаемых гистерезисных зависимостей  $R_{\rm H}(H)$  после облучения с флюенсами  $1\cdot10^{13}$  и  $3\cdot10^{13}$  см<sup>-2</sup> (до конверсии тапа проводимости) является увеличение сопротивления Холла с увеличением флюенса относительно исходной структуры.

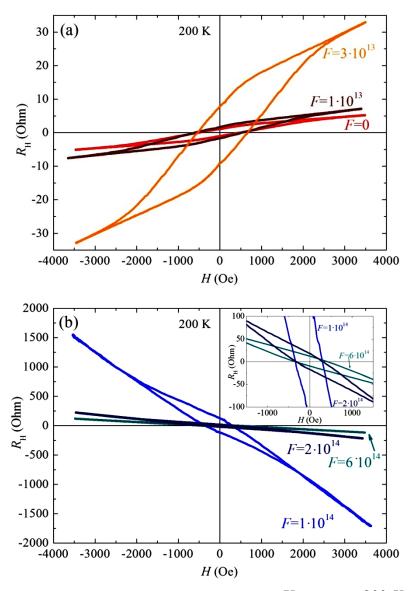


Рисунок 2.7. (а) Магнитополевые зависимости сопротивления Холла при 200 К для исходной структуры 6008 и после облучения ионами  $H^+$  с  $F=1\cdot 10^{13}$  и  $3\cdot 10^{13}$  см<sup>-2</sup>. (b) Магнитополевые зависимости сопротивления Холла при 200 К после облучения ионами  $H^+$  с  $F=1\cdot 10^{14}$ ,  $2\cdot 10^{14}$  и  $6\cdot 10^{14}$  см<sup>-2</sup>. На вставке представлены зависимости  $R_H(H)$  в диапазоне магнитного поля  $\pm$  0.15 Тл.

Значительное увеличение сопротивления Холла в нулевом внешнем магнитном поле  $R_{\rm H}(0)$  относительно исходной структуры наблюдается после облучения с флюенсом  $3\cdot10^{13}$  см<sup>-2</sup>. После конверсии типа проводимости происходит смена знака сопротивления Холла (рисунок 2.7 (b)), а гистерезисный характер зависимости  $R_{\rm H}(H)$  сохраняется. После облучения с флюенсом  $1\cdot10^{14}$  см<sup>-2</sup> (когда концентрация основных носителей заряда минимальна) наблюдается максимальное значение величины  $R_{\rm H}(0)$ . Дальнейшее увеличение флюенса

приводит к уменьшению регистрируемого сопротивления Холла и, соответственно, величины остаточного сопротивления Холла. Подобное поведение зависимостей  $R_{\rm H}(H)$  после облучения с различными флюенсами наблюдается во всем диапазоне температур.

## 2.3. Модель проводящего слоя с ферромагнитными включениями второй фазы

При температурах в диапазоне 200 – 300 К как для исходного слоя (In,Mn)As структуры 6008, так и после облучения наблюдается ярко выраженный гистерезисный характер зависимости  $R_H(H)$  (рисунки 2.3 и 2.7). При температурах выше 200 К можно достоверно утверждать, что полупроводниковая матрица (In,Mn)As является парамагнитной. Это утверждение основано на том, что большая часть атомов Mn находится во включениях фазы MnAs (рисунок 2.2). В этом случае ферромагнитные свойства слоя (In,Mn)As определяются только ансамблем ферромагнитных включений MnAs. В рассматриваемом слое (In,Mn)As возможно возникновение силы Лоренца при действии магнитного поля ферромагнитных включений на поток носителей заряда. Также в слое (In,Mn)As должна присутствовать неоднородность распределения плотности тока ввиду неоднородности проводящего слоя. На основании имеющихся данных возможно модели, объясняющей гистерезисный построение характер зависимостей сопротивления Холла от внешнего магнитного поля  $R_{\rm H}(H_{\rm ext})$  действием исключительно силы Лоренца (т.е. нормальным эффектом Холла) и не включающей какие-либо спин-зависимые эффекты.

В направлении, перпендикулярном плоскости структуры (направление z), слой (In,Mn)As содержит одно или несколько включений MnAs (рисунок 2.2). В связи с этим за основу простой модели рассматриваемой системы может быть взята плоская решетка сферических ферромагнитных включений (рисунок 2.8 (а)). Для случая, когда на границе полупроводниковая матрица/ферромагнитное включение отсутствует барьер для носителей заряда, полуметаллическое

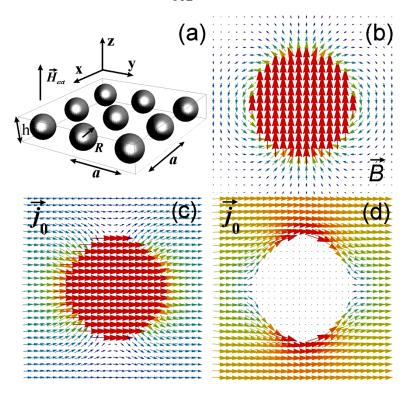


Рисунок 2.8. (а) Модельная плоская решетка сферических ферромагнитных включений (h – толщина проводящего слоя, a – расстояние между центрами ферромагнитных включений, R – радиус включений). (b) Распределение магнитной индукции  $\vec{b}$  в сечении, перпендикулярном плоскости слоя. (c) Линии тока для случая включений с высокой проводимостью. (d) Линии тока для случая частиц с низкой проводимостью.

включение MnAs может рассматриваться в качестве области с повышенной проводимостью в полупроводниковой матрице. Предположим, что ток протекает в направлении y, в этом случае плотность тока вне включения может быть выражена в виде:

$$\vec{j} = \vec{j}_0 \left( 1 - \frac{R^3}{r^3} \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{\sigma_1 + 2\sigma_2} \right) + \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{\sigma_1 + 2\sigma_2} \frac{3j_0 R^3 y \vec{r}}{r^5}, \tag{2.1}$$

а плотность тока внутри включения может быть выражена в виде:

$$\vec{j} = \vec{j}_0 \frac{3\sigma_1}{\sigma_1 + 2\sigma_2},\tag{2.2}$$

где  $\overrightarrow{J_0}$  – плотность тока в полупроводниковой матрице вдали от частицы. Центр координат находится в центре частицы. Проводимость включения и матрицы обозначены как  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$ , соответственно. Поскольку  $\sigma_1$  больше, чем  $\sigma_2$ , линии тока входят из матрицы во включение, как показано на рисунке 2.8 (с). Поэтому

плотность тока во включении значительно выше, чем в матрице вдали от включения. Возможна ситуация, когда на границе матрица/включение существует барьер для носителей заряда. В этом случае включение является областью с низкой эффективной проводимостью ( $\sigma_1$  меньше, чем  $\sigma_2$ ), и поток носителей заряда будет огибать включение, как представлено на рисунке 2.8 (d). В предельном случае непреодолимого барьера носители заряда движутся в пространстве между включениями в эффективном магнитном поле, создаваемом ферромагнитными включениями и внешним магнитным полем. Как будет показано ниже, в независимости от того есть барьер или нет, будет наблюдаться гистерезисная зависимость сопротивления Холла от внешнего магнитного поля  $R_H(H_{\rm ext})$ . Это связано с неоднородностью слоя и гистерезисной зависимостью намагниченности включений от внешнего магнитного поля.

Для слоя во внешнем магнитном поле, ориентированном вдоль направления *z*, плотность силы, действующая на ток носителей заряда в единице объема, равна:

$$\vec{F} = \frac{1}{\Delta V} \int_{\Delta V} [\vec{j} \times \vec{B}] dV \tag{2.3}$$

где  $\Delta V = ha^2$  — объем слоя на одно ферромагнитное включение (h — толщина слоя, a — расстояние между центрами включений).

Предполагая, что все ферромагнитные включения однородно намагничены вдоль оси z, каждое включение создает магнитное поле в точке  $\vec{r_i}$  равное:

$$\vec{H}_{i} = \frac{3(\vec{m}\vec{r}_{i})\vec{r}_{i}}{r_{i}^{5}} - \frac{\vec{m}}{r_{i}^{3}},$$
(2.4)

где  $\vec{m}=(4/3)\pi R^3 \vec{M}_0$  — магнитный момент ферромагнитного включения и  $\vec{M}_0$  — намагниченность включения. Включение с номером j находится в области действия внешнего магнитного поля  $H_{\rm ext}$  и магнитного поля остальных включений. Предполагая, что расстояние между включениями a превосходит их радиус R, магнитное поле, создаваемое остальными включениями в области j-го включения, может рассматриваться локально однородным и равным  $\vec{H}_P \approx -(2\pi h/a)\vec{M}_0\theta$ , где  $\theta$  — объемная доля ферромагнитных включений в слое. Отсюда магнитное поле внутри каждого включения равно:

$$\vec{H}_P \simeq \vec{H}_{ext} + \vec{H}_P - (4/3)\pi \vec{M}_0$$
 (2.5)

Магнитное поле в области между включениями не может рассматриваться как однородное, но можно рассмотреть среднее значение магнитного поля. Поскольку объем слоя на одно ферромагнитное включение равен  $ha^2$  и в модели все включения идентичны, можно найти среднее значение магнитного поля  $\bar{H}_z$  в области между включениями используя принцип суперпозиции:

$$\bar{H}_z = H_{ext} + \frac{1}{ha^2} \int_V H_{i,z} dV ,$$
 (2.6)

где интегрирование проводится по всему объему слоя. Подставляя выражение (2.4) для  $\vec{H}_i$  в выражение (2.6), можно получить следующее выражение для значения среднего магнитного поля между включениями:

$$\bar{H}_z = H_{ext} - \frac{8\pi}{3} M_0 \theta$$
 (2.7)

При этом  $\bar{H}_{x} = \bar{H}_{y} = 0$  с учетом симметрии задачи.

Можно рассмотреть два случая:

- 1. Пусть на границе полупроводниковая матрица/ферромагнитное включение существует барьер и эффективная проводимость области включения  $\sigma_1$  намного меньше проводимости полупроводниковой матрицы  $\sigma_2$ . В этом случае, согласно выражению (2.2), плотность тока внутри включения  $\vec{J} = (\sigma_1/\sigma_2)\vec{J_0} \approx 0$  и поток носителей заряда не проникает внутрь включений. Следовательно, носители заряда движутся в полупроводниковой матрице между включениями в среднем магнитном поле  $\vec{H}_z$ , определяемым выражением (6).
- 2. Пусть на границе полупроводниковая матрица/ферромагнитное включение барьер отсутствует и  $\sigma_1 >> \sigma_2$ . В этом случае, согласно выражению (2.2), плотность тока внутри включения  $\vec{j} \approx 3\sigma_1 \vec{j}_0$  и поток носителей заряда вовлекается внутрь включения. Следовательно, носители заряда движутся внутри включения и находятся под действием магнитного поля, определяемого выражением (2.5).

Для случая 1 плотность силы Лоренца может быть приближенно найдена с использованием выражений (2.3) и (2.7):

$$F_{x} \simeq \frac{1}{ha^{2}} \int_{V_{m}} j_{0} \overline{H}_{z} dV = -\frac{8\pi}{3c} j_{0} M_{0} \theta (1 - \theta) + j_{0} H_{ext} (1 - \theta)$$
(2.8)

Для случая 2 плотность силы Лоренца может быть приближенно найдена с использованием выражений (3), (5) и (7):

$$F_{x} \simeq \frac{1}{ha^{2}} \left[ \int_{V_{p}} 3j_{0} (H_{ext} + H_{p} - \frac{4\pi}{3} M_{0}) dV + \int_{V_{m}} j_{0} \overline{H}_{z} dV \right] =$$

$$= 3j_{0} \theta (H_{ext} - \frac{2\pi h}{a} M_{0} \theta - \frac{4\pi}{3} M_{0}) + j_{0} (H_{ext} - \frac{8\pi}{3} M_{0} \theta) (1 - \theta)$$
(2.9)

где  $V_{\rm p}$  – объем включений,  $V_{\rm m} = ha^2$  -  $V_{\rm p}$ .

Полученный результат показывает, что плотность силы Лоренца зависит от намагниченности включений второй фазы для обоих случаев.

Поскольку включения MnAs являются ферромагнитными, гистерезисная зависимость  $M_0$  от внешнего магнитного поля приводит к гистерезисной Холла зависимости сопротивления OT внешнего магнитного поля  $R_H(H_{ext}) = F_x(H_{ext})/(enj_0h)$ , где n – концентрация носителей заряда. Для случая 1 (носители заряда не проникают во включение) сопротивление Холла определяется силой Лоренца, действующей на носитель заряда в матрице вне включений. Для случая 2 нужно рассматривать действие силы Лоренца на носители заряда внутри ферромагнитных включений (первое слагаемое в выражении (2.9)) и вне включений (второе слагаемое в выражении (2.9), совпадающее с выражением (2.8)). Величина сопротивления Холла обратно пропорциональна концентрации носителей заряда. В предположении, что концентрация носителей заряда в полуметалле MnAs концентрации значительно выше носителей полупроводниковой матрице, влиянием силы Лоренца внутри включений в первом приближении можно пренебречь. В этом приближении остаточное сопротивление Холла (в нулевом внешнем магнитном поле) равно:

$$\left| R_H (H_{ext} = 0) \right| \simeq \frac{8\pi M_0 \theta}{3hne} \tag{2.10}$$

Экспериментальная величина остаточного сопротивления Холла при 200 К для исходной структуры составляет  $\approx 1$  Ом (рисунок 2.7 (a)). Концентрация носителей в исходном слое (In,Mn)As при 200 К равна  $3.5\cdot10^{18}$  см<sup>-3</sup> (таблица 2.1). Толщина

слоя ≈ 190 нм. Объемная доля включений MnAs в слое (In,Mn)As составляет порядка 0.05. Согласно выражению (10) остаточное сопротивление Холла будет равно 1 Ом при остаточной намагниченности включений  $M_0$  равной 2550 Э. Подобная величина является разумной, поскольку остаточная намагниченность для эпитаксиального слоя MnAs при 200 K может составлять 7500 – 12000 Э [225]. В рассматриваемой модели гистерезисная зависимость  $R_{\rm H}(H_{\rm ext})$  является следствием силы Лоренца, т.е. связана c обычным эффектом Холла. Следовательно, для фиксированной объемной доли и величины намагниченности включений фазы MnAs величина остаточного сопротивления Холла должна увеличиваться уменьшением концентрации носителей Как заряда. рассматривалось выше, создание радиационных дефектов в слое (In,Mn)As позволяет значительно изменять концентрацию основных носителей заряда (рисунок 2.7 (а), таблица 2.1). Уменьшение концентрации носителей заряда приводит к увеличению сопротивления нормального эффекта Холла и, следовательно, остаточного сопротивления Холла (рисунок 2.7).

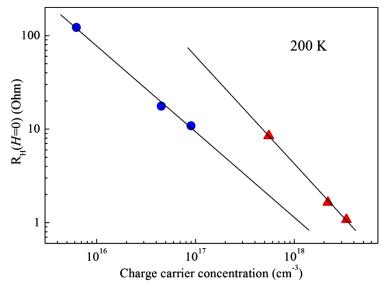


Рисунок 2.9. Экспериментальная зависимость остаточного сопротивления Холла от концентрации основных носителей заряда. Треугольными символами представлена зависимость от концентрации дырок, круглыми символами – от концентрации электронов. Линия показывает линейную аппроксимацию.

На рисунке 2.9 представлена экспериментальная зависимость остаточного сопротивления Холла от концентрации основных носителей заряда для случая ртипа и n-типа проводимости (после облучения с флюенсом  $1\cdot10^{14}$  см<sup>-2</sup>) слоя (In,Mn)As. Поскольку для нормального эффекта Холла сопротивление Холла обратно пропорционально концентрации носителей заряда, зависимость остаточного сопротивления Холла от концентрации носителей должна быть линейной в двойных логарифмических координатах. Линейная аппроксимация показывает, что коэффициент наклона близок к единице (1.15 для дырок и 0.92 для электронов), что подтверждает предположение об определяющей роли нормального эффекта Холла в наблюдаемых гистерезисных зависимостях  $R_{\rm H}(H_{\rm ext})$ .

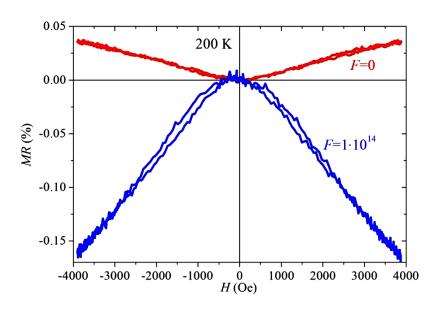


Рисунок 2.10. Магнетосопротивление при 200 K для исходной структуры 6008 и после облучения ионами  $H^+$  с флюенсом  $1\cdot 10^{14}$  см $^{-2}$ .

На рисунке 2.10 представлены кривые магнетосопротивления при 200 К для исходной структуры 6008 и после облучения с флюенсом  $1\cdot10^{14}$  см $^{-2}$ . Как отмечалось выше, для исходной структуры при температурах выше 90 К наблюдается слабое положительное магнетосопротивление. После конверсии типа проводимости (при  $F \geq 1\cdot10^{14}$  см $^{-2}$ ) наблюдается слабое отрицательное магнетосопротивление, слабо зависящее от температуры и концентрации носителей заряда. Отрицательное магнетосопротивление характерно для

компенсированного InAs *n*-типа проводимости и может наблюдаться в широком диапазоне температур (вплоть до комнатной) [226]. В полупроводниках, сильно легированных немагнитной примесью отрицательное магнетосопротивление связывается с рассеянием носителей заряда на локализованных спинах [227]. Для композитной системы, состоящей из магнитных колонок GeMn в немагнитной матрице Ge<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub> [219], в случае большого различия проводимости колонок (c) и матрицы (m)  $\sigma_c >> \sigma_m$  и при большом различии в поперечном (холловском) удельном сопротивлении  $\rho_{\rm cxv}$ >>  $\rho_{\rm m \, xv}$ наблюдается положительное магнетосопротивление. Значительное различие в величине поперечного удельного сопротивления приводит во внешнем поле к значительному изменению линий тока в колонках и матрице. В работе [219] большое отношение  $\rho_{\rm c,xy}/\rho_{\rm m,xy}$  являлось следствием большого отношения  $R_{\rm S}/R_{\rm 0}$ , где  $R_{\rm S}$  – коэффициент аномального эффекта Холла в колонках GeMn,  $R_0$  – коэффициент аномального эффекта Холла в матрице  $Ge_{1-x}Mn_x$ . Для рассматриваемого слоя (In,Mn)As (являющегося гибридной системой InAs:Mn + MnAs) модель, рассмотренная в работе [219] не может быть напрямую применена для объяснения гистерезисной магнитополевой зависимости сопротивления Холла и положительного магнетосопротивления, поскольку  $R_0$  в матрице InAs:Мп намного больше (порядка  $10^{-6}-10^{-3}$  м<sup>3</sup>/Кл, таблица 2.1) чем  $R_{\rm S}$  во включениях MnAs (порядка  $10^{-7}$  м<sup>3</sup>/Кл [228]), поэтому  $R_{\rm S}/R_0 << 1$ . Однако в рассматриваемой системе InAs:Mn + MnAs положительное магнетосопротивление может быть качественно объяснено изгибом линий тока в внешнем магнитном поле как следствие различия средних значений магнитных полей, действующих на носители заряда в матрице и во включениях.

Следует отметить, что потенциально возможный вариант объяснения гистерезисной зависимости  $R_{\rm H}(H_{\rm ext})$  как следствия аномального эффекта Холла внутри включений MnAs не согласуется с наблюдаемым возрастанием величины остаточного сопротивления Холла после облучения ионами  ${\rm H}^+$  (рисунок 2.7). После облучения с  $1\cdot10^{14}$  см<sup>-2</sup> величина остаточного сопротивления Холла возрастает на два порядка величины. Если наблюдаемый эффект связан с аномальным эффектом Холла во включениях MnAs, то значительное возрастание

остаточного сопротивления Холла должно быть связано со значительным увеличением остаточной намагниченности включений MnAs или с увеличением их удельного сопротивления. Оба варианта не могут быть приняты в качестве возможного допущения.

Основываясь на полученных результатах, можно заключить, что появление гистерезисной зависимости сопротивления Холла от магнитного поля (кажущийся аномальный эффект Холла) в тонких проводящих слоях с ферромагнитными включениями может быть связано с влиянием локальных магнитных полей, создаваемых включениями второй фазы, на носители заряда. Поскольку полученный результат является универсальным, то наблюдение гистерезисной магнитополевой зависимости подобной природы возможно и в других полупроводниковых системах с ферромагнитными включениями второй фазы.

### 2.4. Слой (Ga,Mn)Sb

### 2.4.1. Кристаллическая структура и состав слоя (Ga,Mn)Sb

На рисунке 2.11 представлено ВРПЭМ изображение поперечного сечения структуры 6378, содержащее область подложки GaAs и слоя (Ga,Mn)Sb. Из ВРПЭМ изображения видно, что слой (Ga,Mn)Sb является эпитаксиальным, обладает высоким кристаллическим совершенством, но не однофазным. На ВРПЭМ изображении пунктирным овалом выделена область включения второй фазы с кристаллической структурой, отличной от структуры сфалерита. Подобные включения были обнаружены и на других участках структуры. Включения имеют характерные размеры в несколько десятков нанометров. На рисунке 2.10 (b) представлены профили распределения интенсивности вдоль линий I и I на ВРПЭМ изображении, проходящих через 14 периодов решетки. Из профилей видно, что полупроводниковая матрица слоя (Ga,Mn)Sb имеет примерно на 8 % большее значение постоянной решетки, чем подложка GaAs. Полученное значение согласуется с величиной рассогласования решеток  $\Delta a/a$  =

7.9 % для полупроводников GaAs и GaSb, следовательно, слой матрицы GaSb:Мn полностью релаксирован.

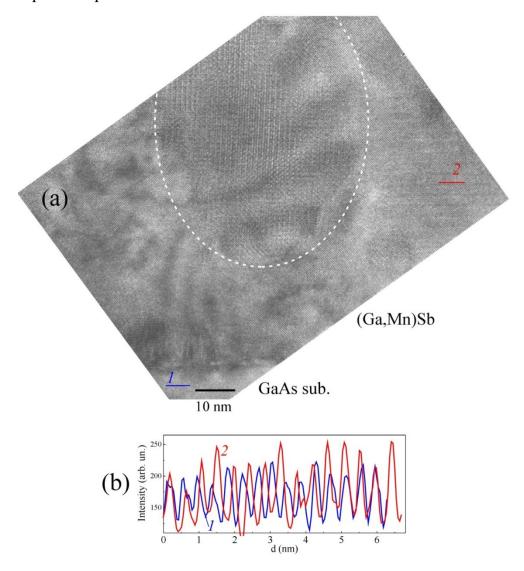


Рисунок 2.11. (а) ВРПЭМ изображение поперечного сечения структуры 6378. (b) Профили распределения интенсивности вдоль линий *1* и *2* на ВРПЭМ изображении, проходящих через 14 периодов решетки.

На рисунке 2.12 (а) представлена дифракционная картина, полученная от области подложки GaAs и слоя (Ga,Mn)Sb. Дифракционная картина состоит из сетки ярких рефлексов, характерных для кристаллической структуры сфалерита, связанной с монокристаллической структурой подложки GaAs и матрицы GaSb:Mn слоя (Ga,Mn)Sb.

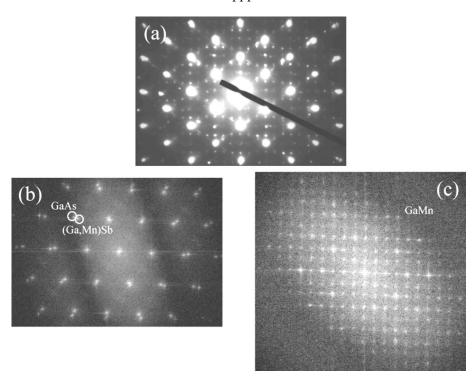


Рисунок 2.12. (а) Дифракционная картина от области подложки и слоя (Ga,Mn)Sb структуры 6378. (b) БПФ изображение от области подложки с матрицы GaSb:Mn. (c) БПФ изображение от области включения второй фазы.

Основные рефлексы имеют вытянутую форму, что связано с наложением рефлексов от подложки GaAs и матрицы GaSb:Mn с различающимися постоянными решетки. Также на дифракционной картине присутствует сетка дополнительных рефлексов от областей с кристаллической структурой отличной от структуры сфалерита. На рисунке 2.12 (b) представлена карта распределения пространственных частот, полученная из ВРПЭМ изображения методом быстрого Фурье (БПФ). БПФ изображения преобразования отражают особенности пространственного распределения интенсивности и для периодической структуры будут являться набором фиксированных частот, следовательно, БПФ изображения являются аналогом электронной дифракции. БПФ изображение позволяет получать дифракционную картину от выбранного локального участка ВРПЭМ изображения. На БПФ изображении присутствуют рефлексы соответствующие кристаллической структуры сфалерита. На рисунке 2.12 (с) представлено БПФ изображение фазы. ОТ области включения второй Полученная сетка

пространственных частот соответствует дополнительным рефлексам на дифракционной картине (рисунок 2.11 (а)).

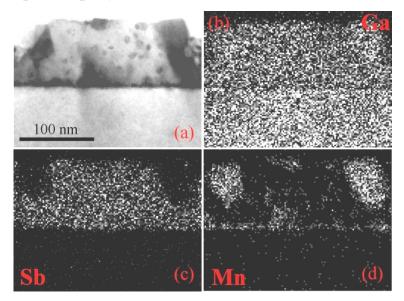


Рисунок 2.13. (a) СПЭМ изображение поперечного сечения структуры 6378. (b) – (d) ЭДС карты распределения Ga, Sb и Mn.

На рисунке 2.13 (а) представлено светлопольное СПЭМ изображение поперечного сечения структуры 6378. Из СПЭМ изображения видно, что слой (Ga,Mn)Sb является неоднородным по составу и имеет толщину ≈ 90 нм. На рисунке 2.13 также представлены карты распределения Ga, Sb и Mn (изображения - (d)), полученные методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Из карты распределения атомов Мп видно, что основная часть введенного Мп присутствует в области включений. Из карты распределения атомов Sb видно, что в обогащенных Mn областях наблюдается пониженная концентрация сурьмы, при этом атомы Ga распределены в слое относительно равномерно. Полученные данные позволяют заключить, что слой (Ga,Mn)Sb содержит включения фазы GaMn. Анализ дифракционной картины от включений второй фазы, выполненный в работе [229], показал, что включения GaMn имеют стехиометрическое соотношение  $Ga_{162.5}Mn_{101.5}$  и обладают тетрагональной элементарной ячейкой. Концентрация Mn в матрице GaSb:Mn сравнима с ошибкой используемой методики элементного анализа (2 ат. %).

#### 2.4.2. Магнитные свойства слоя (Ga,Mn)Sb

Пленки соединения GaMn различной стехиометрии являются ферромагнитными при комнатной температуре [230,231,232,233]. Слои (Ga,Mn)Sb, полученные методом лазерного распыления, также проявляют ферромагнитные свойства при комнатной температуре.

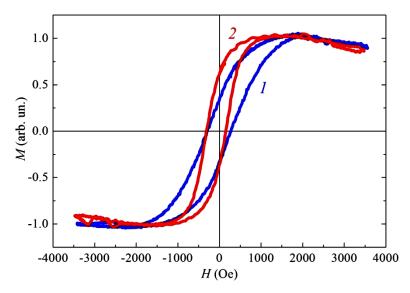


Рисунок 2.14. Магнитополевые зависимости намагниченности при комнатной температуре для структуры 6378. I — зависимость M(H) при ориентации внешнего магнитного поля перпендикулярно плоскости структуры. 2 — зависимость M(H) при ориентации внешнего магнитного поля в плоскости структуры.

Ha рисунке 2.14 представлены магнитополевые зависимости намагниченности M(H), полученные при комнатной температуре для структуры 6378 с использованием магнитометра переменного градиента поля. Внешнее магнитное поле ориентировано перпендикулярно плоскости структуры (зависимость I) и в плоскости структуры (зависимость 2). Зависимости M(H)являются гистерезисными, что свидетельствует о ферромагнитных свойствах слоя (Ga,Mn)Sb. Очевидно, что ферромагнитные свойства связаны с присутствием включений фазы GaMn, поскольку основная часть введенных атомов Mn локализована в этих включениях.

### 2.4.3. Магнитотранспортные свойства слоя (Ga,Mn)Sb

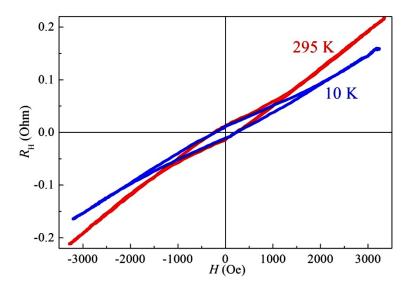


Рисунок 2.15. Магнитополевые зависимости сопротивления Холла при 10 и 295 K для структуры 6378.

На рисунке 2.15 представлены магнитополевые зависимости сопротивления Холла при 10 и 295 К для структуры 6378. Как и для слоя (In,Mn)As (рисунок 2.3), зависимости являются гистерезисными до комнатной температуры, при этом регистрируемое магнетосопротивление отсутствует даже при 10 К. Выход на насыщение зависимостей  $R_{\rm H}(H)$  в магнитном поле более 2500  $\Theta$  позволяет оценить коэффициент Холла и, следовательно, концентрацию носителей заряда. Концентрация носителей заряда (дырок) при 295 K составляет порядка  $1\cdot10^{20}$  см<sup>-3</sup> (с учетом толщины слоя 90 нм, рисунок 2.13) и слабо зависит от температуры. Как и для слоя (In,Mn)As, причиной гистерезисных зависимостей  $R_H(H)$  для слоя (Ga,Mn)Sb является влияние локальных магнитных полей, создаваемых включениями второй фазы GaMn, на носителей заряда. Возможность ферромагнетизма в матрице GaSb:Mn с концентрацией Mn не более 2 ат. % следует исключить. Слои GaMn различного состава имеют при комнатной температуре остаточную намагниченность в диапазоне 1000 – 5000 Э. Приняв в выражении (2.10) величину  $M_0 = 500$  Э, концентрацию носителей  $1\cdot10^{20}$  см<sup>-3</sup> и объемную долю включений 0.05, можно получить величину остаточного

0.015 Ом. сопротивления Холла равную Экспериментальная величина остаточного сопротивления в слое (Ga,Mn)Sb небольшая  $\approx 0.01$  Ом (рисунок 2.15), что связано с высокой концентрацией носителей заряда. Температура Кюри соединений GaMn может значительно превышать комнатную (быть в диапазоне 435 – 800 К [232]). В рассматриваемом слое (Ga,Mn)Sb концентрация носителей практически не меняется в диапазоне температур 10 – 295 К. Остаточное сопротивление Холла также слабо зависит от температуры, что связано с постоянным значением величины остаточной намагниченности включений GaMn при температурах ниже комнатной. Таким образом, анализ свойств слоя (Ga,Mn)Sb магнитополевая гистерезисная показал, что зависимость сопротивления Холла связана не с истинным аномальным эффектом Холла, а с нормальным эффектом Холла в проводящей полупроводниковой парамагнитной матрице GaSb:Mn с ферромагнитными включениями GaMn.

Ha основании полученных данных ОНЖОМ сделать вывод, что экспериментальное наблюдение гистерезисной зависимости сопротивления Холла от внешнего магнитного поля в слоях магнитных полупроводников не является однозначным свидетельством проявления спин-зависимых эффектов в транспорте носителей заряда, поскольку слои могут содержать значительную объемную долю включений второй ферромагнитной фазы. Необходимым условием ДЛЯ анализа магнитополевых зависимостей сопротивления является исследование структуры слоя магнитного полупроводника. Если слой магнитного полупроводника не содержит включений второй ферромагнитной фазы, то нелинейные зависимости сопротивления Холла от магнитного поля могут быть интерпретированы как проявление аномального эффекта Холла.

#### 2.5. Выводы по главе 2

1) В парамагнитных тонких слоях с ферромагнитными включениями возможно наблюдение гистерезисной зависимости сопротивления Холла от магнитного поля при температурах ниже температуры Кюри включений.

- 2) Величина остаточного сопротивления Холла в слое (In,Mn)As с ферромагнитными включениями MnAs обратно пропорциональна концентрации основных носителей заряда.
- 3) Причиной гистерезисной зависимости сопротивления Холла от внешнего магнитного поля в парамагнитных тонких слоях с ферромагнитными включениями является влияние на носители заряда локальных магнитных полей, создаваемых включениями второй фазы. Таким образом, причиной гистерезисной зависимости сопротивления Холла от внешнего магнитного поля в подобных системах может являться сила Лоренца, т.е. нормальный, а не аномальный эффект Холла.
- 4) Для корректной характеризации слоев магнитного полупроводника методом исследования магнитополевых зависимостей сопротивления Холла необходимо изучение кристаллической структуры и фазового состава материала. В неоднофазных ферромагнитных слоях возможно проявление, как аномального эффекта Холла, так и проявляющегося подобным образом нормального эффекта Холла. Наблюдение гистерезисной магнитополевой зависимости сопротивления Холла не является однозначным свидетельством проявления аномального эффекта Холла и наличия транспорта поляризованных по спину носителей заряда.

Глава 3. Природа транспортных и магнитных свойств GaAs структур с  $\delta$ слоем Мn. Транспорт носителей заряда и ферромагнитный обмен в
акцепторной примесной зоне 3d атомов

Как обсуждалось В 1. существует две главе основных модели ферромагнетизма в (Ga,Mn)As: модель *sp-d* обмена Зинера, связанная с косвенным обменом посредством носителей заряда в валентной зоне, и модель двойного обмена Зинера, связанная с косвенным обменом посредством носителей заряда в примесной зоне Мп. Известно, что облучение легкими ионами средних энергий (например, ионами Не с энергией 50 кэВ) позволяет контролируемо создавать точечные радиационные дефекты в полупроводниковых структурах. В GaAs структурах основную роль в модификации электрических свойств играют возникающие после ионного облучения антиструктурные дефекты и вакансии, которые формируют глубокие донорные и акцепторные уровни вблизи середины запрещенной зоны [234]. Создание радиационных дефектов в (Ga,Mn)Аѕ путем облучения ионами делает возможным изменять концентрацию носителей заряда свойства влияния концентрации на магнитные материала ДЛЯ анализа [235,236,237,238,239,240]. Модификация магнитных и транспортных свойств (Ga,Mn)As после ионного облучения была интерпретирована как в рамках представления об определяющей роли носителей в валентной зоне [237, 238, 239,240], так и в рамках представления о носителях в примесной зоне Мп, отделенной от валентной зоны [255,236]. Общим результатом работ было наблюдение ослабления ферромагнитных свойств (Ga,Mn)As после облучения даже с минимальными флюенсами.

Одним из вариантов реализации ферромагнитного (Ga,Mn)As является введение примеси Мп в виде δ-легированного слоя. Работы по GaAs структурам, δ-легированным Мп, полученным методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ), показали, что структуры с одиночным δ-слоем Мп не являются ферромагнитными и для появления ферромагнитных свойств необходимо расположение вблизи δ-слоя квантовой ямы гетероперехода AlGaAs/GaAs

[241,242]. Авторы указанных работ сообщали о достижении температуры Кюри 250 °C для структуры с гетеропереходом AlGaAs/GaAs, расположенным над δслоем Мп [242], однако, о повторении другими исследовательскими группами схожих результатов для подобных структур не сообщается. Позднее в НИФТИ ННГУ методом комбинации газофазной эпитаксии и лазерного распыления были сформированы структуры с δ-слоем Mn и квантовой ямой InGaAs/GaAs, а также Mn. структуры c одиночным δ-слоем Структуры демонстрировали ферромагнитные свойства в транспортных и оптических явлениях до температуры ≈ 30 К [243,244]. В этой главе представлены исследования влияния облучения ионами GaAs структур с δ-слоем Mn на их транспортные и магнитные свойства. Результаты выявляют природу ферромагнетизма в структурах с б-слоем Мп, полученных комбинированным методом газофазной эпитаксии и лазерного распыления. Полученные результаты могут быть обобщены на случай примесной зоны других 3d элементов, в частности, на примесную зону Fe в GaAs (глава 6).

### 3.1. Методика получения GaAs структур сочетанием методов МОСгидридной эпитаксии и лазерного распыления

Структуры с  $\delta$ -слоем Мп были получены комбинированным методом газофазной эпитаксии с использованием триметилгаллия (Ga(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) (ТМГ) и арсина (AsH<sub>3</sub>) (МОС – гидридная эпитаксия) и лазерного распыления. Ростовой процесс проводился в реакторе МОС – гидридной эпитаксии. Схематическое изображение ростовой установки представлено на рисунке 3.1. Основными элементами установки являются: горизонтальный кварцевый реактор, система подачи газов (газа – носителя водорода и арсина), лазерная система распыления мишеней. После выращивания буферного слоя температура процесса понижалась до 400 °С и формировался  $\delta$ -слой Мп путем лазерного распыления Мп мишени в течение 12 секунд в потоке водорода и арсина. Дельта-слой марганца закрывался покровным слоем GaAs толщиной порядка 20 нм, выращенным методом лазерного распыления мишени GaAs при  $T_g$  = 400 °С.

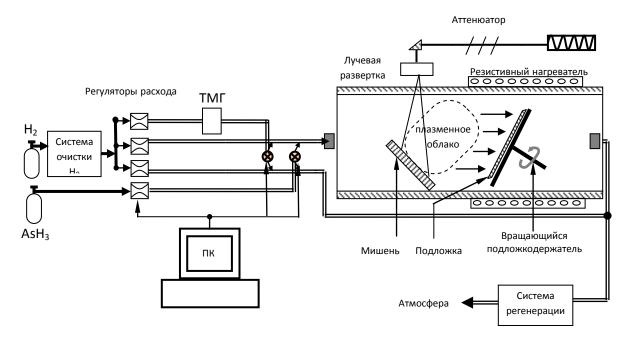


Рисунок 3.1. Схема комбинированной установки MOC – гидридной эпитаксии и лазерного распыления.

Понижение температуры ростового процесса до 400 °C производилось для уменьшения диффузии атомов Мn в GaAs и, следовательно, для более высокой локализации атомов Мn.

Для получения структуры с  $\delta$ -слоем Мп и квантовой ямой InGaAs/GaAs (структура 6892) использовалась точно ориентированная подложка i-GaAs (100). Методом МОС-гидридной эпитаксии при 650 °C формировался нелегированный буферный слой GaAs, слой квантовой ямы  $In_xGa_{1-x}As$  (x=0.25) шириной 10 нм и промежуточный слой нелегированного GaAs толщиной 10 нм. После выращивания слоев методом МОС-гидридной эпитаксии температура процесса понижалась до 400 °C и формировался  $\delta$ -слой Мп путем лазерного распыления Мп мишени в течение 12 секунд в потоке водорода и арсина и покровный слой GaAs толщиной порядка 20 нм.

Для получения сравнительной структуры с  $\delta$ -слоем углерода (структура 7669) после выращивания нелегированного буферного слоя GaAs толщиной порядка 400 нм на подложке i-GaAs (100) при сохранении температуры 650 °C в реактор подавался  $CCl_4$ , являющийся источником углерода. Время подачи четырёххлористого углерода составляло 2 секунды. Далее проводилось

выращивание нелегированного покровного слоя GaAs толщиной 20 нм методом MOC – гидридной эпитаксии.

Для получения другой сравнительной структуры, представляющей собой однородно легированный марганцем слой GaAs:Мп (структура 6898) толщиной около 1.5 мкм на подложке i-GaAs (100), проводилось распыление лазером мишени Мп в процессе роста слоя GaAs методом МОС-гидридной эпитаксии при  $650\,^{\circ}$ С.

## 3.2. Кристаллическая структура и состав GaAs структуры с δ-слоем Mn 3.2.1. Просвечивающая электронная микроскопия

Для исследования поперечного сечения структуры методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) использовался аналитический электронный микроскоп высокого разрешения JEOL JEM-2100F.

На рисунке 3.2 (а) представлено ВРПЭМ изображение поперечного сечения структуры 5453, полученное от области протяженностью 71 нм. Из ВРПЭМ изображения видно, что структура 5453 обладает высоким кристаллическим совершенством как в области МОС – гидридного буферного слоя GaAs, так и в области покровного слоя GaAs, полученного лазерным распылением. ВРПЭМ изображение не обнаруживает включений второй кристаллической фазы со структурой, отличной от кристаллической структуры сфалерита. На вставке к рисунку 3.2 (а) представлена карта распределения пространственных частот, полученная из ВРПЭМ изображения методом быстрого преобразования Фурье. БПФ изображение от всего ВРПЭМ изображения (рисунок 3.2 (а)) соответствует дифракционной картине от области буферного слоя, δ-слоя Мп, покровного слоя GaAs и содержит набор точечных рефлексов, характерных для структуры сфалерита [245].

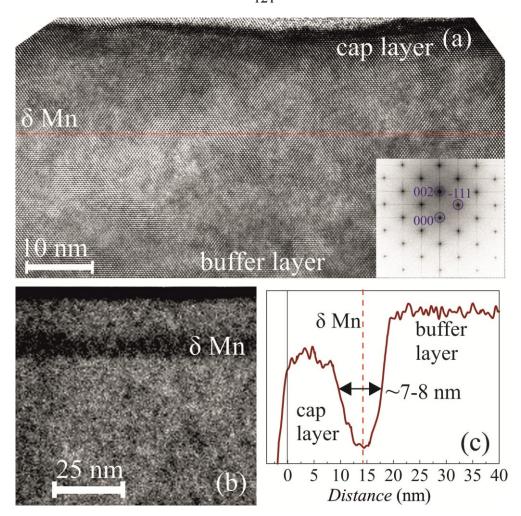


Рисунок 3.2. (а) ВРПЭМ изображение поперечного сечения структуры 5453. На вставке представлено БПФ изображение сечения структуры. (b) СПЭМ изображение поперечного сечения. (c) Профиль распределения интенсивности на СПЭМ изображении в области δ-слоя Mn.

На рисунке 3.2 (b) представлено светлопольное изображение поперечного сечения структуры 5453, полученное в режиме сканирующей просвечивающей электронной микроскопии (СПЭМ). В этом режиме контраст изображения чувствителен к рассеивающей способности материала, что позволяет оценить область локализации основной части атомов Мп. На СПЭМ изображении видна темная область, связанная со слоем GaAs, легированным Мп. На рисунке 3.2 (c) представлен профиль распределения интенсивности на СПЭМ изображении. Ширина профиля интенсивности составляет около 8 нм. Из полученных данных можно сделать вывод, что δ-легированный марганцем слой GaAs имеет толщину

около 8 нм. Также можно оценить толщину покровного слоя GaAs, которая составляет около 15 нм (что согласуется с технологически заданной толщиной).

### 3.2.2. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Исследования элементного состава структуры 5453 с δ-слоем Мп были выполнены методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) с использованием установки на базе сверхвысоковакуумного комплекса Ответоп Multiprobe RM. Эмиссия фотоэлектронов возбуждалась Al Кα источником рентгеновского излучения DAR-400 с энергией фотонов 1486.7 эВ. Для профилирования структур по глубине производилось послойное ионное распыление образца с помощью источника ISE-10 ионов Ar+ с ускоряющим напряжением 1 кВ. Концентрация элементов в слоях определялась методом факторов относительной чувствительности [246]. Относительная погрешность метода и предел обнаружения составляют порядка 1 ат. %.

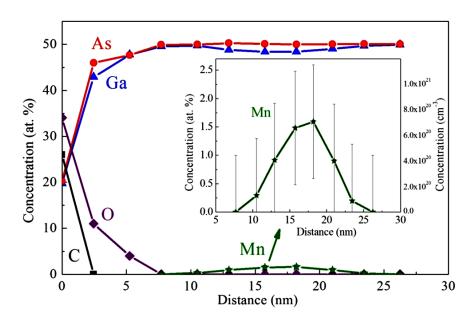


Рисунок 3.3. РФЭС профиль распределения элементов по глубине структуры 5453.

На рисунке 3.3 представлен РФЭС профиль распределения концентрации (в ат. %) атомов О, С, Мn, Ga и As по глубине структуры 5453. На вставке к рисунку 3.3 представлен профиль распределения Мn в атомных процентах и в

количестве атомов Мп в см<sup>3</sup>, с учетом того, что концентрация атомов в GaAs составляет 4.42·10<sup>22</sup> см<sup>-3</sup>. Согласно профилю распределения атомов Mn, максимум распределения находиться на глубине около 17 нм, что согласуется с данными сканирующей просвечивающей электронной микроскопии (рисунок 3.2). Ширина профиля распределения Мп на полувысоте составляет порядка 9 нм, что также согласуется с данными СПЭМ. Концентрация Мп в максимуме распределения составляет около 1.5 ат. %. Следует отметить, что ошибка определения концентрации используемым методом оценивается в 1 ат. %. Однако, исходя из закономерно изменяющегося экспериментального профиля концентрации Мп можно сделать вывод, что концентрация Мп в максимуме распределения составляет не менее 1.5 ат. %. Полученная высокая концентрация кислорода на глубине до 7 нм, вероятно, связана не с реальной концентрацией кислорода в покровном слое GaAs (согласно ВРПЭМ данным покровный слой является кристаллически совершенным), а с наличием на поверхности локальных участков окислов, которые дают значительный вклад в процессе послойного элементного анализа.

# 3.3. Магнитотранспортные свойства GaAs структур с δ-слоем 3.3.1. Методика изменения концентрации и подвижности носителей заряда путем создания радиационных дефектов

Целью работ являлось определение нахождения основных носителей заряда в зонной структуре GaAs с  $\delta$ -слоем Mn и выявление природы транспортных и магнитных свойств подобных структур. Для модификации концентрации и подвижности основных носителей заряда использовался метод создания радиационных дефектов путем облучения структур ускоренными ионами. Структуры облучались при комнатной температуре ионами  $\text{He}^+$  с энергией 50 кэВ и флюенсом (F) в диапазоне  $1 \cdot 10^{11} - 1 \cdot 10^{13}$  см<sup>-2</sup>. Облучение проводилось с использованием ионно-лучевой установки ИЛУ-200 НИФТИ ННГУ. Традиционно энергия ионов выбирается такой, чтобы максимум распределения радиационных

дефектов находился позади модифицируемой области полупроводниковой структуры [247]. Также желательно, чтобы модифицируемая область находилась на участке относительно слабой зависимости числа радиационных дефектов от расстояния от поверхности структуры. Для ионов He<sup>+</sup> с энергией 50 кэВ пик распределения радиационных дефектов в GaAs расположен на глубине порядка 230 нм. На рисунке 3.4 представлен расчетный профиль распределения суммарной концентрации вакансий Ga и As, а также антиструктурных дефектов, полученный с использованием программы SRIM-2008. Расчеты выполнены для ионов He<sup>+</sup> с энергией 50 кэВ и флюенсом 1·10<sup>12</sup> см<sup>-2</sup>. Для расчетов использовались значения энергии смещения атомов Ga и As равные 9 и 10 эВ, соответственно.

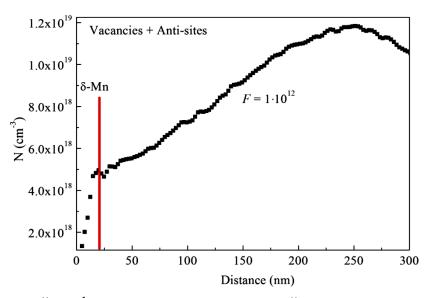


Рисунок 3.4. Расчетный профиль распределения суммарной концентрации вакансий Ga и As, а также антиструктурных дефектов в GaAs, полученный с использованием программы SRIM- 2008 для ионов He $^+$  с энергией 50 кэВ и флюенсом  $1\cdot10^{12}$  см $^{-2}$ .

### 3.3.2. Исследование свойств GaAs структуры 6887 с одиночным δ-слоем Mn

Измерения слоевого сопротивления структуры 6887 с  $\delta$ -слоем Mn в диапазоне температур 12-300 К проводились на постоянном токе (1-10 мкA) в геометрии ван дер Пау с использованием гелиевого криостата замкнутого цикла Janis CCS-300S/202.

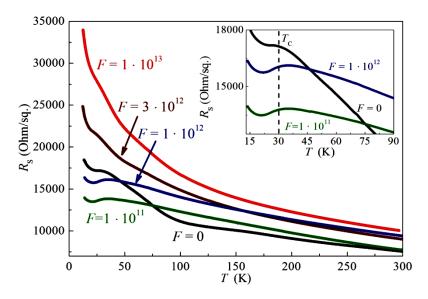


Рисунок 3.5. Температурные зависимости слоевого сопротивления структуры 6887 до облучения (F=0) и после облучения ионами  $He^+$  с  $F=1\cdot10^{11}$ ,  $1\cdot10^{12}$ ,  $3\cdot10^{12}$  и  $1\cdot10^{13}$  см $^{-2}$ . На вставке представлены зависимости  $R_S(T)$  в диапазоне температур 15 - 90 K для F=0,  $1\cdot10^{11}$  и  $1\cdot10^{12}$  см $^{-2}$ .

На рисунке 3.5 представлены температурные зависимости слоевого сопротивления  $R_{\rm S}(T)$  для структуры 6887 до и после облучения ионами  ${\rm He}^+$  с флюенсами  $1\cdot 10^{11}$ ,  $1\cdot 10^{12}$ ,  $3\cdot 10^{12}$ ,  $1\cdot 10^{13}$  см $^{-2}$ . Для исходной структуры слоевое сопротивление демонстрирует относительно слабую температурную зависимость в диапазоне температур 90 – 300 К. При уменьшении температуры ниже 90 К наблюдается более резкий рост сопротивления. При температурах около температуры Кюри ( $T_{\rm C} \approx 30~{\rm K}$ ) на зависимости  $R_{\rm S}(T)$  наблюдается локальный максимум, что характерно для магнитного полупроводника (Ga,Mn)As. После облучения с флюенсами  $1.10^{11}$  и  $1.10^{12}$  см<sup>-2</sup> температурные зависимости слоевого сопротивления становятся более «металлическими». Слоевое сопротивление имеет более слабую температурную зависимость в диапазоне температур 12 – 300 К по сравнению с исходной структурой. После облучения структуры с флюенсами  $3 \cdot 10^{12}$ ,  $1 \cdot 10^{13}$  см<sup>-2</sup> слоевое сопротивление структуры с понижением температуры увеличивается сильнее, чем для исходной структуры и после облучения с меньшими флюенсами. Как будет показано ниже, транспортные свойства структуры определяются комбинацией транспортных

связанных как с носителями заряда, энергетически локализованными в примесной зоне Mn, так и с носителями в валентной зоне.

Исследования температурных зависимостей слоевой концентрации и подвижности носителей заряда были выполнены в диапазоне температур 90 — 315 К с использованием установки для измерения эффекта Холла Nanometrics HL5500PC. Измерения эффекта Холла были выполнены с использованием постоянного магнитного поля величиной 5170 Э в предположении, что нормальный эффект Холла преобладает над аномальным при температурах выше 90 К (предположение основано на относительно низкой температуре Кюри, составляющей около 30 К).

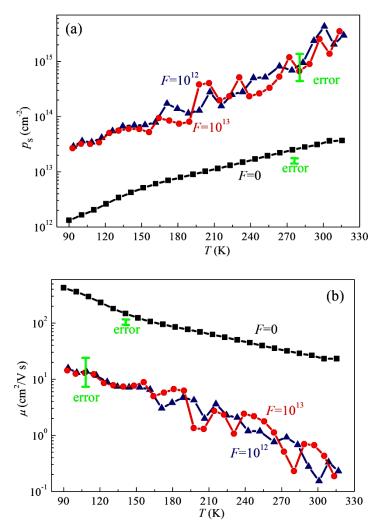


Рисунок 3.6. (а) Температурные зависимости слоевой концентрации носителей заряда для исходной структуры 6887 и после облучения ионами  $He^+$  с  $F=1\cdot10^{12}$  и  $1\cdot10^{13}$  см $^{-2}$ . (b) Температурные зависимости подвижности носителей заряда для исходной структуры 6887 и после облучения ионами  $He^+$  с  $F=1\cdot10^{12}$  и  $1\cdot10^{13}$  см $^{-2}$ .

На рисунке 3.6 представлены температурные зависимости слоевой концентрации (а) и подвижности (b) носителей заряда для исходной структуры 6887 и после облучения ионами  $He^+$  с флюенсами  $1 \cdot 10^{12}$  и  $1 \cdot 10^{13}$  см<sup>-2</sup>. Результаты исследований свидетельствуют о проводимости р-типа для исходной структуры и после облучения. Обращает на себя внимание относительно высокая подвижность носителей заряда, составляющая величину 420 см<sup>2</sup>/В·с при 90 К для исходной структуры. Относительно высокая подвижность (до 1500 см<sup>2</sup>/В·с при 77 K) характерна для GaAs структур с одиночным (без близ расположенной квантовой δ-слоем Мп, полученных рассмотренным способом [243]. подвижность значительно выше типичной подвижности в ферромагнитных слоях (Ga,Mn)As и свидетельствует о том, что носители заряда удерживаются кулоновским взаимодействием с ионами Mn в области буферного слоя GaAs, где испытывают минимальное рассеяние на ионах Мп. Увеличение подвижности носителей заряда от 23 до 420 см<sup>2</sup>/В при уменьшении температуры от 315 до 90 К о рассеянии носителей свидетельствует преимущественно колебаниях решетки (рисунок 3.6 (а)). Это также указывает на то, что область переноса носителей заряда с высокой подвижностью пространственно отделена от области локализации ионов Мп. Из температурных зависимостей подвижности и концентрации носителей заряда для исходной структуры 6887 видно, что слабая температурная зависимость слоевого сопротивления в диапазоне 90 – 300 К связана с увеличением подвижности носителей одновременно с уменьшением их концентрации. После облучения ионами Не наблюдается значительное (больше чем на порядок величины) увеличение концентрации и уменьшение подвижности носителей заряда. Факт увеличения концентрации носителей заряда после создания радиационных дефектов необычен для GaAs, поскольку создание глубоких уровней в запрещенной зоне, связанных с радиационными дефектами, должно приводить к уменьшению концентрации носителей заряда. Полученный результат согласуется с предположением о том, что в GaAs структурах с δ-слоем Мп, полученных комбинированным методом МОС-гидридной эпитаксии и лазерного распыления, происходит формирование примесной зоны [248,249].

Полученные результаты могут быть проанализированы в предположении, что транспортные свойства структуры определяются переносом носителей заряда по двум параллельным проводящим каналам. Один канал проводимости связан с переносом носителей заряда, энергетически локализованных в валентной зоне (VB носители). Другой канал проводимости связан с переносом носителей заряда, энергетически локализованных в примесной зоне (IB носители). В этом случае экспериментальные значения слоевого сопротивления  $R_{\rm S}$  и коэффициента Холла  $R_{\rm O}$  могут быть выражены следующим образом [250]:

$$R_{\rm S} = 1/(ep_{\rm VB}\mu_{\rm VB} + ep_{\rm IB}\mu_{\rm IB}),$$
 (3.1)

$$R_0 = \frac{1}{e} \frac{p_{\text{VB}} \mu_{\text{VB}}^2 + p_{\text{IB}} \mu_{\text{IB}}^2}{(p_{\text{VB}} \mu_{\text{VB}} + p_{\text{IB}} \mu_{\text{IB}})^2},$$
(3.2)

где  $p_{\rm VB}$ ,  $\mu_{\rm VB}$  — слоевая концентрация и подвижность носителей заряда в валентной зоне,  $p_{\rm IB}$ ,  $\mu_{\rm IB}$  — слоевая концентрация и подвижность носителей заряда в примесной зоне.

Таблица 3.1. Экспериментальные, а также рассчитанные в рамках двухканальной модели значения слоевой концентрации и подвижности носителей заряда для исходной структуры 6887.

Экспериментальные значения $p_{\rm S}$ и $\mu$	Экспериментальные значения $p_{\rm S}$ и $\mu$
при 295 К	при 77 К
$p_{\rm S} = 3.1 \cdot 10^{13}  \text{cm}^{-2},$	$p_{\rm S} = 1.3 \cdot 10^{12}  \text{cm}^{-2},$
$\mu = 25 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$	$\mu = 420 \text{ cm}^2/\text{B} \cdot \text{c}$
Рассчитанные значения $p_{\rm S}$ и $\mu$ при	Рассчитанные значения $p_{\rm S}$ и $\mu$ при
295 K	295 K
Использованные параметры:	Использованные параметры:
$p_{\rm VB} = 6 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2},  \mu_{\rm VB} = 110 \text{ cm}^2/\text{B} \cdot \text{c}$	$p_{\rm VB} = 6 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2},  \mu_{\rm VB} = 5000 \text{ cm}^2/\text{B} \cdot \text{c}$
$p_{\rm IB} = 1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2},  \mu_{\rm IB} = 0.4 \text{ cm}^2/\text{B} \cdot \text{c}$	$p_{\rm IB} = 1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2},  \mu_{\rm IB} = 0.4 \text{ cm}^2/\text{B} \cdot \text{c}$
$p_{\rm S} = 2.3 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2},$	$p_{\rm S} = 1.2 \cdot 10^{12}  \text{cm}^{-2},$
$\mu = 20 \text{ cm}^2/\text{B} \cdot \text{c}$	$\mu = 350 \text{ cm}^2/\text{B} \cdot \text{c}$

В таблице 3.1 представлены экспериментальные значения слоевой концентрации  $p_{\rm S}$  и холловской подвижности  $\mu = R_0/R_{\rm S}$  для исходной структуры 6887 при 295 и 90 K, а также значения  $p_S$  и  $\mu$ , рассчитанные с использованием выражений (2.1) и (2.2) для выбранных значений  $p_{VB}$ ,  $\mu_{VB}$ ,  $p_{IB}$ ,  $\mu_{IB}$ . В качестве опорного значения слоевой концентрации  $p_{VB}$  при 295 K было взято экспериментальное значение слоевой концентрации  $(1\cdot10^{12}~\text{cm}^{-2})$  для GaAs структуры 7669 с б-слоем С, поскольку исследования методом спектроскопии фотоотражения показали, что величина встроенного электрического поля (около 36 кВ/см) сравнима с встроенным электрическим полем в GaAs структурах с δслоем Мп (около 23 кВ/см) [251,248]. В качестве опорного значения подвижности дырок  $\mu_{VB}$  было взято экспериментальное значение подвижности для другой опорной структуры 6898, являющейся однородно легированным марганцем GaAs. Структура 6898 представляет собой слой GaAs толщиной около 1.5 мкм, полученный методом МОС-гидридной эпитаксии при 650 °C и легированный в лазером процессе роста путем распыления мишени Mn. Исследования температурной зависимости концентрации в диапазоне температур 90 – 290 К для структуры 6898 показали, что в этом слое (Ga,Mn)Аѕ примесь марганца является акцептором с энергией активации  $E_{\rm A} = 0.1$  эВ и признаков формирования применсой зоны не выявлено. Следовательно, для структуры 6898 носителями заряда являются дырки в валентной зоне как результат термической ионизации Мп. Значения подвижности  $\mu = \mu_{\rm VB}$  составляли 283 и 12630 см<sup>2</sup>/В·с при 290 и 90 К, соответственно.

На рисунке 3.7 представлены температурные зависимости слоевой концентрации и подвижности дырок для опорной структуры с  $\delta$ -слоем С (7669) и опорной структуры с МОС-гидридным слоем (Ga,Mn)As (6898). На основании опорных значений  $p_{VB}$  и  $\mu_{VB}$  и принимая во внимание, что в случае сильного легирования Мп (как в случае структуры с  $\delta$ -слоем Мп) подвижность должна быть меньше, чем в опорной структуре 6898 и величина  $E_A$  может быть принятой порядка 0.07 эВ (что приводит к меньшему вымораживанию дырок в валентной зоне при 90 К [252]), были выбраны значения  $p_{VB}$  и  $\mu_{VB}$  для расчета по

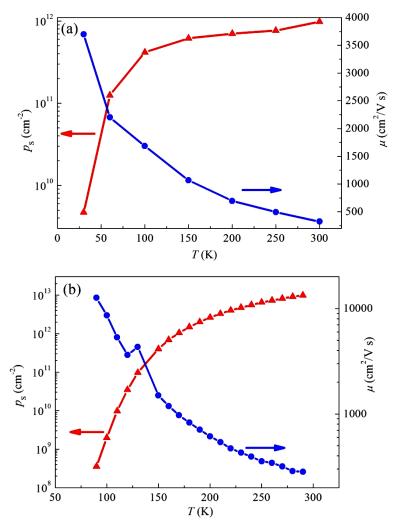


Рисунок 3.7. (а) Температурные зависимости слоевой концентрации и подвижности дырок для GaAs структуры 7669 с δ-слоем С. (b) Температурные зависимости слоевой концентрации и подвижности дырок для слоя (Ga,Mn)As структуры 6898.

двухканальной модели (таблица 3.1). Величины слоевой концентрации и подвижности носителей в примесной зоне ( $p_{\rm IB}=1\cdot10^{15}~{\rm cm}^{-2}~{\rm u}~\mu_{\rm IB}=0.4~{\rm cm}^2/{\rm B\cdot c}$ ), использованные для вычисления по двухканальной модели значений  $p_{\rm S}~{\rm u}~\mu$ , являются разумными. Как будет показано ниже, такие значения получаются экспериментально после облучения. Полученные результаты, представленные в таблице 3.1, позволяют заключить, что проводимость исходной структуры 6887 с  $\delta$ -слоем Мп определяется комбинацией проводимости по валентной и примесной зоне. При этом концентрация ІВ носителей заряда на несколько порядков выше концентрации VВ носителей даже при комнатной температуре.

Полученные результаты подтверждаются исследованием транспортных свойств структуры после облучения ионами He<sup>+</sup>. Генерация радиационных дефектов приводит к уменьшению вклада носителей в валентной зоне в общую измеряемую концентрацию и подвижность. Причиной уменьшения вклада VB носителей в общую проводимость является уменьшение их подвижности и концентрации. Поскольку измеряемая проводимость определяется комбинацией каналов проводимостей по валентной и примесной зоне, введение радиационных дефектов изменяет соотношение вкладов от этих каналов. Уменьшение подвижности носителей в валентной зоне связано с возрастанием эффективного рассеяния на увеличившемся количестве заряженных центров. Концентрация носителей в валентной зоне также может уменьшаться. На краях профиля распределения атомов Мп расстояние между атомами Мп выше, чем в центре профиля. Следовательно, примесная зона Мп формируемся вблизи центра профиля распределения примеси. Атомы Мп на краях профиля распределения дают значительный вклад в общую концентрацию примеси и их акцепторная электрическая активность будет компенсирована возникающими радиационными дефектами. Поэтому, для расчета значений  $p_S$  и  $\mu$  после облучения можно принять, что уменьшается не только эффективная подвижность носителей в примесной зоне  $\mu_{VB}$ , но и их концентрация  $p_{VB}$ . Можно ожидать, что примесной зоне облучения будет проводимость ПО после изменяться незначительно, поскольку введение радиационных дефектов не должно значительно сказаться на низкой подвижности носителей в примесной зоне. Концентрация носителей в примесной зоне также не будет значительно изменяться, поскольку она зависит от степени заполнения примесной зоны, и концентрация носителей очень высока уже в исходной структуре. Наблюдаемое облучения увеличение концентрации и уменьшение подвижности носителей заряда (рисунок 3.6), является следствием обсуждаемого ослабления вклада проводимости по валентной зоне и преобладания проводимости по примесной зоне. В таблице 3.2 представлены экспериментальные значения  $p_S$  и  $\mu$ при 295 и 90 K для структуры 6887 после облучения с флюенсом  $1\cdot10^{13}$  см $^{-2}$ , а

также значения  $p_{\rm S}$  и  $\mu$ , вычисленные с использованием выражений (2.1) и (2.2) для предложенных значений  $p_{\rm VB}$ ,  $\mu_{\rm VB}$ ,  $p_{\rm IB}$ ,  $\mu_{\rm IB}$ . Экспериментальные значения  $p_{\rm S}$  и  $\mu$ , а также использованные значения  $p_{\rm VB}$ ,  $\mu_{\rm VB}$ ,  $p_{\rm IB}$ ,  $\mu_{\rm IB}$  указывают на то, что после облучения преобладает проводимость по примесной зоне.

Таблица 3.2. Экспериментальные, а также рассчитанные в рамках двухканальной модели значения слоевой концентрации и подвижности носителей заряда для структуры 6887 после облучения с  $F = 1 \cdot 10^{12}$  см<sup>-2</sup>.

Экспериментальные значения $p_{\rm S}$ и $\mu$	Экспериментальные значения $p_{\rm S}$ и $\mu$
при 295 К	при 77 К
$p_{\rm S} = 9.5 \cdot 10^{14}  \text{cm}^{-2},$	$p_{\rm S} = 2.9 \cdot 10^{13}  \text{cm}^{-2},$
$\mu = 0.3 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$	$\mu = 15 \text{ cm}^2/\text{B} \cdot \text{c}$
Рассчитанные значения $p_{\rm S}$ и $\mu$ при	Рассчитанные значения $p_{\rm S}$ и $\mu$ при
295 K	295 K
Использованные параметры:	Использованные параметры:
$p_{\rm VB} = 1 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2},  \mu_{\rm VB} = 15 \text{ cm}^2/\text{B} \cdot \text{c}$	$p_{VB} = 4.10^9 \text{ cm}^{-2}, \mu_{VB} = 1000 \text{ cm}^2/\text{B}\cdot\text{c},$
$p_{\rm IB} = 1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}, \mu_{\rm IB} = 0.4 \text{ cm}^2/\text{B} \cdot \text{c}$	$p_{\rm IB} = 1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2},  \mu_{\rm IB} = 0.3 \text{ cm}^2/\text{B} \cdot \text{c}$
$p_{\rm S} = 8.8 \cdot 10^{14}  \text{cm}^{-2},$	$p_{\rm S} = 2.3 \cdot 10^{13}  \text{cm}^{-2},$
$\mu = 0.5 \text{ cm}^2/\text{B} \cdot \text{c}$	$\mu = 13 \text{ cm}^2/\text{B} \cdot \text{c}$

Вклад от проводимости по валентной зоне значительно ослаблен после облучения, но при температурах ниже комнатной он остается существенным вследствие относительно высокой подвижности носителей в валентной зоне. Следует отметить, что экспериментальная слоевая концентрация  $p_{\rm S}$  при 295 К после облучения составляет порядка  $1\cdot10^{15}$  см<sup>-2</sup> (рисунок 3.6, таблица 3.2). Такое значение  $p_{\rm S}$  свидетельствует о том, что после введения радиационных дефектов проводимость при комнатной температуре определяется каналом проводимости по примесной зоне. Также такое значение  $p_{\rm S}$  экспериментально подтверждает корректность предложенной величины  $p_{\rm IB}$  (таблицы 3.1 и 3.2). Следует отметить, что такое экспериментальное значение  $p_{\rm S}$  разумное. Для ширины области,

легированной Мп, около 8 нм (рисунок 3.2), слоевая концентрация  $1 \cdot 10^{15}$  см<sup>-2</sup> дает объемную концентрацию  $1.25 \cdot 10^{21}$  см<sup>-3</sup>. Подобное значение объемной концентрации атомов Мп было получено в максимуме РФЭС профиля распределения (рисунок 3.3). Также схожее значение объемной концентрации дырок было получено для слоев (Ga,Mn)As толщиной 100 нм с концентрацией Мп порядка 1.75-3 ат. % и температурой Кюри порядка 30 K, чьи транспортные и магнитные свойства интерпретировались в рамках модели о примесной зоне Мп [159].

Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что для исходной структуры и после облучения основная часть носителей заряда имеет энергию, соответствующую разрешенным состояниям в пределах акцепторной примесной зоны марганца. Более «металлический» характер зависимости  $R_{\rm S}(T)$  после облучения с флюенсами  $1\cdot10^{11}$  и  $1\cdot10^{12}$  см<sup>-2</sup> относительно исходной структуры (рисунок 3.5) связан с преобладанием переноса носителей по примесной зоне, поскольку концентрация и подвижность носителей в примесной зоне слабо зависят от температуры.

 $(3.10^{12}$  и  $1.10^{13}$  см<sup>-2</sup>) большими флюенсами После облучения c сопротивление при температурах ниже 100 К возрастает быстрее, чем для исходной структуры (рисунок 3.5). На основе рассмотренных выше результатов можно заключить, что для исходной структуры и после облучения проводимость при температурах ниже 100 К преимущественно определяется переносом носителей по примесной зоне. Это связано с тем, что концентрация дырок в валентной зоне должна уменьшаться на 8 порядков при уменьшении температуры от 90 до 30 K (с учетом  $E_{\rm A}$  порядка 0.07 эВ) и при низких температурах каналом проводимости по валентной зоне можно пренебречь. Отсюда, наблюдаемое быстрое увеличение слоевого сопротивления с уменьшением температуры ниже 100 К после облучения с  $F = 3.10^{12}$  и  $1.10^{13}$  см<sup>-2</sup> (рисунок 3.5) связано с модификацией канала проводимости по примесной зоны с увеличением числа радиационных дефектов.

В исходной структуре часть атомов Мп находится в положении замещения атомов Ga (Mn<sub>Ga</sub>), является акцептором и формирует диапазон разрешенных энергетических состояний в запрещенной зоне (примесная зона), другая часть атомов находится в междоузельном положении (Мп<sub>I</sub>) и они являются двойными донорами. Электроны, локализованные на центрах Мп, могут быть захвачены центрами Мп<sub>Ga</sub> (это приведет к частичному заполнению примесной зоны). В результате захвата центры Mn<sub>I</sub> и часть центров Mn<sub>Ga</sub> будут ионизованы, следовательно, возникнет пространственное распределение заряженных центров в δ-слоя Mn. Проводимость области ПО примесной зоне определяется шириной энергетической примесной 30НЫ (и плотностью состояний), концентрацией носителей в примесной зоне и пространственной однородностью распределения Мп. Введение дополнительных электрически активных дефектов модифицирует распределение заряженных центров. В результате этого может изменяться пространственное распределение примесной зоны и потенциально ее сильно заполнение. Известно, легированных что ДЛЯ полупроводников увеличение степени компенсации приводит К срыву «металлической» проводимости в результате увеличения пространственной неоднородности потенциального рельефа И формированию областей, «металлических» разделенных относительно высокоомными областями, обедненными носителями заряда [154]. Для структуры с δ-слоем Mn пространственно «металлические» области – это области с примесной зоной, а высокоомные области – это области в которых примесная зона разрушена вследствие формирования дополнительных заряженных центров радиационных дефектов (происходит экранирование электрическим полем заряженных центров волновой функции электронов атомов Mn). При флюенсе более  $1\cdot10^{12}$  см<sup>-2</sup> (следовательно, с увеличением концентрации случайно распределенных заряженных центров радиационных дефектов) объем и число «металлических» областей с примесной зоной уменьшается и эти области становятся изолированы друг от друга. Это приводит к относительно резкой температурной зависимости слоевого сопротивления при T < 100 K (рисунок 3.5,  $F = 3 \cdot 10^{12} \text{ и } 1 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ ).

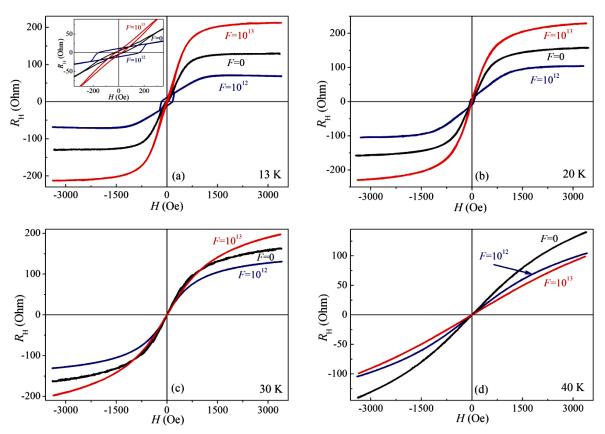


Рисунок 3.8. Магнитополевые зависимости сопротивления Холла при 13 (a), 20 (b), 30 (c) и 40 К (d) для исходной структуры 6887 и после облучения ионами  $He^+$  с  $F = 1 \cdot 10^{12}$  и  $1 \cdot 10^{13}$  см<sup>-2</sup>. На вставке к рисунку (a) представлены зависимости  $R_H(H)$  в диапазоне магнитного поля  $\pm$  350 Э.

На рисунке 3.8 представлены магнитополевые зависимости сопротивления Холла ( $R_{\rm H}(H)$ ) при 13 (a), 20 (b), 30 (c) и 40 K (d) для исходной структуры 6887 и после облучения ионами  ${\rm He^+}$  с  $F=1\cdot 10^{12}$  и  $1\cdot 10^{13}$  см $^{-2}$ . Как для исходной, так и для облученной структуры зависимости  $R_{\rm H}(H)$  при температуре ниже 50 K являются нелинейными в результате аномального эффекта Холла (AЭX). При температуре 13 K зависимости  $R_{\rm H}(H)$  являются гистерезисными до и после облучения. На вставке к рисунку 3.8 (a) представлены зависимости  $R_{\rm H}(H)$  в области гистерезиса (показан диапазон магнитного поля  $\pm$  350 Э). После облучения с флюенсом  $F=1\cdot 10^{12}$  см $^{-2}$  коэрцитивная сила увеличивается от  $\approx$  25 до  $\approx$  165 Э и после облучения с  $F=1\cdot 10^{12}$  см $^{-2}$  возвращается примерно к исходному значению. Петля гистерезиса на зависимости  $R_{\rm H}(H)$  также присутствует после  $F=1\cdot 10^{12}$  см $^{-2}$  и при 20 K. Вероятно, увеличение коэрцитивной силы связано с изменением магнитной анизотропии  $\delta$ -слоя Mn. В исходной структуре наблюдается преобладание

плоскостной магнитной анизотропии как следствие малой толщины легированной Мп ферромагнитной области [244]. Введение дополнительного количества заряженных центров радиационных дефектов, как обсуждалось выше, может примести к увеличению пространственной неоднородности областей с примесной зоной Мп («металлических» областей), что также может модифицировать характер магнитной анизотропии. Увеличение коэрцитивной силы после облучения ионами наблюдалось ранее в слоях (Ga,Mn)As, полученных методом молекулярно-лучевой эпитаксии (что сопровождалось уменьшением температуры Кюри) [237,253].

Нужно рассмотреть влияние ионного облучения на температуру Кюри структуры 6887. Зависимость слоевого сопротивления от температуры для исходной структуры имеет перегиб при  $T \approx 30 \text{ K}$  (рисунок 3.5), поэтому величина  $T_{\rm C}$  может быть оценена данной температурой, которая характерна для GaAs структур с б-слоем Мп, полученных рассмотренным методом [243,244]. После облучения с флюенсами  $1\cdot 10^{11}$  и  $1\cdot 10^{12}$  см<sup>-2</sup> указанный перегиб на зависимостях  $R_{\rm S}(T)$  становиться более выраженным (рисунок 3.5). Затем, после облучения с флюенсами  $3\cdot 10^{12}$  и  $1\cdot 10^{13}$  см<sup>-2</sup> перегиб становиться менее выраженным. На рисунке 3.9 представлены зависимости первой производной слоевого сопротивления по температуре ( $dR_{\rm S}(T)/dT$ ) в диапазоне температур 20 – 45 K для исходной структуры 6887 и после облучения ионами  $He^+$  с  $F = 1 \cdot 10^{11}$ ,  $1 \cdot 10^{12}$ ,  $3\cdot 10^{12}$ ,  $1\cdot 10^{13}$  см $^{-2}$ . Для исходной структуры максимум на зависимости  $dR_{\rm S}(T)/dT$ наблюдается при температуре около 26 К. В работе [254] было показано, что для слоев (Ga,Mn)As с относительно низкой температурой Кюри, полученных методом молекулярно-лучевой эпитаксии, максимум на зависимости  $dR_{\rm S}(T)/dT$ может наблюдаться при температуре несколько ниже  $T_{\rm C}$  (примерно на 14 %). определенной из исследований намагниченности. Принимая это во внимание, температура Кюри исходной структуры может быть оценена величиной ≈ 30 К, что, как обсуждалось выше, типично для структур рассматриваемого типа. После облучения с флюенсами  $F = 1.10^{11}$ ,  $1.10^{12}$  см<sup>-2</sup> положение максимума на зависимости  $dR_{\rm S}(T)/dT$  сохраняется (наблюдается небольшой сдвиг максимума в

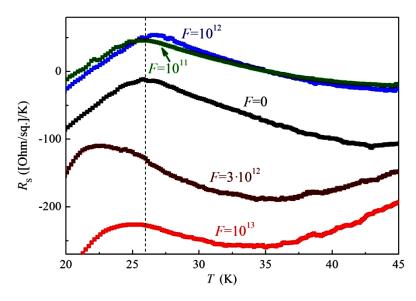


Рисунок 3.9. Зависимости  $dR_S(T)/dT$  в диапазоне температур 20-45 К для исходной структуры 6887 и после облучения ионами  $He^+$  с  $F=1\cdot10^{11}$ ,  $1\cdot10^{12}$ ,  $3\cdot10^{12}$ ,  $1\cdot10^{13}$  см<sup>-2</sup>.

сторону высоких температур для случая  $F=1\cdot 10^{12}$  см<sup>-2</sup>). После облучения с флюенсами  $F=3\cdot 10^{12}$ ,  $1\cdot 10^{13}$  см<sup>-2</sup> относительно резкое увеличение сопротивления при температурах ниже 50 K приводит к уширению пика производной  $dR_{\rm S}(T)/dT$ , но видно, что на зависимости  $dR_{\rm S}(T)/dT$  присутствует перегиб в области температур  $\approx 25-26$  K (рисунок 3.9).

Температура Кюри также может быть оценена путем построения магнитополевых зависимостей сопротивления Холла в координатах Арротта  $((R_{\rm H})^2 \ {\rm ot} \ B/R_{\rm H})$ , в предположении, что зависимости  $R_{\rm H}(H)$  при температурах около  $T_{\rm C}$  и ниже определяются аномальным эффектом Холла. На рисунке 3.10 представлены магнитополевые зависимости сопротивления Холла для структуры 6887 при температурах 13, 20, 30 и 40 К для F=0,  $1\cdot 10^{12}$  и  $1\cdot 10^{13}$  см<sup>-2</sup>, построенные в координатах Арротта. Из построений видно, что как исходная структура, так и структура после облучения с флюенсами  $1\cdot 10^{12}$  и  $1\cdot 10^{13}$  см<sup>-2</sup> является ферромагнитной при 30 К и парамагнитной при 40 К. Для всех использованных флюенсов значительное количество «металлических» областей с  $T_{\rm C} \approx 30$  К сохраняется в структуре, и магнитотранспортные свойства (в частности АЭХ) определяются ими. Эти «металлические» области после облучения с флюенсами  $3\cdot 10^{12}$  и  $1\cdot 10^{13}$  см<sup>-2</sup>, как обсуждалось выше, разделяются

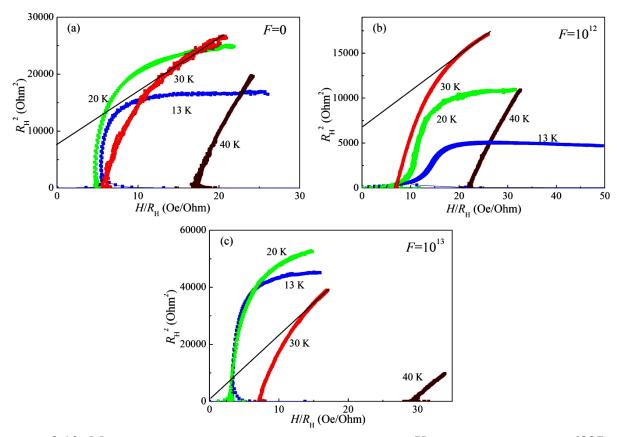


Рисунок 3.10. Магнитополевые зависимости сопротивления Холла для структуры 6887 при различных температурах в координатах Арротта до и после облучения ионами  $\text{He}^+$  с  $F = 1 \cdot 10^{12}$  и  $1 \cdot 10^{13}$  см<sup>-2</sup>.

парамагнитными (или ферромагнитными с меньшей высокоомными областями. Эффект Холла (как и проводимость) после облучения с относительно  $1.10^{13}$  $cm^{-2}$ определяется большим флюенсом как ферромагнитными «металлическими» (с  $T_C \approx 30$  K), так и высокоомными парамагнитными областями структуры. Это оказывает влияние на форму зависимостей  $R_{\rm H}(H)$  и, следовательно, на построения Арротта. В целом можно заключить, что для GaAs структуры с δ-слоем Мп введение радиационных дефектов не приводит к значительному уменьшению температуры Кюри с увеличением флюенса. Постоянство  $T_C$  после введения радиационных дефектов также наблюдалось для слоя (Ga,Mn)As, полученного молекулярно-лучевой эпитаксией, и было объяснено одновременным действием эффекта уменьшения  $T_{C}$  с уменьшением носителей эффекта увеличения концентрации И  $T_C$  c разупорядочения [255]. Скорее всего, постоянство  $T_C$  является естественным

следствием того факта, что носители в валентной зоне (дырки) не определяют магнитные свойства структуры. Для легированных Мn областей в структуре, где после создания радиационных заряженных центров примесная зона Мn сохраняется, температура Кюри остается неизменной ( $\approx 30 \text{ K}$ ).

### 3.3.3. Исследование свойств GaAs структуры 5453с одиночным δ-слоем Мп

Основные результаты, полученные для структуры 6887, были воспроизведены для контрольной структуры 5453, являющейся аналогичной GaAs структурой с б-слоем Мп. Структуры 5453 и 6887 были получены с разницей между технологическими процессами в 5 лет. Эксперименты по управлению концентрацией носителей зарядов путем создания радиационных эффектов, проведенные для структуры 5453, должны подтвердить, что результаты, полученные для структуры 6887 являются типичными для GaAs структур с б-слоем Мп (полученных методом, рассмотренным в пункте 3.1.).

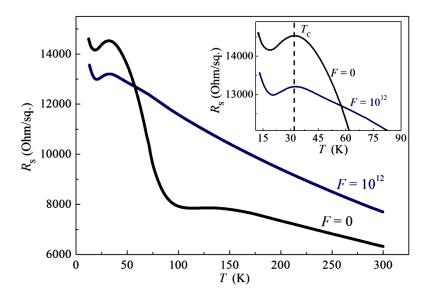


Рисунок 3.11. Температурные зависимости слоевого сопротивления структуры 5453 до облучения (F=0) и после облучения ионами  $He^+$  с  $F=1\cdot 10^{12}$  см $^{-2}$ . На вставке представлены зависимости  $R_S(T)$  в диапазоне температур 11-90 К для F=0 и  $1\cdot 10^{12}$  см $^{-2}$ .

На рисунке 3.11 представлены температурные зависимости слоевого сопротивления для структуры 5453 до и после облучения ионами He<sup>+</sup> с флюенсом

 $1\cdot 10^{12}~{\rm cm}^{-2}$ . Для исходной структуры 5453 зависимость  $R_{\rm S}(T)$  согласуется с соответствующей зависимостью для структуры 6887 (рисунок 3.5). Зависимость  $R_{\rm S}(T)$  демонстрирует слабое изменение в диапазоне температур 90 – 300 K, при температурах ниже 90 K наблюдается более резкий рост сопротивления и при температурах около температуры Кюри ( $T_{\rm C}\approx30~{\rm K}$ ) на зависимости  $R_{\rm S}(T)$  наблюдается локальный максимум. После облучения с флюенсом  $1\cdot 10^{12}~{\rm cm}^{-2}$  зависимость  $R_{\rm S}(T)$  становиться более «металлической», что связано с переходом к проводимости преимущественно по каналу примесной зоны. Положение локального максимума при температуре около 30 K на зависимости  $R_{\rm S}(T)$  после подавления проводимости по валентной зоне не изменяется.

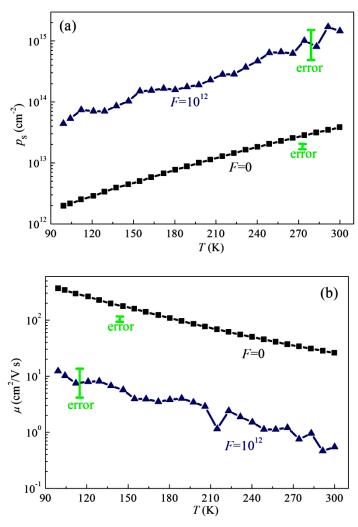


Рисунок 3.12. (а) Температурные зависимости слоевой концентрации носителей заряда для исходной структуры 5453 и после облучения ионами  $\mathrm{He^{+}}$  с  $F=1\cdot10^{12}$ . (b) Температурные зависимости подвижности носителей заряда для исходной структуры 5453 и после облучения ионами  $\mathrm{He^{+}}$  с  $F=1\cdot10^{12}$  см<sup>-2</sup>.

На рисунке 3.12 представлены температурные зависимости слоевой концентрации (а) и подвижности (b) носителей заряда для исходной структуры 5453 и после облучения с флюенсом  $1\cdot10^{12}$  см<sup>-2</sup>. Как и для структуры 6887 после облучения с  $F = 1\cdot10^{12}$  см<sup>-2</sup> наблюдается значительное (более чем на порядок величины) возрастание концентрации носителей заряда и уменьшение их подвижности. Как обсуждалось выше, это связано с подавлением канала проводимости по валентной зоне и переходу к проводимости преимущественно по примесной зоне Mn.

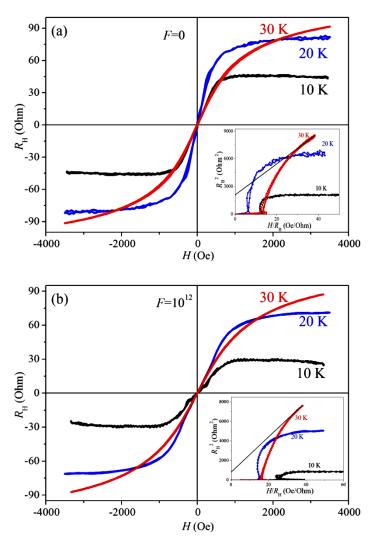


Рисунок 3.13. Магнитополевые зависимости сопротивления Холла при 10, 20 и 30 К для исходной структуры 5453 (а) и после облучения ионами  $He^+$  с  $F = 1 \cdot 10^{12}$  см<sup>-2</sup> (b). На вставках представлены зависимости  $R_H(H)$  в координатах Арротта.

На рисунке 3.13 представлены магнитополевые зависимости сопротивления Холла при 10, 20 и 30 К для исходной структуры 5453 и после облучения ионами  ${
m He^+}$  с  $F=1\cdot 10^{12}$  см<sup>-2</sup>. Зависимости  $R_{
m H}(H)$  определяются аномальным эффектом Холла. Построения зависимостей  $R_{
m H}(H)$  в координатах Арротта (вставки к рисунку 3.13) показывают, что структура 5453 до и после облучения с  $F=1\cdot 10^{12}$  см<sup>-2</sup> является ферромагнитной до температуры около 30 К. Следовательно, как и для структуры 6887 подавление канала проводимости по валентной зоне не приводит к изменению магнитных свойств GaAs структуры с  $\delta$ -слоем Mn.

### 3.3.4. Исследования свойств GaAs структуры 6892 с δ-слоем Mn и глубокой квантовой ямой InGaAs/GaAs

Создание б-слоя Mn над слоем квантовой ямы InGaAs/GaAs использованием промежуточного GaAs слоя между квантовой ямой и δ-слоем) позволяет получать в области квантовой ямы спин-поляризованные носители заряда. Это позволяет формировать структуры с циркулярно-поляризованной фото- и электролюминесценцией до температуры Кюри области δ-слоя Мп [256,257,258]. В структурах с б-слоем Мп и квантовой ямой InGaAs/GaAs, полученных на подложках *i*-GaAs, наблюдается аномальный эффекта Холла, анизотропное и отрицательное магнетосопротивления, как и в структурах с одиночным δ-слоем Мп [259]. Наличие спин-поляризованных носителей в квантовой InGaAs/GaAs яме устанавливается наблюдением циркулярнополяризованной фотолюминесценции (в том числе, для структур на *i*-GaAs). Однако возникает вопрос, является ли наблюдение в структуре с δ-слоем Мп и квантовой ямой аномального эффекта Холла свидетельством транспорта спинполяризованных носителей в квантовой яме? Также возможна ситуация, когда в структуре с б-слоем Мп и квантовой ямой аномальный эффект Холла не наблюдается. Является ли ЭТО однозначным свидетельством отсутствия ферромагнитных свойств у структуры?

Рассмотрим влияние ионного облучения на свойства структуры 6892 с  $\delta$ -слоем Мп и квантовой ямой  $In_xGa_{1-x}As$  (x = 0.25). Большая концентрация In в

твердом растворе InGaAs обеспечивает относительно большую глубину квантовой ямы и, следовательно, сильную локализацию носителей заряда в ней.

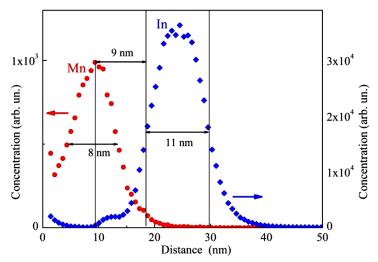


Рисунок 3.14. ВИМС профиль распределения атомов Мп и Іп структуре 6892.

На рисунке 3.14 представлен профиль распределения атомов Мп и атомов In по глубине структуры 6892. Профили распределения Мп и In были получены методом вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС) с использованием установки ТОF.SIMS-5. Послойный анализ проводился с использованием распыляющих пучков ионов Сs и анализирующего пучка ионов Вi. Профиль распределения атомов Мп имеет ширину на полувысоте около 8 нм, что характерно для GaAs структур с δ-слоем Мп, полученных комбинацией методов МОС-гидридной эпитаксии и лазерного распыления (пункт 3.1.). Ширина квантовой ямы InGaAs, оцененная по профилю распределения In составляет около 11 нм, что согласуется с технологически задаваемой (10 нм). Ширина промежуточного слоя GaAs между квантовой ямой и дельта слоем Мп составляет около 9 нм. Относительно большой промежуточный слой GaAs позволяет минимизировать количество атомов Мп диффундирующих в область квантовой ямы и, следовательно, уменьшить рассеяние носителей заряда в ней.

На рисунке 3.15 представлен спектр фотолюминесценции при 77 К для исходной структуры 6892 и после облучения ионами  $\mathrm{He^{+}}$  с  $F=1\cdot10^{12}$  см<sup>-2</sup>. На спектре наблюдается интенсивный пик при энергии кванта 1.238 эВ, связанный с излучательной рекомбинацией носителей заряда в квантовой яме. Наличие

интенсивного пика свидетельствует о высоком кристаллическом совершенстве слоя квантовой ямы, несмотря на высокую концентрацию In. Высокое совершенство слоя InGaAs позволяет ожидать в нем высокую подвижность носителей заряда. После облучения наблюдается значительное (на три порядка величины) уменьшение интенсивности пика фотолюминесценции, что связано со значительным увеличением центров безызлучательной рекомбинации.

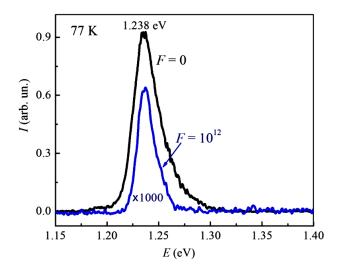


Рисунок 3.15. Спектр фотолюминесценции структуры 6892 при 77 К до облучения (F=0) и после облучения ионами  $He^+$  с  $F = 1 \cdot 10^{12}$  см $^-$ 2.

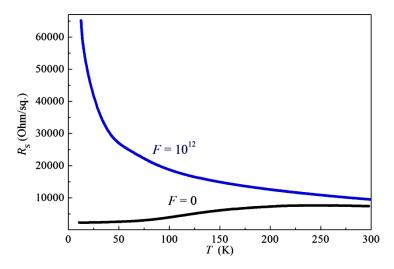


Рисунок 3.16. Температурные зависимости слоевого сопротивления структуры 6892 до облучения (F=0) и после облучения ионами  $He^+$  с F =  $1 \cdot 10^{12}$  см $^{-2}$ .

На рисунке 3.16 представлены температурные зависимости слоевого сопротивления для исходной структуры 6892 и после облучения ионами  $\mathrm{He}^+$  с

флюенсом  $1\cdot10^{12}$  см<sup>-2</sup>. Особенностью зависимости  $R_{\rm S}(T)$  для исходной структуры является уменьшение слоевого сопротивления при понижении температуры. Подобная температурная зависимость отличается от зависимости  $R_{\rm S}(T)$  для рассмотренных структур 6887 и 5453 с одиночным  $\delta$ -слоем Mn (рисунки 3.5 и 3.11), для которых наблюдалось увеличение сопротивления с понижением температуры.

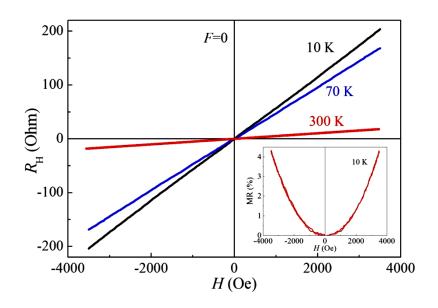


Рисунок 3.17. Магнитополевые зависимости сопротивления Холла при 10, 70 и 300 К для исходной структуры 6892. На вставке представлено магнетосопротивление при 10 К.

На рисунке 3.17 представлены магнитополевые зависимости сопротивления Холла при 10, 70 и 300 К для исходной структуры 6892. Зависимости являются линейными в диапазоне температур 10 – 300 К, следовательно, определяются нормальным эффектом Холла. Знак сопротивления Холла соответствует проводимости р-типа. На вставке к рисунку 3.17 представлена 10 магнетосопротивления (MR) $(R_{\rm S}(B)-R_{\rm S}(0))/R_{\rm S}(0))$ при K. Магнетосопротивление является положительным и пропорционально квадрату характерно ДЛЯ обычного магнетосопротивления, магнитного поля, что определяющегося силой Лоренца. Поскольку зависимости  $R_H(H)$  для исходной структуры 6892 определяются нормальным эффектом Холла, это позволяет получить температурные зависимости слоевой концентрации и подвижности носителей заряда в диапазоне 10 – 295 К, представленные на рисунке 3.18. При

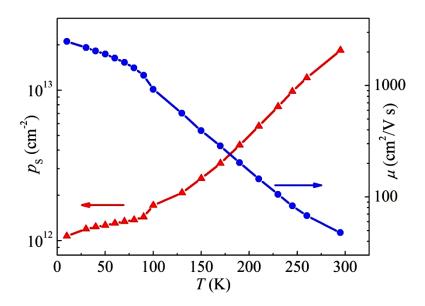


Рисунок 3.18. Температурные зависимости слоевой концентрации и подвижности носителей для исходной структуры 6892.

понижении температуры от 295 до 10 К наблюдается уменьшение концентрации носителей на порядок величины. Одновременно наблюдается возрастание подвижности носителей примерно в 50 раз, что с учетом изменения концентрации дает уменьшение слоевого сопротивления структуры с понижением температуры (рисунок 3.16). Подвижность дырок при 10 К достигает величины  $\approx 2500 \text{ см}^2/\text{B·c.}$  Относительно большая подвижность при температурах ниже 90 К приводит к преобладанию нормального эффекта Холла, связанного с силой Лоренца.

После облучения структуры 6892 ионами  $He^+$  с флюенсом  $1\cdot10^{12}$  см<sup>-2</sup> характер транспортных свойств принципиально меняется. Температурная зависимость сопротивления становиться схожей соответствующей зависимостью для структур с одиночным б-слоем Мп после облучения с флюенсом  $1\cdot 10^{13}$  см $^{-2}$  (рисунки 3.5 и 3.11). Наблюдается рост сопротивления с понижением температуры. В структуре с б-слоем Мп и квантовой ямой кроме канала проводимости, связанного с б-слоем Мп (который можно рассматривать как состоящий из каналов проводимости по валентной и примесной зоне), существует канал проводимости по квантовой яме. Канал проводимости по квантовой яме качественно схож с каналом проводимости по валентной зоне в области δ-слоя. Для этого канала характерна высокая подвижность носителей и их

концентрация меньшая чем в примесной зоне. Квантовая яма является шунтирующим каналом проводимости в исходной структуре. После создания заряженных радиационных дефектов, в том числе в области квантовой ямы, подвижность носителей заряда в ней значительно уменьшается, что приводит к подавлению ЭТОГО канала проводимости. После облучения измеряемая концентрация носителей возрастает на порядок, аналогично TOMY, что наблюдалось в структурах с одиночным δ-слоем Мп.

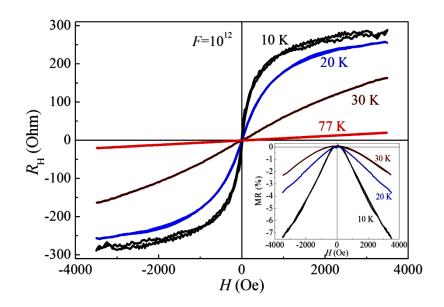


Рисунок 3.19. Магнитополевые зависимости сопротивления Холла при различных температурах для структуры 6892 после облучения ионами  $He^+$  с  $F=1\cdot 10^{12}$  см<sup>-2</sup>. На вставке представлены кривые магнетосопротивления при различных температурах.

На рисунке 3.19 представлены магнитополевые зависимости сопротивления Холла при 10, 20, 30 и 77 К для структуры 6892 после облучения ионами  $He^+$  с F= $1\cdot 10^{12}~{\rm cm}^{-2}$ . Обращает на себя внимание тот факт, что после облучения зависимости  $R_H(H)$  при низких температурах определяются аномальным эффектом Холла. Форма зависимостей  $R_{\rm H}(H)$  свидетельствует о том, что при температурах 10 и 20 К структура находится в ферромагнитном состоянии, а при 30 К в парамагнитном. Меньшая температура Кюри относительно рассмотренных структур 6887 и 5453 с одиночным б-слоем Мп, наиболее вероятно, связана с отклонением фактических технологических параметров от наиболее оптимальных 3.19 задаваемых. Ha рисунку представлены вставке К кривые

магнетосопротивления при 10, 20 и 30 К. В отличие от положительного магнетосопротивления ДЛЯ исходной структуры, после облучения магнетосопротивление при низкой температуре является отрицательным и связано с уменьшением рассеяния носителей заряда на магнитных рассеивающих центрах с увеличением магнитного поля. Полученные результаты позволяют сделать вывод, что область δ-слоя Мп в структуре 6892 после облучения является ферромагнитной. Очевидно, что область δ-слоя Мп являлась ферромагнитной и в исходной структуре. Таким образом, ферромагнитные свойства структур с δслоем Мп, полученных комбинацией методов МОС-гидридной эпитаксии и лазерного распыления, определяются областью, легированной Mn. Ферромагнетизм области δ-слоя Мп связан с носителями заряда в примесной зоне Mn.

# 3.4. Обсуждение

Транспортные и магнитные свойства GaAs структур с одиночным δ-слоем Мп (особенно при температурах вблизи и ниже температуры Кюри) до и после создания радиационных дефектов определяются носителями заряда, имеющими энергию в пределах разрешенных состояний акцепторной примесной зоны Мп. Исключение канала проводимости, связанного с транспортом дырок в валентной зоне, после формирования радиационных дефектов (в частности, после облучения ионами с флюенсом 1·10<sup>12</sup> см<sup>-2</sup>) не приводит к значительному изменению магнитных свойств структур. Полученные результаты согласуются с моделью магнетизма в (Ga,Mn)As, связанной с примесной зоной Мп. Эта модель имеет традиционное название двойной обмен Зинера, хотя, как обсуждалось в главе 1, модель, используемая для (Ga,Mn)As, не является полной аналогией двойного обмена в манганитах. Для (Ga,Mn)As как модель *sp-d* обмена Зинера, так и модель двойного обмена Зинера рассматривают косвенное обменное взаимодействие между атомами Мп посредством носителей заряда. В случае *sp-d* обмена Зинера носителями заряда являются дырки у потолка валентной зоны. В случае двойного

обмена Зинера (модель примесной зоны) дырки также традиционно рассматриваются в качестве носителей заряда, обеспечивающих транспортные свойства и косвенное обменное взаимодействие, однако эти дырки располагаются по энергии в примесной зоне Мп. В теоретической работе [260] путем применения гамильтониана двойного обмена Зинера к дыркам в узкой примесной зоне было показано, что степень заполнения электронами примесной зоны определяет ферромагнитный порядок в (Ga,Mn)As. Максимальная температура Кюри достигается при заполнении электронами половины примесной зоны, а для полностью пустой и полностью полной примесной зоны ферромагнетизм пропадает. Подобное поведение магнитных свойств было обнаружено для слоев (Ga,Mn)As, полученных методом молекулярно-лучевой эпитаксии. установлена связь температуры Кюри со степенью заполнения примесной зоны, определяемой, как степень компенсации акцепторов Mn<sub>Ga</sub> (Mn в положении Ga) двойными донорами Мп<sub>I</sub> (Мп в междоузельном положении) [159]. Как обсуждалось выше, после проведения облучения ионами степень заполнения примесной зоны в структуре с б-слоем Мп должна изменяться минимально. Концентрация электронов в акцепторной примесной зоне Мп, по-видимому, в первую очередь определяется концентрацией междоузельных атомов Мп. Доля атомов  $Mn_I$  может составлять 5 – 40 % от общего количества атомов Mn [159]. Принимая общую концентрацию Мn в области  $\delta$ -слоя порядка· $10^{21}$  см<sup>-3</sup>, можно ожидать концентрацию междоузельных атомов  $Mn_I$  порядка  $10^{20}$  см<sup>-3</sup>. Расчет концентрации радиационных дефектов при флюенсе 1·10<sup>12</sup> см<sup>-2</sup> (Рисунок 3.4) дает значительно меньшую их концентрацию в области  $\delta$ -слоя (порядка  $5\cdot10^{18}$  см<sup>-3</sup>). Таким образом, введение радиационных дефектов не оказывает значительного влияния на степень заполнения примесной зоны и, следовательно, на величину ферромагнитного обмена в области δ-слоя Мп.

Рассмотренные GaAs структуры 6887 и 5453 с одиночным δ-слоем Мп являются типичными структурами такого типа, полученными комбинированным методом МОС-гидридной эпитаксии и лазерного распыления [243]. В этом случае область δ-слоя Мп может быть рассмотрена как слой (Ga,Mn)As, транспортные и

магнитные свойства которого определяются носителями заряда с энергией, находящейся в интервале разрешенных состояний акцепторной примесной зоны Мп. Для δ-легированных полупроводниковых структур со слоем мелкой донорной или акцепторной примеси, локализованной в области шириной до нескольких нанометров, типично образование треугольной потенциальной ямы. Образование присутствия потенциальной ЯМЫ является следствием пространственно локализованной заряженной плоскости ионизованной примеси [261]. Треугольная потенциальная яма б-слоя может рассматриваться как квантовая яма с дискретным энергетическим спектром [261]. Для образования потенциальной ямы дельта слоя необходима термическая ионизация, что наиболее вероятно для мелкой примеси. При сильном легировании мелкой примесью ее энергия ионизации может уменьшаться до нуля, когда образовавшаяся примесная зона перекрывается с краем валентной зоны или зоны проводимости. В этом случае треугольная потенциальная яма области δ-слоя может существовать и при низких большой температурах. Следствием относительно энергии термической ионизации примеси Мп (даже после уширения уровня Мп и формирования примесной зоны) является то, что в структурах с одиночным б-слоем Мп потенциальная яма (определяемая термически ионизованной частью атомов  $Mn_{Ga}$ ) будет существовать только при относительно высоких температурах.

На рисунке 3.20 (a) представлена зонная диаграмма GaAs структуры с одиночным δ-слоем Мп при 295 и 77 К, рассчитанная с использованием программы 1D Poisson/Schrödinger [262]. Для моделирования была задана энергия ионизации акцепторного уровня, равная 0.07 eV, профиль распределения акцепторов задавался распределением Гаусса с полушириной 7 нм, концентрация акцепторов в распределении примеси задавалась такой, чтобы получить расчетную слоевую концентрацию дырок, равную  $6.10^{11}$  см<sup>-2</sup> (таблица 3.1), и встроенное электрическое поле напряженностью около 25 кВ/см соответствует величине встроенного электрического поля при 295 К для структур с одиночным δ-слоем Мп [248,250]).

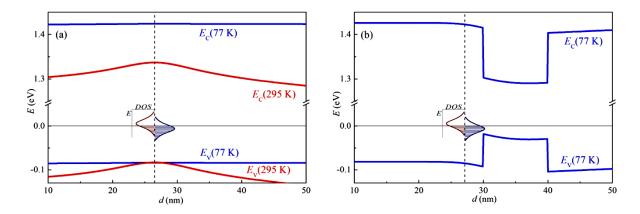


Рисунок 3.20. Рассчитанные зонные диаграммы при 295 и 77 К для структуры с одиночным  $\delta$ -слоем Мn (a) и для структуры с  $\delta$ -слоем Мn вблизи квантовой ямы InGaAs/GaAs. Изображение плотности состояний (DOS) примесной зоны является иллюстративным.

При 77 К потенциальная яма в области δ-слоя Мп практически отсутствует, что является следствием сильного уменьшения количества ионизованных атомов глубокого акцептора Мп (рисунок 320 (а)). Присутствие примесной зоны и степень ее заполнения не влияет напрямую на изгиб зон, поскольку область δслоя Mn не формирует заряженной плоскости. Заряженная плоскость ионизованных атомов Mn<sub>Ga</sub> и Mn<sub>I</sub> не формируется в связи с тем, что атомы Mn<sub>Ga</sub> находятся либо в нейтральном состоянии (не ионизованы термически), либо средний отрицательный заряд частично ионизованных (компенсированных) атомов Mn<sub>Ga</sub> уравновешивается средним положительным зарядом атомов Mn<sub>I</sub> (после захвата их электронов атомами  $Mn_{Ga}$ ). Атомы  $Mn_{Ga}$  и  $Mn_{I}$  располагаются в одной области пространства (δ-слой Мп) и их суммарный заряд быстро пространственно усредняется ДО нуля. Ha рисунке 3.20 представлена схематическая иллюстрация плотности состояний примесной зоны Мп. При температурах ниже  $T_{\rm C}$  должно присутствовать расщепление спин-поляризованной плотности состояний. Характер зонной диаграммы в области δ-слоя Мп имеет практическую важность для понимания транспортных и магнитных эффектов в структурах с δ-слоем Mn и квантовой ямой InGaAs/GaAs, отделенной от δ-слоя спейсерным слоем GaAs толщиной 2 – 10 нм. На рисунке 3.20 (b) представлена рассчитанная зонная диаграмма при 77 К для структуры с б-слоем Мп,

отделенным от квантовой ямы In<sub>0.17</sub>Ga<sub>0.83</sub>As/GaAs толщиной 10 нм спейсерным GaAs слоем толщиной 3 нм. При низких температурах влияние δ-слоя Mn на зонную диаграмму отсутствует и профиль краев зон определяется квантовой ямой. Об отсутствии заметного влияния области δ-легирования Мп на зонный профиль свидетельствуют экспериментальные данные по определению величины встроенного электрического поля методом спектроскопии фотоотражения. Экспериментально было установлено, что величина встроенного электрического поля в структурах с б-слоем Мп при температуре кипения жидкого азота составляет небольшую величину 13±1 кВ/см и не зависит от технологической концентрации Мп (определяемой временем распыления мишени Мп) [249]. Вероятно, что определенное электрическое поле связано не областью δ-слоя Мп (которая не влияет на величину встроенного электрического поля ввиду отсутствия некомпенсированного заряда), полем гомоперехода a высокотемпературный/низкотемпературный GaAs. Можно допустить, разрешенные состояния примесной зоны Мп могут совпадать с областью разрешенных состояний в валентной зоне слоя InGaAs. В этом случае потенциально возможен переход электронов с занятых уровней в квантовой яме на свободные состояния примесной зоны и наоборот. Существует мнение [263], что расположение квантовой ямы InGaAs/GaAs вблизи δ-слоя Mn оказывает определяющее влияние на ферромагнитные свойства структуры, подобно тому, что наблюдалось для МЛЭ структур с δ-слоя Мп и квантовой ямой гетероперехода AlGaAs/GaAs [241]. В принципе, присутствие квантовой ямы может влиять на степень заполнения примесной зоны носителями заряда и, следовательно, оказывать влияние на температуру Кюри. Однако, влияние квантовой ямы на заполнение примесной зоны пренебрежимо мало. Слоевая концентрация носителей, локализованных в квантовой яме, не превышает по величине значение  $1\cdot 10^{12}$  см<sup>-2</sup> для структур p- и n-типа [264,265,266]. Такие слоевые концентрации в квантовой яме значительно меньше, чем слоевая концентрация носителей в примесной зоне (порядка 1·10<sup>15</sup> см<sup>-2</sup> при сравнимой толшине области квантовой ямы и б-легированной Мп области). Ни изменение

толщины области InGaAs, ни изменение состава не приведут к принципиальному увеличению концентрации носителей в ней. Таким образом, присутствие квантовой ямы не оказывает определяющего влияния на заполнение примесной зоны носителями заряда и, следовательно, не оказывает определяющего влияния на ферромагнитные свойства GaAs структуры с δ-слоем Mn. В то же время не исключается дополнительный (не определяющий) вклад в обменное взаимодействие между атомами Мn посредством носителей заряда в квантовой яме.

Полученные результаты согласуются с концепцией образования в системе (Ga,Mn)As примесной зоны Mn, отделенной от валентной зоны. Результаты также указывают на то, что подобный механизм переноса носителей заряда только по примесной зоне и механизм ферромагнитного обмена, подобный двойному обмену Зинера, может потенциально быть реализован в GaAs с примесной зоной другой 3d примеси, в частности, Fe.

### 3.5. Выводы по главе 3

- 1) Облучение ионами He<sup>+</sup> с энергией 50 кэВ и флюенсом 1·10<sup>12</sup> и 1·10<sup>13</sup> см<sup>-2</sup> GaAs структур с одиночным δ-слоем Мп приводит к увеличению более чем на порядок величины измеряемой слоевой концентрации носителей заряда в диапазоне температур 90 300 К. Это связано с подавлением канала проводимости по валентной зоне (канал с высокой подвижностью носителей и относительно низкой концентрацией) и переходу к проводимости преимущественно по каналу примесной зоны Мп (канал с низкой подвижностью носителей заряда и высокой концентрацией).
- 2) Магнитные свойства GaAs структур с одиночным  $\delta$ -слоем Мn не изменяются при подавлении канала проводимости по валентной зоне (после облучения с флюенсом  $1\cdot 10^{12}$  см<sup>-2</sup>) и значительном увеличении измеряемой концентрации носителей заряда. Это позволяет сделать вывод о том, что

ферромагнитные свойства GaAs структур с δ-слоем Mn определяются носителями заряда в акцепторной примесной зоне Mn.

- 3) Транспортные свойства GaAs структур с δ-слоем Мп и квантовой ямой определяются как каналом проводимости по области δ-слоя (который в свою очередь может быть разделен на канал проводимости по валентной зоне и по примесной зоне), так и каналом проводимости по квантовой яме. При шунтировании проводимости квантовой ямой исследования магнитотранспортных эффектов могут не выявлять ферромагнитное состояние области δ-слоя Мп.
- 4) Наличие квантовой ямы, расположенной вблизи области δ-слоя Мп, не оказывает определяющего влияния на ферромагнитные свойства структуры, поскольку концентрация носителей заряда в квантовой яме (порядка 1·10<sup>12</sup> см<sup>-2</sup>) на несколько порядков величины меньше концентрации носителей в области δ-слоя и имеющих энергию, соответствующую разрешенным состояниям примесной зоны Мп (порядка 1·10<sup>15</sup> см<sup>-2</sup>). В то же время не исключается дополнительный (не определяющий) вклад в обменное взаимодействие между атомами Мп посредством носителей заряда в квантовой яме.

# Глава 4. Ферромагнитный полупроводник (In,Fe)Sb

В период с 2011 по 2016 гг. методом низкотемпературной молекулярнолучевой эпитаксии были сформированы магнитные полупроводники на основе полупроводников А<sup>III</sup>В<sup>V</sup>, легированных Fe, такие как (In,Fe)As [180], (Al,Fe)Sb [197], (Ga,Fe)Sb [189]. Причем для слоев (Ga,Fe)Sb с концентрацией железа 12.5 ат. % была достигнута температура Кюри равная 340 К [191]. На основании имеющихся литературных результатов было сделано предположение, что полупроводниковые слой InSb, сильно легированные Fe, также могут быть ферромагнитными. В 2017 г. впервые были получены слои ферромагнитного полупроводника (In,Fe)Sb с температурой Кюри превышающей комнатную [199]. В главе 4 представлены результаты по формированию и исследованию слоев (In,Fe)Sb.

### 4.1. Метод получения эпитаксиальных слоев (In,Fe)Sb

Для получения слоев (In,Fe)Sb использовался метод импульсного лазерного осаждения (ИЛО) при котором происходит распыления твердотельных мишеней в вакууме с последующим осаждением распыленного вещества на подложку. На рисунке 4.1 представлено схематическое изображение используемой установки лазерного распыления. На рисунке 4.1 цифрами обозначено: I - лазер, 2 - система регулировки интенсивности лазерного излучения, 3 - система фокусировки лазерного луча, 4 - окно ввода лазерного излучения, расположенное на вакуумной камере, 5 - лазерный луч, 6 - держатель распыляемых мишеней, 7 - плазма распыленного вещества, 8 - подложка, 9 - нагреватель подложки. Ростовой процесс проводился при давлении остаточных газов в вакуумной камере  $\sim 1\cdot10^{-6}$  мм рт. ст. Откачка вакуумной камеры проводилась форвакуумным безмасляным насосом Рутса и высоковакуумным магниторазрядным насосом.

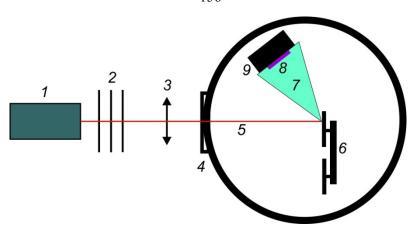


Рисунок 4.1. Схематическое изображение установки лазерного распыления. 1 - лазер, 2 - система регулировки интенсивности лазерного излучения, 3 - система фокусировки лазерного луча, 4 - окно ввода лазерного излучения, 5 - лазерный луч, 6 - держатель мишеней, 7 - плазма распыленного вещества, 8 - подложка, 9 - нагреватель подложки.

Распыляемая мишень (6 на рисунке 4.1) является составной и состоит из пластины InSb и пластины Fe, представляющей собой сектор круга, наложенный на область InSb. Возможно добавления сектора чистой сурьмы. Схематическое изображение составной мишени представлено на рисунке 4.2. В процессе выращивания слоев (In,Fe)Sb производилось распыление составной мишени Nd:YAG лазером, работающим на второй гармонике (532 нм) в импульсном режиме (длительность импульсов 10 нс, частота импульсов 1 Гц). В процессе распыления проводилось вращение мишени, при этом распыление материала происходило по окружности, описываемой лазером на мишени.

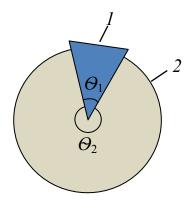


Рисунок 4.2. Схема распыляемой мишени. I - сектор Fe, 2 - сектор InSb (возможно наложение дополнительного сектора чистой Sb).  $\Theta_1$  - центральный угол сектора Fe,  $\Theta_1$  - центральный угол сектора полупроводника.

Соотношение длин дуг описываемой лазером окружности, соответствующих секторам InSb и Fe, определяет количество вводимого Fe. Количество вводимого железа  $Y_{\rm Fe}$  может быть определено как  $Y_{\rm Fe} = \Theta_{\rm Fe}/(360^{\rm o})$ , где  $\Theta_{\rm Fe}$  - центральный угол сектора Fe (рисунок 4.2), в предположении, что скорость распыления мишеней InSb и Fe одинаковая. При  $\Theta_{\rm Fe} = 30, 45, 60$  и 90 градусов технологическое содержание железа  $Y_{\text{Fe}}$  в слое (In,Fe)Sb составляет 0.08, 0.13, 0.17 и 0.25, соответственно. Часть слоев (In,Fe)Sb была получена путем распыления составной мишени, содержащей дополнительный сектор чистой Sb. Температура ростового процесса задавалась температурой нагревателя (9 на рисунке 4.1), представляющего собой галогеновую лампу накаливания, помещенную под графитовую пластину держателя образца. Температура графитовой пластины измерялась термопарой. Выращивание слоев проводилось на подложках полуизолирующего арсенида галлия (i-GaAs) с 2° отклонением плоскости (001) к направлению [110]. Типичная скорость роста полупроводниковых составляла порядка 2 нм в минуту. Технологически задаваемая толщина слоев составляла около 40 нм. В таблице 4.1 представлены структуры (In,Fe)Sb/i-GaAs, приведена температура ростового процесса  $T_{\rm g}$  и его длительность  $t_{\rm g}$ . В таблице 4.2 представлены структуры (In,Fe)Sb/i-GaAs, полученные ИЗ мишени дополнительным сектором чистой Sb (структуры имеют дополнение (Sb) в обозначении).

Таблица 4.1. Структуры (In,Fe)Sb/GaAs.

Структура	T <sub>g</sub> , ℃	$t_{ m g}$ , мин.	$Y_{\mathrm{Fe}}$
250-0	250	20	0
250-8	250	20	0.08
30-13	30	20	0.13
150-13	150	20	0.13
200-13	200	20	0.13
250-13	250	20	0.13
150-17	150	20	0.17
200-17	200	20	0.17
250-17	250	20	0.17
300-17	300	20	0.17
200-25	200	20	0.25
200-100	200	20	1

Таблица 4.2. Структуры (In,Fe)Sb/GaAs, полученные с дополнительным количеством Sb.

Структура	T <sub>g</sub> , °C	$t_{ m g}$ , мин.	$Y_{\mathrm{Fe}}$
200-13(Sb)	200	20	0
200-17(Sb)	200	20	0.08
200-25(Sb)	200	20	0.13
200-25(Sb)-2	200	40	0.13
300-17(Sb)	300	20	0.13
300-25(Sb)	300	20	0.13
320-25(Sb)	320	20	0.13

## 4.2. Структурные свойства слоев (In,Fe)Sb

### 4.2.1. Морфология и состав поверхности слоев (In,Fe)Sb

На рисунке 4.3 (а) представлено изображение поверхности структуры 250-0  $MKM^2$ полученное с использованием размерном 65×65 атомно-силового микроскопа (ACM) NT-MDT Solver PRO-M. Структура 250-0 представляла собой нелегированный слой InSb толщиной около 40 нм, полученный при температуре 250 °C на подложке *i*-GaAs с кристаллографической ориентацией (001) (таблица 4.1). Из ACM изображения видно, что нелегированный слой InSb имеет ровную поверхность. На участке поверхности с размером 65×65 мкм<sup>2</sup> наблюдается присутствие образования высотой около 260 нм с круглым основанием диаметром около 1 мкм (рисунок 4.1 (а)). Наиболее вероятно, что это образование является каплей распыляемого материала (InSb или Fe). Следует отметить, особенностью используемого ростового метода является возможность получения послойного (двумерного) роста при отсутствии трехмерного островкового роста для эпитаксиальных полупроводниковых слоев с большим рассогласованием параметра решетки относительно параметра решетки подложки, в частности слоя InSb на подложке GaAs. Слои InSb, полученные используемым методом ИЛО, равномерно покрывают подложку GaAs начиная с толщины в несколько Это отличает используемый метод, в частности, от монослоев. молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ). Слои InSb, полученные методом МЛЭ полностью покрывают подложку GaAs (001) только после нанесения ≈ 300 монослоев (97 нм) [267], поскольку на начальном этапе осаждения материала присутствует островковый характер роста, являющийся следствием большого рассогласования параметров решетки GaAs и InSb ( $\Delta a/a = 14.6 \%$ )). На рисунке 4.3 представлено АСМ изображение поверхности структуры полученное от участка размером  $20 \times 20$  мкм<sup>2</sup>. На правой части рисунка 4.3 (b) представлен профиль поверхности вдоль пунктирной линии. Среднеквадратичная шероховатость (RMS) поверхности слоя InSb составляет 7 нм.

На рисунках 4.4 (а) - 4.7 (а) представлены обзорные ACM изображения поверхности с размером  $30\times30$  мкм<sup>2</sup> для слоев (In,Fe)Sb с технологической концентрацией железа  $Y_{\rm Fe} = 0.13$ , полученных при температурах 30, 150, 200 и 250 °C (структуры 30-13, 150-13, 200-13, 250-13, таблица 4.1).

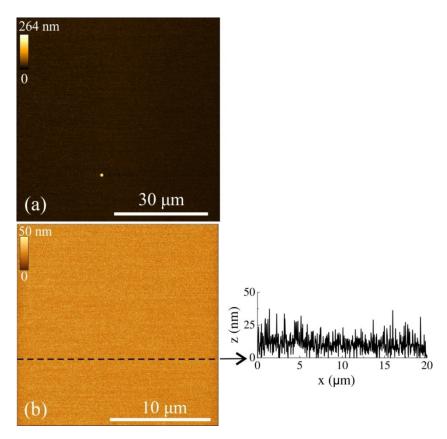


Рисунок 4.3. АСМ изображения поверхности структуры 250-0. (а) Размер участка поверхности  $65\times65~\text{мкm}^2$ . (b) Размер участка поверхности  $20\times20~\text{мкm}^2$ .

На рисунках 4.4 (b) -4.7 (b) представлены АСМ изображения, полученные для участков размером  $7 \times 7$  мкм<sup>2</sup>. Особенностью морфологии слоев, полученных при распылении составной мишени InSb и Fe, является наличие на поверхности образований неправильной формы, являющихся не каплями распыляемого материала, а выростами из пленки, сформировавшимися в процессе кристаллизации материала. Образования равномерно покрывают поверхность, что отличает их от относительно редких капель. С увеличением температуры ростового процесса наблюдается увеличение площади и высоты образований. Объем образований также увеличивается с возрастанием технологической

концентрации железа. На рисунке 4.8 представлены ACM изображения поверхности с размером  $30\times30$  (4.6 (a)) и  $7\times7$  (4.6 (b)) мкм² для слоя (In,Fe)Sb с технологической концентрацией  $Y_{\rm Fe}=0.17$ , полученного при температурах 250°C (структура 250-17, таблица 4.1).

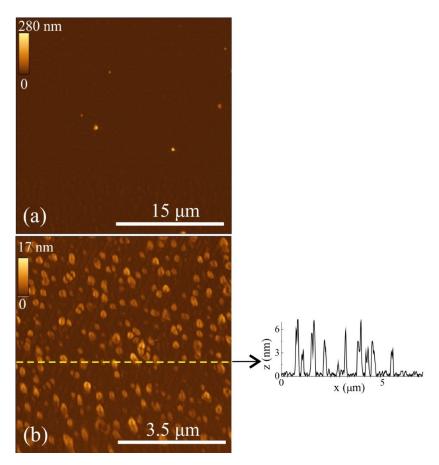


Рисунок 4.4. АСМ изображения поверхности структуры 30-13. (а) Размер участка поверхности  $30\times30~{\rm mkm}^2$ . (b) Размер участка поверхности  $7\times7~{\rm mkm}^2$ .

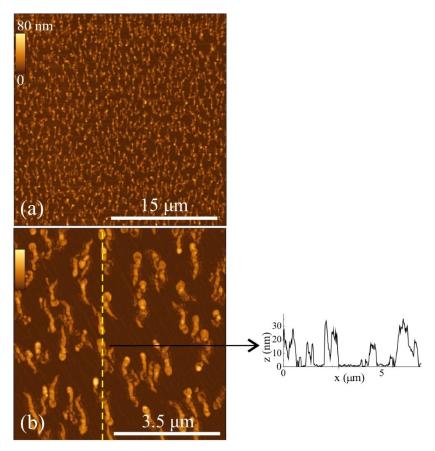


Рисунок 4.5. ACM изображения поверхности структуры 150-13. (а) Размер участка поверхности  $30\times30~{\rm mkm}^2$ . (b) Размер участка поверхности  $7\times7~{\rm mkm}^2$ .

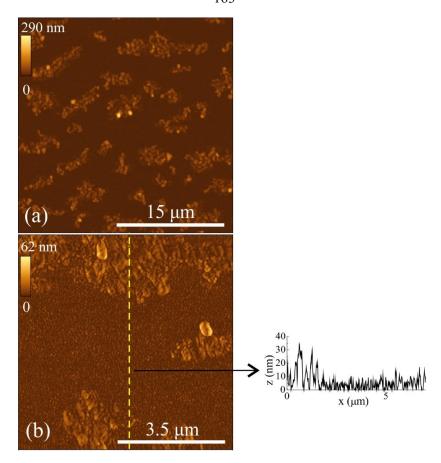


Рисунок 4.6. АСМ изображения поверхности структуры 200-13. (а) Размер участка поверхности  $30\times30~{\rm mkm}^2$ . (b) Размер участка поверхности  $7\times7~{\rm mkm}^2$ .

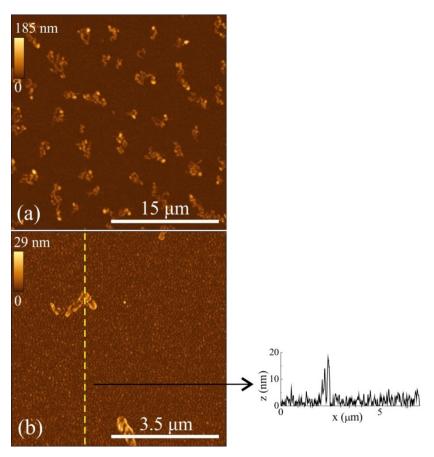


Рисунок 4.7. АСМ изображения поверхности структуры 250-13. (а) Размер участка поверхности  $30\times30~{\rm mkm}^2$ . (b) Размер участка поверхности  $7\times7~{\rm mkm}^2$ .

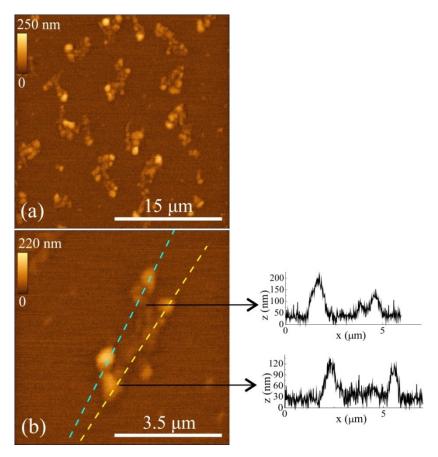


Рисунок 4.8. ACM изображения поверхности структуры 250-17. (а) Размер участка поверхности  $30\times30$  мкм<sup>2</sup>. (b) Размер участка поверхности  $7\times7$  мкм<sup>2</sup>.

Из рисунка 4.8 видно, что для структуры 250-17 поверхностные образования имеют форму вытянутых пьедесталов с характерными латеральными размерами порядка 1-4 мкм и высотой над поверхностью слоя порядка 50 нм. На пьедесталах присутствуют пики с диаметром основания порядка 0.5-0.8 мкм и 200 Общий объем образований, возвышающихся высотой HM. поверхностью слоя (In,Fe)Sb, составляет около 13 % от всего объема слоя (принимая толщину слоя (In,Fe)Sb равной 40 нм). Это значение сравнимо с технологической концентрацией Fe  $(Y_{\rm Fe} = 0.17$  для структуры 250-17). Образования на поверхности могут являться либо областями коалесценции Fe, либо областями, обогащенными In или Sb. Для выявления связи наблюдаемых образований с особенностями поведения Ге была получена структура 250-100, представляющая собой слой чистого Fe, нанесенного на подложку GaAs (001) при температуре 250 °C (время распыления 20 минут). На рисунке 4.9 представлены АСМ изображения поверхности структуры 250-100, полученные от участков

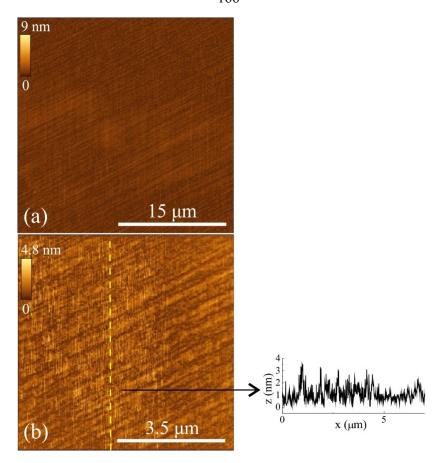


Рисунок 4.9. АСМ изображения поверхности структуры 250-100. (а) Размер участка поверхности  $30\times30$  мкм². (b) Размер участка поверхности  $7\times7$  мкм².

размером  $30\times30$  и  $7\times7$  мкм $^2$ . На поверхности слоя чистого Fe какие-либо образования отсутствуют. Поверхность слоя Fe является очень гладкой со среднеквадратичной шероховатостью 0.5 нм.

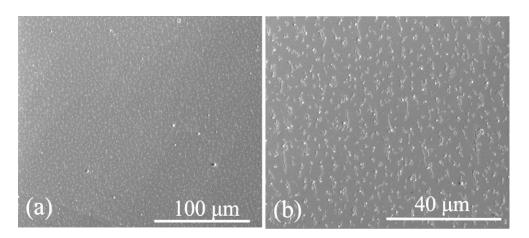


Рисунок 4.10. СЭМ изображения поверхности структуры 250-17. (а) Размер участка поверхности  $256\times222$  мкм<sup>2</sup>. (b) Размер участка поверхности  $85\times74$  мкм<sup>2</sup>.

Для выяснения состава рассматриваемых образований на поверхности слоев (In,Fe)Sb были проведены совместные исследования слоев методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС). На рисунке 4.10 представлены СЭМ изображения поверхности структуры 250-100, полученные от участков размером 256×222 и 85×74 мкм². СЭМ изображение поверхности структуры согласуется с АСМ изображением (рисунок 4.8).

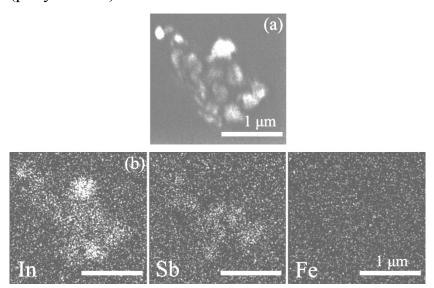


Рисунок 4.11. (a) СЭМ изображение образования на поверхности структуры 250-17. (b)-(d) ЭДС карты распределения атомов In, Sb и Fe.

На рисунке 4.11 (а) представлено СЭМ изображение образования на поверхности структуры 250-17. На рисунке 4.11 (b) представлены карты распределения атомов In, Sb и Fe, полученные методом ЭДС. Из карт распределения элементов видно, что образования на поверхности слоев (In,Fe)Sb не являются областями, обогащенными Fe, а являются областями поверхностной сегрегации In. Образование островков индия на поверхности является следствием замещения атомами Fe атомов In в матрице (In,Fe)Sb. Процесс замещения железом атомов элемента III группы (In) в условиях недостатка атомов элемента V группы (Sb) приводит к вытеснению излишка атомов In, не нашедших связь с атомами Sb, на поверхность формирующегося слоя. При совместном распылении мишеней InSb и Fe, суммарное количество атомов In и Fe превышает количество атомов Sb (поскольку в мишени InSb количество атомов III и V группы равно).

Подобное появление капель In на поверхности слоя InSb наблюдалось для гетероструктуры InSb/GaAs, сформированной методом молекулярно-лучевой эпитаксии в условиях превышения потока In над потоком Sb [268].

Для устранения недостатка Sb в процессе роста слоя (In,Fe)Sb распыляемая мишень была модифицирована. На мишень был добавлен сектор чистой Sb с центральным углом сектора около 7°. Структуры, полученные с сектором чистой сурьмы, имеют в обозначении (таблица 4.2) дополнение (Sb).

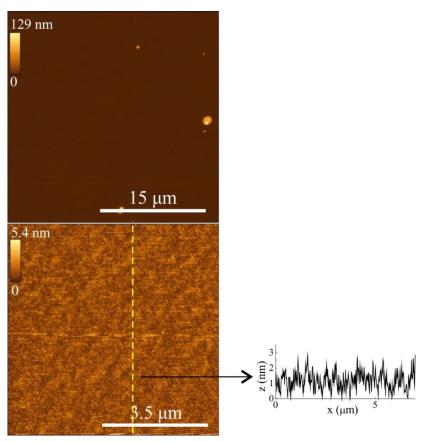


Рисунок 4.12. АСМ изображения поверхности структуры 200-17(Sb). (a) Размер участка поверхности  $30\times30$  мкм<sup>2</sup>. (b) Размер участка поверхности  $7\times7$  мкм<sup>2</sup>.

На рисунке 4.12 представлено АСМ изображения поверхности структуры 200-17(Sb), полученные от участков размером 30×30 и 7×7 мкм<sup>2</sup>. Поверхность слоя (In,Fe)Sb, полученного с дополнительным источником Sb, является очень гладкой (среднеквадратичная шероховатость равна 0.5 нм). На поверхности присутствуют только редкие капли распыляемого материала, а обогащенные индием образования отсутствуют.

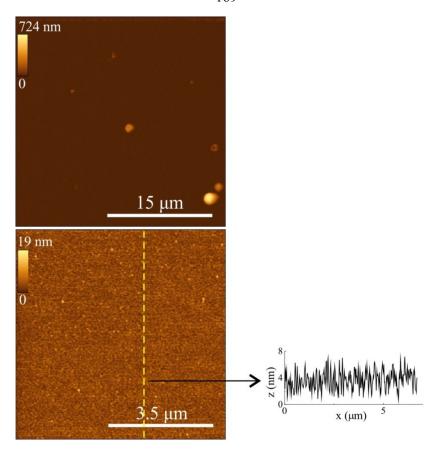


Рисунок 4.13. АСМ изображения поверхности структуры 200-25(Sb). (a) Размер участка поверхности  $30\times30$  мкм<sup>2</sup>. (b) Размер участка поверхности  $7\times7$  мкм<sup>2</sup>.

На рисунке 4.13 представлены АСМ изображения поверхности структуры 200-25(Sb), полученные от участков размером 30×30 и 7×7 мкм<sup>2</sup>. Структура 200-25(Sb) имеет большую технологическую концентрацию железа, чем структура 200-25(Sb) (центральный угол сектора Fe составлял 90 против 60°). Поверхность структуры 200-25(Sb) также не содержит обогащенных индием образований, но имеет несколько более высокую шероховатость (RMS = 1.5 нм). Таким образом, введение дополнительного количества Sb в процессе роста слоев (In,Fe)Sb позволяет компенсировать недостаток элемента V группы, участвующего в химической связи с In и Fe. Полученные результаты указывают на то, что в слоях (In,Fe)Sb атомы Fe замещают преимущественно атомы In.

На рисунке 4.14 (а) представлено СЭМ изображение поверхности структуры 250-25(Sb), полученное от участка размером 26×19 мкм<sup>2</sup>. На рисунке 4.14 (b) представлены карты распределения атомов Ga, As, In, Sb и Fe, полученные методом ЭДС. Из карт распределения элементов видно, что на поверхности

присутствует капля InSb с круглым основанием диаметром порядка 1 мкм. Областей, сильно обогащенных Fe, не наблюдается.

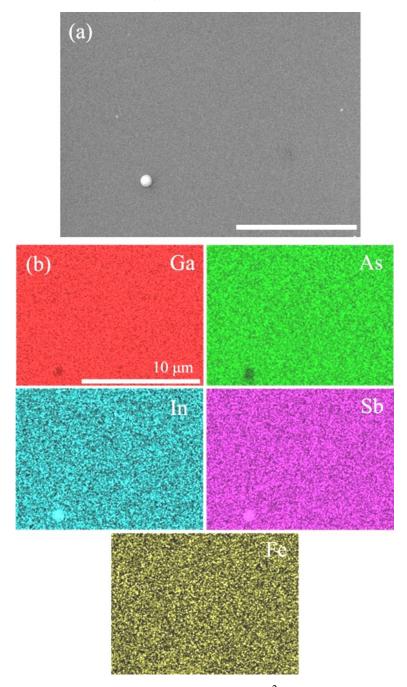


Рисунок 4.14. (a) СЭМ изображение участка  $26 \times 19$  мкм $^2$  поверхности структуры 200-25(Sb). (b) ЭДС карты распределения атомов Ga, As, In, Sb и Fe.

Увеличение температуры ростового процесса выше  $250\,^{\circ}\text{C}$  при технологической концентрации железа  $Y_{\text{Fe}} = 0.17$  и 0.25 приводит к изменению характера роста слоев (In,Fe)Sb.

На рисунках 4.15 и 4.16 представлены обзорные АСМ изображения и АСМ изображения от увеличенных участков для структур 300-17(Sb) и 300-25(Sb), полученных при температурах 300 °C с дополнительным сектором чистой Sb на мишени. На поверхности слоев (In,Fe)Sb присутствуют образования, подобные тем, что наблюдаются на поверхности слоев (In,Fe)Sb, полученных при температурах 30 – 250 °C без дополнительного источника Sb (рисунки 4.4 – 4.8). Это приводит к увеличению среднеквадратичной шероховатости поверхности структур до 24 и 30 нм для структур 300-17(Sb) и 300-25(Sb), соответственно.

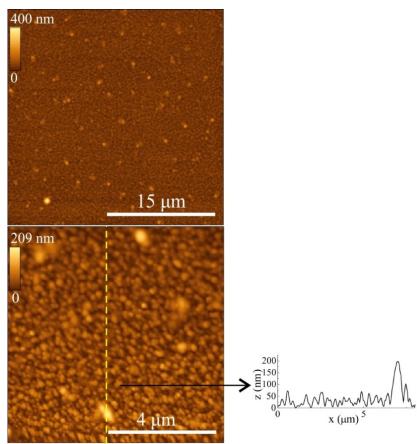


Рисунок 4.15. АСМ изображения поверхности структуры 300-17(Sb). (a) Размер участка поверхности  $30\times30$  мкм². (b) Размер участка поверхности  $8\times8$  мкм².

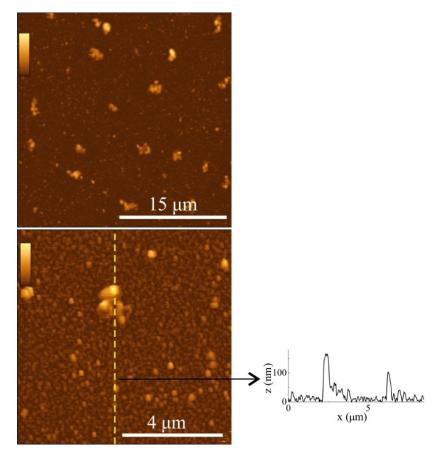


Рисунок 4.16. — ACM изображения поверхности структуры 300-25(Sb). (a) Размер участка поверхности  $30\times30$  мкм<sup>2</sup>. (b) Размер участка поверхности  $8.5\times8.5$  мкм<sup>2</sup>.

На рисунке 4.17 (а) представлено СЭМ изображение поверхности структуры 300-25(Sb), полученное от участка размером  $39\times51$  мкм<sup>2</sup>. На рисунке 4.17 (b) представлены ЭДС карты распределения атомов Ga, As, In, Sb и Fe. Из карт поверхностного распределения элементов видно, что образования на поверхности слоя (In,Fe)Sb являются областями, обогащенными индием, подобно образованиям на поверхности слоев (In,Fe)Sb, полученных в условиях недостатка Sb (рисунок 4.11). Следовательно, увеличение температуры роста выше 250 °C приводит к нарушению однородности слоев и, вероятно, образованию включений второй фазы. Структура слоя (In,Fe)Sb, полученного при 300 °C будет рассмотрена в главе 7.

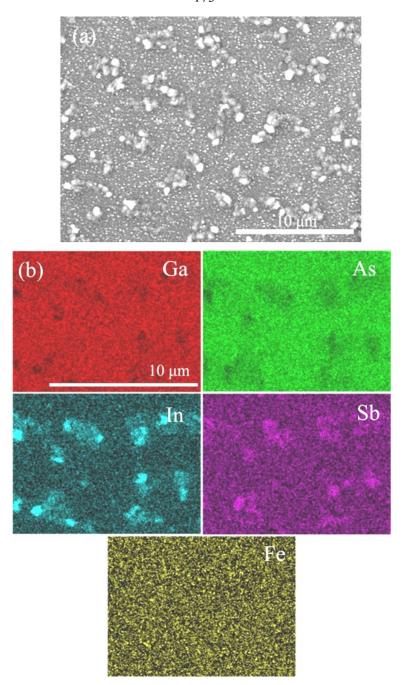


Рисунок 4.17. (a) СЭМ изображение участка  $39 \times 51$  мкм<sup>2</sup> поверхности структуры 300-25(Sb). (b) ЭДС карты распределения атомов Ga, As, In, Sb и Fe.

# 4.2.2. Кристаллическая структура и состав слоев (In,Fe)Sb

Кристаллическая структура слоев (In,Fe)Sb исследовалась с использованием методов рентгеновской дифракции и просвечивающей электронной микроскопии. Состав слоев исследовался методами энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

# 4.2.2.1. Рентгеновская дифрактометрия слоев (In,Fe)Sb

Спектры рентгеновской дифракции были получены на дифрактометре Bruker D8 DISCOVER в геометрии Брегга-Брентано на отражение (геометрия  $\omega/2\theta$ ). На рисунке 4.18 представлены  $\omega-2\theta$  спектры рентгеновской дифракции для структур 250-0, 250-8, 200-17 и 200-17(Sb).

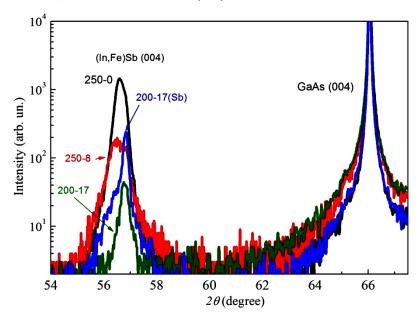


Рисунок 4.18.  $\omega$ -2 $\Theta$  спектры рентгеновской дифракции для структур 250-0, 250-8, 200-17 и 200-17(Sb).

На  $\omega$ -2 $\Theta$  спектрах наблюдается интенсивный дифракционный пик с 2 $\Theta$ координатой 66.07 ° от разрешенного рефлекса (004) подложки GaAs и менее интенсивный дифракционный пик в районе  $2\theta \approx 56.7$ °. Пик с координатой  $2\theta \approx$ 56.7° близок положению рефлекса (004)разрешенного ДЛЯ монокристаллического InSb ( $2\Theta = 56.65^{\circ}$ ) и связан с дифракцией рентгеновского излучения на слое (In,Fe)Sb. Форма пика от слоя (In,Fe)Sb указывает на то, что пик является суммой двух пиков с разными координатами 20. На рисунке 4.19 представлены  $\omega$ -2 $\Theta$ области (In,Fe)Sb, спектры пика ОТ слоя функциями Гаусса. Гауссиана аппроксимированные двумя большей координатой имеет схожее положение ( $2\theta \approx 56.80^{\circ}$ ) и имеет схожую ширину на полувысоте (порядка 0.2°) как для слоя InSb, так и слоев (In,Fe)Sb. Гауссиана с меньшей координатой характеризуется большей шириной на полувысоте (порядка 0.4 и 1 ° для слоя InSb и слоев (In,Fe)Sb, соответственно).

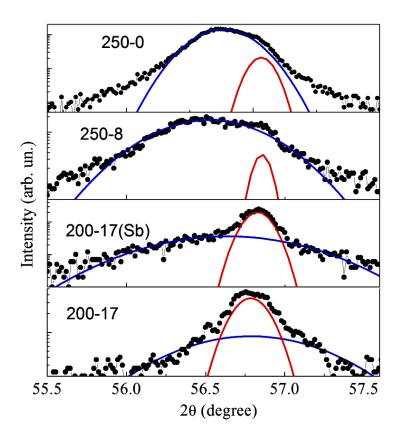


Рисунок 4.19.  $\omega$ -2 $\Theta$  спектры рентгеновской дифракции от слоя (In,Fe)Sb для структур 250-0, 250-8, 200-17 и 200-17(Sb), аппроксимированные двумя функциями Гаусса.

Пик на меньших углах связан с основным объемом релаксированного слоя InSb (структура 250-0) и (In,Fe)Sb (структуры 250-8, 200-17 и 200-17(Sb)). Пик, наблюдаемый на больших углах, не связан с потенциально возможными кристаллическими включениями второй фазы в слое (In,Fe)Sb (Fe или интерметаллические фазы Fe-In, Fe-Sb), поскольку присутствует на спектре дифракции для нелегированного слоя InSb (структура 250-0, рисунок 4.18 и 4.19). Правый пик может быть связан с дифракцией рентгеновского излучения на каплях InSb, присутствующих на поверхности слоев InSb и (In,Fe)Sb (рисунок 4.14). Такие капли относительно редко расположены на поверхности слоев, но имеют характерные латеральные размеры порядка 1 мкм и более. Капли потенциально могут быть монокристаллическими и давать заметный вклад в

экспериментальные спектры  $\omega$ -2 $\Theta$ . На связь пика на больших углах (2 $\Theta \approx 56.80$  °) с монокристаллическим каплями InSb может указывать относительно небольшая ширина рассматриваемого пика и его близкое положение для слоя InSb и слоев (In,Fe)Sb (рисунок 4.19).

## 4.2.2.2. Просвечивающая электронная микроскопия слоев (In,Fe)Sb

Исследования поперечного сечения структур методом просвечивающей электронной микроскопии  $(\Pi \ni M)$ были проведены cиспользованием аналитического электронного микроскопа высокого разрешения JEOL JEM-2100F. Элементный состав структур определялся методом энергодисперсионной спектроскопии сканирующей просвечивающей рентгеновской режиме электронной микроскопии (СПЭМ) с использованием детектора Oxford X-max, установленного на микроскопе.

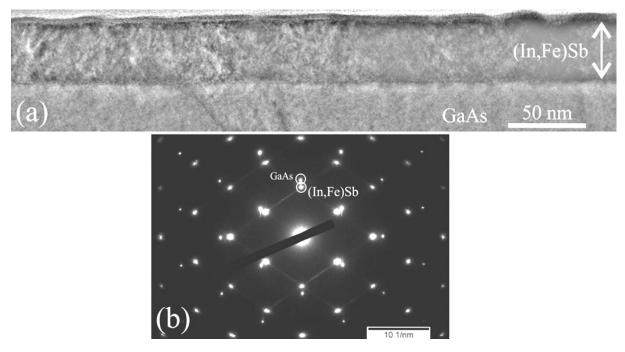


Рисунок 4.20. (a) Обзорное ПЭМ изображение поперечного сечения структуры 250-17. (b) Дифракционная картина от области подложки и слоя (In,Fe)Sb.

На рисунке 4.20 (а) представлено ПЭМ изображение поперечного сечения структуры 250-17, полученное от области протяженностью 423 нм, находящейся между обогащенными индием образованиями (рисунок 4.10 и 4.11). Изображение

демонстрирует ровный слой (In,Fe)Sb толщиной около 36 нм без очевидных включений второй фазы. На рисунке 4.20 (b) представлена дифракционная картина, полученная от области, включающей подложку GaAs и слой (In,Fe)Sb. Дифракционная картина является типичной для монокристаллов и представляет собой сетку точечных рефлексов. На дифракционной картине наблюдается два набора точечных рефлексов, типичных ДЛЯ кристаллической структуры сфалерита. Два набора рефлексов свидетельствуют о различной величине параметра постоянной решетки для подложки и эпитаксиального слоя. Набор рефлексов с меньшим расстоянием между собой в обратном пространстве соответствуют кристаллической решетке с большим межатомным расстоянием, т.е. слою (In,Fe)Sb. Дифракционная картина подтверждает эпитаксиальный характер роста слоя (In,Fe)Sb на подложке GaAs. По разнице расстояний в обратном пространстве между соответствующими рефлексами от подложки и слоя можно определить относительное различие в величине параметра решетки для подложки GaAs и слоя (In,Fe)Sb. Полученное из рисунка 4.20 (b) значение  $\Delta a/a$  составляет 14.5 %, что совпадает с соответствующим значением для монористаллов GaAs и InSb (14.6%). Отсюда следует, что слой (In,Fe)Sb толщиной около 40 нм является полностью релаксированным.

На рисунке 4.21 (а) представлено ПЭМ изображение высокого разрешения (ВРПЭМ) поперечного сечения структуры 250-17, полученное от области протяженностью 180 нм. ВРПЭМ изображение не обнаруживает присутствия включений второй кристаллической фазы со структурой, отличной от кристаллической структуры сфалерита. При наличии включений с иной кристаллической структурой или отличающихся параметром решетки области включений должны проявляться на ВРПЭМ в виде областей с контрастом типа муар. На рисунке 4.21 (b) представлена карта распределения пространственных частот, полученная из ВРПЭМ изображения методом быстрого преобразования Фурье. БПФ изображение (рисунок 4.21 (b)) от всего ВРПЭМ изображения (рисунок 4.21 (a)) соответствует дифракционной картине от подложки GaAs и

слоя (In,Fe)Sb, т.е. содержит два набора точечных рефлексов, характерных для структуры сфалерита (рисунок 4.20 (b)).

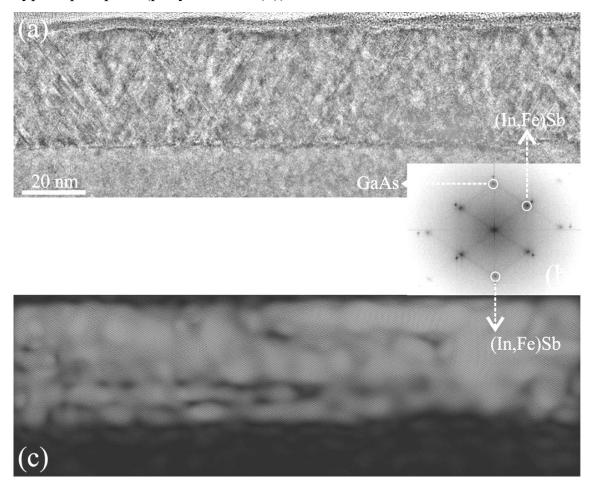
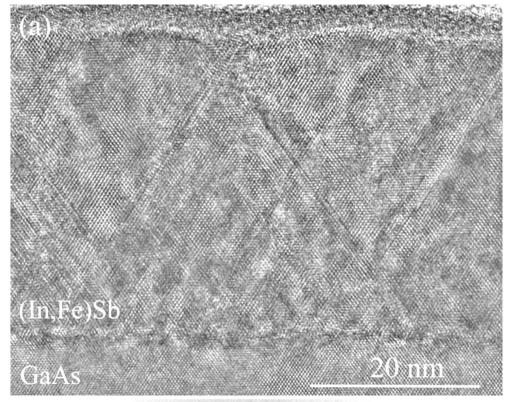


Рисунок 4.21. (а) ВРПЭМ изображение поперечного сечения структуры 250-17. (b) БПФ изображение от всего ВРПЭМ изображения. (c) Обратное БПФ изображение для пространственных частот, соответствующих слою (In,Fe)Sb.

Ha рисунке 4.21 (c) представлено пространственное распределение интенсивности, полученное путем обратного БПФ преобразования только для пространственных частот, соответствующих слою (In,Fe)Sb (частоты с большим расстоянием в обратном пространстве, рисунок 4.21 (b)). Из сравнения рисунков 4.21 (a) и (c) видно, что значение постоянной решетки для (In,Fe)Sb больше, чем для GaAs, начиная от гетерограницы (In,Fe)Sb/GaAs, т.е. релаксация упругих напряжений в слое (In,Fe)Sb происходит на начальных этапах роста. Это позволяет реализовываться послойному росту по механизму Франка – Ван дер Мерве несмотря на большое рассогласование параметров решетки (In,Fe)Sb и GaAs.



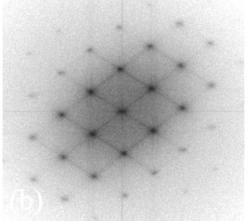


Рисунок 4.22. (a) ВРПЭМ изображение поперечного сечения структуры 250-17. (b) БПФ изображение от области слоя (In,Fe)Sb на ВРПЭМ изображении.

На рисунке 4.22 (а) представлено ВРПЭМ изображение поперечного сечения структуры 250-17, полученное с большим увеличением от области протяженностью 58 нм. На изображении областей включений второй фазы не наблюдается. На изображении явно видно присутствие микродвойников в семействе плоскостей  $\{111\}$ . Массив микродвойников проявляется как система прямых линий, расположенных под углом  $\approx 70^\circ$  относительно друг друга. Массив микродвойников также хорошо виден на ВРПЭМ, представленном на рисунке 4.21 (а). Возникновение микродвойников, проявляющихся подобным образом,

типично для эпитаксиальных слоев полупроводников A<sup>III</sup>B<sup>V</sup>, полученных на подложках с отличным значением постоянной решетки, в частности, это характерно для гетероэпитаксиальных структур GaAs/Si [269] и InSb/GaAs [270]. На рисунке 4.22 (b) представлено БПФ изображение, полученное от области слоя (In,Fe)Sb. На изображении присутствуют только рефлексы одного типа, соответствующие кристаллической структуре сфалерита. Присутствие микродвойников на БПФ изображении не проявляется.

На рисунке 4.23 (а) представлено ВРПЭМ изображение поперечного сечения структуры 250-17, полученное с максимальным увеличением. Из ВРПЭМ изображения видно, что слой (In,Fe)Sb является монокристаллическим и однофазным. Основным типом наблюдаемых дефектов являются краевые дислокации и микродвойники. На рисунке 4.23 (b) представлены профили распределения интенсивности вдоль линий 1 и 2 на ВРПЭМ изображении (рисунок 4.23 (а)), проходящих через 14 периодов решетки. Из профилей видно, что слой (In,Fe)Sb имеет примерно на 15 % большее значение постоянной решетки, чем подложка GaAs. Полученное значение согласуется с величиной  $\Delta a/a$ , полученной из дифракционной картины (рисунок 4.20 (b)). На рисунке 4.23 (с) представлено обратное БПФ изображение для пространственных частот от (In,Fe)Sb для области на ВРПЭМ изображении, выделенной прямоугольником. Из обратного БПФ изображения видно, что постоянная решетки слоя (In,Fe)Sb отличается от постоянной решетки подложки GaAs непосредственно от границы с подложкой, т.е. релаксация упругих напряжений происходит в пределах нескольких монослоев пленки (In,Fe)Sb.

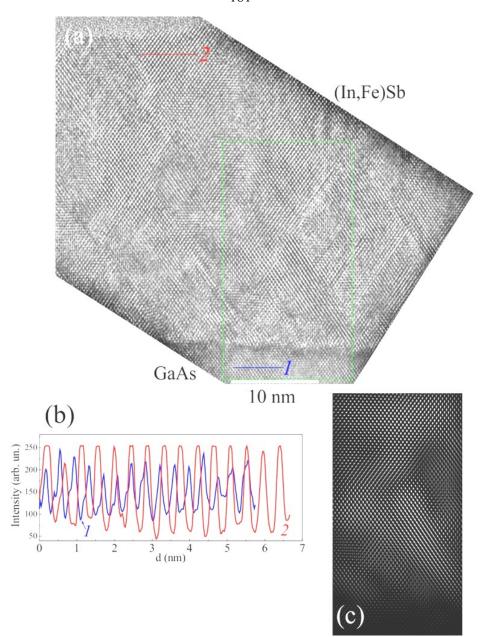


Рисунок 4.23. (а) ВРПЭМ изображение поперечного сечения структуры 250-17, полученное с максимальным увеличением. (b) Профили распределения интенсивности вдоль линий *1* и *2* на ВРПЭМ изображении, проходящих через 14 периодов решетки. (c) Обратное БПФ изображение для пространственных частот от (In,Fe)Sb для области на ВРПЭМ изображении, выделенной прямоугольником.

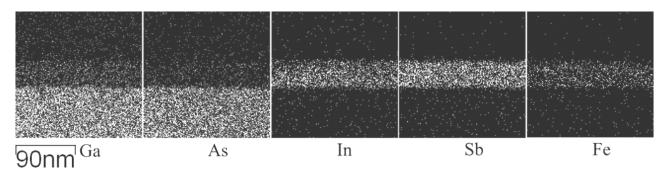


Рисунок 4.24. ЭДС карты распределения атомов Ga, As, In, Sb и Fe в поперечном сечении структуры 250-17.

На рисунке 4.24 представлены ЭДС карты распределения атомов Ga, As, In, Sb и Fe в поперечном сечении структуры 250-17. Из карт распределения элементов видно, что области, сильно обогащенные Fe и обедненные In или Sb, отсутствуют. Следовательно, слой (In,Fe)Sb не содержит включений чистого Fe или интерметаллических соединений Fe-In или Fe-Sb. В то же время наблюдается В распределении Fe. Подобные определенная неравномерность области, Fe, областями разбавленного обогащенные НО являющиеся магнитного полупроводника наблюдались в слоях (In,Fe)As и (Ga,Fe)Sb, полученных методом молекулярно-лучевой эпитаксии [187,192,198]. Такое неравномерное распределение примеси переходного металла является одним из вариантов растворов, фазового спинодального распада твердых при котором рассогласования еще не происходит [176,177]. Средняя концентрация атомов Fe в слое (In,Fe)Sb структуры 250-17, определенная методом ЭДС, составляла  $13 \pm 3$ ат. %.

На рисунке 4.25 (а) представлено ВРПЭМ изображение поперечного сечения структуры 200-25(Sb), полученное от области протяженностью 113 нм. Структура 200-25(Sb) отличается от рассмотренной выше структуры 250-17 пониженной температурой ростового процесса, увеличенной технологической концентрацией Fe и добавлением в процессе роста дополнительного количества Sb. Изменение технологических параметров не приводит к принципиальному изменению кристаллической структуры слоя (In,Fe)Sb. Слой (In,Fe)Sb является монокристаллическим, включения второй кристаллической фазы отсутствуют, но

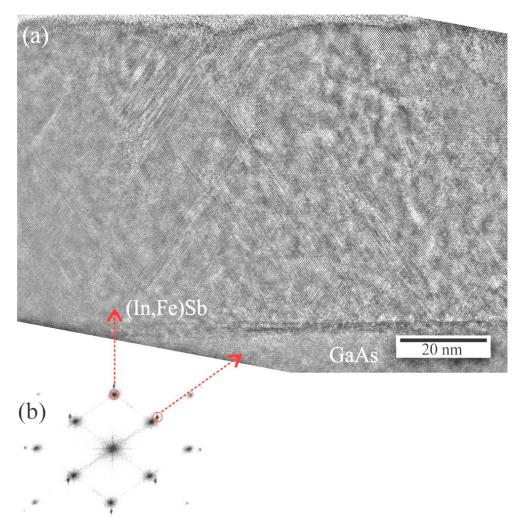


Рисунок 4.25. (a) ВРПЭМ изображение поперечного сечения структуры 200-25(Sb). (b) БПФ изображение от всего ВРПЭМ изображения.

присутствует большое количество микродвойников. На рисунке 4.25 (b) представлено БПФ изображение, полученное от всего ВРПЭМ изображения. Двойной набор рефлексов указывает на различие в параметрах кристаллической решетки для слоя (In,Fe)Sb и подложки GaAs. Полученное из рисунка 4.25 (b) значение  $\Delta a/a$  составляет около 15 %, что совпадает со значением рассогласования решеток в структуре 250-17.

На рисунке 4.26 (а) представлено ВРПЭМ изображение поперечного сечения структуры 200-25(Sb), полученное с максимальным увеличением. Из ВРПЭМ изображения видно, что слой (In,Fe)Sb является монокристаллическим и однофазным. Но по сравнению со слоем (In,Fe)Sb структуры 250-17 в слое (In,Fe)Sb структуры 200-25(Sb) присутствует большее количество

микродвойников. На рисунке 4.26 (b) представлены профили распределения интенсивности вдоль линий I и 2 на ВРПЭМ изображении (рисунок 4.26 (a)), проходящих через 14 периодов решетки. Из профилей видно, что слой (In,Fe)Sb имеет примерно на 15 % большее значение постоянной решетки, чем подложка GaAs. Полученное значение согласуется с величиной  $\Delta a/a$ , полученной из БПФ изображения (рисунок 4.26 (b)). На рисунке 4.26 (c) представлено обратное БПФ изображение для пространственных частот от (In,Fe)Sb для всего ВРПЭМ изображения (рисунок 4.26 (a)). Из обратного БПФ изображения видно, что релаксация упругих напряжений происходит в пределах нескольких монослоев пленки (In,Fe)Sb аналогично релаксации напряжений, наблюдаемой в структуре 200-17 (рисунок 4.23 (c)).

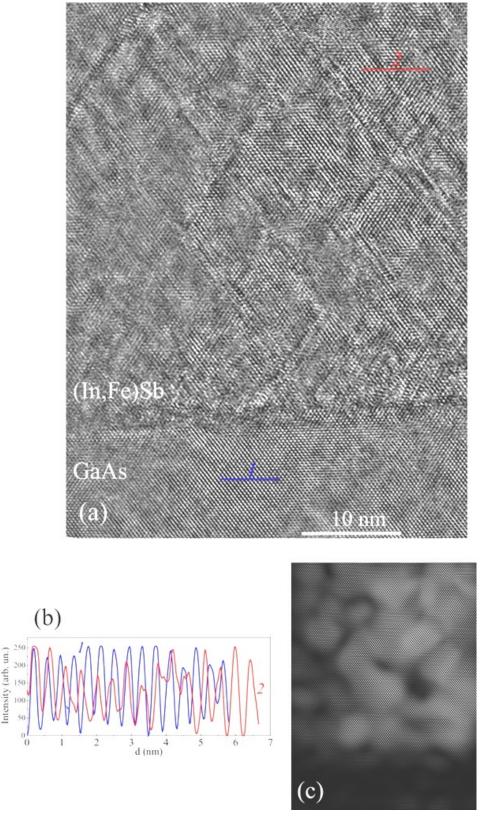


Рисунок 4.26. (а) ВРПЭМ изображение поперечного сечения структуры 200-25(Sb), полученное с максимальным увеличением. (b) Профили распределения интенсивности вдоль линий 1 и 2 на ВРПЭМ изображении, проходящих через 14 периодов решетки. (c) Обратное БПФ изображение для пространственных частот от (In,Fe)Sb для всего ВРПЭМ изображения.

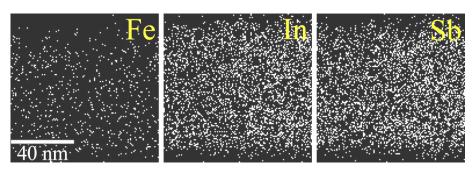


Рисунок 4.27. ЭДС карты распределения атомов Ga, As, In, Sb и Fe в поперечном сечении структуры 200-25(Sb) ( $T_{\rm g}$  = 200 °C,  $Y_{\rm Fe}$  = 0.25).

На рисунке 4.27 представлены ЭДС карты распределения атомов In, Sb и Fe в слое (In,Fe)Sb структуры 200-25(Sb). Как и для структуры 250-17 (рисунок 4.24), (In,Fe)Sb наблюдается относительно равномерное распределение слое составляющих элементов. Области, сильно обогащенные Fe, отсутствуют, несмотря на увеличенную технологическую концентрацию железа. Средняя концентрация атомов Fe в слое (In,Fe)Sb структуры 200-25(Sb), определенная методом ЭДС, составляла  $13 \pm 3$  ат. %. Такая концентрация Fe в слое (In,Fe)Sb структуры 200-25(Sb) совпадает с концентрацией Fe в слое (In,Fe)Sb структуры 250-17, хотя технологическая концентрация железа для структуры 200-25(Sb) выше ( $Y_{\text{Fe}} = 0.25$ ). Это объясняется тем, что в структуре 250-17 ввиду недостатка Sb часть атомов In (порядка 10 - 15 ат. %) вытесняется на поверхность, образует обогащенные In островки и не участвует в формировании слоя (In,Fe)Sb. Структура получена с дополнительным источником Sb. Вытесняемые атомами Fe атомы In из положения элемента III группы связываются с дополнительным количеством Sb и формируют дополнительное количество материала InSb, которое в свою очередь легируется атомами Fe. При равном времени ростового процесса слой (In,Fe)Sb, получаемый с дополнительным количеством Sb, должен быть толще (на 10 – 15 %) и при равной технологической концентрации Fe будет иметь меньшую фактическую (в ат. %) концентрацию Fe (вводимое равное количество атомов Fe будет распределяться в более толстом слое (In,Fe)Sb). Поэтому увеличение технологической концентрации железа до  $Y_{\rm Fe} = 0.25$  для

структуры 250-25(Sb) не приводит к заметному увеличению концентрации Fe в слое (In,Fe)Sb) по сравнению со структурой 200-17.

Проведенные микроскопические исследования поперечного сечения структур и исследования распределения элементов показали, что используемый метод импульсного лазерного осаждения в вакууме позволяет получать однофазные монокристаллические слои (In,Fe)Sb при температурах ростового процесса  $200-250\,^{\circ}\mathrm{C}$ .

#### 4.2.2.3. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия слоев (In,Fe)Sb

В дополнение к методу ЭДС, выполняемому в процессе микроскопического изучения структур, состав слоев (In,Fe)Sb также исследовался методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС).

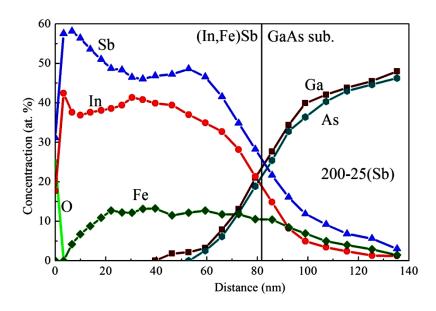


Рисунок 4.28. РФЭС профиль распределения элементов по глубине структуры 200-25(Sb)-2.

На рисунке 4.28 представлен РФЭС профиль распределения концентрации (в ат. %) атомов О, In, Sb, Fe, Ga и As по глубине структуры 200-25(Sb)-2. Толщина слоя (In,Fe)Sb составляет около 80 нм, что согласуется со временем его роста (40 мин.). Суммарная концентрация атомов Fe и In примерно равна концентрации атомов Sb, следовательно, атомы Fe преимущественно замещают атомы In и форма записи результирующего твердого раствора как (In,Fe)Sb верна.

Концентрация атомов Fe в слое (In,Fe)Sb составляет 12 – 13 ат. %, что согласуется с результатами определения концентрации Fe методом ЭДС в ходе электронной микроскопии (рисунок 4.27). Атомы Fe находятся преимущественно в пределах слоя (In,Fe)Sb, однако значительное количество атомов Fe (до нескольких атомных процентов) регистрируется в подложке GaAs на глубине 20-30 нм от границы (In,Fe)Sb/GaAs. Следовательно, при относительно низких температурах ростового процесса присутствует значительная диффузия атомов Fe в GaAs. Подобное явление наблюдалось при нанесении пленок чистого Fe на поверхность GaAs (001) методом молекулярно-лучевой эпитаксии при температурах до 250 °C [271,272]. Исследования методом просвечивающей электронной микроскопии показали, что рост при 250 °C пленки Fe толщиной около 20 нм приводит к формированию в GaAs области сильно обогащенной Fe толщиной также около 20 нм. При этом под слоем Fe формируются включения второй кристаллической системы Fe-Ga-As. Для рассматриваемых структур (In,Fe)Sb/GaAs, полученных при температурах до 250 °C с  $Y_{\text{Fe}} = 0.17$  и 0.25, включения второй фазы в GaAs вблизи границы со слоем (In,Fe)Sb отсутствуют (рисунки 4.23 и 4.26).

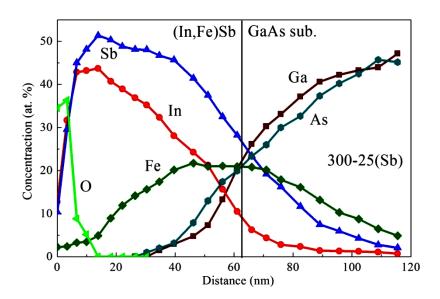


Рисунок 4.29. РФЭС профиль распределения элементов по глубине структуры 300-25(Sb).

На рисунке 4.29 представлен РФЭС профиль распределения концентрации атомов O, In, Sb, Fe, Ga и As по глубине структуры 300-25(Sb), полученной при

температуре 300 °C. Полученная концентрация Fe в структуре 300-25(Sb) достигает 21 ат. %, что значительно отличается от концентрации Fe в структуре 200-25(Sb)-2 (рисунок 4.27). Повышенная концентрация Fe в структуре 300-25(Sb), вероятно, связана с погрешностью задания технологической концентрации Fe при изготовлении мишени (возможно смещение сектора Fe по мишени, что приведет к изменению длину дуги, описываемой лазерным лучом по сектору Fe). Для структуры 300-25(Sb) максимум в распределении концентрации Fe по глубине находится вблизи гетерограницы (In,Fe)Sb/GaAs, что очевидно является следствием проведения ростового процесса при повышенной температуре. Как показали АСМ и СЭМ исследования (рисунки 4.16 и 4.17), на поверхности структуры 300-25(Sb) присутствуют ярко выраженные образования, обогащенные In. Поверхность слоя (In,Fe)Sb между островками также значительно более развитая по сравнению с поверхностью слоев, полученных при оптимальных условиях. Это приводит к более сильному окислению поверхности кислородом воздуха и регистрации кислорода до губины порядка 15 нм (рисунок 4.29). Можно заключить, что температура ростового процесса, равная 300 °C, вероятно приводит к формированию включений второй фазы. Кристаллическая структура слоя (In,Fe)Sb, полученного при подобных условиях, будет рассмотрена в главе 7.

# 4.3. Оптические, магнитооптические и магнитотранспортные свойства слоев (In,Fe)Sb

# 4.3.1. Спектры отражения слоев (In,Fe)Sb

Спектры отражения слоев (In,Fe)Sb были получены при комнатной температуре в спектральном диапазоне 1.55 – 7 эВ на спектрофотометре Cary Varian 6000i. Использовались встроенные в спектрофотометр детекторы излучения (фотоумножитель и охлаждаемый ИК InGaAs детектор). На поверхность образца свет падал под углом, близким к 90°. В качестве эталона для калибровки величины коэффициента отражения использовалось алюминиевое зеркало на поверхности Si.

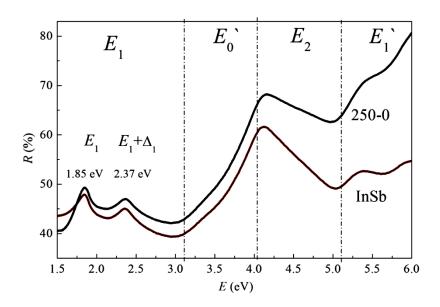


Рисунок 4.30. Спектры отражения при комнатной температуре для пластины монокристалла InSb и структуры 250-0.

На рисунке 4.30 представлены спектры отражения при комнатной температуре для пластины монокристалла InSb и структуры 250-0. Спектры отражения для монокристалла InSb и нелегированного слоя InSb толщиной порядка 40 нм подобны. На спектрах видны типичные особенности, характерные для полупроводников со структурой алмаза, таких как Si, Ge и полупроводники  $A^{III}B^{V}$  [273,274,275]. На спектрах присутствуют следующие особенности:

- 1) Дублет пиков  $E_1$  и  $E_1$ + $\Delta_1$  ( $\Delta_1$  величина спин-орбитального расщепления дисперсионных кривых в валентной зоне) с энергиями 1.85 и 2.37 эВ , соответствующий переходам в направлении  $\Lambda$  зоны Бриллюэна, в котором дисперсионные кривые для зоны проводимости и валентной зона расположены практически параллельно.
- 2) Слабая полоса  $E_0$  в области энергий 3 3.8 эВ, связанная с оптическими переходами вблизи центра зоны Бриллюэна в направлении  $\Gamma$ .
- 3) Ярко выраженный пик  $E_2$  в районе энергии 4.15 эВ, связанный с оптическими переходами в направлении  $\Sigma$ .
- 4) Полоса  $E_1$  в области энергий 5 6.5 эВ, связанная с оптическими переходами в направлении L.

Спектр отражения для структуры свидетельствует о том, что нелегированный слой InSb, полученный на подложке GaAs, является монокристаллическим.

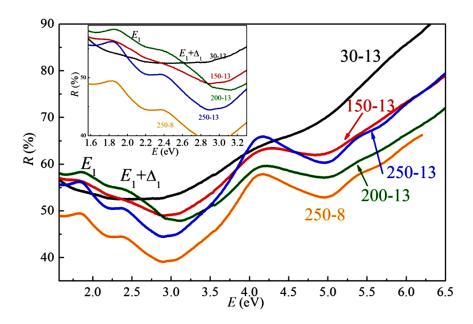


Рисунок 4.31. Спектры отражения при комнатной температуре для структур 250-8, 30-13, 150-13, 200-13 и 250-13. На вставке представлена спектральная область дублета  $E_1$  и  $E_1$ + $\Delta_1$ .

На рисунке 4.31 представлены спектры отражения при комнатной температуре для структур 250-8, 30-13, 150-13, 200-13 и 250-13. Эти структуры были получены без введения дополнительного количества Sb в процессе роста и имели на поверхности образования, обогащенные Іп (рисунки 4.4 – 4.7). На спектре отражения для структуры 30-13, полученной при 30 °C, присутствует перегиб в области переходов  $E_2$  (около 4.15 эВ), но дублет  $E_1$  и  $E_1+\Delta_1$  не разрешается. Соответствие целом формы спектра спектру В монокристаллического InSb, но отсутствие характерных особенностей слой (In,Fe)Sb 30-13 свидетельствует о TOM, что структуры является поликристаллическим. Увеличение температуры роста до 150 °C приводит к появлению дублета  $E_1$  и  $E_1+\Delta_1$  на спектре отражения для структуры 150-13. Повышение температуры роста до 200 – 250 °C является причиной дальнейшего значительного улучшения кристаллического совершенства слоев (In,Fe)Sb структур 200-13 и 250-13 (рисунок 4.31).

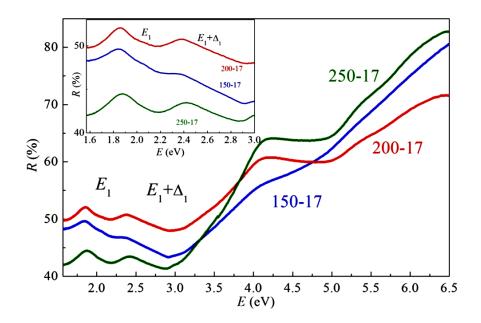


Рисунок 4.32. Спектры отражения при комнатной температуре для структур 150-17, 200-17 и 250-17. На вставке представлена спектральная область дублета  $E_1$  и  $E_1$ + $\Delta_1$ .

На рисунке 4.32 представлены спектры отражения при комнатной температуре для структур 150-17, 200-17 и 250-17. Эти структуры также были получены без введения дополнительного количества Sb в процессе роста и имеют большую технологическую концентрацию железа ( $Y_{\text{Fe}} = 0.17$ ). Как и для слоев (In,Fe)Sb с  $Y_{Fe} = 0.13$  (рисунок 4.31), для слоев (In,Fe)Sb с  $Y_{Fe} = 0.17$  увеличение температуры роста до 200–250 °C приводит к более выраженному дублету  $E_1$  и  $E_1 + \Delta_1$  на спектрах отражения по сравнению со спектром для структуры, полученной при 150 °C. При этом увеличение концентрации вводимого Fe не приводит к изменению характерных особенностей на спектрах отражения, это свидетельствует о том, что слои (In,Fe)Sb с  $Y_{\text{Fe}} = 0.17$  также обладают высоким кристаллическим совершенством (это согласуется результатами микроскопических исследований). Положения пиков  $E_1$  и  $E_1 + \Delta_1$  для слоев (In,Fe)Sb с одинаковым параметром  $Y_{Fe}$ , но выращенных при различных температурах (150, 200 и 250 °C), находятся на близких значениях энергии кванта света.

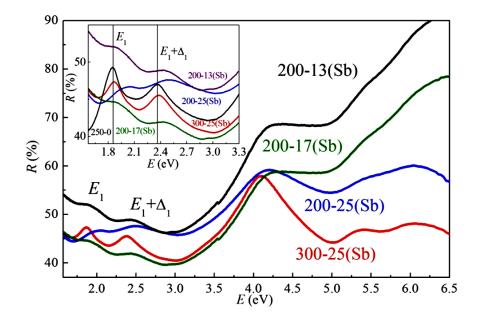


Рисунок 4.33. Спектры отражения при комнатной температуре для структур 200-13(Sb), 200-17(Sb), 200-25(Sb) и 300-25(Sb). На вставке представлена спектральная область дублета  $E_1$  и  $E_1$ + $\Delta_1$ .

На рисунке 4.33 представлены спектры отражения при комнатной температуре для структур 200-13(Sb), 200-17(Sb) и 200-25(Sb) и 300-25(Sb). Эти структуры были получены с введением дополнительного количества Sb в процессе роста. На всех спектрах присутствуют участки основных характерных переходов. Дублет  $E_1$  и  $E_1+\Delta_1$  разрешается для всех структур. Положение  $E_1$  и  $E_1 + \Delta_1$  для слоев (In,Fe)Sb, полученных при одной температуре, но с разной технологической концентрацией Fe, обнаруживает смещение в сторону больших энергий с увеличением концентрации Fe. Подобное голубое смещение положения пиков  $E_1$  и  $E_1$ + $\Delta_1$  наблюдалось для слоев (Ga,Fe)Sb, полученных методом молекулярно-лучевой эпитаксии. Линейная зависимость положения пиков  $E_1$  и  $E_1 + \Delta_1$  от концентрации Fe была объяснена уменьшением постоянной решетки (Ga,Fe)Sb с увеличением концентрации Fe по линейному закону [190]. Как показали исследования рентгеновской дифракции (рисунок 4.18), постоянная решетки слоев (In,Fe)Sb также уменьшается с увеличением концентрации Fe, следовательно голубое смешение пиков  $E_1$  и  $E_1 + \Delta_1$ , по-видимому имеет общую природу с (Ga,Fe)Sb. Исходя из линейной зависимости положения пиков и

известной концентрации Fe в структуре 200-25(Sb) (около 13 ат. %), концентрация Fe в структурах 200-13(Sb) и 200-17(Sb) может быть оценена равной 7 и 10 ат. %, соответственно. Эта оценка согласуется с разницей в величине параметра  $Y_{\rm Fe}$ . Для структуры 300-25(Sb) положения пиков  $E_1$ ,  $E_1$ + $\Delta_1$  и  $E_2$  находятся ближе к положению соответствующих пиков для нелегированного слоя InSb (структура 250-0) и пластины монокристаллического InSb, чем для слоев (In,Fe)Sb, выращенных при температурах  $\leq$  250 °C. Форма спектра с выраженными пиками в области дублета  $E_1$  и  $E_1$ + $\Delta_1$  также схожа со спектром для InSb. Это свидетельствует о том, что основная часть слоя (In,Fe)Sb для структуры 300-25(Sb) обеднена Fe, следовательно, большая часть атомов Fe находится в локальных областях включений второй фазы.

## 4.3.2. Спектральные зависимости коэффициента поглощения слоев (In,Fe)Sb

Для исследования края собственного поглощения проводились измерения спектров пропускания и отражения при комнатной температуре в диапазоне энергий 0.08 – 0.4 эВ. Измерения проводились с использованием инфракрасного Фурье спектрометра Bruker VERTEX 80 с SiC глобаром в качестве источника среднего ИК излучения и пироэлектрическим детектором из дейтерированного триглицинсульфата коэффициента лантана. Для расчета поглощения выражение, предложенное в работе [276] использовалась ДЛЯ расчета коэффициента поглощения в квантово-размерных гетероструктурах  $A^{III}B^{V}$ :

$$\alpha = -\frac{1}{d} Ln\left[\frac{-(1-R)(1-R_0) + \sqrt{(1-R)^2(1-R_0)^2 + 4R_0T^2}}{2R_0T}\right],\tag{4.1}$$

где R — коэффициент отражения, T — коэффициент пропускания,  $R_0 = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2} (n-1)^2$  — коэффициент преломления (использовалась спектральная зависимость коэффициента преломления для нелегированного InSb)). Толщина слоев d принималась равной 40 нм. Полученные с использованием выражения (4.1) спектральные зависимости коэффициента поглощения для структур 250-0, 250-8,

150-17, 200-17 и 250-17 представлены на рисунке 4.34. Для нелегированного слоя InSb (рисунок 4.34 (a)) и слоя (In,Fe)Sb с минимальной технологической концентрацией железа  $Y_{\text{Fe}} = 0.08$  (рисунок 4.34 (b)) на спектральных зависимостях коэффициента отражения присутствует явный перегиб на энергии  $\approx 0.175$  эВ, что соответствует ширине запрещенной зоны для InSb при комнатной температуре. Для слоев (In,Fe)Sb с вдвое большей технологической концентрацией железа  $Y_{\text{Fe}} = 0.17$  край собственного поглощения менее выражен, но на зависимостях присутствуют перегибы на энергии  $\approx 0.2$  эВ, т.е. слои (In,Fe)Sb имеют ширину запрещенной зоны, близкую к ширине запрещенной зоны InSb. Следовательно, зонная структура (In,Fe)Sb соответствует зонной структуре InSb, что согласуется со спектрами отражения в спектральной 1.55 — 7 эВ (рисунки 4.30 — 4.33).

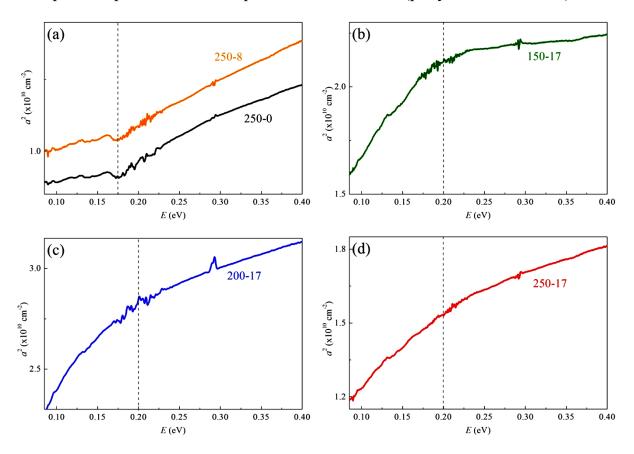


Рисунок 4.34. Спектральные зависимости коэффициента поглощения при комнатной температуре для структур 250-0, 250-8, 150-17, 200-17 и 250-17.

#### 4.3.3. Температурные зависимости удельного сопротивления слоев (In,Fe)Sb

Измерения удельного сопротивления слоев (In,Fe)Sb в диапазоне температур 15-300 К проводились на постоянном токе (1-100 мкА) в геометрии ван дер Пау с использованием гелиевого криостата замкнутого цикла. Для расчета удельного сопротивления толщина слоев (In,Fe)Sb принималась равной 40 нм.

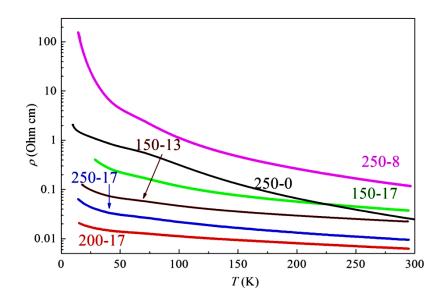


Рисунок 4.35. Температурные зависимости удельного сопротивления для структур 250-0, 250-8, 150-13, 150-17, 200-17, 250-17 и 200-25.

На рисунке 4.35 представлены температурные зависимости удельного сопротивления *ρ* для структур 250-0, 250-8, 150-17, 200-17, 250-17 и 200-25, полученных без введения дополнительного количества Sb в процессе роста. Характерной особенностью зависимостей является возрастание сопротивления с понижением температуры. В частности, удельное сопротивление структуры 250-0, представляющей собой слой нелегированного InSb, увеличивается от 0.017 Ом·см при 297 К до 0.317 Ом·см при 15 К. Для выяснения причины изменения сопротивления слоя InSb были проведены исследования эффекта Холла в диапазоне температур 15 – 295 К в магнитном поле до ± 3800 Э. Поскольку магнитополевые зависимости сопротивления Холла для слоя InSb определяются нормальным эффектом Холла, это позволяет определить концентрацию носителей заряда и, учитывая измеренные значения удельного сопротивления, вычислить их

холловскую подвижность. В таблице 4.3 представлены экспериментальные значения концентрации и подвижности электронов в структуре 250-0 (слой InSb) при различных температурах.

Таблица 4.3. Концентрация n и подвижность  $\mu$  электронов в слое InSb структуры 250-0.

T, K	<i>n</i> , cm <sup>-3</sup>	$\mu$ , cm <sup>2</sup> /B·c
295	$7.5 \cdot 10^{17}$	530
200	$3.3 \cdot 10^{17}$	435
140	$2.1 \cdot 10^{17}$	270
70	1.9·10 <sup>17</sup>	80
10	$2.3 \cdot 10^{17}$	20

Результаты исследования эффекта Холла показывают, ЧТО концентрация основных носителей заряда (электронов) в слое InSb структуры 250-0 практически не зависит от температуры. В то же время наблюдается уменьшение на порядок величины подвижности электронов при понижении температуры от 295 до 15 К. Независимость концентрации электронов от температуры указывает на то, что слой нелегированный InSb Подобная является вырожденным. слабая температурная зависимость концентрации электронов наблюдалась для тонких (30 – 200 нм) эпитаксиальных слоев InSb, полученных на GaAs (001), и связывалась с тем, что концентрация носителей заряда определяется большим количеством электрически активных дефектов донорного Определенная концентрация электронов при 295 К на порядок величины превышает собственную концентрацию электронов в нелегированном InSb (~  $2\cdot 10^{16}~{\rm cm}^{-3}$ ) [278]. Для расчета объемной концентрации электронов использовалось значение толщины слоя InSb, равное 40 нм. Однако, реальная толщина канала проводимости в исследуемых структурах неизвестна и может быть значительно меньше толщины слоя (In,Fe)Sb (и InSb для структуры 250-0), как результат влияния интерфейса (In,Fe)Sb/i-GaAs и поверхности (In,Fe)Sb на потенциальный профиль структуры в области слоя. Высокая концентрация электронов в слое InSb и его вырожденность является следствием высокой концентрации электрически активных собственных точечных дефектов донорного типа.

Удельное сопротивление структуры 250-8, представляющей собой слой (In,Fe)Sb с минимальной технологической концентрацией Fe  $(Y_{Fe} = 0.08)$ , в диапазоне температур 295 – 70 К на порядок величины выше удельного сопротивления нелегированного слоя InSb структуры 250-0 (рисунок 4.35). Как будет показано ниже, это связано со значительно более низкой подвижностью электронов в слое (In,Fe)Sb относительно слоя InSb. Удельное сопротивление структуры 150-17 примерно сравнимо с удельным сопротивлением структуры 250-0, а сопротивление структур 200-17 и 250-17 в несколько раз ниже. Величина удельного сопротивления обратно пропорциональна произведению концентрации и подвижности носителей заряда. В узкозонных полупроводниках InSb, InAs и GaSb характер электрической активности изоэлектронной примеси Fe достоверно не установлен. В этих материалах легирование железом приводит к увеличению концентрации электрически активных собственных дефектов, что в случае InSb приводит к увеличению концентрации электронов как основных носителей сопротивление (In,Fe)Sb определяется заряда. Следовательно, удельное концентрацией электрически активных донорных дефектов и подвижностью электронов. Увеличение температуры ростового процесса до 200 - 250 °C более совершенной кристаллической (In,Fe)Sb, приводит структуре следовательно, более высокой подвижности электронов. С этим связано меньшее значение сопротивления структур 200-17 и 250-17 относительно структуры 150-17. В то же время в слоях (In,Fe)Sb структур 200-17 и 250-17 достаточно большое количество дефектов приводит к высокой концентрации электронов, следствием чего является меньшее удельное сопротивление этих слоев относительно нелегированного слоя InSb структуры 250-0 (рисунок 4.35). Удельное сопротивление структуры 200-25 выше, чем удельное сопротивление структур 200-17 и 250-17. Это связано с большим количеством рассеивающих центров (в

первую очередь электрически активных дефектов) в слое (In,Fe)Sb структуры 200-25.

При температурах ниже 50 К для слоев (In,Fe)Sb наблюдается более сильная температурная зависимость удельного сопротивления. Резкий рост сопротивления при низких температурах в полупроводниках может указывать на прыжковый характер проводимости. В случае прыжковой проводимости зависимость удельного сопротивления от температуры имеет вид :

$$\rho = \rho_0 \exp\left(\left(\frac{T_0}{T}\right)^m\right),\tag{4.2}$$

где показатель степени m обычно находится в диапазоне 1/4-1/2 (в общем случае 0 < m < 1) [154,279].

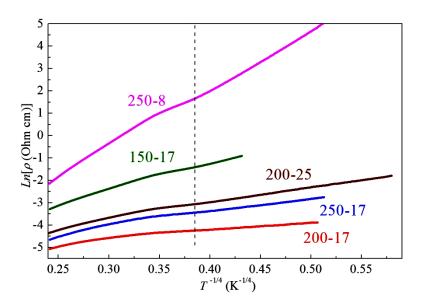


Рисунок 4.36. Температурные зависимости удельного сопротивления в координатах  $\ln \rho$  от  $T^{1/4}$  для структур 250-8, 150-13, 150-17, 200-17 и 250-17.

На рисунке 4.36 представлены температурные зависимости удельного сопротивления для структур 250-8, 150-17, 200-17, 250-17 и 200-25, построенные в координатах  $\ln \rho$  от  $T^{-1/4}$ . Зависимости  $\rho(T)$  спрямляются при показателе степени m=1/4, что характерно для механизма прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка, при котором длина прыжка электрона между занимаемыми им состояниями (атомами примеси или локальными легированными областями) изменяется пропорционально  $T^{-1/4}$  [154]. Прыжковая проводимость, описываемая

выражением (4.2), связана с переходами электронов между состояниями, локализованными вблизи уровня Ферми, И, естественно, имеющими пространственное распределение в полупроводнике. Состояния на уровне Ферми полосу разрешенных состояний, что может быть должны иметь узкою интерпретировано как примесная зона. Важным условием для реализации прыжковой проводимости является частичная компенсация материала. Как указывалось выше, особенностью InSb является донорный характер собственных точечных дефектов. Однако, исследования по созданию радиационных дефектов показывают, что для InSb возможна инверсия типа проводимости с *n*- на *p*-тип количества создаваемых точечных дефектов [280]. при увеличении InSb Следовательно, различные точечные дефекты ΜΟΓΥΤ быть как акцепторными, так и донорными. Поэтому нелегированные слои InSb *n*-типа проводимости являются частично компенсированными, что может обеспечивать прыжковую проводимость при низких температурах. Слои (In,Fe)Sb, содержащие большее количество дефектов, чем нелегированные слои InSb, также являются частично компенсированными.

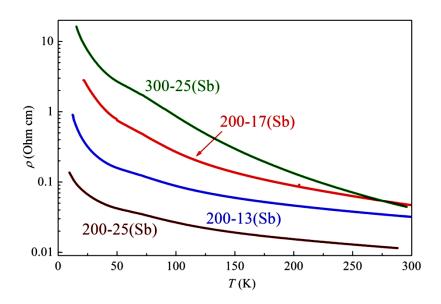


Рисунок 4.37. Температурные зависимости удельного сопротивления для структур 200-13(Sb), 200-17(Sb), 200-25(Sb) и 300-25(Sb).

На рисунке 4.37 представлены температурные зависимости удельного сопротивления для структур 200-13(Sb), 200-17(Sb), 200-25(Sb) и 300-25(Sb),

полученных с введением дополнительного количества Sb в процессе роста. Наибольшим сопротивлением во всем диапазоне температур обладает структура 300-25(Sb), полученная при наибольшей температуре (300 °C). Относительно высокая температура роста приводит к наименьшему количеству электрически активных точечных дефектов и, следовательно, к наименьшей концентрации носителей Для структур, полученных при 200 °C заряда. наименьшее сопротивление имеет структура 200-25(Sb) с наибольшей концентрацией Fe. Очевидно, что эта структура имеет наиболее высокую концентрацию носителей заряда и, вероятно, наиболее низкую подвижность. Ооднако, низкая подвижность носителей компенсируется их высокой концентрацией, что приводит наибольшей проводимости структуры 200-25(Sb).

На рисунке 4.38 представлены температурные зависимости удельного сопротивления для структур 200-13(Sb), 200-17(Sb), 200-25(Sb) и 300-25(Sb), построенные в координатах  $\ln \rho$  от  $T^{-1/4}$ . Как и для структур, полученных без введения дополнительного количества Sb, при температурах ниже 50 К проводимость в слоях (In,Fe)Sb является прыжковой.

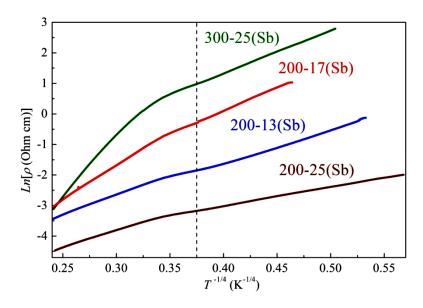


Рисунок 4.38. Температурные зависимости удельного сопротивления в координатах  $\ln \rho$  от  $T^{1/4}$  для структур 200-13(Sb), 200-17(Sb), 200-25(Sb) и 300-25(Sb).

## 4.3.4. Эффект Холла и магнетосопротивление для слоев (In,Fe)Sb

Ha рисунке 4.39 представлены (a) магнитополевые зависимости сопротивления Холла  $R_H(H)$  при 295 и 77 K для структуры 250-8, полученные при ориентации внешнего магнитного поля H перпендикулярно плоскости структуры. При температурах 295 и 77 К зависимости имеют нелинейный по магнитному полю вид с насыщением в поле более 2000 Э, что связано с аномальным эффекта Холла. В однофазных магнитных материалах аномальный эффект Холла связан со спин-зависимым рассеянием носителей заряда, пропорционален намагниченности материала и является свидетельством транспорта поляризованных по спину носителей заряда [214]. В структуре 250-8 при комнатной температуре в зависимости  $R_H(H)$  одновременно присутствует вклад от аномального и нормального эффекта Холла. При H > 2000 Э ход зависимости  $R_H(H)$ определяется нормальным эффектом Холла, что позволяет определить тип, носителей заряда концентрацию И подвижность (c учетом слоевого сопротивления) при комнатной температуре. Знак нормального эффекта Холла для слоя (In,Fe)Sb структуры 250-8, как и для нелегированного слоя InSb, соответствует электронам в качестве основных носителей заряда. Концентрация электронов при комнатной температуре составляет  $9.2 \cdot 10^{17}$  см<sup>-3</sup> (с учетом толщины слоя 40 нм), что в три раза выше концентрации для нелегированного слоя InSb структуры 250-0. Подвижность электронов в структуре 250-8 равна 57  $cm^2/B \cdot c$  против 1240  $cm^2/B \cdot c$  в структуре 250-0. Более высокая концентрация и значительно меньшая подвижность связана с большим количеством точечных дефектов донорного типа в слое по сравнению со слоем InSb, полученным при одинаковой температуре роста (250 °C). Исследования эффекта Зеебека при температурах вблизи комнатной (температура холодного электрода 295 К, а горячего 330 К) показали знак коэффициента Зеебека, также соответствующий *п*типу проводимости для слоя InSb и всех слоев (In,Fe)Sb ( $Y_{\text{Fe}} = 0.08 - 0.25$ ). При этом знак аномального эффекта Холла при 295 К для структуры 250-8 противоположен знаку нормального эффекта Холла (рисунок 4.39 (а)).

Противоположный знак нормального и аномального слагаемого в зависимости  $R_H(H)$  может наблюдаться в различных магнитных материалах, в частности, это наблюдалось в слоях (In,Fe)As, полученных методом молекулярно-лучевой эпитаксии [179]. При температуре 77 К магнитополевая зависимость сопротивления Холла для структуры 250-8 полностью определяется аномальным эффектом Холла (рисунок 4.39 (а)).

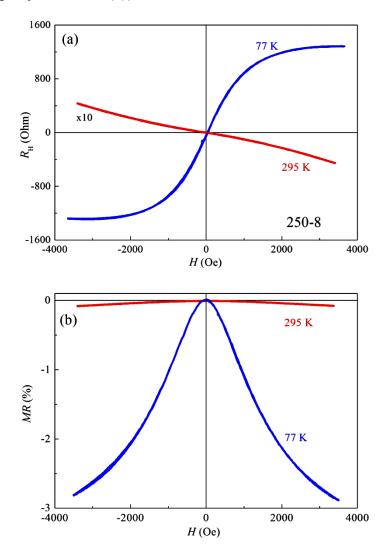


Рисунок 4.39. (а) Магнитополевые зависимости сопротивления Холла при 295 и 77 К для структуры 250-8. (b) Магнетосопротивление при 295 и 77 К для структуры 250-8 (магнитное поле ориентировано перпендикулярно плоскости структуры).

На рисунке 4.39 (b) представлены графики магнетосопротивления MR(H) при 295 и 77 К для структуры 250-8. Зависимости MR(H) получены при ориентации внешнего магнитного поля H перпендикулярно плоскости структуры.

При 295 и 77 К наблюдается отрицательное магнетосопротивление. При 77 К зависимость MR(H) пропорциональна не квадрату внешнего магнитного поля B, а по форме примерно соответствует квадрату аномального сопротивления Холла (т.е.  $(R_H(H))^2$ ), следовательно, пропорциональна квадрату намагниченности слоя (In,Fe)Sb. Проявление АЭХ и ОМС свидетельствует о транспорте спинполяризованных электронов в слоях (In,Fe)Sb и о том, что намагниченность слоя (In,Fe)Sb имеет нелинейную по магнитному полю зависимость, следовательно, слой (In,Fe)Sb структуры 250-8 является парамагнитным или ферромагнитным. Поскольку слой (In,Fe)Sb имеет толщину около 40 нм, то в результате влияния анизотропии формы ось легкого намагничивания, вероятно, ориентирована в плоскости слоя. Для характеризации магнитных свойств тонких пленок может использоваться метод анализа магнетосопротивления при ориентации внешнего магнитного поля в плоскости пленки.

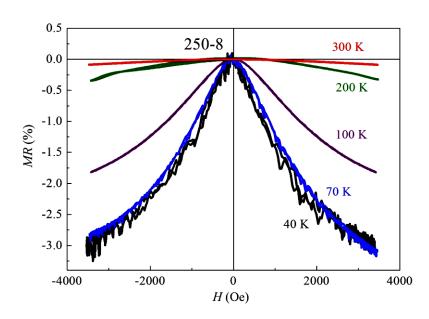


Рисунок 4.40. Магнетосопротивление при различных температурах для структуры 250-8 (магнитное поле ориентировано в плоскости структуры).

На рисунке 4.40 представлены графики магнетосопротивления при различных температурах для структуры 250-8 при ориентации магнитного поля в плоскости структуры. Зависимости MR(H) были получены при ориентации тока, пропускаемого через образец, параллельно внешнему магнитному полю. При ориентации магнитного поля в плоскости структуры, также наблюдается

отрицательное магнетосопротивление (OMC). Величина ОМС уменьшается при увеличении температуры от 40 до 300 К. Однако, гистерезис на зависимостях MR(H) не проявляется. Отсутствие гистерезиса указывает на то, что температура Кюри слоя (In,Fe)Sb структуры 250-8 составляет ниже 40 К.

На рисунке 4.41 представлены зависимости  $R_H(H)$  при 295 и 77 K для структур 30-13, 150-13 и 250-13. Магнитополевые зависимости сопротивления Холла при 295 К имеют слабый нелинейный характер, и знак напряжения Холла соответствует р-типу проводимости, что связано с АЭХ, имеющим знак, противоположный знаку нормального эффекта Холла. Знак коэффициента Зеебека соответствует n-типу проводимости. Следовательно, для всех структур с технологической концентрацией железа  $Y_{\text{Fe}} = 0.13$  аномальный эффект Холла определяет ход зависимости  $R_{\rm H}(H)$  до комнатной температуры. Наибольшее значение сопротивление Холла при 295 и 77 К наблюдается для структуры 250-13, имеющей наибольшее удельное сопротивление (0.081 Ом-см против 0.007 и 0.020 Ом-см для структур 30-13 и 150-13, соответственно), поскольку величина коэффициента аномального Холла зависит от величины удельного сопротивления [214]. Следует отметить, что аномальный эффект Холла и отрицательное магнетосопротивление наблюдается и для слоя (In,Fe)Sb, полученного при 30 °C, обменное т.е. транспорт спин-поляризованных носителей заряда И взаимодействие между атомами Fe присутствует и в поликристаллическом (In,Fe)Sb.

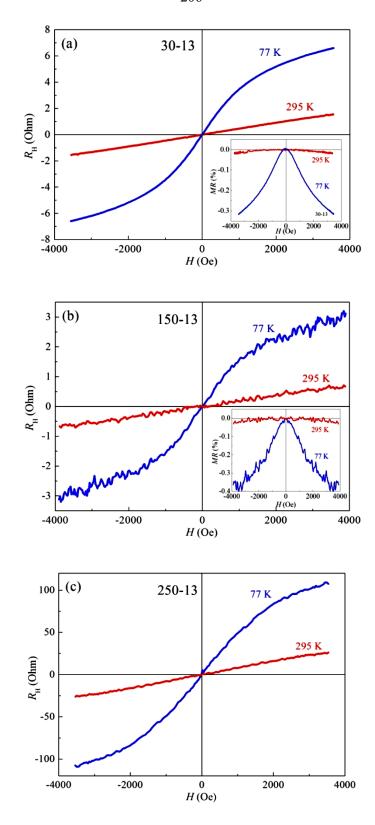


Рисунок 4.41. Магнитополевые зависимости сопротивления Холла при 295 и 77 К: (а) структура 30-13, (b) структура 150-13, (c) структура 250-13. На вставках представлено магнетосопротивление при 295 и 77 К (магнитное поле ориентировано перпендикулярно плоскости структуры).

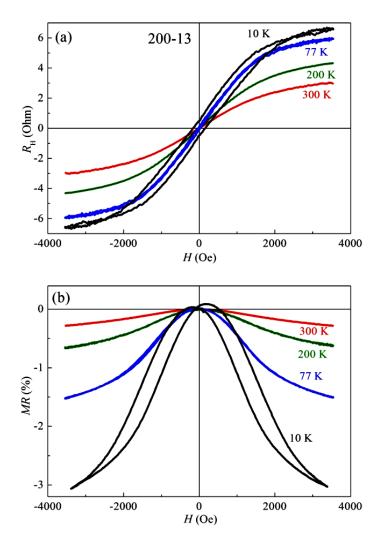


Рисунок 4.42. (a) Магнитополевые зависимости сопротивления Холла при различных температурах для структуры 200-13. (b) Магнетосопротивление при различных температурах для структуры 200-13 (магнитное поле ориентировано перпендикулярно плоскости структуры).

представлены Ha 4.42 (a) рисунке магнитополевые зависимости сопротивления Холла в диапазоне температур 10 – 300 К для структуры 200-13. При 10 K зависимость  $R_{\rm H}(H)$  имеет гистерезисный характер с выходом на насыщение в магнитном поле более 2000 Э. Гистерезисный характер зависимости  $R_{\rm H}(H)$  свидетельствует о ферромагнитном состоянии слоя (In,Fe)Sb. Как показали ПЭМ исследования, слои (In,Fe)Sb с  $Y_{\text{Fe}}$  до 0.25, полученные при температурах  $200-250\,^{\circ}\mathrm{C}$ , являются однофазными (пункт 4.2.2.2), следовательно, слой (In,Fe)Sb структуры 200-13 ( $Y_{\rm Fe} = 0.13$ ,  $T_{\rm g} = 200$  °C) также является однофазным. Таким образом, в слоях (In,Fe)Sb, не содержащих включений второй фазы, возможно возникновение ферромагнитного обменного взаимодействия между

атомами Fe подобно тому, что наблюдалось в слоях (In,Fe)As [180], (Ga,Fe)Sb [189] и (Al,Fe)Sb [197], полученных методом молекулярно-лучевой эпитаксии. На рисунке 4.42 (b) представлено магитосопротивление в диапазоне температур 10-300 K для структуры 200-13 при ориентации магнитного поля перпендикулярно плоскости слоя (In,Fe)Sb. При 10 K зависимость MR(H), как и зависимость  $R_H(H)$  (рисунок 4.41 (a)), имеет ярко выраженный гистерезисный характер.

Как обсуждалось выше, следствием анизотропии формы для пленок (In,Fe)Sb может являться ориентация оси легкого намагничивания преимущественно в плоскости слоя. На зависимостях  $R_H(H)$  и MR(H) гистерезис присутствует при 10 К, но при более высоких температурах не наблюдается. 10 K (In,Fe)Sb Можно заключить, что при ДЛЯ слоя присутствует перпендикулярная компонента оси легкого намагничивания. На рисунке 4.43 (а) представлены графики магнетосопротивления для структуры 200-13 при различных температурах для случая ориентации магнитного поля в плоскости слоя (In,Fe)Sb (диапазон магнитного поля ± 3500 Э). Как и при ориентации магнитного поля перпендикулярно плоскости структуры (рисунок 4.42 (b)), в случае ориентации магнитного поля в плоскости структуры наблюдается отрицательное магнетосопротивление до температуры 300 K. B случае ориентации магнитного поля в плоскости структуры на зависимостях MR(H)участки положительного магнетосопротивления при низких температурах более Участки выражены. положительного магнетосопротивления явными максимумами связаны с эффектом анизотропного магнетосопротивления и являются следствием изменения угла между направлением тока и вектором при изменении величины намагниченности внешнего магнитного Расстояние между максимумами на зависимостях MR(H) соответствует величине коэрцитивной силы на кривой намагниченности M(H) для соответствующего направления внешнего магнитного поля. Более явное проявление эффекта анизотропного магнетосопротивления при ориентации магнитного поля в плоскости структуры подтверждает ориентацию оси легкого намагничивания в плоскости слоя (In,Fe)Sb. При ориентации магнитного поля в плоскости слоя зависимости MR(H) имеют гистерезисный характер не только при 10 K, как в случае ориентации магнитного поля перпендикулярно плоскости (рисунок 4.42 (b)), но и при более высоких температурах. Это позволяет оценить до какой температуры слой (In,Fe)Sb является ферромагнитным. Переход в парамагнитное состояние должен сопровождаться исчезновением эффекта анизотропного магнетосопротивления и, следовательно, исчезновением гистерезиса на зависимостях MR(H).

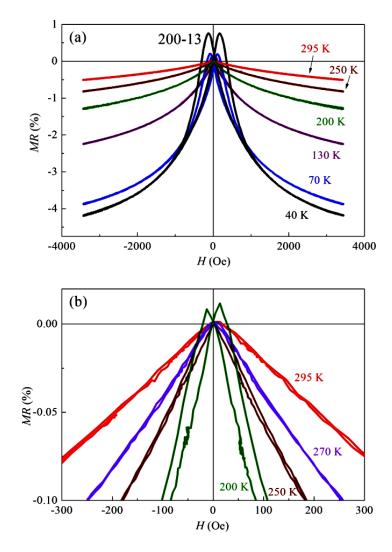


Рисунок 4.43. Магнетосопротивление структуры 200-13 при различных температурах для ориентации магнитного поля в плоскости слоя (In,Fe)Sb. (a) Диапазон магнитного поля  $\pm$  3500 Э. (b) Диапазон магнитного поля  $\pm$  300 Э.

На рисунке 4.43 (b) представлены зависимости MR(H) в диапазоне магнитного поля  $\pm$  300 Э при ориентации магнитного поля в плоскости структуры. Анализ зависимости MR(H) в малом диапазоне полей позволяет

определить температуру, до которой гистерезис сохраняется. Гистерезис на зависимости MR(H) наблюдается до 270 К. Это позволяет заключить, что температура Кюри для слоя (In,Fe)Sb структуры 200-13 составляет порядка 270 К.

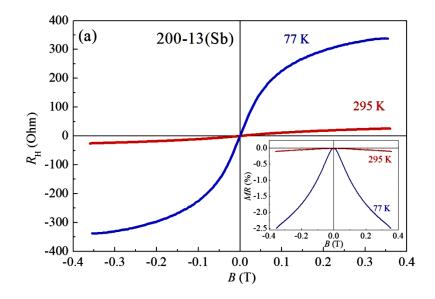


Рисунок 4.44. Магнитополевые зависимости сопротивления Холла при 295 и 77 К для структуры 200-13(Sb). На вставке представлено магнетосопротивление при 295 и 77 К (магнитное поле ориентировано перпендикулярно плоскости структуры).

На рисунке 4.44 представлены зависимости  $R_{\rm H}(H)$  и MR(H) при 295 и 77 К для структуры 200-13(Sb), полученной с дополнительным количеством Sb с целью предотвращения образования In островков на поверхности слоя (In,Fe)Sb. Как и для слоев с  $Y_{\rm Fe}=0.13$ , полученных без введения дополнительного количества Sb (рисунок 4.41), при 295 и 77 К присутствует отрицательное магнетосопротивление, и зависимости  $R_{\rm H}(H)$  определяются аномальным эффектом Холла.

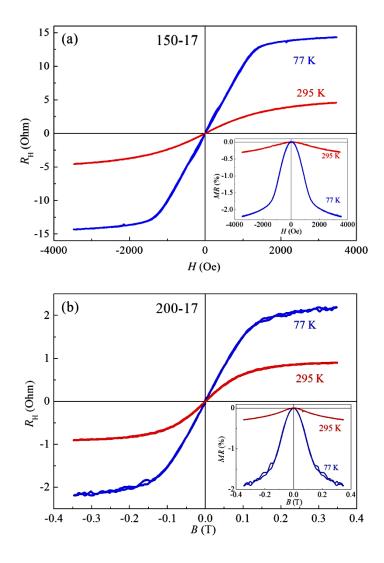


Рисунок 4.45. Магнитополевые зависимости сопротивления Холла при 295 и 77 К: (а) структура 150-17, (b) структура 200-17. На вставках представлено магнетосопротивление при 295 и 77 К (магнитное поле ориентировано перпендикулярно плоскости структуры).

На рисунках 4.45 и 4.46 представлены зависимости  $R_H(H)$  при 295 и 77 К для структур 150-17, 200-17, 250-17 и 300-17. На вставках представлены графики магнетосопротивления при ориентации магнитного поля перпендикулярно плоскости. Как и для структур 30-17, 150-13, 250-13 с меньшим содержанием Fe (рисунок 4.41), для структур 150-17, 200-17, 250-17 магнитополевые зависимости сопротивления Холла определяются аномальным эффектом Холла при 295 и 77 К.

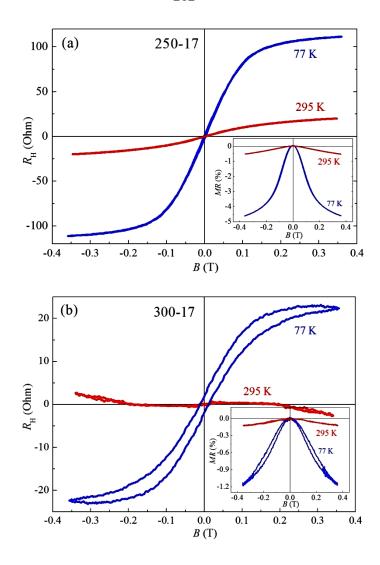


Рисунок 4.46. Магнитополевые зависимости сопротивления Холла при 295 и 77 К: (а) структура 250-17, (b) структура 300-17. На вставках представлено магнетосопротивление при 295 и 77 К (магнитное поле ориентировано перпендикулярно плоскости структуры).

Отличием зависимостей  $R_{\rm H}(H)$  для слоев (In,Fe)Sb с  $Y_{\rm Fe}=0.17$  (полученных при  $150-250\,^{\circ}{\rm C}$ ) является более сильное проявление AЭX при  $295\,^{\circ}{\rm H}$  77 K, выражающееся в резком выходе зависимостей на насыщение в магнитном поле более  $1500\,^{\circ}{\rm C}$ . Отрицательное магнетосопротивление также демонстрирует более явный выход на насыщение по сравнению с аналогичными зависимостями для слоев (In,Fe)Sb с  $Y_{\rm Fe}=0.13$  (вставки к рисунку 4.41). Это связано с усилением ферромагнитных свойств слоев (In,Fe)Sb при увеличении концентрации Fe до  $13\,^{\circ}{\rm C}$ . Магнитополевые зависимости сопротивления Холла для структуры  $300\,^{\circ}{\rm C}$ , отличаются от зависимостей для других структур с  $Y_{\rm Fe}=0.000\,^{\circ}{\rm C}$ 

0.17, полученных при температурах 150 – 250 °C. При температуре 77 K зависимость  $R_{\rm H}(H)$  имеет ярко выраженный гистерезисный характер, насыщающийся полностью. Наиболее вероятно, что слой (In,Fe)Sb структуры 300-17, полученный при 300 °C, не является однофазным, а содержит включения второй ферромагнитной фазы, обогащенной Fe. Нами наблюдались включения второй фазы в слое (In,Fe)Sb, полученном в аналогичных условиях [308]. Кристаллическая структура слоя (In,Fe)Sb с включениями второй фазы будет рассмотрена в главе 7. В случае структуры 300-17 гистерезисный характер зависимости  $R_H(H)$  при 77 K связан не с аномальным эффектом Холла, а с особенностями эффекта Холла нормального В проводящих слоях ферромагнитными включениями второй фазы. Особенности эффекта Холла в системе с ферромагнитными включениями второй фазы рассматривалось в главе 2 на примере слоев (In,Mn)As и (Ga,Mn)Sb.

На рисунках 4.47 (a) – 4.49 (a) представлены графики магнетосопротивления для структур 150-17, 200-17 и 250-17 при различных температурах для случая ориентации магнитного поля в плоскости слоя (In,Fe)Sb (диапазон магнитного поля  $\pm$  3500 Э). Как и для структуры 200-13 (рисунок 4.47), зависимости MR(H)являются гистерезисными И определяются эффектами анизотропного отрицательного магнетосопротивления. На рисунках 4.47 (b) – 4.49 (b) представлены зависимости MR(H) в диапазоне магнитного поля  $\pm 400$  Э при ориентации магнитного поля в плоскости структуры. Графики зависимостей MR(H) в малом диапазоне полей свидетельствуют о том, что гистерезисный характер магнетосопротивления при ориентации магнитного поля в плоскости структуры присутствует и при температуре 295 К. Это позволяет заключить, что температура Кюри для слоя (In,Fe)Sb структур 150-17, 200-17 и 250-17 превышает 295 K.

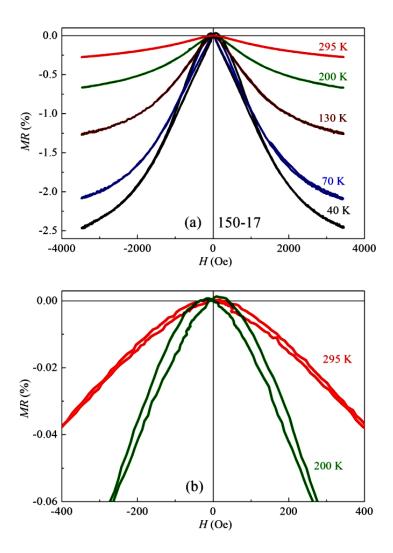


Рисунок 4.47. Магнетосопротивление структуры 150-17 при различных температурах для ориентации магнитного поля в плоскости слоя (In,Fe)Sb. (a) Диапазон магнитного поля  $\pm$  3500 Э. (b) Диапазон магнитного поля  $\pm$  400 Э.

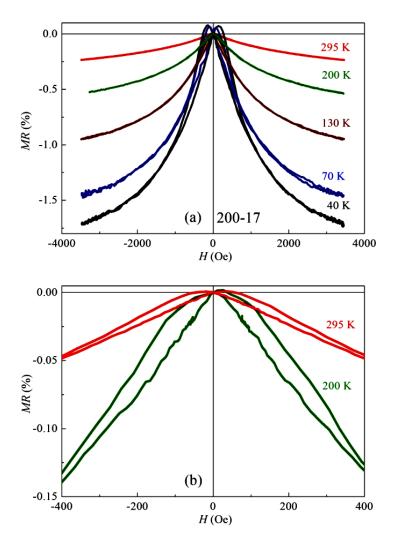


Рисунок 4.48. Магнетосопротивление структуры 200-17 при различных температурах для ориентации магнитного поля в плоскости слоя (In,Fe)Sb. (a) Диапазон магнитного поля  $\pm$  3500 Э. (b) Диапазон магнитного поля  $\pm$  400 Э.

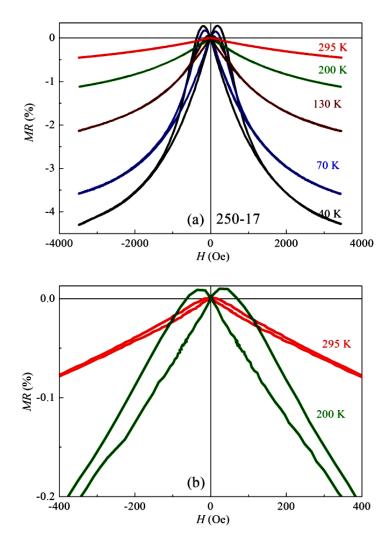


Рисунок 4.49. Магнетосопротивление структуры 250-17 при различных температурах для ориентации магнитного поля в плоскости слоя (In,Fe)Sb. (a) Диапазон магнитного поля  $\pm$  3500 Э. (b) Диапазон магнитного поля  $\pm$  400 Э.

На рисунке 4.50 представлены магнитополевые зависимости сопротивления Холла в диапазоне температур  $10-300~\rm K$  для структуры 200-25. Слой (In,Fe)Sb структуры 200-25 с  $Y_{\rm Fe}=0.25$  получен без введения дополнительного количества Sb, следовательно, имеет максимальную концентрацию Fe среди исследованных образцов. Гистерезис на зависимости  $R_{\rm H}(H)$  наблюдается до 70 K, а ярко выраженный аномальный Холл наблюдается и при 300 K.

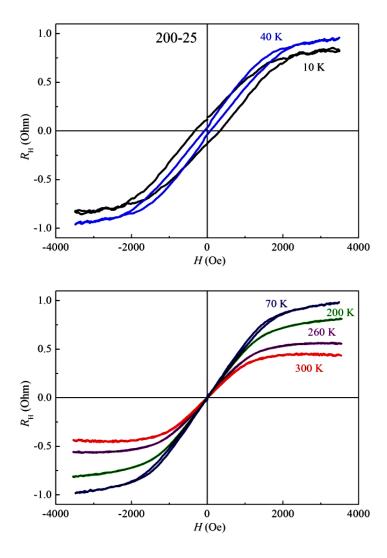


Рисунок 4.50. Магнитополевые зависимости сопротивления Холла при различных температурах для структуры 200-25.

На рисунке 4.51 (а) представлены графики магнетосопротивления для структуры 200-25 при различных температурах для случая ориентации магнитного поля перпендикулярно плоскости слоя (In,Fe)Sb. Как и для зависимостей  $R_{\rm H}(H)$  (рисунок 4.50), гистерезис на зависимостях MR(H) сохраняется до 70 К. При более высоких температурах зависимости MR(H) гистерезиса не имеют, что связано с ориентацией оси легкого намагничивания преимущественно в плоскости слоя (In,Fe)Sb.

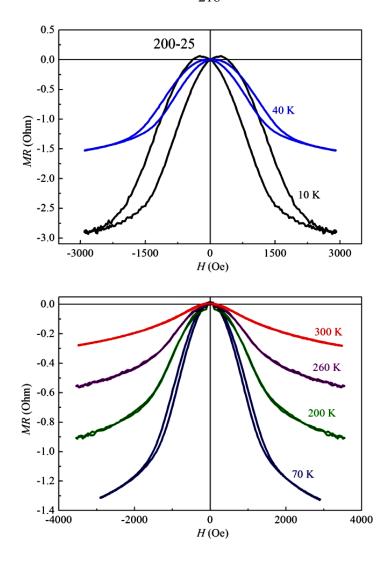


Рисунок 4.51. Магнетосопротивление при различных температурах для структуры 200-25 (магнитное поле ориентировано перпендикулярно плоскости структуры).

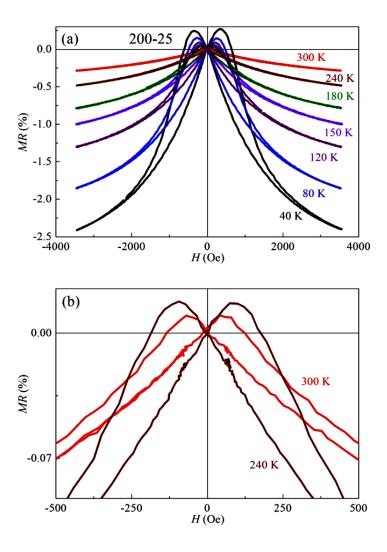


Рисунок 4.52. Магнетосопротивление структуры 200-25 при различных температурах для ориентации магнитного поля в плоскости слоя (In,Fe)Sb. (a) Диапазон магнитного поля  $\pm$  3500 Э. (b) Диапазон магнитного поля  $\pm$  500 Э.

На рисунке 4.52 (а) представлены графики магнетосопротивления для структуры 200-25 при различных температурах для случая ориентации магнитного поля в плоскости слоя (In,Fe)Sb (диапазон магнитного поля  $\pm$  3500 Э). Зависимости MR(H) в случае ориентации магнитного поля в плоскости имеют более выраженный гистерезисный характер по сравнению с зависимостями MR(H) для поля, ориентированного перпендикулярно плоскости структуры. На рисунке 4.52 (b) представлены зависимости MR(H) в диапазоне магнитного поля  $\pm$  500 Э при ориентации магнитного поля в плоскости структуры. Из рисунка 4.52 (b) видно, что анизотропное магнетосопротивление, приводящее к гистерезису на

зависимостях MR(H), ярко проявляется при температуре 300 K, Следовательно, температура Кюри для слоя (In,Fe)Sb структуры 200-25 превышает 300 K.

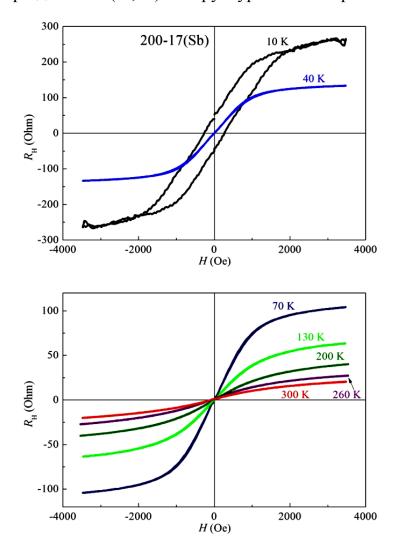


Рисунок 4.53. Магнитополевые зависимости сопротивления Холла при различных температурах для структуры 200-17(Sb).

На рисунке 4.53 представлены магнитополевые зависимости сопротивления Холла в диапазоне температур  $10-300~{\rm K}$  для структуры  $200\text{-}17({\rm Sb})$ . Слой (In,Fe)Sb структуры  $200\text{-}17({\rm Sb})$  с  $Y_{\rm Fe}=0.17$  получен с распылением дополнительного сектора Sb для предотвращения поверхностной сегрегации In и, следовательно, получения ровной поверхности слоя магнитного полупроводника. При  $10~{\rm K}$  зависимость  $R_{\rm H}(H)$  имеет гистерезисный характер, а при температуре  $40~{\rm K}$  гистерезис практически не проявляется. Зависимости  $R_{\rm H}(H)$  определяются аномальным эффектом Холла до комнатной температуры. С зависимостями  $R_{\rm H}(H)$ 

согласуются зависимости MR(H) для поля, ориентированного перпендикулярно 4.54. плоскости структуры, представленные на рисунке Отрицательное 300 K, магнетосопротивление наблюдается ДО a анизотропное магнетосопротивление в рассматриваемой геометрии не проявляется при температурах выше 40 К. Для определения температуры Кюри структуры 200-17(Sb) были проведены исследования магнетосопротивления при ориентации магнитного поля в плоскости структуры.

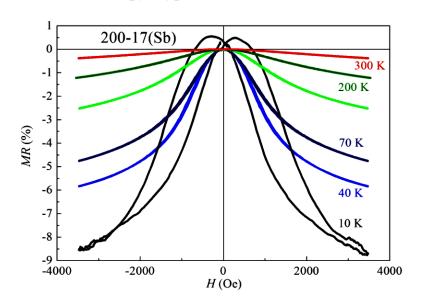


Рисунок 4.54. Магнетосопротивление при различных температурах для структуры 200-17(Sb) (магнитное поле ориентировано перпендикулярно плоскости структуры).

На рисунке 4.55 (а) представлены графики магнетосопротивления для структуры 200-17(Sb) при различных температурах для случая ориентации магнитного поля в плоскости слоя (In,Fe)Sb (диапазон магнитного поля  $\pm$  3400 Э). Вид зависимостей MR(H) подобен зависимостям MR(H) для структуры 200-17 (рисунок 4.48), полученной без введения дополнительного количества Sb. При низких температурах наблюдается явный гистерезисный характер зависимостей, связанный с эффектом анизотропного магнетосопротивления. На рисунке 4.55 (b) представлены зависимости MR(H) в диапазоне магнитного поля  $\pm$  400 Э при ориентации магнитного поля в плоскости структуры. Из зависимостей в малом диапазоне полей видно, что гистерезис на магнетосопротивлении сохраняется до

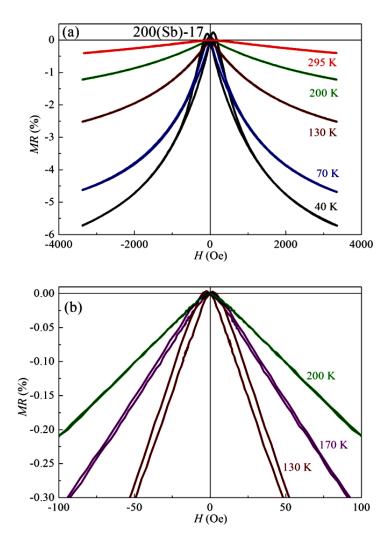


Рисунок 4.55. Магнетосопротивление при различных температурах для структуры 200-17(Sb) (магнитное поле ориентировано в плоскости структуры).

170 К, а при 200 К гистерезис не наблюдается. Это позволяет заключить, что температура Кюри слоя (In,Fe)Sb структуры 200-17(Sb) составляет порядка 170 К. Уменьшение температуры Кюри для структуры 200-17(Sb) относительно структуры 200-17 можно объяснить тем, что введение дополнительного количества Sb в процессе роста приводит к увеличению толщины слоя (In,Fe)Sb за счет связи замещаемого железом индия с атомами сурьмы. При одинаковом параметре  $Y_{\text{Fe}} = 0.17$  и времени роста абсолютное количество вводимых атомов Fe примерно одинаково для структур 200-17(Sb) и 200-17, но количество атомов Fe для структуры 200-17(Sb) распределено в более толстом слое (In,Fe)Sb. Также рост слоя (In,Fe)Sb в условиях недостатка элемента Sb (структура 200-17) может способствовать формированию локальных областей (In,Fe)Sb с концентрацией,

превышающей среднюю, и имеющих более высокую температуру Кюри относительно соседних областей. При этом материал является однофазным, поскольку состоит только из (In,Fe)Sb с кристаллической структурой сфалерита. Подобное формирование областей, обогащенных Fe, наблюдалось в слоях (In,Fe)As [180], (Ga,Fe)Sb [189] и (Al,Fe)Sb [197], полученных методом молекулярно-лучевой эпитаксии.

Поскольку структура 200-17(Sb) имеет температуру Кюри порядка 170 K, для достижения слоями (In,Fe)Sb с гладкой поверхностью (полученными с дополнительным количеством Sb) ферромагнетизма при комнатной температуре увеличение технологической концентрации Fe относительно необходимо величины  $Y_{\text{Fe}} = 0.17$ . На рисунке 4.56 представлены магнитополевые зависимости сопротивления Холла в диапазоне температур 10 – 300 К для структуры 200-25(Sb) с  $Y_{\text{Fe}} = 0.17$ , полученной при 200 °C. Зависимость  $R_{\text{H}}(H)$  при 70 К является гистерезисной. Гистерезис до 70 K также наблюдается на зависимостях MR(H), полученных при ориентации магнитного поля перпендикулярно плоскости (рисунок 4.56 (b)). На рисунке 4.57 представлены графики структуры магнетосопротивления для структуры 200-25(Sb) при различных температурах для случая ориентации магнитного поля в плоскости слоя (In,Fe)Sb в диапазоне магнитного поля  $\pm 3400$  Э (a) и  $\pm 300$  Э (b). Слабо выраженный, но однозначно регистрируемый гистерезис присутствует на зависимости MR(H), полученной при 295 К (рисунок 4.57 (b)). Таким образом, можно заключить, что температура Кюри структуры 200-25(Sb) превышает 295 К. Следовательно, возможно создание гладких однофазных слоев (In,Fe)Sb с температурой Кюри, превышающей комнатную.

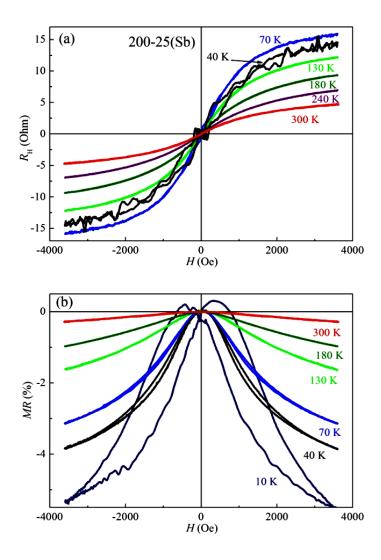


Рисунок 4.56. (а) Магнитополевые зависимости сопротивления Холла при различных температурах для структуры 200-25(Sb). (b) Магнетосопротивление при различных температурах для структуры 200-25(Sb) (магнитное поле ориентировано перпендикулярно плоскости структуры).

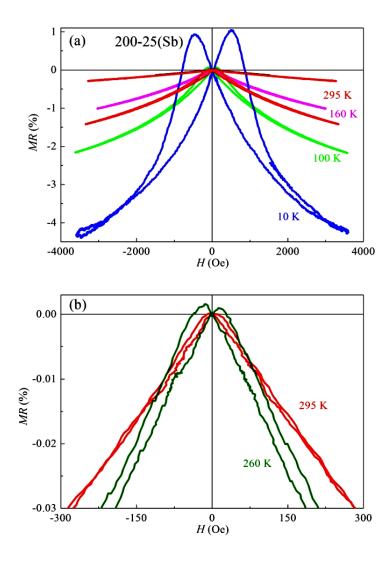


Рисунок 4.57. Магнетосопротивление при различных температурах для структуры 200-25(Sb) (магнитное поле ориентировано в плоскости структуры).

На рисунке 4.58 представлены магнитополевые зависимости сопротивления Холла при 295 и 77 К для структур 300-25(Sb) и 320-25(Sb). На вставках представлены графики магнетосопротивления при ориентации магнитного поля перпендикулярно плоскости структур. Для структур 300-25(Sb) и 320-25(Sb) зависимости  $R_H(H)$  имеют ярко выраженный гистерезисный характер при 77 и 295 К. Поскольку слой (In,Fe)Sb с  $Y_{\rm Fe}=0.17$ , полученный при 300 °C, является неоднофазным и содержит сильно обогащенные Fe включения второй фазы [308, глава 7], можно обоснованно предположить, что слои (In,Fe)Sb структур 300-25(Sb) и 320-25(Sb) также содержат включения второй ферромагнитной фазы. Это определяет гистерезисный характер зависимостей  $R_H(H)$  и MR(H) по механизму,

рассмотренному в главе 2 для слоев (In,Mn)As с включениями MnAs. Следовательно, слои (In,Fe)Sb структур 300-25(Sb) и 320-25(Sb) не являются слоями магнитного полупроводника с собственным (intrinsic) ферромагнетизмом, связанным с обменным взаимодействием между атомами Fe.

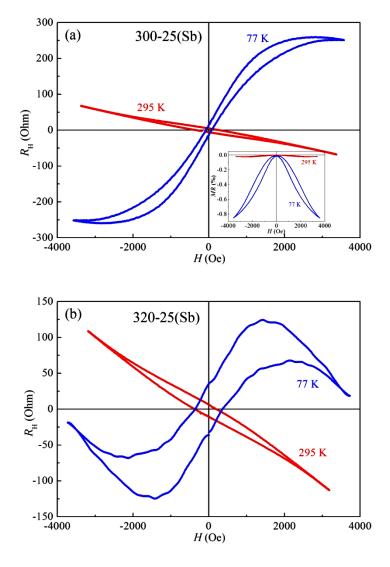


Рисунок 4.58. Магнитополевые зависимости сопротивления Холла при 295 и 77 К: (а) структура 300-25(Sb), (b) структура 320-25(Sb). На вставках представлено магнетосопротивление при 295 и 77 К (магнитное поле ориентировано перпендикулярно плоскости структуры).

### 4.3.5. Магнитный циркулярный дихроизм для слоев (In,Fe)Sb

Исследования магнитного циркулярного дихроизма (МЦД) являются важным методом выявления внутреннего магнетизма в магнитных

полупроводниках. При распространении света в намагниченной среде геометрии Фарадея (направление распространения света направлением магнитного поля), показатель преломления среды различается для право- и лево-циркулярно поляризованного света. Это приводит к тому, что коэффициенты поглощения и отражения намагниченной среды отличаются для поляризованного [281]. Поскольку право-И лево-циркулярно света намагниченность среды зависит от внешнего магнитного поля, то, исследуя разницу коэффициентов поглощения или отражения в зависимости от величины внешнего магнитного поля, можно получать магнитополевые зависимости, пропорциональные намагниченности среды. Для тонких пленок, полученных на непрозрачных подложках, наиболее подходит метод исследования разницы коэффициента отражения при освещении слоя право- и лево-циркулярно поляризованным светом. Величина циркулярной поляризации отраженного света может быть введена следующим образом:

$$MCD = \frac{I^{+} - I^{-}}{I^{+} + I^{-}} \cdot 100\%, \qquad (4.3)$$

где  $I^+$ и  $I^-$  — интенсивности отраженного от образца света при облучении светом с различным знаком циркулярной поляризации.

Наиболее важную информацию при исследовании магнитных полупроводников методом магнитного циркулярного дихроизма можно получить из спектральных зависимостей величины эффекта. В случае, когда магнитные свойства связаны с собственным ферромагнетизмом, спектральная зависимость эффекта МЦД должна иметь особенности на энергиях вблизи значений характерных оптических переходов в зонной структуре полупроводника, таких как край собственного поглощения, а также переходы  $E_1$  и  $E_1$ + $\Delta_1$  [282,283].

Ha 4.59 рисунке представлено изображение схематичное экспериментальной установки проведения исследований ДЛЯ магнитного циркулярного дихроизма. В качестве источника света использовалась газоразрядная ксеноновая лампа. Свет от лампы проходил через монохроматор МДР-23 и на выходе модулировался с частотой 700 Гц механическим оптическим

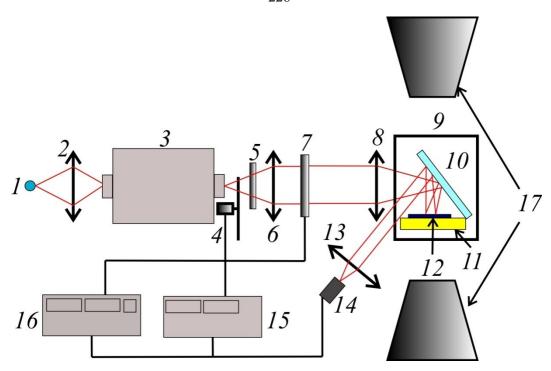


Рисунок 4.59. Схема экспериментальной установки для проведения исследований магнитного циркулярного дихроизма. 1 - ксеноновая лампа, 2 - линза, 3 - монохроматор, 4 - механический модулятор света, 5 - призма Глана-Тейлора, 6 - коллиматор, 7 - фотоэластичный модулятор, 8 - линза, 9 - криостат, 10 - зеркало, 11 - охлаждаемая площадка, 12 - образец, 13 - линза, 14 - фотоэлектронный умножитель, 15 и 16 - фазочувствительные вольтметры, 17 - полюса электромагнита.

модулятором. Далее после прохождения призмы Глана-Тейлора свет становился линейно поляризованным и после прохождения коллиматора попадал на вход PEM-100. фотоэластичного модулятора Hinds После прохождения фотоэластичного модулятора свет становился циркулярно-поляризованным. Частота смены знака циркулярной поляризации, определяемая частотой работы фотоэластичного модулятора, составляла 42 кГц. Сфокусированный циркулярнополяризованный свет заводился в криостат и после отражения от зеркала направлялся на образец перпендикулярно его плоскости. После отражения от образца и повторного отражения от зеркала, свет выводился из криостата и попадал на фотоэлектронный умножитель. Интенсивность отраженного от образца света регистрировалась двумя фазочувствительными вольтметрами Stanford SR810 и SR830 на частотах работы механического (700 Гц) и фотоэластичного (42 кГц) модуляторов. Один из вольтметров Stanford

регистрировал частоте работы механического модулятора на интенсивность отраженного света (величину  $I^+ + I^+$ ), а другой регистрировал на работы фотоэластичного модулятора разницу частоте В интенсивности отраженного света с различным знаком циркулярной поляризации (величину  $I^+$ - $I^{+}$ ). Управляющая программа выполняла развертку по магнитному полю и величины МСО (выражение (4.3)). Наличие регистрацию монохроматора позволяло проводить исследования для различных длин волн.

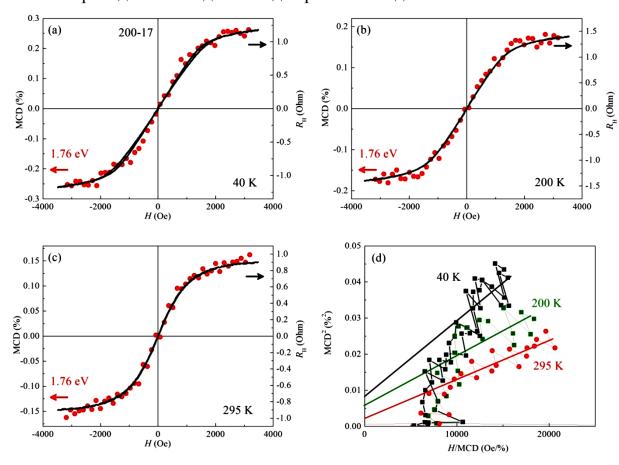


Рисунок 4.60. (a) - (c) Магнитополевые зависимости величин MCD ( $E=1.76\ {\rm 9B}$ ) и  $R_{\rm H}$  при температурах 40, 200 и 295 К для структуры 200-17. (d) Зависимости MCD(H) в координатах Арротта.

На рисунке 4.60 (a) — (c) представлены магнитополевые зависимости величины магнитного циркулярного дихроизма, полученные при энергии квантов света 1.76 эВ и температурах 40, 200 и 295 К, для структуры 200-17. Зависимости МСD(*H*) имеют нелинейный вид с выходом на насыщение в магнитном поле порядка 1500 Э и по форме совпадают с магнитополевыми зависимостями

сопротивления Холла при тех же температурах. Форма зависимостей MCD(H) при данной температуре имеет одинаковый вид в диапазоне энергий квантов света 1.32-2.76 эВ. На рисунке 4.60 (d) представлены зависимости MCD(H) при температурах 40, 200 и 295 K, построенные в координатах Арротта [180]. Зависимости MCD(H) в координатах Арротта показывают, что слой (In,Fe)Sb структуры 200-17 является ферромагнитным и при 295 K.

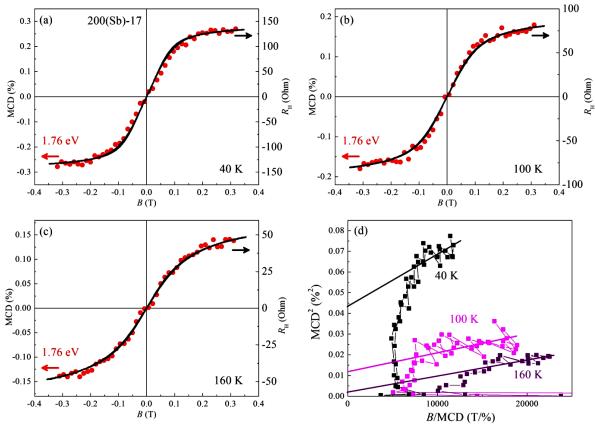


Рисунок 4.61. (а) — (с) Магнитополевые зависимости величин MCD ( $E=1.76\ {\rm pB}$ ) и  $R_{\rm H}$  при температурах 40, 100 и 160 К для структуры 200-17(Sb). (d) Зависимости MCD(H) в координатах Арротта.

На рисунке 4.61 (а) — (с) представлены магнитополевые зависимости величины магнитного циркулярного дихроизма, полученные при энергии квантов света 1.76 эВ и температурах 40, 100 и 160 К, для структуры 200-17(Sb). Как и для структуры 200-17, зависимости MCD(H) и  $R_H(H)$  совпадают, что свидетельствует об общей природе намагниченности, проявляющейся в эффектах Холла и МЦД. Зависимости MCD(H) в координатах Арротта (рисунок 4.61 (d)) показывают, что для слоя (In,Fe)Sb структуры 200-17(Sb) переход в парамагнитное состояние

происходит при температуре около 160 К, что согласуется с результатами исследования магнетосопротивления при ориентации поля в плоскости структуры (рисунок 4.55).

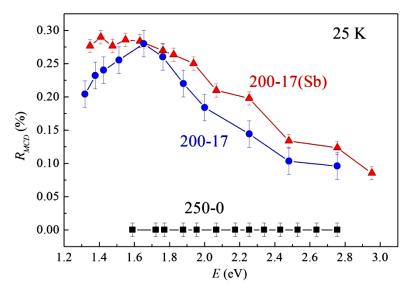


Рисунок 4.62. Спектральные зависимости величины MCD при 25 K для структур 250-0, 200-17 и 200-17(Sb).

На рисунке 4.62 показаны значения величины MCD(H) в максимальном магнитном поле при 25 К для структур 250-0, 200-17 и 200-17(Sb), полученные при различных значениях энергии квантов света. Для нелегированного слоя InSb 250-0 циркулярная поляризация отраженного структуры V света регистрируется (т.е. величины  $I^+$ и  $I^+$ равны). Для слоев (In,Fe)Sb структур 200-17 и 200-17(Sb) наблюдается явная спектральная зависимость в области энергий квантов света 1.3 -2.9 эВ. В этой спектральной области находятся характеристические для InSb переходы  $E_1$  и  $E_1 + \Delta_1$ . Наблюдение спектральной зависимости величины MCD свидетельствует о том, что наблюдаемый эффект магнитного циркулярного дихроизма с зависимостями MCD(H) ферромагнитного характера связан внутренним магнетизмом матрицы магнитного полупроводника (In,Fe)Sb.

### 4.4. Обсуждение

Параллельно и независимо с представленными в главе 4 работами по созданию и исследованию слов (In,Fe)Sb, полученных методом лазерного распыления в вакууме [284], были проведены работы по слоям (In,Fe)Sb, полученным методом молекулярно-лучевой эпитаксии [285]. Основные результаты для слоев (In,Fe)Sb, полученных методом МЛЭ, совпадают с представленными выше: возможно получение однофазных слоев магнитного полупроводника (In,Fe)Sb с концентрацией Fe до 17.5 ат. % [204], постоянная кристаллической решетки (In,Fe)Sb уменьшается с ростом концентрации Fe, температура Кюри слоев (In,Fe)Sb с концентрацией Fe более 8 ат. % превышает комнатную [202], в слоях (In,Fe)Sb нормальный и аномальный эффект Холла имеют различные знаки и аномальный эффект Холла преобладает над нормальным, в диапазоне энергий квантов света 1.5 – 3 эВ присутствует явная зависимость эффекта циркулярного спектральная величины магнитного дихроизма, ось легкого намагничивания ориентирована преимущественно в плоскости слоя (In,Fe)Sb.

Для магнитных полупроводников  $(A^{III}Mn)B^V$  традиционно рассматривается две основные модели косвенного ферромагнитного обмена между атомами Мп: модель sp-d обмена Зинера посредством носителей заряда (дырок) в валентной зоне и модель двойного обмена Зинера посредством носителей заряда в примесной зоне Мп. Также потенциально возможна реализация *d-d* двойного обмена Зинера при переходе электронов на d оболочке между соседними атомами Мп (возможно в полупроводниках с уровнями d оболочки в запрещенной зоне,  $A^{III}B^{V}$ :Fe полупроводниках например, (Ga,Mn)P). В магнитных потенциально возможны различные механизмы ферромагнитного обмена между атомами Fe. Как показали исследования слоев (In,Fe)As, полученных методом молекулярно-лучевой эпитаксии, в (In,Fe)As, вероятно, реализуется механизм косвенного обменного взаимодействия, подобный *sp-d* обмену Зинера [186]. Однако, концентрация носителей заряда в (In,Fe)As с температурой Кюри выше  $300~{\rm K}$  составляет около  $2\cdot10^{19}\,{\rm cm}^{-3}$ , что на два порядка меньше концентрации дырок в (Ga,Mn)As с  $T_{\rm C}$  ниже 200 К. Это свидетельствует о том, что механизм косвенного обменного взаимодействия посредством электронов в (In,Fe)As имеет свою специфику и не является полным аналогом *sp-d* обмена Зинера в магнитных  $(A^{III}Mn)B^V$ . Для объяснения ферромагнитизма полупроводниках (Ga,Fe)Sb, полученных методом МЛЭ, и имеющих концентрацию носителей заряда (дырок) порядка  $10^{20} \, \text{см}^{-3}$ , сначала также был предложен механизм косвенного *sp-d* обмена Зинера посредством дырок, аналогично (Ga,Mn)As [190]. После обнаружения в (Ga,Fe)Sb примсной зоны Fe, связанной с уровнями d оболочки и расположенной вблизи валентной зоны, было заключено, что ферромагнитный обмен в (Ga,Fe)Sb реализуется по механизму d-d двойного обмена Зинера при переходе электрона между e уровнями d оболочки Fe [195]. Для широкозонного магнитного полупроводника (Al,Fe)Sb, имеющего в ферромагнитном состоянии концентрацию носителей заряда (дырок) менее  $10^{16} \,\mathrm{cm}^{-3}$ , механизм sp-d обмена Зинера исключен, но потенциально возможен механизм d-d двойного обмена. Авторами работ по слоям (Al,Fe)Sb, полученным методом МЛЭ, было предположено, что между атомами Fe потенциально возможен ферромагнитный сверхобмен через разделяющий немагнитный атом Sb [197]. ЭПР исследования ферромагнитных кристаллов GaAs: Fe показали, что волновая функция 3d электронов имеет значительную делокализацию и возможно перекрытие волновых функций электронов d оболочки атомов Fe на разделяющих немагнитных атомов, приводящее В ферромагнитному обменному взаимодействию по типу сверхобмена. Следует отметить, что для (Al,Fe)Sb и GaAs: Fe потенциально также возможен вариант *d-d* двойного обмена. Можно было бы предположить, что узкозонный магнитный полупроводник (In,Fe)Sb по ферромагнетизма должен быть аналогичен (In,Fe)As. природе Однако, исследования транспортных свойств слоев (In,Fe)Sb выявляют принципиальные различия в свойствах (In,Fe)Sb и (In,Fe)As. В слоях (In,Fe)As аномальный эффект Холла проявляется слабо даже при гелиевых температурах [179], в то время как в (In,Fe)Sb имеет величину, сравнимую или превышающую нормальный эффект

Холла даже в парамагнитном состоянии (рисунки 4.39 и 4.41). Слабое проявление АЭХ в (In,Fe)As указывает на незначительное спиновое расщепление области энергетической локализации основных носителей заряда (зоны проводимости). Незначительное различие в плотности состояний для электронов с различной спиновой поляризацией на уровне Ферми не должно сочетаться с sp-d обменного взаимодействия Зинера. Результаты механизмом косвенного последних исследований зонной структуры (In,Fe)Аѕ свидетельствуют о наличии в запрещенной зоне примесной зоны d уровней Fe. Влияние концентрации электронов в зоне проводимости на степень заполнения примесной зоны Fe, а также влияние примесной зоны Fe на обменное в взаимодействие в (In,Fe)As в неясным. Для (In,Fe)Sb, настоящее время остается что типично ферромагнитных материалов, определяющий характер АХЭ в однофазном магнитном материале указывает на значительное различие в плотности состояний на уровне Ферми для носителей заряда с различной спиновой поляризацией. При этом представленные выше экспериментальные данные указывают на то, что ферромагнетизм в слоях (In,Fe)Sb не связан с механизмом sp-d обмена Зинера посредством электронов в зоне проводимости. Для слоев (In,Fe)Sb зависимости магнитных свойств от концентрации основных носителей не обнаруживается. Как было показано выше, структуры 150-17, 200-17 и 250-17 с одинаковой концентрацией Fe имеют схожие магнитные свойства (рисунок 4.47). Однако концентрация носителей заряда в структурах 150-17, 200-17 и 250-17 значительно различается. Сопротивление структуры 250-17 на порядок выше сопротивления структуры 200-17 (рисунок 4.35). Подвижность носителей в структуре 200-17, полученной при более низкой температуре, не может быть выше подвижности носителей в структуре 250-17, следовательно, меньшее сопротивление структуры 200-17 связано с большей концентрацией носителей заряда в ней. Таким образом, концентрация носителей заряда в структурах 200-17 и 250-17 различается минимум на порядок, а магнитные свойства схожи. Отсюда можно заключить, что ферромагнитные свойства (In,Fe)Sb не определяются косвенным обменным взаимодействием между атомами Fe посредством носителей заряда.

#### 4.5. Выводы по главе 4

- 1) Установлено, что методом импульсного лазерного осаждения возможно получение однофазных эпитаксиальных слоев (In,Fe)Sb *n*-типа с концентрацией Fe до 13 ат. %. Температура роста слоев (In,Fe)Sb не должна превышать 250 °C во избежание формирования ферромагнитных включений второй фазы.
- 2) Установлено, что в слоях (In,Fe)Sb атомы Fe замещают атомы In, что приводит к его вытеснению на поверхность слоя в процессе роста и формированию островков In. Использование дополнительного источника чистой Sb в процессе распыления мишеней InSb и Fe позволяет компенсировать недостаток Sb и предотвратить образование островков In на поверхности слоя (In,Fe)Sb.
- 3) Концентрация основных носителей заряда (электронов) в слоях (In,Fe)Sb определяется электрически активными точечными дефектами.
- 4) Полученные слои (In,Fe)Sb сохраняют зонную структуру InSb, в частности, на спектрах оптического отражения и поглощения наблюдаются переходы, характерные для InSb.
- 5) Слои (In,Fe)Sb, полученные при температурах 150, 200 и 250 °C, с концентрацией Fe до 13 ат.%, являются магнитным полупроводником с собственным ферромагнетизмом и температурой Кюри выше 295 K, как показали результаты исследований магнитотранспортных свойств и магнитного циркулярного дихроизма.
- 6) Ферромагнитные свойства (In,Fe)Sb не имеют явной зависимости от концентрации основных носителей заряда (электронов).

# Глава 5. Управление концентрацией и типом основных носителей заряда в однофазных слоях магнитного полупроводника (In,Fe)Sb

Особенностью InSb, как InAs и GaSb, является электрическая активность точечных дефектов. Это определяет концентрацию носителей заряда, обеспечивающую проводимость нелегированных слоев. Радиационные точечные дефекты в этих материалах также являются электрические активными и могут значительно превышать концентрацию собственных точечных дефектов. В главе 2 были проведены работы по изменению концентрации и типа носителей заряда в слоях (In,Mn)As, что позволило выявить особенности гистерезисного эффекта Холла в проводящих слоях с ферромагнитными включениями. Метод создания радиационных дефектов также использовался для изменения типа и концентрации носителей заряда в полученных слоях (In,Fe)Sb. Для создания радиационных дефектов слои (In,Fe)Sb подвергались облучению ионами He<sup>+</sup> с энергией 40 кэВ и  $1\cdot10^{13}$  –  $1\cdot10^{16}$  см<sup>-2</sup>. Облучение проводилось с флюенсом в диапазоне использованием ионно-лучевой установки ИЛУ-3.

## 5.1. Влияние радиационных дефектов на электрофизические свойства нелегированного слоя InSb

В таблице 5.1 представлены значения концентрации и подвижности носителей заряда в нелегированном слое InSb структуры 250-0 при комнатной температуре после облучения с флюенсом F (F=0 соответствует исходной структуре). Для нелегированного слоя InSb наблюдается конверсия типа проводимости, происходящая после облучения с флюенсом  $1\cdot10^{14}$  см<sup>-2</sup> (таблица 5.1). Особенностью слоев InSb является одновременное возникновение донорных и акцепторных радиационных дефектов и стремление к предельному состоянию p-типа при увеличении концентрации радиационных дефектов [280,286]. Дальнейшее увеличение флюенса приводит к увеличению концентрации

основных носителей заряда (дырок) до значения  $6.0\cdot10^{20}$  см<sup>-3</sup> после облучения с  $F = 1\cdot10^{16}$  см<sup>-2</sup>.

Таблица 5.1. Концентрация и подвижность носителей заряда в слое InSb структуры 250-0 при комнатной температуре после облучения с флюенсом F.

F, cm <sup>-2</sup>	Концентрация, см-3	Подвижность, см <sup>2</sup> /В·с
0	3.0·10 <sup>17</sup> ( <i>n</i> -тип)	530
1.1013	1.3·10 <sup>17</sup> ( <i>n</i> -тип)	430
1.1014	2.2·10 <sup>18</sup> ( <i>p</i> -тип)	65
1.1015	$4.1 \cdot 10^{20} (p$ -тип)	3
$1 \cdot 10^{16}$	$6.0 \cdot 10^{20}  (p$ -тип)	2

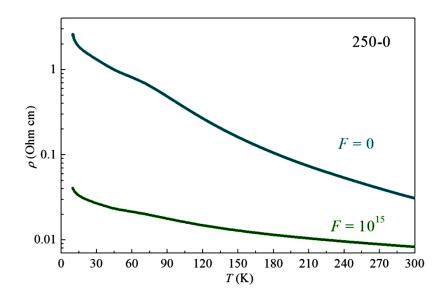


Рисунок 5.1. Температурные зависимости удельного сопротивления для исходной структуры 250-0 и после облучения ионами  $\text{He}^+$  с  $F = 1 \cdot 10^{15}$  см<sup>-2</sup>.

На рисунке 5.1 представлены температурные зависимости удельного сопротивления для исходной структуры 250-0 и после облучения с флюенсом  $1\cdot10^{15}$  см<sup>-2</sup>. Для слоя InSb после облучения с флюенсом  $1\cdot10^{15}$  см<sup>-2</sup> по сравнению с исходным слоем температурная зависимость сопротивления становится слабой. При уменьшении температуры от 300 до 10 К сопротивление слоя InSb после облучения увеличивается в 5 раз, а для исходного слоя в 85 раз.

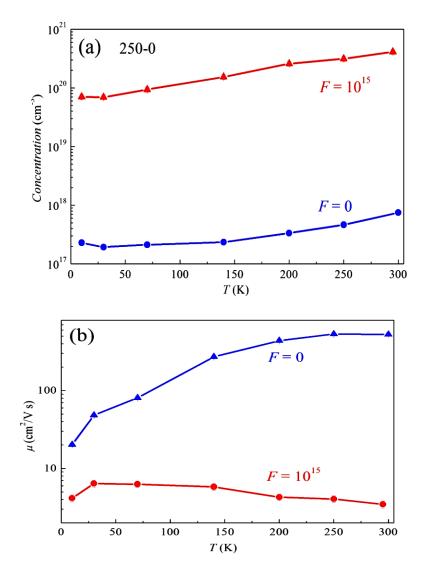


Рисунок 5.2. Температурные зависимости концентрации и подвижности носителей заряда для исходной структуры 250-0 и после облучения ионами  $\text{He}^+$  с  $F = 1 \cdot 10^{15}$  см<sup>-2</sup>.

На рисунке 5.2 представлены температурные зависимости концентрации и подвижности носителей заряда для исходной структуры 250-0 и после облучения с флюенсом  $1\cdot10^{15}$  см<sup>-2</sup>. После облучения подвижность основных носителей заряда (дырок) является низкой (около 5 см²/ $B\cdot c$ ) и слабо зависит от температуры. Температурная зависимость сопротивления слоя InSb определяется температурной зависимостью концентрации дырок. Концентрация носителей при комнатной температуре после облучения значительно возрастает (более чем на два порядка). Конверсия типа проводимости с электронного на дырочный свидетельствует о преобладании радиационных дефектов акцепторного типа. Наличие температурной зависимости концентрации (вымораживание дырок)

указывает на то, что слой InSb после облучения является частично компенсированным, т.е. облучение ионами приводит к возникновению в сравнимом количестве радиационных дефектов акцепторного и донорного типа.

В случае, если косвенное обменное взаимодействие между магнитными атомами определяется механизмом *sp-d* обмена Зинера, значительное изменение концентрации носителей заряда должно приводить к изменению величины обменного взаимодействия и, следовательно, к изменению магнитных свойств магнитного полупроводника. Поскольку в InSb легко реализуется конверсия типа проводимости, то особый интерес представляет исследование магнитных свойств (In,Fe)Sb с основными носителями разного типа. Были проведены исследования по влиянию концентрации и типа основных носителей заряда на свойства слоев (In,Fe)Sb с  $Y_{\text{Fe}} = 0.25$ , полученных при 200 (структура 200-25(Sb)) и 300 °C 200-25(Sb) (структура 300-25(Sb)). Слой (In,Fe)Sb структуры является однофазным магнитным полупроводником (Глава 4, пункт 4.2.2.2.), слой (In,Fe)Sb структуры 300-25(Sb) является двухфазной системой с включениями второй магнитной фазы (Глава 7, пункт 7.2.1.).

# 5.2. Влияние радиационных дефектов на электрофизические и магнитные свойства однофазного слоя (In,Fe)Sb

На рисунке 5.3 представлены температурные зависимости удельного сопротивления для структуры 200-25(Sb) до и после облучения ионами  $\mathrm{He}^{^{+}}$  с флюенсом  $1\cdot 10^{14}$ ,  $1\cdot 10^{15}$ ,  $1\cdot 10^{16}$  см<sup>-2</sup>. Облучение приводит к уменьшению (In,Fe)Sb. Уменьшение слоя сопротивления сопротивления связано возрастанием концентрации носителей заряда, поскольку подвижность носителей после облучения должна снижаться в результате увеличения количества рассеивающих центров (электрически активных радиационных дефектов). Подобное поведение удельного сопротивления, концентрации и подвижности носителей заряда после облучения наблюдалось в нелегированном слое InSb (рисунки 5.1 и 5.2). Исследование эффекта Зеебека при комнатной температуре

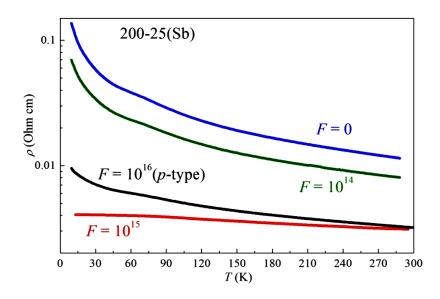


Рисунок 5.3. Температурные зависимости удельного сопротивления для структуры 200-25(Sb) до и после облучения ионами  $\text{He}^+$  с  $F = 1 \cdot 10^{14}$ ,  $1 \cdot 10^{15}$ ,  $1 \cdot 10^{16}$  см<sup>-2</sup>.

показали, что для структуры 200-25(Sb) конверсия типа проводимости происходит при флюенсе  $1\cdot10^{16}$  см<sup>-2</sup>. Как и для нелегированного слоя InSb, слой (In,Fe)Sb после конверсии типа проводимости должен быть частично компенсированным. После конверсии в p-тип концентрация акцепторных радиационных дефектов превышает концентрацию донорных радиационных дефектов.

На рисунке 5.4 представлены магнитополевые зависимости сопротивления Холла при 295 (а) и 77 К (b) для исходной структуры 200-25(Sb) и после облучения ионами  $He^+$  с флюенсом  $1\cdot 10^{14}$ ,  $1\cdot 10^{15}$ ,  $1\cdot 10^{16}$  см $^{-2}$ . Для исходной структуры 200-25(Sb) зависимость  $R_H(H)$  при 77 и 295 К является нелинейной с выходом на насыщение в магнитном поле более 1500 Э, т.е. определяется аномальным эффектом Холла. Как обсуждалось в главе 4, пункт 4.3.4., знак АЭХ для исходной структуры соответствует p-типу проводимости, хотя согласно знаку коэффициента Зеебека основными носителями заряда являются электроны. После облучения ионами с всеми флюенсами характерная форма зависимости  $R_H(H)$ , в частности, величина магнитного поля выхода зависимости на насыщение, не изменяется. Уменьшение величины сопротивления Холла с увеличением флюенса связано с уменьшением удельного сопротивления слоя (In,Fe)Sb.

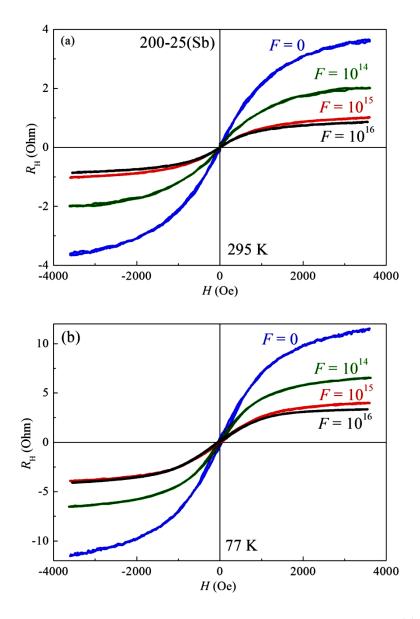


Рисунок 5.4. Магнитополевые зависимости сопротивления Холла при 295 (a) и 77 K (b) для исходной структуры 200-25(Sb) и после облучения ионами  $He^+$  с  $F = 1 \cdot 10^{14}$ ,  $1 \cdot 10^{15}$ ,  $1 \cdot 10^{16}$  см<sup>-2</sup>

На рисунке 5.5 представлены кривые магнетосопротивления при 295 (а) и 77 K (b) для исходной структуры 200-25(Sb) и после облучения ионами  $He^+$  с флюенсом  $1\cdot10^{14}$ ,  $1\cdot10^{15}$ ,  $1\cdot10^{16}$  см<sup>-2</sup>. Магнитное поле ориентировано перпендикулярно плоскости структуры. Отрицательное магнетосопротивление наблюдается и в исходной структуре, и после облучения. Уменьшение величины ОМС с увеличением флюенса, возможно, связано с особенностями проявления эффекта в сильно вырожденной системе с двумя типами носителей заряда. Как обсуждалось в главе 4, пункт 4.3.4., отсутствие гистерезиса на зависимостях  $R_H(H)$ 

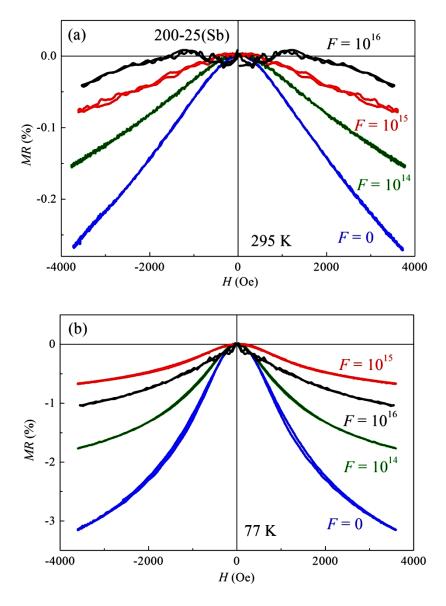


Рисунок 5.5. Магнетосопротивление при 295 (а) и 77 K (b) для исходной структуры 200-25(Sb) и после облучения ионами  $\text{He}^+$  с  $F = 1 \cdot 10^{14}$ ,  $1 \cdot 10^{15}$ ,  $1 \cdot 10^{16}$  см<sup>-2</sup> (магнитное поле ориентировано перпендикулярно плоскости структуры).

и MR(H) связано с ориентацией вектора легкого намагничивания преимущественно в плоскости слоя (In,Fe)Sb.

На рисунке 5.6 и 5.7 представлены кривые магнетосопротивления при различных температурах для исходной структуры 200-25(Sb) и после облучения ионами  $He^+$  с флюенсом  $1\cdot10^{14}$ ,  $1\cdot10^{15}$ ,  $1\cdot10^{16}$  см<sup>-2</sup>. Магнитное поле ориентировано в плоскости структуры, что приводит к присутствию гистерезиса на зависимостях MR(H). Для исходной структуры и после облучения с флюенсом  $1\cdot10^{14}$  см<sup>-2</sup> форма зависимостей совпадает. Слабо выраженный, но регистрируемый гистерезис

присутствует на зависимостях до 295 К. Облучение структуры с флюенсом  $1\cdot 10^{15}$  и  $1\cdot 10^{16}$  см<sup>-2</sup> приводит к модификации зависимостей MR(H) (рисунок 5.7).

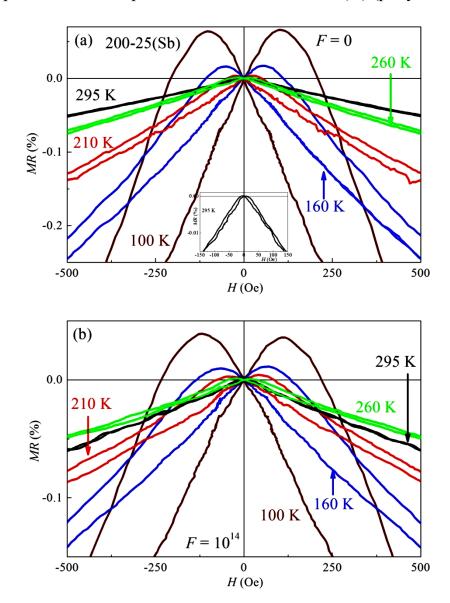


Рисунок 5.6. Магнетосопротивление при различных температурах. (а) Исходная структура 200-25(Sb). На вставке представлено магнетосопротивление при 295 К. (b) После облучения ионами  ${\rm He}^+$  с  $F=1\cdot 10^{14}$  см<sup>-2</sup>. Магнитное поле ориентировано вдоль плоскости структуры.

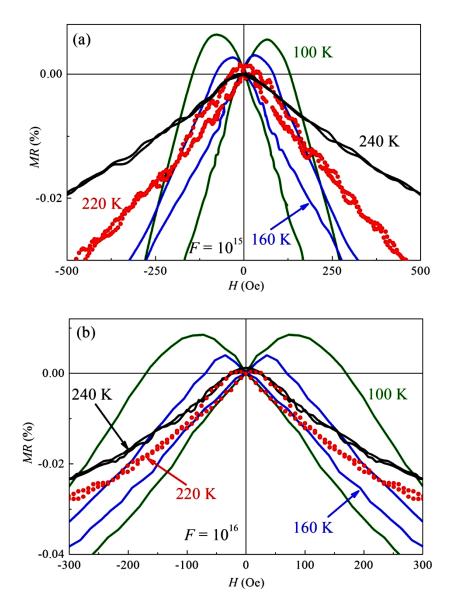


Рисунок 5.7. Магнетосопротивление при различных температурах для структуры 200-25(Sb). (a) После облучения ионами  $\text{He}^+$  с  $F = 1 \cdot 10^{15}$  см<sup>-2</sup>, (b) После облучения ионами  $\text{He}^+$  с  $F = 1 \cdot 10^{16}$  см<sup>-2</sup>. Магнитное поле ориентировано вдоль плоскости структуры.

На рисунке 5.8 (а) приведены кривые магнетосопротивления для структуры  $200-25(\mathrm{Sb})$  в диапазоне температур 240-260 К до и после облучения с различным флюенсом (магнитное поле ориентировано в плоскости (In,Fe)Sb). Для исходной структуры и после облучения с флюенсом  $1\cdot10^{14}$  см<sup>-2</sup> зависимости MR(H) при 260 К имеют явно выраженный гистерезис, в то время как после облучения с флюенсом  $1\cdot10^{15}$  и  $1\cdot10^{16}$  см<sup>-2</sup> слабо выраженный гистерезис наблюдается до 240 К. На рисунке 5.8 (b) представлено сравнение кривых MR(H), полученных при 100 К, для исходной структуры и после облучения с различным флюенсом.

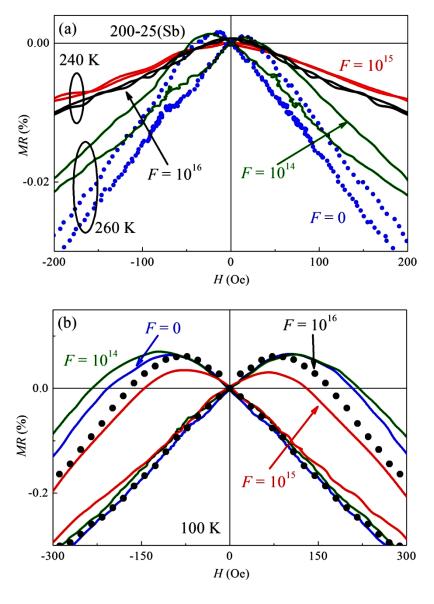


Рисунок 5.8. Магнетосопротивление при различных температурах для исходной структуры 200-25(Sb) и после облучения ионами  $He^+$  с  $F=1\cdot 10^{14}$ ,  $1\cdot 10^{15}$ ,  $1\cdot 10^{16}$  см<sup>-2</sup> (магнитное поле ориентировано вдоль плоскости структуры). (а) Зависимости MR(H) в диапазоне температур 240-260 К. (b) Зависимости MR(H) при 100 К.

Величина магнетосопротивления умножена на величину 1.8 для зависимости с  $F = 1 \cdot 10^{14}$  см<sup>-2</sup> и на величину 5.5 для зависимостей с  $F = 1 \cdot 10^{15}$  и  $1 \cdot 10^{16}$  см<sup>-2</sup>. После облучения с флюенсом  $1 \cdot 10^{15}$  и  $1 \cdot 10^{16}$  см<sup>-2</sup> наблюдается сдвиг максимумов участков положительного магнетосопротивления, что свидетельствует о уменьшении величины коэрцитивной силы. Эволюция формы зависимостей MR(H) свидетельствует об некотором уменьшении ферромагнитных свойств слоя (In,Fe)Sb после облучения с флюенсами  $1 \cdot 10^{15}$  и  $1 \cdot 10^{16}$  см<sup>-2</sup>.

Исследования магнетосопротивления для структуры 200-25(Sb) до и после облучения согласуются с данными магнитно-силовой микроскопия (МСМ). Исследования методом МСМ были выполнены с использованием атомно-силового микроскопа SmartSPM (AIST-NT).

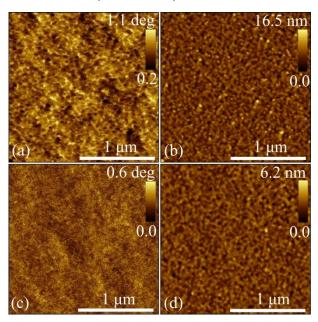


Рисунок 5.9. МСМ (a) и АСМ (b) изображения участка поверхности размером  $2\times2$  мкм<sup>2</sup> для исходной структуры 200-25(Sb). МСМ (a) и АСМ (b) изображения участка поверхности размером  $2\times2$  мкм<sup>2</sup> для структуры 200-25(Sb) после облучения ионами  $He^+$  с  $F = 1\cdot10^{16}$  см<sup>-2</sup>.

На рисунке 5.9 приведены МСМ и соответствующие АСМ изображения при комнатной температуре участка поверхности размером  $2 \times 2$  мкм<sup>2</sup> для исходной структуры 200-25(Sb) и после облучения с флюенсом  $F = 1 \cdot 10^{16}$  см<sup>-2</sup>. Изображение поверхности, полеченное методом магнитно-силовой микроскопии, для исходной структуры имеет слабый, но хорошо детектируемый магнитный контраст (рисунок 5.9 (а)). Магнитно-силовое изображение имеет явное отличие от атомно-силового изображения (рисунок 5.9 (b)) того же участка поверхности, что свидетельствует о том, что контраст на МСМ изображении определяется не морфологией поверхности слоя (In,Fe)Sb. Таким образом, МСМ исследования подтверждают, что температура Кюри исходной структуры 200-25(Sb) превышает комнатную. Облучение с флюенсом  $1 \cdot 10^{16}$  см<sup>-2</sup> приводит к заметному ослаблению магнитного контраста (рисунок 5.9 (c)). Это согласуется с исследованиями магнетосопротивления и свидетельствует о ослаблении ферромагнитных свойств

слоя (In,Fe)Sb после облучения с флюенсом  $1\cdot10^{15}$  и  $1\cdot10^{16}$  см<sup>-2</sup>. Следует отметить, что очень слабый, но детектируемый МСМ контраст при комнатной температуре после облучения не связан с распределением поверхностного потенциала. Исследования поверхности структуры методом Кельвин зондовой силовой микроскопией до и после облучения с флюенсом  $1\cdot10^{16}$  см<sup>-2</sup> показали, что распределение поверхностного потенциала не совпадает с полученным МСМ контрастом, что подтверждает корректность магнитно-силовых исследований.

# 5.3. Влияние радиационных дефектов на электрофизические свойства слоя (In,Fe)Sb с включениями второй ферромагнитной фазы

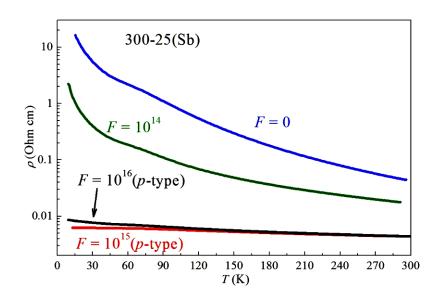


Рисунок 5.10. Температурные зависимости удельного сопротивления для структуры 300-25(Sb) до и после облучения ионами  $\text{He}^+$  с  $F = 1 \cdot 10^{14}$ ,  $1 \cdot 10^{15}$ ,  $1 \cdot 10^{16}$  см<sup>-2</sup>.

На рисунке 5.10 представлены температурные зависимости удельного сопротивления для структуры 300-25(Sb) до и после облучения ионами  $He^+$  с флюенсом  $1\cdot10^{14}$ ,  $1\cdot10^{15}$ ,  $1\cdot10^{16}$  см<sup>-2</sup>. До облучения сопротивление структуры 300-25(Sb) намного выше, чем сопротивление структуры 200-25(Sb). Это является следствием более низкой концентрации электронов, поскольку при более высокой температуре роста слоя (In,Fe)Sb формируется меньше собственных электрически активных точечных дефектов. Как и для структуры 200-25(Sb) (рисунок 5.3),

облучение ионами  $\text{He}^+$  приводит к значительному уменьшению удельного сопротивления. Сопротивление при комнатной температуре после облучения с флюенсом  $1\cdot10^{15}$  см<sup>-2</sup> уменьшается на порядок, а при 15 К более чем на три порядка величины. Конверсия типа проводимости с n на p происходит при флюенсе  $1\cdot10^{15}$  см<sup>-2</sup>.

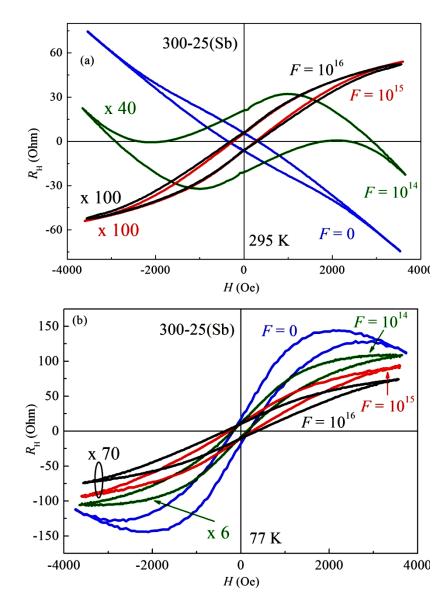


Рисунок 5.11. Магнитополевые зависимости сопротивления Холла при 295 (a) и 77 K (b) для исходной структуры 300-25(Sb) и после облучения ионами  $\text{He}^+$  с  $F = 1 \cdot 10^{14}$ ,  $1 \cdot 10^{15}$ ,  $1 \cdot 10^{16}$  см<sup>-2</sup>.

На рисунке 5.11 представлены магнитополевые зависимости сопротивления Холла при 295 (а) и 77 К (b) для исходной структуры 300-25(Sb) и после облучения ионами  $He^+$  с флюенсом  $1\cdot10^{14}$ ,  $1\cdot10^{15}$ ,  $1\cdot10^{16}$  см<sup>-2</sup>. В отличие от структуры 200-25(Sb) зависимости  $R_H(H)$  имеют ярко выраженный гистерезис при

77 и 295 К и их форма значительно меняется после облучения. Однако в двухфазном слое (In,Fe)Sb структуры 300-25(Sb) гистерезис на зависимости  $R_{\rm H}(H)$  не связан с истинным аномальным эффектом Холла.

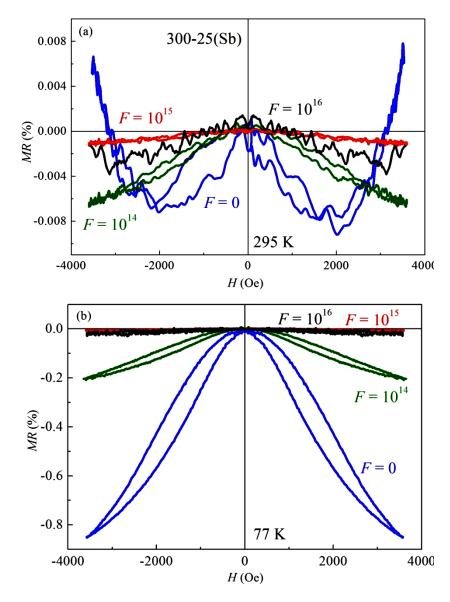


Рисунок 5.12. Магнетосопротивление при 295 (а) и 77 K (b) для исходной структуры 300-25(Sb) и после облучения ионами  $\text{He}^+$  с  $F = 1 \cdot 10^{14}$ ,  $1 \cdot 10^{15}$ ,  $1 \cdot 10^{16}$  см<sup>-2</sup> (магнитное поле ориентировано перпендикулярно плоскости структуры).

Это нормальный эффект Холла в проводящей парамагнитной матрице InSb:Fe (поскольку значительная часть Fe ушло на формирование включений второй фазы) с ферромагнитными включениями второй фазы, как было рассмотрено в главе 2 на примере слоев (In,Mn)As и (Ga,Mn)Sb. Облучение структуры 300-25(Sb) приводит к значительному увеличению концентрации носителей заряда,

что влияет на величину сопротивления Холла, в частности, приводит к уменьшению остаточного сопротивления Холла, как было детально рассмотрено в главе 2. Гистерезисная зависимость средней намагниченности ферромагнитных включений (следовательно, и эффективного внутреннего поля в слое) приводит также к гистерезисной зависимости кривых магнетосопротивления (рисунок 5.12). Линейная часть зависимости  $R_H(H)$  при 295 К для исходной структуры 300-25(Sb) (рисунок 5.11 (a)) позволяет определить концентрацию электронов, составляющую  $3.10^{17}$  см<sup>-3</sup>. Учитывая значительно более низкое удельное сопротивление структуры 200-25(Sb) (рисунок 5.3) можно заключить, что концентрация электронов в исходной структуре 200-25(Sb) составляет не менее  $1.10^{18} \text{ см}^{-3}$  при комнатной температуре. После облучения с флюенсом  $1.10^{15} \text{ см}^{-2}$ структура 200-25(Sb) остается n-типа проводимости, и концентрация электронов может быть оценена (с учетом снижения сопротивления и подвижности носителей заряда) в величину не менее  $1 \cdot 10^{19}$  см<sup>-3</sup> при комнатной температуре.

### 5.4. Обсуждение

Влияние концентрации основных носителей заряда на магнитотранспортные свойства двухфазного слоя (In,Fe)Sb структуры 300-25(Sb) аналогично тому, что было рассмотрено в главе 2 для слоя (In,Mn)As. Результаты управления концентрацией и типом основных носителей заряда для структуры 200-25(Sb) позволяют сделать принципиальные выводы о природе магнетизма в однофазном магнитном полупроводнике (In,Fe)Sb. Результаты по однофазным слоям (In,Fe)Sb, представленные в главе 4, свидетельствуют о том, что ферромагнетизм и высокая температура Кюри в (In,Fe)Sb не имеют сильной связи с концентрацией носителей заряда.

Для слоя  $(In_{0.89},Fe_{0.11})Sb$ , полученного методом молекулярно-лучевой эпитаксии, были проведены исследования влияния эффекта поля на его электрофизические и магнитные характеристики [203]. Было получено изменение температуры Кюри в диапазоне 207-216 К при изменении концентрации

электронов в диапазоне  $3.6 \cdot 10^{17} - 7.5 \cdot 10^{17}$  см<sup>-3</sup>. На основании обнаруженного определенного влияния концентрации носителей на магнитные свойства авторы работы [203] сделали вывод, что механизм ферромагнетизма, связный с обменом посредством носителей заряда, сосуществует в (In,Fe)Sb с неким иным основным механизмом ферромагнитного обмена между атомами Fe. Было предположено, что определяющим механизмом является ферромагнитный сверхобмен. В теоретической работе [287] по исследованию электронной структуры (Ga,Fe)Sb и (In,Fe)Sb первопринципными методами были получены расчетные результаты, согласно сверхобмена которым механизм должен приводить антиферромагнитному обменному взаимодействию между ближайшими атомами Fe, но после смещения уровня Ферми в валентную зону или зону проводимости обменное взаимодействие должно становиться ферромагнитным по механизму, подобному двойному обмену. Схожие первопринципные результаты зависимости типа магнитного обмена от положения уровня Ферми были получены для интерметаллических соединений FeAs и FeSb со структурой сфалерита [288].

Создание радиационных дефектов в однофазном слое (In,Fe)Sb структуры 200-25(Sb) позволяет изменять как концентрацию носителей заряда, так и положение уровня Ферми. Как рассматривалось в пункте 5.2, облучение ионами  ${\rm He}^+$  флюенсом  $1\cdot 10^{15}~{\rm cm}^{-2}$  приводит к значительному увеличению концентрации электронов (минимум на порядок величины). При этом увеличение концентрации заряда не приводит к увеличению температуры носителей Кюри присутствует коэрцитивной силы. Напротив, определенное ослабление ферромагнитных свойств после облучения с флюенсом  $1\cdot10^{15}$  см<sup>-2</sup> (рисунок 5.8). Следует отметить, что после конверсии типа проводимости с n на p после облучения с флюенсом  $1\cdot10^{16}$  см<sup>-2</sup>, дальнейших значительных изменений магнитных свойств не происходит (рисунок 5.8). До облучения и после облучения с флюенсами  $1 \cdot 10^{14}$  и  $1 \cdot 10^{15}$  см<sup>-2</sup> структура 200-25(Sb) имеет *n*-тип проводимости. В этих случаях концентрация электрически активных донорных дефектов превосходит концентрацию акцепторных дефектов, что приводит к довольно

высокой концентрации электронов (порядка  $10^{18} - 10^{19}$  см<sup>-3</sup>), следовательно, уровень Ферми расположен в зоне проводимости.

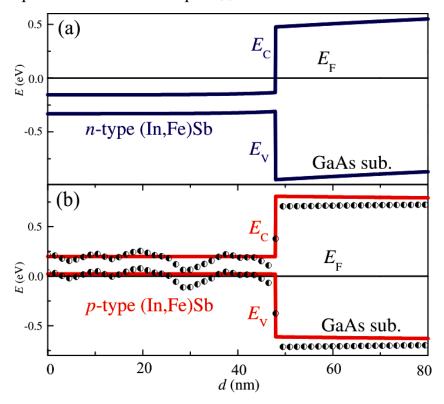


Рисунок 5.13. Рассчитанные зонные диаграммы для структуры InSb/*i*-GaAs при 77 К. (а) Случай слоя InSb *n*-типа (до конверсии типа проводимости,  $N_{\rm D} = 2.1 \cdot 10^{19}$  см<sup>-3</sup> и  $N_{\rm A} = 2.0 \cdot 10^{19}$  см<sup>-3</sup>). (b) Случай слоя InSb *p*-типа (после конверсии типа проводимости,  $N_{\rm A} = 2.1 \cdot 10^{20}$  см<sup>-3</sup>,  $N_{\rm D} = 2.0 \cdot 10^{20}$  см<sup>-3</sup>). Полузаполненные символы иллюстрируют случай пространственной флуктуации акцепторов и доноров с преобладанием акцепторов ( $N_{\rm A} = 2.0 \cdot 10^{20}$  см<sup>-3</sup>,  $N_{\rm D} = (1.8 - 2.2) \cdot 10^{20}$  см<sup>-3</sup>)).

На рисунке 5.13 (а) представлена зонная диаграмма структуры n-InSb/i-GaAs при 77 K, рассчитанная с использованием программы 1D Poisson/Schrödinger [262]. Для моделирования InSb n-типа была использована концентрация ионизованных доноров  $N_{\rm D} = 2.1 \cdot 10^{19}$  см<sup>-3</sup> и концентрация ионизованных акцепторов  $N_{\rm A} = 2.0 \cdot 10^{19}$  см<sup>-3</sup>. После конверсии типа проводимости (при  $F = 1 \cdot 10^{16}$  см<sup>-2</sup>) концентрация электрически активных акцепторных дефектов превосходит концентрацию донорных дефектов. Результирующая концентрация дырок, являющихся основными носителями заряда, также довольно высокая (порядка  $10^{19}$  см<sup>-3</sup>, поскольку сопротивление слоя (In,Fe)Sb остается низким (рисунок 5.3)). Следовательно, положение уровня Ферми сдвигается в валентную

зону. На рисунке 5.13 (b) представлена зонная диаграмма структуры p-InSb/i-GaAs при 77 К ( $N_{\rm A}=2.1\cdot10^{20}~{\rm cm}^{-3},~N_{\rm D}=2.0\cdot10^{20}~{\rm cm}^{-3}$ ). Как обсуждалось в 5.2., облучение структуры 200-25(Sb) дозами $\cdot 1 \cdot 10^{15}$  и  $1 \cdot 10^{16} \, \text{см}^{-2}$  приводит к определенному ослаблению ферромагнитных свойств слоя (In,Fe)Sb. В принципе, этот результат согласуется с теоретически предсказанной в работе [287] зависимостью магнитных свойств (Ga,Fe)Sb и (In,Fe)Sb от положения уровня Ферми. Однако, экспериментально наблюдаемое изменение магнитных свойств однофазного слоя (In,Fe)Sb слабое и может иметь другую природу. Облучение формирует (In,Fe)Sb случайное ионами В матрице пространственное распределение электрически активных донорных и акцепторных дефектов. В частности, после конверсии типа проводимости, хотя концентрация акцепторных центров преобладает, в слое (In,Fe)Sb существуют локальные области с различной степенью компенсации. На рисунке 5.13 (с) полузаполненными символами показаны края запрещенной зоны при неоднородном распределении электрически активных дефектов по глубине структуры p-InSb/i-GaAs. Это приводит к сильной пространственной флуктуации встроенного электрического поля, что может ослаблять сверхобменное взаимодействие между областями (In,Fe)Sb с различной степенью компенсации посредством изменения распределения электронной плотности на промежуточных немагнитных атомах.

Таким образом, изменение концентрации и типа основных носителей заряда (с электронов на дырки) после облучения с флюенсом  $1\cdot10^{16}$  см<sup>-2</sup> не приводит к значительному изменению магнитных свойств слоя (In,Fe)Sb. Полученные результаты позволяют заключить, что магнитные свойства однофазного (In,Fe)Sb являются довольно устойчивыми к значительному изменению концентрации носителей заряда и положения уровня Ферми. Результаты подтверждают слабую взаимосвязь между ферромагнетизмом и концентрацией носителей заряда в магнитном полупроводнике (In,Fe)Sb. Полученные результаты не согласуются с моделью косвенного обменного взаимодействия посредством носителей заряда (sp-d обмен Зинера), поскольку зависимость ферромагнитных свойств от концентрации и даже типа основных носителей заряда слабая. Полученные

результаты также не согласуются с моделью двойного обмена Зинера. В модели двойного обмена (d-d обмена) обменное взаимодействие между 3d атомами происходит при переходе электрона между d оболочками ближайших магнитных атомов. Для узкозонного полупроводника InSb наиболее вероятно, что e и  $t_2$  уровни d оболочки атома Fe располагаются в валентной зоне или зоне проводимости и их заполнение электронами неизменно. Отсутствие влияния положения уровня Ферми (в частности, при переходе от вырожденного n-типа к вырожденному p-типу) на магнитные свойства указывает на то, что заполнение электронами уровней d оболочки не изменяется. Также можно заключить, что транспортные свойства не определяются электронами d оболочки атомов Fe. На основании полученных результатов можно сделать вывод о том, что наиболее вероятным механизмом ферромагнетизма в слоях (In,Fe)Sb является механизм, связанный с перекрытием волновых функций d оболочек атомов Fe, в частности, механизм ферромагнитного сверхобмена.

#### 5.5. Выводы по главе 5

- 1) Показано, что в слоях (In,Fe)Sb возможно изменение концентрации и типа основных носителей заряда путем создания радиационных дефектов. Изменение концентрации носителей заряда и типа основных носителей заряда возможно как в слоях однофазного магнитного полупроводника (In,Fe)Sb, так и в слоях (In,Fe)Sb с с ферромагнитный включениями второй фазы.
- 2) В слоях (In,Fe)Sb с ферромагнитный включениями второй фазы гистерезисные зависимости сопротивления Холла от магнитного поля связаны не с аномальным эффектом Холла, а с особенностями проявления нормального эффекта Холла в проводящих слоях с ферромагнитными включениями.
- 3) Выявлена устойчивость ферромагнитных свойств однофазного магнитного полупроводника (In,Fe)Sb к положению уровня Ферми. Переход от вырожденного состояния n-типа к вырожденному состоянию p-типа не приводит к принципиальным изменениям магнитных свойств (In,Fe)Sb.

4) Ферромагнетизм в однофазном магнитном полупроводнике (In,Fe)Sb не связан с механизмом косвенного обменного взаимодействия между атомами Fe посредством носителей заряда. Вырожденность однофазного ферромагнитного (In,Fe)Sb в *n*- и *p*-состоянии, следовательно, нахождение уровня Ферми глубоко в разрешенных зонах, исключает также механизм двойного обмена Зинера, при котором перенос заряда осуществляется посредством перехода электронов между состояниями в запрещенной зоне, связанными с 3*d* примесью. Таким образом, наиболее вероятным механизмом ферромагнетизма в (In,Fe)Sb является механизм косвенного обмена, с участием *d* оболочек атомов Fe, такой как механизм ферромагнитного сверхобмена между атомами Fe через промежуточный атом Sb.

# Глава 6. Ферромагнитный полупроводник GaAs:Fe

Как обсуждалось в главе 1, объемные кристаллы GaAs, относительно сильно легированные Fe (до 1 ат. %), были получены в 70-х гг. методом направленной кристаллизации. Исследования таких кристаллов GaAs:Fe методом электронного парамагнитного резонанса показали наличие у них ферромагнитных свойств до 500 К. При этом ферромагнетизм в кристаллах авторами работ не связывался с ферромагнитными включениями второй фазы [205,206,207,208]. Однако, для объемных кристаллов GaAs: Fe не было представлено данных по исследованию их структуры микроскопическими методами, транспортным, магнитотранспортным и магнитооптическим свойствам. В начале 2000-x методом молекулярно-лучевой эпитаксии были эпитаксиальные слои (Ga,Fe)As с концентрацией Fe до 3.5 at. %, которые являлись парамагнитными. Ha основании имеющихся результатов формированию эпитаксиальных ферромагнитных слов (In,Fe)As, (Ga,Fe)Sb, (Al,Fe)Sb, (In,Fe)Sb с концентрацией Fe до 20 ат %, было предположено, что возможно создание эпитаксиальных слоев GaAs:Fe со схожей концентрацией железа. В 2020 г. впервые были получены слои ферромагнитного полупроводника GaAs: Fe с температурой Кюри превышающей комнатную [213]. Форма записи материала GaAs: Fe используется в главе 6 по причине того, что, как будет показано ниже, атомы Fe в GaAs равновероятно замещают атомы Ga и As. Получение и исследование слоев GaAs: Fe представляет интерес с точки зрения их потенциального применения в приборах спинтроники, а также с точки зрения A<sup>III</sup>B<sup>V</sup>:Fe, магнетизма в магнитных полупроводниках электронные уровни Fe<sub>Ga</sub> в GaAs достоверно установлены.

# 6.1. Метод получения эпитаксиальных слоев GaAs:Fe

Слои GaAs: Fe были получены методом импульсного лазерного распыления твердотельной составной мишени в вакууме. Метод обсуждался в пункте 4.1.

главы 4. Распыляемая мишень состояла из пластины *i*-GaAs с наложенным сектором Fe. Технологический параметр вводимого железа ( $Y_{\rm Fe}$ ) определяется как  $Y_{\rm Fe} = \Theta_{\rm Fe}/(\Theta_{\rm Fe} + \Theta_{\rm GaAs})$ , где  $\Theta_{\rm Fe,GaAs}$  - угол секторов Fe и GaAs. При  $\Theta_{\rm Fe} = 30, 45, 60$  и 90 градусов технологическое содержание железа  $Y_{\rm Fe}$  составляет 0.08, 0.13, 0.17 и 0.25, соответственно. Все структуры, кроме B180-25-2, были получены на подложках *i*-GaAs с 2° отклонением плоскости (001) к направлению [110]. Структура B180-25-2 была получена на точно ориентированной подложке (001). Технологически задаваемая толщина слоев составляла около 40 нм. В таблице 6.1 представлены технологические параметры полученных слоев (Ga,Fe)As: температура подложки ( $T_{\rm g}$ ), время ростового процесса ( $t_{\rm g}$ ) и количество вводимого железа ( $Y_{\rm Fe}$ ).

Таблица 6.1. Структуры GaAs:Fe/GaAs.

Структура	T <sub>g</sub> , ⁰C	$t_{ m g}$ , мин.	$Y_{\mathrm{Fe}}$
B200-0	200	20	0
B200-8	200	20	0.08
B200-13	200	20	0.13
B200-17	200	20	0.17
B200-25	200	20	0.25
B180-25-1	180	20	0.25
B180-25-2	180	20	0.25
B200-25	180	20	0.25
B210-25	180	20	0.25
B220-25	180	20	0.25
B240-25	180	20	0.25
B250-25	250	20	0.25
B350-25	350	20	0.25

#### 6.2. Структурные свойства слоев GaAs:Fe

# 6.2.1. Морфология поверхности слоев GaAs:Fe

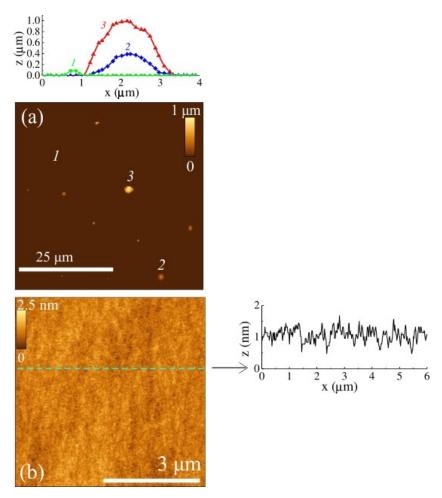


Рисунок 6.1. АСМ изображения поверхности структуры 200-0. (а) Размер участка поверхности  $50x50 \text{ мкm}^2$ . Вверху представлен профиль в области капель. (b) Размер участка поверхности  $6x6 \text{ мкm}^2$ .

На рисунках 6.1 (а) и 6.2 (а) представлены обзорные АСМ изображения поверхности с размером 30х30 мкм $^2$  для нелегированного слоя GaAs и слоя GaAs: Fe с технологической концентрацией железа  $Y_{\rm Fe}=0.25$ , полученных при температуре  $200~^{\circ}$ С (структуры B200-0 и B200-25, таблица 6.1). Особенностью использованного метода лазерного распыления является то, что на поверхности полученных слоев могут встречаться капли материала распыляемых мишеней. Такие капли присутствуют на поверхности структур. Высота капель составляет порядка 1 мкм, характерный размер основания составляет 1-5 мкм.

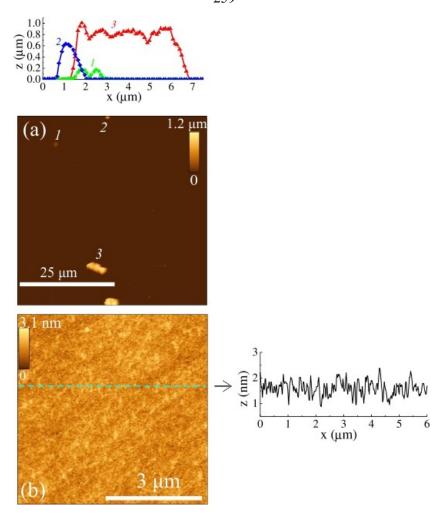


Рисунок 6.2. ACM изображения поверхности структуры B200-25. (а) Размер участка поверхности  $50x50 \text{ мкм}^2$ . Вверху представлен профиль в области капель. (b) Размер участка поверхности  $6x6 \text{ мкм}^2$ .

На рисунках 6.1 (b) и 6.2 (b) представлены АСМ изображения, полученные для участков размером 6х6 мкм<sup>2</sup>, расположенных между капель. Поверхность между капель как у слоя GaAs, так и GaAs:Fe, является очень гладкой. Среднеквадратичная шероховатость (RMS) поверхности составляет 0.3 нм. Подобная поверхность характерна для всех полученных слоев GaAs:Fe. В отличие от слоев (In,Fe)Sb, на поверхности слоев GaAs:Fe отсутствуют какие-либо образования, подобные In островкам, присутствующим на поверхности слоев (In,Fe)Sb, полученных без введения дополнительного количества Sb (пункт 4.2.1. главы 4). Следует отметить, что все слои GaAs:Fe были получены без дополнительного сектора чистого As на распыляемой мишени, т.е. без введения дополнительного количества As. Очень гладкая поверхность слоев GaAs:Fe

указывает на то, что характер внедрения атомов Fe в GaAs отличается от характера внедрения Fe в InSb. Можно предположить, что при очень высокой концентрации (несколько атомных % и выше) атомы Fe в GaAs замещают не только атомы Ga, но и As.

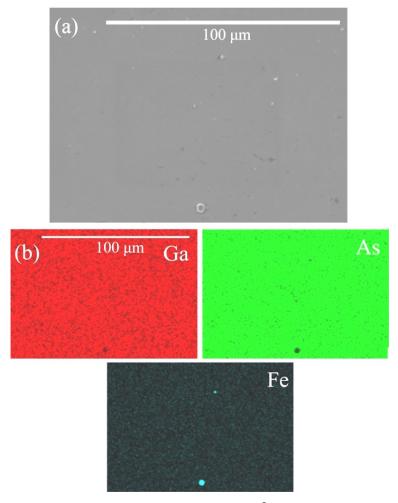


Рисунок 6.3. (a) СЭМ изображение участка 128х92 мкм<sup>2</sup> поверхности структуры B200-25. (b) ЭДС карты распределения атомов Ga, As и Fe.

На рисунке 6.3 (а) представлено СЭМ изображение поверхности структуры В200-25, полученное от участка размером 128х92 мкм<sup>2</sup>, содержащего капли. На рисунке 6.3 (b) представлены карты распределения атомов Ga, As, и Fe, полученные методом ЭДС. Из карт распределения элементов видно, что на поверхности рассматриваемого участка присутствует три капли Fe с диаметром основания порядка 1.3 и 3 мкм. Исследование методами СЭМ и ЭДС других участков поверхности с каплями показали, что большая часть капель на поверхности слоя GaAs: Fe является каплями GaAs. Это связано с тем, что на

распыляемой мишени сектор Fe составляет 1/4 относительно сектора GaAs и скорость распыления Fe ниже, чем GaAs.

#### 6.2.2. Кристаллическая структура и состав слоев GaAs:Fe

Кристаллическая структура слоев GaAs: Fe исследовалась с использованием методов рентгеновской дифракции и просвечивающей электронной микроскопии. Состав слоев исследовался методами энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

# 6.2.2.1. Рентгеновская дифрактометрия слоев GaAs:Fe

Спектры рентгеновской дифракции были получены на дифрактометре Bruker D8 DISCOVER в геометрии Брегга-Брентано на отражение (геометрия  $\omega/2\theta$ ). На рисунке 6.4 представлены  $\omega$ -2 $\theta$  спектры рентгеновской дифракции для структур B200-25, B210-25, B220-25 и B240-25, слой GaAs: Fe в которых получен при различных температурах (200, 210, 220 и 240 °C, соответственно) и имеет максимальное технологическое количества Fe ( $Y_{\rm Fe}$  = 0.25).

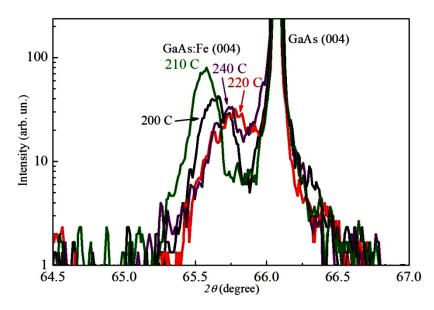


Рисунок 6.4.  $\omega$ -2 $\Theta$  спектры рентгеновской дифракции для структур B200-25, B210-25, B220-25 и B240-25.

На  $\omega$ -2 $\Theta$  спектрах для структур GaAs:Fe/GaAs наблюдается интенсивный дифракционный пик с  $2\Theta$  координатой 66.07 ° от разрешенного рефлекса (004) подложки GaAs и менее интенсивный дифракционный пик с координатой 20 в диапазоне  $\approx 65.57 - 65.76$  ° (рисунок 6.4). Наблюдаемый на  $\omega$ -2 $\Theta$  спектрах дополнительный пик связан с дифракцией рентгеновского излучения на слое GaAs: Fe. Наблюдение дифракционного пика от слоя GaAs: Fe свидетельствует, что характер роста слоев является эпитаксиальным слои И являются монокристаллическими. Положение пика от слоя GaAs: Fe на углах меньших, чем положение пика от подложки, свидетельствует о большей постоянной решетки слоя GaAs: Fe относительно постоянной решетки GaAs. Исходя из полученных значений  $2\Theta$  координат можно заключить, что постоянная кристаллической решети слоя GaAs: Fe больше постоянной решетки GaAs на 0.4 – 0.7 %. Для слоев (Ga,Fe)Sb, (Al,Fe)Sb и (In,Fe)Sb, полученных методом низкотемпературной молекулярно-лучевой эпитаксии, наблюдалось уменьшение параметра решетки с увеличением концентрации введенного Fe [189,197]. Однако, для МЛЭ слоев (In,Fe)Sb с максимальной концентрацией (17.5 ат. %) исследования рентгеновской дифракции показали увеличение параметра решетки относительно МЛЭ слоев (In,Fe)Sb с концентрацией до 10 ат. % [204]. Увеличение постоянной решетки относительно GaAs также наблюдается в (Ga,Mn)As, что связывается с большим количеством Мп в междоузельном положении, либо к стремлению твердого раствора к постоянной решетки соединения MnAs с решеткой сфалерита, имеющего по расчетным данным большую постоянную решетки [119]. Как будет обсуждаться ниже, в слоях GaAs: Fe междоузельного Fe обнаружено не было. Увеличение постоянной решетки для полученных слоев GaAs:Fe относительно постоянной решетки подложки GaAs связано не с внедрением атомов Fe, а является типичным свойством низкотемпературного слоя GaAs [289,290,210].

#### 6.2.2.2. Просвечивающая электронная микроскопия слоев GaAs:Fe

На рисунке 6.5 (а) представлено изображение поперечного сечения структуры В180-25, полученное от области протяженностью 96 нм методом высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии. ВРПЭМ изображение подтверждает эпитаксиальный характер роста слоя GaAs:Fe. Слой GaAs:Fe толщиной около 45 нм является гладким, однородным без явных включений второй кристаллический фазы. На ВРПЭМ изображении наблюдается большое количество дефектов упаковки и микродвойников, проявляющихся в виде V-образных линий с углом ≈ 70° друг к другу. Подобные дефекты характерны для эпитаксиальных слоев с рассогласованием параметра решетки относительно подложки, в частности, наблюдались для слоев (In,Fe)Sb, полученных методом лазерного распыления (рисунки 4.22, 4.25, 4.26).

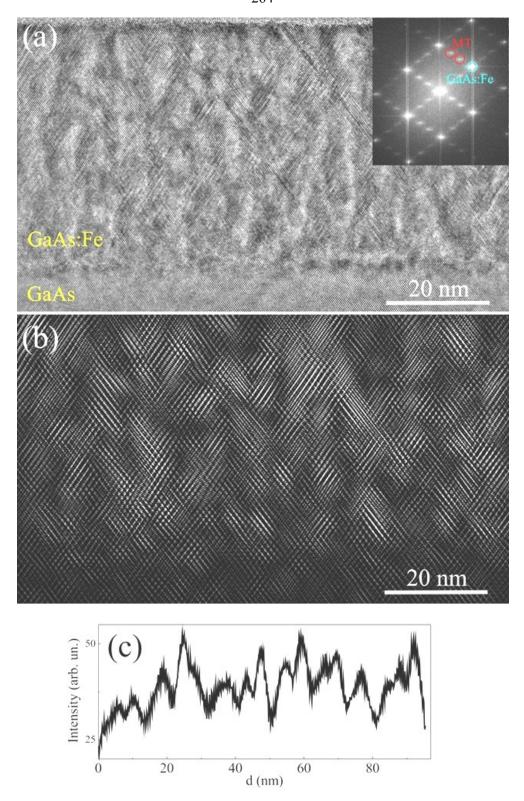


Рисунок 6.5. (а) ВРПЭМ изображение поперечного сечения структуры В180-25. На вставке представлено БПФ изображение сечения структуры. (b) Обратное БПФ изображение от рефлексов, соответствующих областям перекрывающихся микродвойников. (c) Профили распределения интенсивности на обратном БПФ изображении в области слоя GaAs:Fe.

В слоях GaAs подобные V-образные дефекты упаковки наблюдались в структурах GaAs/Si [291,292], Ga(As,Bi)/GaAs [293,294] и даже в нелегированных слоях GaAs, полученных методом низкотемпературной молекулярно-лучевой эпитаксии на подложках GaAs (поскольку параметр решетки GaAs в этом случае больше на 0.1 % относительно объемного кристалла GaAs) [295]. На вставке к рисунку 6.5 (а) представлена дифракционная картина, полученная быстрым преобразованием Фурье от всего ВРПЭМ изображения. На БПФ изображении присутствует сетка большой интенсивностью, пространственных частот  $\mathbf{c}$ соответствующих кристаллической структуре сфалерита для матрицы GaAs. Также присутствуют пространственные частоты с меньшей интенсивностью, попарно и эквидистантно расположенные между основными рефлексами (обозначены символом МТ). Дополнительные рефлексы являются следствием присутствия перекрывающихся микродвойников, которые формируют домены с утроенным периодом решетки. Подобные дополнительные рефлексы и домены с утроенным периодом решетки наблюдаются, в частности, в слоях GaAs на Si подложках [291], в слоях Ga(As,Bi) [294], низкотемпературных эпитаксиальных слоях GaAs [295].

Возникновение дефектов упаковки и микродвойников является следствием присутствия упругих напряжений. Внедрение атомов Fe матрицы полупроводников  $A^{III}B^{V}$ , как обсуждалось выше, приводит к изменению постоянной решетки. Как показали исследования рентгеновской дифракции (рисунок 6.4), для полученных слоев GaAs: Fe наблюдается увеличение постоянной кристаллической решетки. Можно предположить, что области микродвойников В слое GaAs:Fe являются областями повышенной концентрацией железа. На рисунке 6.5 (b) представлено пространственное распределение интенсивности, полученное путем обратного БПФ преобразования ДЛЯ пространственных частот, соответствующих областям только перекрывающихся микродвойников (использовались дополнительные рефлексы между основными). Обратное БПФ изображение показывает, что области перекрывающихся двойников (области с утроенным периодом) формируют периодические колончатые домены. На рисунке 6.5 (с) представлен профиль

распределения интенсивности на обратном БПФ изображении в области слоя GaAs: Fe. Профиль позволяет сделать вывод, что характерное значение ширины колончатых областей перекрывающихся двойников и расстояния между ними составляет 4-8 нм.

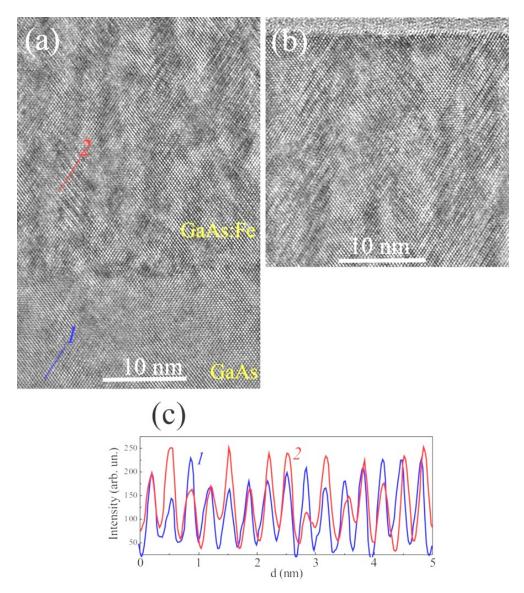


Рисунок 6.6. (a) Увеличенное ВРПЭМ изображение области слоя GaAs: Fe у границы с подложкой для структуры B180-25. (b) Увеличенное ВРПЭМ изображение области слоя GaAs: Fe у поверхности структуры B180-25. (d) Профили распределения интенсивности на ВРПЭМ изображении вдоль 14 периодов решетки в подложке GaAs (*I*) и в слое GaAs: Fe (*2*).

На рисунке 6.6 представлены ВРПЭМ изображения с большим увеличением для областей слоя GaAs: Fe у границы с подложкой (а) и у поверхности (b). ВРПЭМ изображения показывают относительно хорошее кристаллическое

совершенство слоя GaAs:Fe, отсутствие второй фазы и присутствие областей микродвойников, зарождающихся вблизи границы GaAs:Fe/GaAs и распространяющихся к поверхности структуры. На рисунке 6.6 (с) изображены профили распределения интенсивности на ВРПЭМ изображении вдоль 14 периодов решетки в подложке GaAs (линия 1) и в слое GaAs:Fe (линия 2). Из профилей видно, что период кристаллической решетки в слое GaAs:Fe несколько больше (примерно на 1 %), чем в подложке GaAs. Это согласуется с данными рентгеновской дифракции (рисунок 6.4).

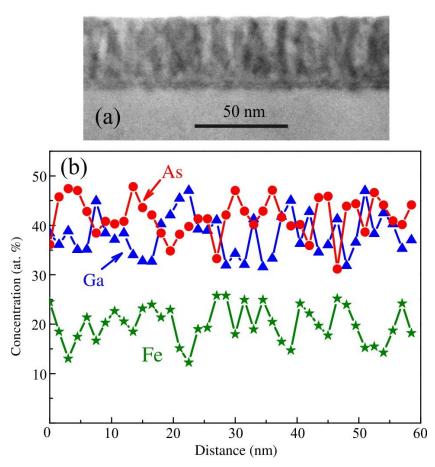


Рисунок 6.7. (a) СПЭМ изображение поперечного сечения структуры B180-25, (b) ЭДС профили распределения концентрации Fe, Ga, As вдоль линии в центре слоя протяженностью 60 нм.

На рисунке 6.7 (а) представлено светлопольное изображение поперечного сечения структуры В180-25, полученное в режиме сканирующей просвечивающей электронной микроскопии (СПЭМ). В этом режиме контраст изображения чувствителен к плотности материала (z-contrast). Контраст СПЭМ изображения

подтверждает присутствие вертикальной периодической структуры, которая связана с различием в концентрации Fe в колончатых областях перекрывающихся микродвойников и между ними. На рисунке 6.7 (b) представлены ЭДС профили распределения концентрации Fe, Ga, As вдоль линии в центре слоя протяженностью 60 нм. Профили распределения показывают, что средняя концентрация Fe в слое GaAs:Fe структуры B180-25 составляет около 20 ат. %. Профиль распределения Fe подтверждает, что концентрация Fe в колончатых доменах и между ними различается. Подобная структура с наноколонками, обогащенными Fe, наблюдалась в слое (Ga<sub>0.7</sub>,Fe<sub>0.3</sub>)Sb толщиной 40 нм, полученном методом молекулярно-лучевой эпитаксии [192]. Элементный анализ также выявляет сравнимую концентрацию атомов Ga и As в слое GaAs:Fe. Это указывает на то, что атомы Fe замещают не только атомы Ga, но и атомы As.

На рисунке 6.8 (а) представлено ВРПЭМ изображение поперечного структуры В200-25, полученное от области протяженностью 73 нм. В целом, характер структуры слоя, полученного при более высокой температуре (200 °C), вместо 180 не изменяется. ВРПЭМ исследования подтверждают эпитаксиальный характер роста слоя GaAs:Fe. Слой GaAs:Fe имеет толщину около 35 нм, является однородным и не содержит явных включений второй кристаллический фазы. Как и для структуры В180-25, на ВРПЭМ изображении поперечного сечения структуры В200-25 наблюдается большое количество дефектов упаковки микродвойников областей перекрывающихся И И микродвойников, что является следствием различия величины постоянной решетки для GaAs: Fe и GaAs. На вставке к рисунку 6.8 (a) представлена БПФ дифракционная картина, полученная от всего ВРПЭМ изображения. Аналогично структуре В180-25 на БПФ изображении присутствуют дополнительные рефлексы, являющиеся следствием наличия в слое GaAs: Fe областей

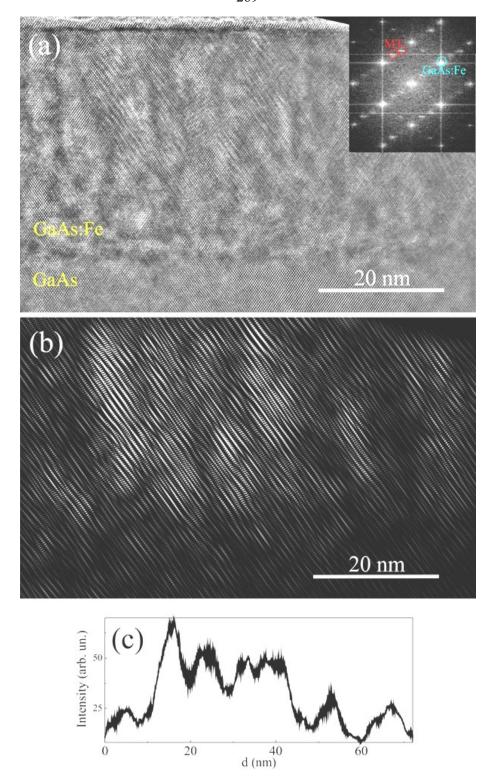


Рисунок 6.8. (а) ВРПЭМ изображение поперечного сечения структуры В200-25. На вставке представлено БПФ изображение сечения структуры. (b) Обратное БПФ изображение от рефлексов, соответствующих областям перекрывающихся микродвойников. (c) Профили распределения интенсивности на обратном БПФ изображении в области слоя GaAs:Fe.

перекрывающихся микродвойников. На рисунке 6.8 (b) представлено обратное БПФ изображение для пространственных частот, связанных с областями перекрывающихся микродвойников. Из обратного БПФ изображения видно, что как и для структуры В200-25, области перекрывающихся двойников образуют периодические колончатые домены. На рисунке 6.8 (с) представлен профиль распределения интенсивности на обратном БПФ изображении в области слоя GaAs:Fe. Профиль показывает, что характерное значение ширины колончатых областей перекрывающихся двойников составляет 7 – 12 нм, а расстояние между ними составляет порядка 5 нм. Увеличение ширины доменов перекрывающихся двойников в структуре В200-25 относительно структуры В180-25 (рисунок 6.5 (с)) связано с большей температурой ростового процесса (200 °C против 180 °C). Повышение температуры роста вызывает увеличение диффузии атомов Fe в слое GaAs:Fe, что приводит К увеличению ширины колончатых областей, обогащенных железом.

На рисунке 6.9 представлены ВРПЭМ изображения с большим увеличением для областей слоя GaAs: Fe у границы с подложкой (a) и у поверхности (b). Как и для структуры В180-25, ВРПЭМ изображения выявляют относительно хорошее кристаллическое совершенство слоя GaAs: Fe и отсутствие второй фазы. На рисунке 6.9 (с) изображены профили распределения интенсивности на ВРПЭМ изображении вдоль 14 периодов решетки в подложке GaAs (линия 1) и в слое GaAs:Fe (линия *2*). Профили показывают, выбранной области что В перекрывающихся микродвойников параметр решетки GaAs:Fe больше на величину около на 5 %, чем в подложке GaAs. Следует отметить, что параметр решетки GaAs: Fe будет несколько различаться в разных областях слоя. В области микродвойников параметр решетки GaAs:Fe быть максимальным, поскольку концентрация Fe в этих областях максимальна.

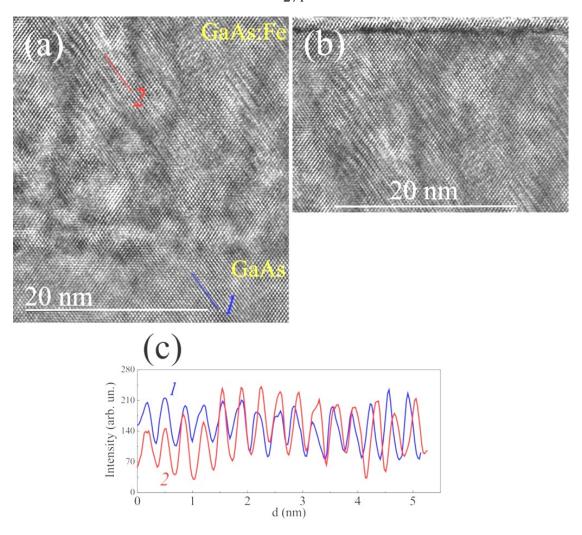


Рисунок 6.9. (а) Увеличенное ВРПЭМ изображение области слоя GaAs: Fe у границы с подложкой для структуры B200-25. (b) Увеличенное ВРПЭМ изображение области слоя GaAs: Fe у поверхности структуры B200-25. (d) Профили распределения интенсивности на ВРПЭМ изображении вдоль 14 периодов решетки в подложке GaAs (1) и в слое GaAs: Fe (2).

На рисунке 6.10 (а) представлено СПЭМ светлопольное изображение поперечного сечения структуры. Как и для структуры В180-25, контраст СПЭМ изображения подтверждает присутствие вертикальной периодической структуры, являющейся результатом повышенного содержания Fe в областях перекрывающихся микродвойников. На рисунке 6.10 (b) представлены ЭДС профили распределения концентрации Fe, Ga, As вдоль линии протяженностью 75 нм в центре слоя. Профили распределения элементов выявляют наличие явной модуляции концентрации Fe с периодом, согласующимся с периодом колончатых доменов на ВРПЭМ изображении (рисунок 6.8).

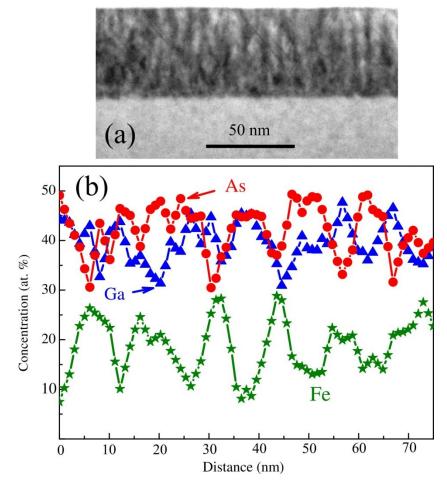


Рисунок 6.10. (a) СПЭМ изображение поперечного сечения структуры B200-25, (b) ЭДС профили распределения концентрации Fe, Ga, As вдоль линии в центре слоя протяженностью 75 нм.

Согласно ЭДС данным, для структуры B200-25 колончатые области шире и имеют более высокую локальную концентрацию Fe, чем для структуры B180-25 (рисунок 6.7), что является следствием более высокой скорости диффузии атомов Fe при более высокой температуре роста. Присутствие колончатых областей, обогащенных Fe, должно оказывать влияние на транспортные и магнитные свойства полученных слоев. Следует отметить, что концентрация Fe в колончатых областях достигает 28 ат. % (ошибка метода составляет ± 5 ат. %), поэтому эти области не могут быть охарактеризованы, как области фазы Fe<sub>3</sub>GaAs (с содержанием Fe равным 60 ат. %), которая потенциально может формироваться в процессе роста. Средняя концентрация атомов Fe составляет около 20 ат. %. Для структуры B200-25, как и для структуры B180-25, исследования состава методом

ЭДС выявляют в слое GaAs: Fe примерно равную концентрацию атомов Ga и As. Исходя из средней концентрации Fe в структурах B180-25 и B200-25 ( $Y_{\text{Fe}} = 0.25$ ) составляющей 20 ат. % и технологической концентрации Fe в структурах B200-17 ( $Y_{\text{Fe}} = 0.17$ ) и B200-8 ( $Y_{\text{Fe}} = 0.08$ ), средняя концентрация атомов Fe может быть оценена равной 14 и 6 ат. % для структур B200-17 и B200-8, соответственно.

Повышение температуры ростового процесса до 250 °C приводит к значительному изменению структуры слоя GaAs:Fe. На рисунке 6.11 (a) представлено ВРПЭМ изображение поперечного сечения структуры B250-25 ( $T_g$  = 250 °C,  $Y_{\text{Fe}} = 0.25$ ) от области протяженностью 73 нм. В отличие от структур В180-25 и B200-25, в слое GaAs: Fe структуры B250-25 наблюдается присутствие вытянутых образований, ориентированных преимущественно вдоль направления роста слоя. На рисунке 6.11 (b) представлено ВРПЭМ изображение от области размером 42×36 нм<sup>2</sup>, содержащей вытянутые области с отличающимся контрастом. Из ВРПЭМ изображения видно, что обсуждаемые области имеют такую же кристаллическую структуру (сфалерита), как и окружающая матрица. Вытянутые области иного контраста когерентно внедрены в матрицу GaAs: Fe без образования краевых дислокаций или микродвойников. На БПФ изображении присутствуют только рефлексы, соответствующие кристаллической решетке сфалерита эпитаксиального слоя GaAs:Fe (вставка к рисунку 6.11 (b)), следовательно, рассматриваемые области имеют постоянную решетки, близкую к постоянной решетки окружающей матрицы. Очевидно, что образование наблюдаемых областей в матрице GaAs: Fe связано с увеличением скорости диффузии атомов Fe при увеличении температуры ростового процесса. Для случая  $T_{\rm g} = 250~{\rm ^{o}C}$  происходит образование наблюдаемых областей со структурой сфалерита, имеющих повышенную концентрацию Fe, но не образование металлических Fe или интерметаллических (Fe-Ga, Fe-As) кластеров второй фазы. Таким образом, слой GaAs: Fe структуры B250-25 может быть охарактеризован как матрица магнитного полупроводника GaAs: Fe с внедренными когерентными областями магнитного полупроводника GaAs:Fe, обогащенными Fe.

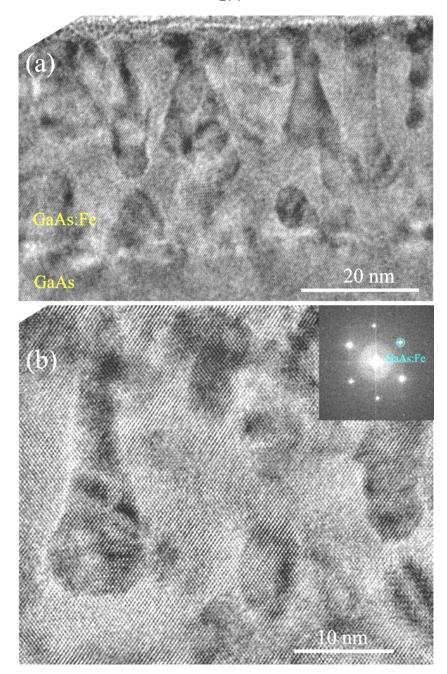


Рисунок 6.11. (a) ПЭМ изображение поперечного сечения структуры B250-25, (b) ВРПЭМ изображение поперечного сечения структуры B250-25. На вставке представлено БПФ изображение.

Можно также заключить, что увеличение температуры роста приводит к эволюции обогащенных Fe колончатых областей перекрывающихся микродвойников (рисунки 6.5 и 6.8) в когерентно внедренные вытянутые области GaAs:Fe с повышенным содержанием Fe. Объемная концентрация обогащенных Fe когерентных областей GaAs:Fe ниже порога перколяции, что оказывает

влияние на проводимость структуры B250-25 (сопротивление структуры сравнимо с сопротивлением подложки *i*-GaAs).

#### 6.2.2.3. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия слоев (In,Fe)Sb

Состав слоев GaAs: Fe и особенности химических связей были исследованы методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии с профилированием по глубине. Для возбуждения фотоэмиссии использовалась А1 Ка линия с энергией 1486.7 eV. Диаметр анализируемой области составлял 3 мм. Профилирование про глубине проводилось путем травления образца 1 кВ ионным (Ar<sup>+</sup>) пучком. Концентрация элементов определялась химических методом факторов РФЭС относительной чувствительности. В процессе исследований регистрировались фотоэлектронные линии As 3d, Ga 3d, Fe 2p3/2, O 1s и C 1s.

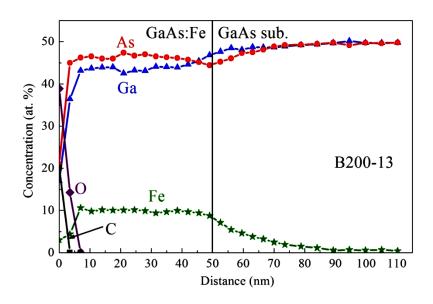


Рисунок 6.12. РФЭС профиль распределения элементов по глубине структуры В200-13.

На рисунке 6.12 представлен РФЭС профиль распределения концентрации (в ат. %) атомов О, С, Fe, Ga и As по глубине структуры B200-13 ( $T_{\rm g}$  = 200 °C,  $Y_{\rm Fe}$  = 0.13). Профиль распределения Fe показывает, что атомы Fe равномерно распределены по толщине слоя GaAs:Fe, при этом значительное количество атомов Fe (до нескольких атомных процентов) регистрируется в подложке GaAs на глубине до 30 нм от границы GaAs:Fe /GaAs аналогично тому, что

наблюдалось для структуры (In,Fe)Sb/GaAs (рисунок 4.28). Средняя концентрация Fe в слое GaAs:Fe составляет 10±1 ат. %. Профиль распределения элементов также показывают, что в слое GaAs:Fe концентрации атомов Ga и As сравнимы по величине. Это согласуется с результатами ЭДС исследований состава слоя GaAs:Fe, выполненных с использованием просвечивающего электронного микроскопа (рисунки 6.7 и 6.10).

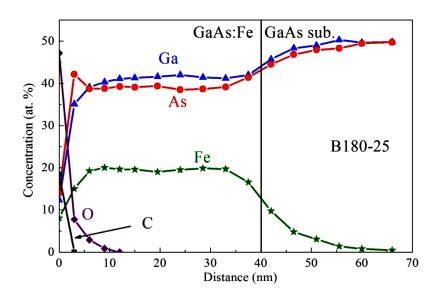


Рисунок 6.13. РФЭС профиль распределения элементов по глубине структуры В200-13.

На рисунке 6.13 представлен РФЭС профиль распределения концентрации атомов О, С, Fe, Ga и As по глубине структуры B180-25 ( $T_{\rm g}=180\,^{\circ}$ С,  $Y_{\rm Fe}=0.25$ ), имеющей в два раза большую технологическую концентрацию железа  $Y_{\rm Fe}$  относительно структуры B200-13. Средняя концентрация Fe в слое GaAs:Fe структуры B180-25 составляет 19 $\pm 1$  ат. %. Двукратное увеличение концентрации Fe относительно структуры B200-13 (рисунок 6.12) совпадает с двукратным увеличением  $Y_{\rm Fe}$  от 0.13 до 0.25. Полученная концентрация Fe в структуре B180-25 хорошо согласуется с данными о составе, полученными методом ЭДС спектроскопии в процессе микроскопических исследований (рисунок 6.7). Как и для структуры B200-13, в слое GaAs:Fe структуры B180-25 концентрации атомов Ga и As сравнимы по величине.

Используя метод, описанный в [296], были проанализированы фотоэлектронные линии As 3d, Ga 3d and Fe 2p3/2, полученные в процессе РФЭС

профилирования. Анализ фотоэлектронных линий As 3*d* и Ga 3*d* показал, что в слое GaAs: Fe присутствуют химические связи Ga-As, As-Fe и Ga-Fe. Идентификация спектральных компонент была проведена с использованием данных, представленных в работе [297]. Анализ фотоэлектронной линии Fe 2p3/2 не выявил наличие элементного Fe (поскольку интенсивность соответствующей спектральной компоненты находилась ниже предела обнаружения метода РФЭС, составляющего около 1 ат. %), но выявил наличие связей Ga-As, As-Ga Ga-Fe, As-Fe, а также связей Fe-As и Fe-Ga. Используемый метод анализа не позволяет различить связи Fe-As и Fe-Ga, может быть определено только суммарная концентрация химических связей Fe-As и Fe-Ga.

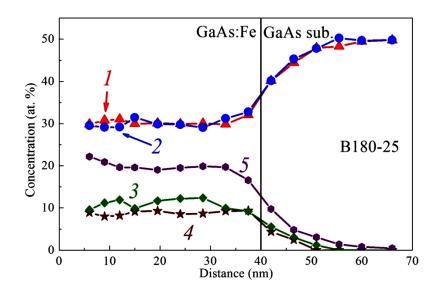


Рисунок 6.14. Профиль распределения по глубине концентрации атомов с различными химическими связями в структуре B180-25: I - концентрация атомов Ga, имеющих химическую связь с атомами As, 2 - концентрация атомов As, связанных с атомами Ga, 3 - концентрация атомов Ga, связанных с атомами Fe, 4 - концентрация атомов As, связанных с атомами Fe, 5 - концентрация всех химически связанных атомов Fe (Fe-Ga, Fe-As).

На рисунке 6.14 показан профиль распределения концентрации химически связанных атомов в структуре B180-25. Анализ химических связей показал, что сравнимое число атомов Ga и As химически связано с атомами Fe, следовательно, атомы Fe при высокой концентрации в GaAs равновероятно замещают атомы Ga и As. Отсутствие спектральной компоненты, соответствующей элементному Fe,

свидетельствует о том, что слой GaAs: Fe не содержит кластеров чистого Fe и атомов междоузельного Fe в регистрируемой концентрации (около 1 ат. %). В отличие от слоев (In,Fe)Sb, в которых атомы Fe замещают элементы III группы, особенностью GaAs является возможность равновероятного замещения атомами Fe элементов III и V группы. Это позволяет внедрять в процессе роста в GaAs очень высокое количество атомов Fe без необходимости компенсировать недостаток элемента V группы.

# 6.3. Оптические, магнитооптические и магнитотранспортные свойства слоев GaAs:Fe

#### 6.3.1. Спектры отражения слоев GaAs:Fe

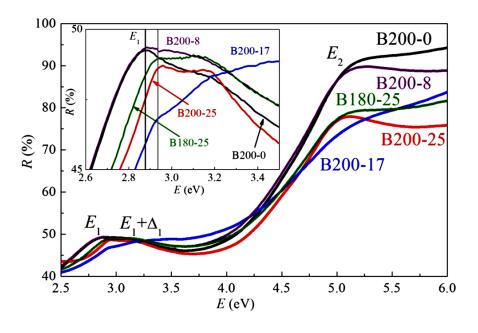


Рисунок 6.15. Спектры отражения при комнатной температуре для структур B200-0, B200-8, B200-17, B180-25 и B200-25. На вставке представлена спектральная область дублета  $E_1$  и  $E_1$ + $\Delta_1$ .

На рисунке 6.15 представлены спектры оптического отражения в диапазоне 2.5 – 6 эВ для полученных структур GaAs:Fe/GaAs при комнатной температуре с использованием спектрофотометра Cary Varian 6000i. Спектры отражения для слоев GaAs:Fe хорошо согласуются со спектром отражения нелегированного слоя

GaAs структуры 200-0. На спектрах присутствуют пики характерных для GaAs оптических переходов внутри зоны Бриллюэна. В частности, хорошо различается дублет  $E_1$  и  $E_1$ + $\Delta_1$ . На вставке к рисунку 6.15 представлена увеличенная область дублета  $E_1$  и  $E_1$ + $\Delta_1$ . Легирование Fe приводи к голубому смещению переходов в области  $E_1$  и  $E_1$ + $\Delta_1$ . Подобное поведение характерно для слоев  $A^{III}B^V$ , сильно легированных Fe, и наблюдалось для слоев (In,Fe)Sb (рисунок 4.33). Также смещение положения пиков  $E_1$  и  $E_1$ + $\Delta_1$  в сторону больших энергий с увеличением содержания Fe наблюдалось в парамагнитных слоях (Ga,Fe)As, полученных методом молекулярно лучевой эпитаксии [298] и связывалось с модификацией зонной структуры в результате sp-d гибридизации. Исследования спектров отражения показывают, что для полученных слоев GaAs:Fe зонная структура GaAs сохраняется даже при очень сильном легировании атомами Fe (около 20 ат. %).

# 6.3.2. Температурные зависимости удельного сопротивления слоев GaAs:Fe

Измерения удельного сопротивления слоев GaAs: Fe в диапазоне температур  $10-300~\rm K$  проводились на постоянном токе  $(1-10~\rm mkA)$  в геометрии ван дер Пау с использованием гелиевого криостата замкнутого цикла. Для расчета удельного сопротивления толщина слоев GaAs: Fe принималась равной 40 нм.

Слои GaAs и GaAs: Fe структур 200-0, 250-25 и 350-25 имеют слоевое сопротивление, сопоставимое со слоевым сопротивлением подложки i-GaAs (порядка  $10^9$  Ом/кв.), поэтому оценить их удельное сопротивление не представляется возможным. Однако, слои GaAs: Fe с  $Y_{\rm Fe} \ge 0.08$ , полученные при 180 и 200 °C, являются проводящими.

На рисунке 6.16 представлены температурные зависимости удельного сопротивления для слоев GaAs: Fe структур B200-8, B200-17, B200-25, B180-25-1 и B180-25-2. При этом сопротивление структур B180-25-1 и B180-25-2 на порядок меньше сопротивления структуры B200-25 в диапазоне температур 10 – 300 К.

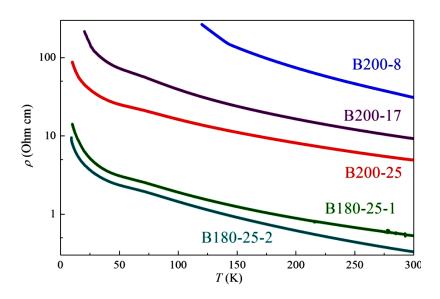


Рисунок 6.16. Температурные зависимости удельного сопротивления для структур B200-8, B200-17, B200-25, B180-25-1 и B180-25-2.

Проводимость полученных слоев GaAs: Fe сама по себе является интересным фактом. Известно, что слои GaAs, полученные при низких температурах (около 200 °C), имеют большое количество точечных дефектов, в первую очередь, антиструктурных дефектов As<sub>Ga</sub> (атом As в положении Ga) и вакансий Ga [299]. С дефектом  $As_{Ga}$  (*EL2*-центр) традиционно связывают глубокий донорный уровень, близкий с середине запрещенной зоны GaAs (энергия активации порядка 0.75 эВ) [300]. Вакансия Ga считается акцепторным дефектом, с которым связывают акцепторный уровень с энергией активации порядка 0.3 эВ [301]. При концентрации дефектов  $As_{Ga}$  порядка  $10^{19}$  см<sup>-3</sup> в слое GaAs, полученном методом 200 °C. молекулярно-лучевой эпитаксии при наблюдалась прыжковая проводимость по EL2 центрам и удельное сопротивление слоя составляло 14 Ом·см [300]. Для нелегированного слоя GaAs структуры 200-0 проводимости не наблюдается, что связано с недостаточным количеством дефектов As<sub>Ga</sub> для возникновения прыжковой проводимости. В слоях GaAs, полученных методом низкотемпературной молекулярно-лучевой эпитаксии, высокая вероятность образования дефектов As<sub>Ga</sub> связана со значительным превышением потока As над потоком Ga. Для процесса лазерного нанесения характерно равное количество атомов As и Ga, осаждающихся на подложку. Сильное легирование Fe (при

концентрации Fe более 5 ат. %) приводит в возникновению проводимости в слоях GaAs: Fe структур B200-8, B200-17, B200-25, B180-25-1 и B180-25-2, что указывает на роль атомов Fe в возникновении проводимости. В GaAs атомы Fe в положении Ga являются глубокой акцепторной примесью и формируют уровни с энергиями около 0.5 и 0.87 эВ выше края валентной зоны. Примесь Fe (с концентрацией до предела растворимости) в GaAs может быть использована как глубокая компенсирующую примесь для получения полуизолирующих слоев. Как видно из рисунка 6.16, удельное сопротивление слоев GaAs: Fe, полученных при 180 и 200 °C, увеличивается с понижением температуры. Однако, в диапазоне температур 300 – 77 зависимость является слабой: сопротивления структур B200-17, B200-25, B180-25-1 и B180-25-2 увеличивается не более чем в пять раз. При температурах ниже 70 К рост удельного сопротивления с понижением температуры становиться более резким. Поскольку проводимость сохраняется вплоть до 10 К, термоактивированным забросом электронов из валентной зоны на акцепторные уровни Fe можно пренебречь.

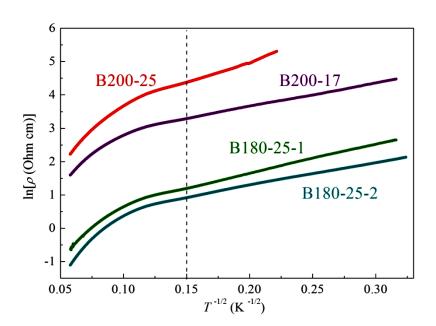


Рисунок 6.17. Температурные зависимости удельного сопротивления в координатах  $\ln \rho$  от  $T^{-1/2}$  для структур B200-17, B200-25, B180-25-1 и B180-25-2.

На рисунке 6.17 представлены температурные зависимости удельного сопротивления для структур В200-17, В200-25, В180-25-1 и В180-25-2, построенные в координатах  $\ln \rho$  от  $T^{1/2}$ . Зависимости  $\rho(T)$  спрямляются при показателе степени m в выражении (4.2), равном 1/2. Спрямление зависимости  $\rho(T)$  в подобных координатах свидетельствует о переносе электронов по состояниям вблизи уровня Ферми. В отличие от слоев (In,Fe)Sb, для которых зависимости спрямлялись при показателе степени m = 1/4, что соответствует прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка, для слоев GaAs:Fe показатель степени составляет 1/2. Подобное значение показателя степени в выражении (4.2) связывается с переносом по разрешенным энергетическим центров, состояниям примесных разделенных энергетическим (кулоновская щель) [154]. В целом, соответствие зависимостей  $\rho(T)$  закону (4.2) указывает на проводимость по состояниям в запрещенной зоне, в том числе, по примесной зоне. Наблюдаемая относительно высокая проводимость слоя GaAs:Fe для структур В180-25-1, В180-25-2, В200-25, В200-17, В200-8 может быть интерпретирована как проводимость носителей заряда по сформированной акцепторной примесной зоне Fe. Известно, что для относительно глубоких акцепторных примесей Mn и Ni в GaAs возможно формирование примесной зоны, отделенной от края валентной зоны. Перенос носителей заряда в данном случае может осуществляться в пределах примесной зоны Mn и Ni. Перенос носителей заряда по акцепторной примесной зоне Mn в GaAs структурах с δ-слоем Mn рассматривался в главе 3. По-видимому, формирование примесной зоны Fe в сильно легированном GaAs также возможно. Сопротивление слоев GaAs:Fe, полученных при 200 °C, уменьшается с увеличением концентрации Fe. Это связано с большей вероятностью перекрытия волновых функций электронов атомов Fe, что должно приводить к уширению разрешенных состояний примесной зоны. Также это должно приводить к увеличению концентрации носителей заряда независимо OT ИХ природы. Следует отметить, сопротивление структур В180-25-1 и В180-25-2 намного ниже (на порядок величины во всем диапазоне температур), чем у структуры В200-25 (рисунок 6.16). Увеличение температуры роста приводит к увеличению неоднородности распределения атомов Fe в пределах слоя GaAs:Fe, что приводит к уменьшению проводимости. Увеличение температуры процесса также должно приводить к уменьшению концентрации дефектов  $As_{Ga}$ , являющихся глубокими донорами и, возможно, определяющими концентрацию основных носителей в слоях GaAs:Fe. Поэтому структуры B250-25 и B350-25 являются полуизолирующими.

Относительно высокое удельное сопротивление и низкая подвижность делает исследование эффекта Холла недостоверным. Исследования эффекта Зеебека около комнатной температуры показали, что полученные проводящие слои GaAs: Fe обладают электронным типом проводимости. Это согласуется с представлениями проводимости по акцепторной примесной зоне Fe, частично заполненной электронами.

# 6.3.3. Магнитотранспортные свойства слоев GaAs:Fe

Следствием высокого сопротивления проводящих слоев и малой подвижности носителей является то, что измеряемая зависимость сопротивления Холла от магнитного поля ( $R_{\text{MeasH}}(H)$ ) полностью определяется зависимостью продольного сопротивления от магнитного поля (магнитосопротивлением). Это наблюдается как в геометрии ван дер Пау, так и при изготовлении мостиков Холла с использованием фотолитографии. Для исследованных проводящих слоев GaAs: Fe истинные зависимости сопротивления Холла от магнитного поля ( $R_{\text{H}}(H)$ ), являющиеся нечетной функций по магнитному полю, не могут быть достоверно извлечены из полученных экспериментальных зависимостей  $R_{\text{MeasH}}(H)$ . В связи с этим далее будут анализироваться зависимости магнетосопротивления.

На рисунке 6.18 (а) представлено магитосопротивление в диапазоне температур 75-295 К для структуры B200-17 при ориентации магнитного поля перпендикулярно плоскости слоя GaAs:Fe. Зависимости MR(H) являются гистерезисными, что свидетельствует о ферромагнитом состоянии слоя GaAs:Fe. Гистерезис на зависимости сохраняется до температуры порядка 250 К. Это

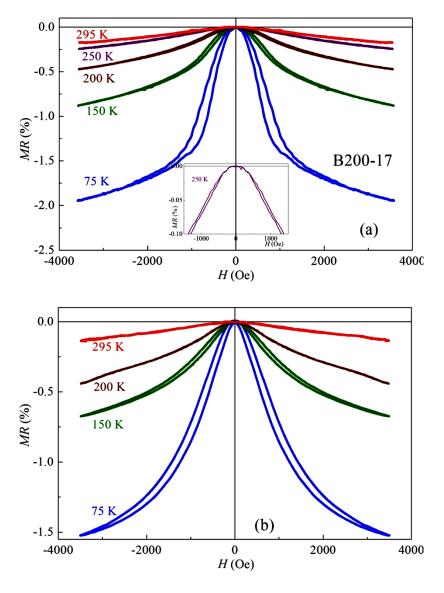


Рисунок 6.18. Магнетосопротивление структуры B200-17 при различных температурах. (а) Магнитное поле ориентировано перпендикулярно плоскости структуры. На вставке представлена зависимость MR(H) при 250 К. (b) Магнитное поле ориентировано вдоль плоскости структуры.

позволяет сделать вывод о том, что температура Кюри находится вблизи этой температуры. На рисунке 6.18 (b) представлены зависимости MR(H) при ориентации магнитного поля вдоль плоскости слоя GaAs:Fe. Следует обратить внимание на то, что при 75 K зависимость MR(H) полностью не выходит на насыщение в магнитном поле  $\pm$  3500 Э, в том время как зависимость MR(H) для ориентации магнитного поля перпендикулярно плоскости структуры насыщается в магнитном поле более 2000 Э (рисунок 6.18 (a)). Также при 200 K для

магнитного поля в плоскости структуры на зависимости MR(H) гистерезис не проявляется, в отличие от зависимости MR(H) при 200 К для перпендикулярного магнитного поля (рисунок 6.18 (а)). Это указывает на то, что ось легкого намагничивания ориентирована преимущественно перпендикулярно плоскости слоя GaAs:Fe.

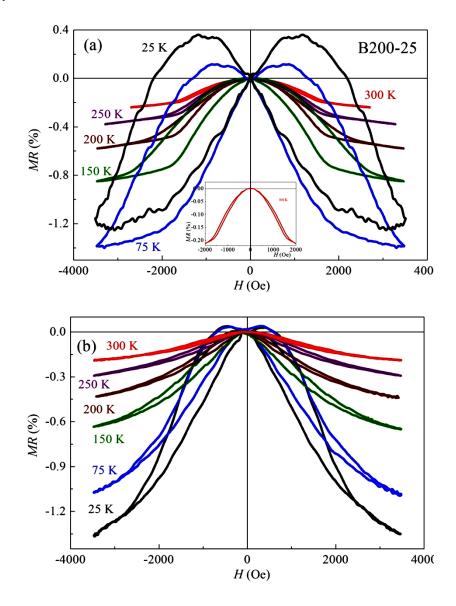


Рисунок 6.19. Магнетосопротивление структуры B200-25 при различных температурах. (а) Магнитное поле ориентировано перпендикулярно плоскости структуры. На вставке представлена зависимость MR(H) при 295 К. (b) Магнитное поле ориентировано вдоль плоскости структуры.

На рисунке 6.19 (a) представлены зависимости MR(H) в диапазоне температур 25-300 К для структуры B200-25 при ориентации магнитного поля

перпендикулярно плоскости слоя GaAs:Fe. Увеличение концентрации приводит к значительно более ярко выраженному гистерезисному характеру зависимостей MR(H). При 25 и 75 K зависимости MR(H) не насыщаются в 3500 Э.  $\pm$ Гистерезис доступном магнитном поле на кривых магнитосопротивления сохраняется до 300 К. Это свидетельствует о том, что температура Кюри слоя GaAs: Fe превышает комнатную температуру. На рисунке 6.19 (b) представлены зависимости MR(H) при различных температурах при ориентации магнитного поля вдоль плоскости структуры. Зависимости также являются гистерезисными до комнатной температуры, но, в отличие от случая ориентации магнитного поля перпендикулярно плоскости структуры (рисунок 6.19 (a)), зависимости MR(H) не выходят на явное насыщение при температурах выше 150 К. Следовательно, ось легкого намагничивания ориентирована преимущественно перпендикулярно плоскости слоя GaAs: Fe аналогично тому, что наблюдалось для структуры В200-17 (рисунок 6.17). Перпендикулярная магнитная анизотропия связана с колончатой периодической структурой областей перекрытия микродвойников, обогащенных атомами Fe. Подобная перпендикулярная магнитная анизотропия наблюдалась в слое (Ga<sub>0.7</sub>, Fe<sub>0.3</sub>)Sb, полученном методом молекулярно-лучевой эпитаксии и содержащем подобные колончатые обогащенные Ге нанообласти магнитного полупроводника [192].

На рисунке 6.20 представлены кривые магнитосопротивления в диапазоне температур 30-295 К для структуры B180-25-1 при ориентациях магнитного поля перпендикулярно плоскости структуры и в плоскости структуры. Вид кривых схож с магнетосопротивлением структуры B200-25 (рисунок 6.18). Форма зависимостей MR(H) для различных ориентаций магнитного поля, как и для структур B200-17 и B200-25, свидетельствует об ориентации оси легкого намагничивания преимущественно перпендикулярно плоскости слоя GaAs:Fe. Гистерезисный характер магнитосопротивления, как и для структуры B200-25, свидетельствует о том, что  $T_C$  превышает комнатную температуру. Следует отметить, что для структуры B180-25-1 гистерезис на зависимостях MR(H) выражен слабее, чем для структуры B200-25 (рисунок 6.19). Вероятно, это связано

с меньшей шириной обогащенных Fe колончатых областей перекрытия микродвойников для структуры B180-25-1 (рисунки 6.5 и 6.8).

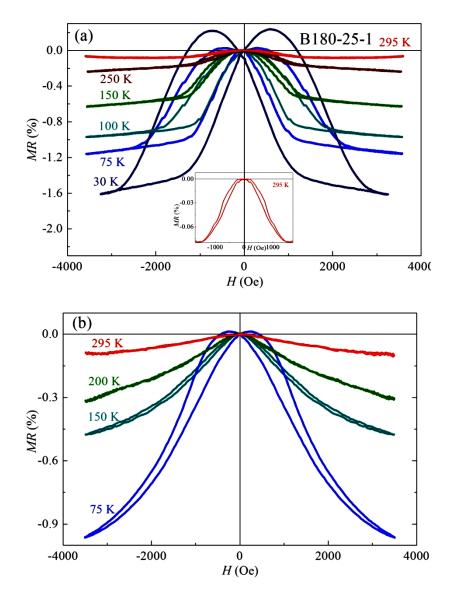


Рисунок 6.20. Магнетосопротивление структуры B180-25-1 при различных температурах. (а) Магнитное поле ориентировано перпендикулярно плоскости структуры. На вставке представлена зависимость MR(H) при 295 К. (b) Магнитное поле ориентировано вдоль плоскости структуры.

На рисунке 6.21 изображены зависимости MR(H) в диапазоне температур 30 — 295 К для структуры B180-25-2 при ориентациях магнитного поля перпендикулярно плоскости структуры и в плоскости структуры. Структура

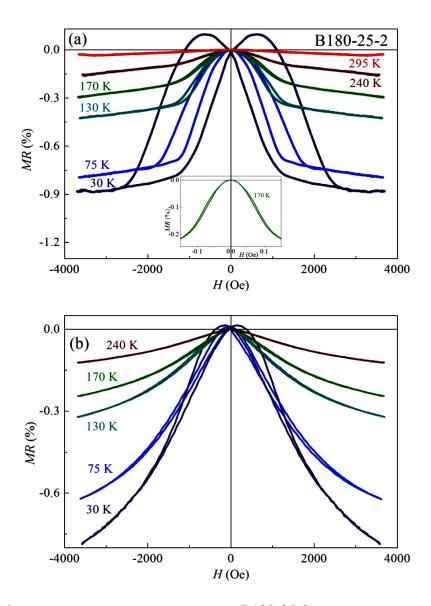


Рисунок 6.21. Магнетосопротивление структуры B180-25-2 при различных температурах. (а) Магнитное поле ориентировано перпендикулярно плоскости структуры. На вставке представлена зависимость MR(H) при 170 К. (b) Магнитное поле ориентировано вдоль плоскости структуры.

В180-25-2 отличается от структуры В180-25-1 тем, что слой GaAs: Fe был получен (001).Из ориентированной GaAs на точно подложке кривых магнитосопротивления для разных ориентаций магнитного поля следует, что для B180-25-2 структуры также характерна перпендикулярная анизотропия. Однако, при ориентации магнитного поля перпендикулярно плоскости, гистерезис на зависимостях MR(H) выражен слабее, чем для структуры В180-25-1 (рисунок 6.20(а)). Также в такой геометрии эксперимента для структуры В180-25-2 гистерезис сохраняется до 170 K, в то время как для структуры В180-25-1 гистерезис присутствует и при 295 K (рисунок 6.20(а)). Из полученных данных можно сделать вывод, что ориентация подложки оказывает влияние на магнитные свойства слоя GaAs: Fe. Подобный эффект наблюдался для слоев (In,Fe)As, полученных на подложках GaAs (001) с различным углом разориентации [186]. Увеличение угла разориентации приводило к усилению ферромагнитных свойств слоя (In,Fe)As, что связывалось с увеличением локальной концентрации Fe в области ступеней подложки. Наличие ступеней на вицинальной подложки GaAs (001) также должно способствовать увеличению локальной концентрации Fe (вероятно в области колончатых доменов) и для полученных слоев GaAs: Fe.

#### 6.3.4. Магнитный циркулярный дихроизм для слоев GaAs:Fe

Для подтверждения формирования однофазного магнитного полупроводника GaAs: Fe были проведены исследования эффекта магнитоциркулярного дихроизма при облучении светом с различной длиной волны. Экспериментальная установка была описана в пункте 4.3.5. главы 4.

На рисунке 6.22 (а) представлены зависимости эффекта МЦД от внешнего магнитного поля для структуры В180-25-2 при 25 К для энергии квантов падающего света в диапазоне 2.03 – 1.4 эВ. При энергиях кванта света 2.03 и 1.8 эВ, что больше ширины запрещенной зоны GaAs (около 1.5 эВ при 25 К), MCD(H)полученные зависимости являются гистерезисными имеют максимальную амплитуду. Ширина петли гистерезиса согласуется гистерезисными зависимостями магнетосопротивления при низких температурах (рисунок 6.20). При уменьшении энергии кванта света до 1.51 эВ наблюдается значительное уменьшение величины МСО. Для энергии кванта света 1.4 эВ, что меньше  $E_{\rm g}$  для GaAs при 25 K, эффект МЦД практически пропадает. Таким образом, для слоя GaAs: Fe структуры B180-25-2 присутствует ярко выраженная

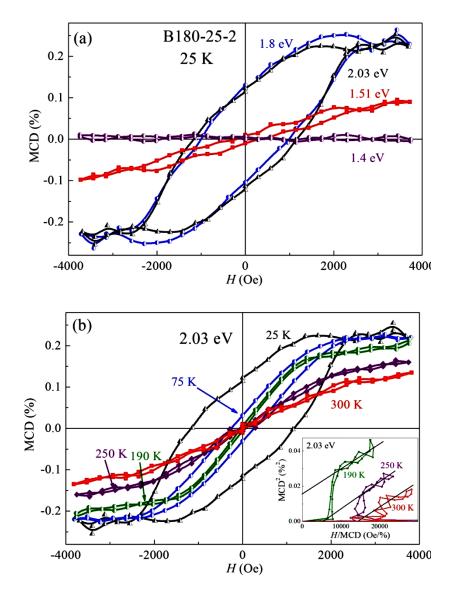


Рисунок 6.22. (а) Зависимости эффекта МЦД от внешнего магнитного поля для структуры B180-25-2 при 25 K для различных значений энергии квантов падающего света. (b) Зависимости эффекта МЦД от внешнего магнитного поля для структуры B180-25-2 при энергии квантов падающего света 2.03 эВ и различных температурах. На вставке представлены зависимости MCD(H) в координатах Арротта.

спектральная зависимость величины эффекта МЦД с порогом вблизи ширины запрещенной зоны GaAs. Отсутствие эффекта при энергиях света меньше  $E_{\rm g}$ (когда GaAs и, следовательно, тонкий слой GaAs: Fe становится практически прозрачным) свидетельствует о том, что ферромагнитный МЦД сигнал связан со полупроводника GaAs:Fe, a ферромагнитными магнитного не второй фазы (кластерами Fe включениями или интерметаллическими

ферромагнитными кластерами). Подобная спектральная зависимость эффекта МЦД характерна для однофазного магнитного полупроводника (Ga,Mn)As [159]. На рисунке 6.22 (b) представлены зависимости MCD(H) для структуры B180-25-2в диапазоне температур 25 – 300 К при энергии квантов света 2.03 эВ. С увеличением температуры гистерезис на зависимостях уменьшается, что согласуется с кривыми магнитосопротивления для структуры В180-25-2 (рисунок 6.21). Построения в координатах Аррота показывают, что зависимости MCD(H)имеют ферромагнитный характер до температуры около 200 К, что согласуется с температурой Кюри 170 K), (около полученный ИЗ исследований магнетосопротивления при различных температурах (рисунок 6.20).

На рисунке 6.23 (а) представлены зависимости эффекта МЦД от внешнего магнитного поля для структуры В200-25 при 25 К для энергии квантов падающего света в диапазоне 2.03 – 1.37 эВ. Пока энергия фотонов больше ширины запрещенной зоны GaAs, зависимости MCD(H) являются гистерезисными и не насыщения у зависимости MCD(H) полностью насыщаются. Отсутствие согласуется с зависимостями магнитосопротивления при магнитном поле, перпендикулярном плоскости структуры (рисунок 6.19 (а)). Подобно тому, что наблюдалось для структуры В180-25-2, при энергии фотонов вблизи собственного края поглощения GaAs (1.5 эВ) величина MCD сильно уменьшается. При энергии квантов света 1.37 эВ эффект МЦД практически отсутствует. На рисунке 6.23 (b) представлены зависимости MCD(H) для структуры B200-25 в диапазоне температур 25 - 300 K при энергии квантов света 2.03 эВ. Зависимости MCD(H)подтверждают, что температура Кюри слоя GaAs:Fe структуры B200-25 превосходит 300 К.

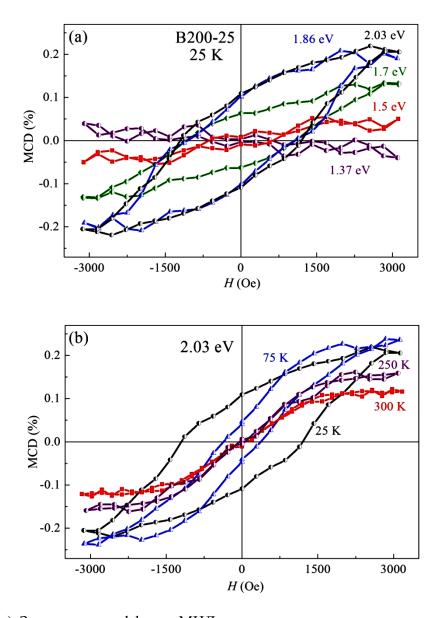


Рисунок 6.23. (a) Зависимости эффекта МЦД от внешнего магнитного поля для структуры B200-25 при 25 К для различных значений энергии квантов падающего света. (b) Зависимости эффекта МЦД от внешнего магнитного поля для структуры B200-25 при энергии квантов падающего света 2.03 эВ и различных температурах.

Для структуры B200-25 исследования эффекта МЦД также были проведены при температуре 295 К в магнитном поле  $\pm$  15500 Э. На рисунке 6.24 представлены зависимости МСD(H) для структуры B200-25 при 295 К для энергии фотонов в диапазоне 1.3 – 2.59 эВ. Для энергий фотонов 2.59, 2.06 и 1.58 эВ, что больше  $E_{\rm g}$  для GaAs при 295 К, зависимости МСD(H) демонстрируют выход на насыщение в магнитном поле более 2000 Э. Форма зависимостей МСD(H) с выходом на постоянное значение величины МСD подтверждает

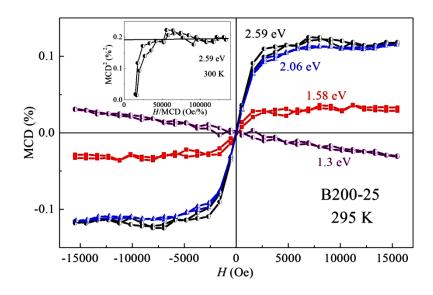


Рисунок 6.24. (a) Зависимости эффекта МЦД от внешнего магнитного поля для структуры B200-25 при 295 K для различных значений энергии квантов падающего света. На вставке представлена зависимость MCD(H) в координатах Арротта.

ферромагнитное состояние слоя GaAs: Fe при комнатной температуре. Как и для измерений, проведенных при 25 К (рисунок 6.23 (а)), для энергии фотонов 1.3 эВ (меньшей  $E_{\rm g}$ ) величина эффекта МЦД минимальная и зависимость МСD(H) линейная. Таким образом, ферромагнитные свойства структуры B200-25 связаны с собственным (intrinsic) ферромагнетизмом слоя GaAs: Fe.

На рисунке 6.25 представлены зависимости эффекта МЦД от внешнего магнитного поля для структуры 250-25, измеренные при 25 К для значений энергии квантов падающего света 1.83 и 1.4 эВ, а также при 300 К для энергии квантов света 1.83 эВ. Для слоя GaAs:Fe, полученного при 250 °C, также наблюдается спектральная зависимость эффекта МЦД, следовательно, основной вклад в МЦД дают области магнитного полупроводника GaAs:Fe. Это подтверждает предположение о том, что наблюдаемые когерентные кластеры являются областями магнитного полупроводника GaAs:Fe (рисунок 6.11).

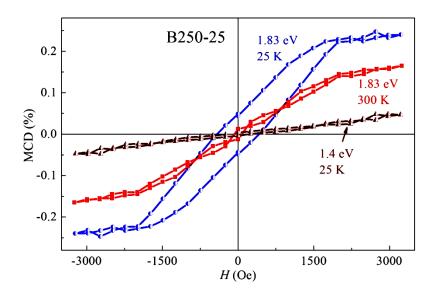


Рисунок 6.25. Зависимости эффекта МЦД от внешнего магнитного поля для структуры B250-25, измеренные при 25 К для значений энергии квантов падающего света 1.83 и 1.4 эВ, а также при 300 К для энергии квантов света 1.83 эВ.

Таким образом, исследования магнитного циркулярного дихроизма подтверждают то, что проводящие слои GaAs: Fe структур B180-25-2 и B200-25 с концентрацией Fe около 20 ат. % являются магнитным полупроводником с собственным ферромагнетизмом и  $T_{\rm C}$  выше комнатной для структуры B200-25. Поскольку слои GaAs: Fe содержат колончатые области с концентрацией Fe выше средней, разделенные областями с концентрацией Fe ниже средней, эти области имеют различную температуру Кюри. Высокотемпературный собственный ферромагнетизм связан с колончатыми областями магнитного полупроводника GaAs: Fe с повышенной концентрацией Fe.

#### 6.3.5. Магнито-силовая микроскопия слоев GaAs:Fe

Поскольку температура Кюри полученных слоев GaAs: Fe может превышать комнатную, то с использованием метода магнитно-силовой микроскопии возможно наблюдение специфического магнитного контраста их поверхности.

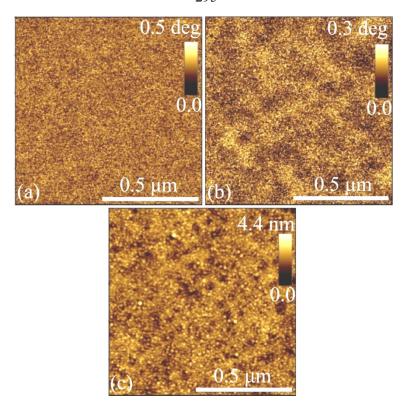


Рисунок 6.26. (a) МСМ изображение участка поверхности размером 1х1 мкм<sup>2</sup> для структуры B200-25 в нулевом магнитном поле. (b) МСМ изображение участка поверхности размером 1х1 мкм<sup>2</sup> для структуры B200-25 в перпендикулярном магнитном величиной 2300 Э. (c) АСМ изображение соответствующего участка.

На рисунке 6.26 представлены МСМ изображения участка поверхности размером 1х1 мкм<sup>2</sup> для структуры В200-25, полученные в нулевом магнитном поле (a) и во внешнем магнитном поле, равном 2300 Э (b). Магнитное поле перпендикулярно поверхности Ha **MCM** прикладывалось структуры. изображении, полученном без внешнего магнитного поля, магнитного контраста не наблюдается. Однако, на MCM изображении, полученном в магнитном поле H= 2300 Э, присутствует слабый, но хорошо детектируемый магнитный контраст. Магнитный контраст имеет явное отличие от поверхностной АСМ морфологии, представленной на рисунке 6.26 (с). Отсутствие магнитного контраста на МСМ изображении без внешнего магнитного поля, вероятно, связано с малой величиной остаточной GaAs:Fe намагниченности слоя при комнатной температуре. Наблюдение магнитного контраста во внешнем магнитном поле подтверждает то, что температура Кюри слоя GaAs:Fe структуры B200-25

превышает комнатную. Результаты МСМ исследований согласуются с полученными данными по изучению магнитосопротивления и магнитного циркулярного дихроизма. Следует отметить, что исследования поверхности структуры методом Кельвин зондовой силовой микроскопией показывают, что распределение поверхностного потенциала не совпадает с полученным магнитным контрастом. Это подтверждает корректность полученных МСМ результатов.

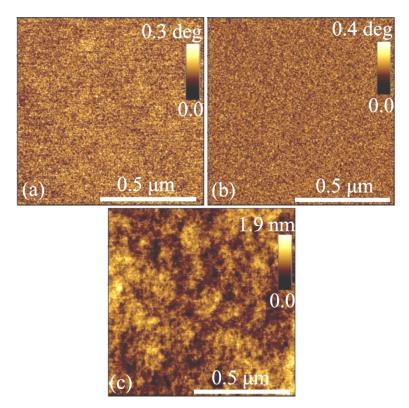


Рисунок 6.27. (а) МСМ изображение участка поверхности размером 1х1 мкм<sup>2</sup> для структуры B200-8 в нулевом магнитном поле. (b) МСМ изображение участка поверхности размером 1х1 мкм<sup>2</sup> для структуры B200-8 в перпендикулярном магнитном поле величиной 2300 Э. (c) АСМ изображение соответствующего участка.

На рисунке 6.27 представлены МСМ изображения участка поверхности размером 1х1 мкм<sup>2</sup> для структуры B200-8, полученные в нулевом магнитном поле (а) и во внешнем магнитном поле, равном 2300 Э (b). Для слоя GaAs: Fe структуры B200-8, имеющего в три раза меньшую концентрацию Fe, магнитного контраста при комнатной температуре не наблюдается, в том числе, во внешнем магнитном

поле. Это является следствием того, что слой GaAs: Fe структуры B200-8 при комнатной температуре является парамагнитным.

### 6.4. Обсуждение

Как обсуждалось выше, наиболее вероятно, что проводимость полученных слоев GaAs: Fe связана с переносом электронов по примесной зоне Fe. Увеличение концентрации Fe приводит к возрастанию проводимости слоя (Ga,Fe)As как результат большей вероятности перекрытия волновых функций соседних атомов Fe. Исследования пространственного распределения волновой функции Fe<sub>Ga</sub> в GaAs методом сканирующей туннельной микроскопии показали, что волновая функция Fe может иметь протяженность до 2 - 2.5 нм [302,303]. Это делает возможным их перекрытие и формирование примесной зоны в GaAs:Fe. Согласно исследованиям химического состава слоев GaAs:Fe методом ЭДС (рисунки 6.7 и 6.9) и РФЭС (рисунки 6.12 и 6.13), до 50 % введенных атомов Fe находятся в позиции замещения атомов As (Fe<sub>As</sub>). Считается, что атомы Fe в GaAs занимают позицию атомов Ga, что экспериментально наблюдается до концентраций атомов Fe порядка 2 ат. % [304]. Особенности расположения атомов Fe в GaAs при концентрациях 10 ат. % и более, по-видимому, были исследованы впервые для обсуждаемых структур. В литературе содержится информации не электрической активности в GaAs атомов Fe<sub>As</sub>. Исходя из электронной конфигурации Fe можно заключить, что в положении элемента V группы, как и в положении элемента III группы, атом Fe должен являться акцептором. Потенциально возможна ситуация, аналогичная случаю  $Fe_{Ga}$ когда для образования химической связи с окружающими атомами Ga будут использоваться валентные s электроны и электроны с d оболочки. В предельном случае для изоэлектронного замещения атома As потребуется пять электронов (два с s оболочки и три с d), что приведет к зарядовому состоянию  $\mathrm{Fe}^{5+}$  ( $3d^3$ ) для центра Fe<sub>As</sub>. Другим предельным случаем является использование на образование химической связи только двух электронов с *s* орбитали, в этом случае центр Fe<sub>As</sub>

будет иметь зарядовое состояние  $Fe^{2+}$  (3 $d^6$ ) и будет иметь место нехватка трех электронов для насыщения химических связей с четырьмя окружающими атомами Ga. В этих предельных случаях и в любом промежуточном (потенциально возможны зарядовые состояния  $Fe^{2+} - Fe^{5+}$ ) центры  $Fe_{As}$  должны является акцепторами с потенциальной возможностью захвата электрона на dоболочку или валентную s. Акцепторные уровни центра  $Fe_{As}$  при их расположении в пределах запрещенной зоны GaAs, как и акцепторные уровни центра  $Fe_{Ga}$ , потенциально могут участвовать в формировании интервала разрешенных состояний в запрещенной зоне GaAs (примесной зоны). Для реализации механизма проводимости по состояниям в запрещенной зоне, в частности, по примесной зоне, необходимо наличие электронов на акцепторных состояниях центров  $Fe_{Ga}$  и  $Fe_{As}$  . Подвижность электронов при механизме переноса по состояниям примесной зоны должна быть мала (порядка 1 см<sup>2</sup>/В·с или меньше). Также, как показали исследования методами ПЭМ, ЭДС и РФЭС, в слоях GaAs: Fe присутствует периодическая вертикальная структура из областей с различной концентрацией Fe. Это должно приводить к пространственной неоднородности распределения центров Fe<sub>Ga</sub> Fe<sub>As</sub>, следовательно, пространственной неоднородности встроенного электрического поля и к сильной модуляции потенциального профиля. Это должно приводить к дополнительному уменьшению подвижности электронов. При подвижности электронов равной 0.1 – 1  $cm^2/B \cdot c$  и удельном сопротивлении 0.5 Ом $\cdot cm$  (удельное сопротивление структуры В180-25-1 при 300 К), концентрация электронов проводимости должна составлять порядка  $10^{19} - 10^{20}$  см<sup>-3</sup>. Это намного меньше концентрации атомов Fe, составляющей величину до  $8 \cdot 10^{21}$  см<sup>-3</sup> (20 ат. %). Однако, это возможно, поскольку акцепторные состояния центров Fe изначально не источниками электронов должны являться донорные центры иной природы, концентрация которых может быть значительно меньше концентрации атомов Fe. Вероятно, что основным источником электронов проводимости являются донорные антиструктурные дефекты As<sub>Ga</sub>. Как обсуждалось в пункте 6.3.2., дефекты As<sub>Ga</sub> характерны для низкотемпературного GaAs. В GaAs возможно

возникновение ряда собственных точечных дефектов и их комплексов [305], часть из которых является ловушкой для дырок, т.е. донорными центрами [306]. Оцененная концентрация электронов проводимости в полученных проводящих слоях GaAs: Fe, составляющая порядка  $10^{19} - 10^{20}$  см<sup>-3</sup>, вполне может быть связана с концентрацией антиструктурных дефектов As<sub>Ga</sub>. Концентрация донорных дефектов в низкотемпературном GaAs может составлять порядка 10<sup>19</sup> см<sup>-3</sup> [300]. В нелегированном слое GaAs структуры 200-8, вероятно, концентрация дефектов As<sub>Ga</sub> ниже и прыжковая проводимость не возникает. Легирование железом может приводить к увеличению концентрации точечных дефектов относительно нелегированного слоя GaAs. Замещение атомами Fe атомов As может приводить к повышению концентрации дефектов As<sub>Ga</sub> в слоях GaAs: Fe относительно нелегированного слоя GaAs (структура 200-0). Увеличение проводимости слоя GaAs с увеличением концентрации Fe наблюдалось для парамагнитных слоев (Ga,Fe)As, полученных методом МЛЭ [209], и было объяснено донорным характером части атомов Fe. Это предположение не согласуется с тем, что слой GaAs: Fe структуры B200-25, полученный при 200 °C, имеет на порядок большее сопротивление, чем слой GaAs:Fe структур B180-25-1 и B180-25-2, полученный при 180 °С (рисунок 6.16). По видимому, уменьшение температуры роста приводит к увеличению концентрации электрически активных дефектов, что является причиной уменьшения сопротивления слоев GaAs:Fe. Также следует отметить, что при ростовой температуре 180 °C скорость диффузии атомов Fe меньше, следовательно, в слое GaAs:Fe структур B180-25-1 и B180-25-2 распределение Fe более однородное, чем в слое 200-25 (что подтверждают данные электронной микроскопии). Следовательно, примесная зона Fe пространственно более однородна, что приводит к меньшему удельному сопротивлению структур В180-25-1 и В180-25-2. Сложный спектр уровней в запрещенной зоне был получен для МЛЭ парамагнитных слоев (Ga,Fe)As [307]. Эти МЛЭ слои (Ga,Fe)As обладали проводимостью *п*-типа с концентрацией носителей заряда (электронов)  $10^{17} - 10^{21} \ \text{cm}^{-3}$  и подвижностью  $\sim 0.1 \ \text{cm}^2/\text{B}\cdot\text{c}$  [209]. Рассматриваемые слои GaAs:Fe, полученные методом ИЛО, имеют на порядок большую концентрацию

Fe, чем парамагнитные МЛЭ слои (Ga,Fe)As. В связи с этим можно предположить, что полученные слои GaAs:Fe могут иметь концентрацию носителей заряда (электронов) порядка  $10^{19} - 10^{21}$  см<sup>-3</sup>.

Совокупность полученных результаты позволяет заключить, что впервые были получены однофазные проводящие слои магнитного полупроводника GaAs:Fe. Из возможных механизмов ферромагнетизма в данных слоях сразу можно исключить механизм косвенного обменного взаимодействия между атомами Fe посредством носителей заряда в зоне проводимости или валентной зоне (*sp-d* обмен Зинера), поскольку акцепторные уровни Fe расположены ближе к середине запрещенной зоны GaAs, и концентрация зонных носителей заряда при низких температурах должна быть очень мала. Поскольку проводимость в рассматриваемых слоях GaAs:Fe связана с переносом электронов по примесной зоне Fe, то наиболее вероятно, что примесная зона играет определяющую роль при образовании ферромагнитного обмена между атомами Fe. Определяющая роль примесной зоны в ферромагнитном обмене наблюдается в системе (Ga,Mn)As. Для (Ga,Mn)As при обменном взаимодействии посредством носителей в примесной зоне Мп часто используется термин "двойной обмен Зинера". Как обсуждалось в главе 1, считается, что акцепторный уровень Mn в GaAs не связан с уровнями d оболочки атома Mn. В то время как термин "двойной обмен" был введен Зинером для механизма перехода электрона между уровнями d орбиталей соседний атомов Мп. Обменное взаимодействие посредством носителей в примесной зоне для (Ga,Mn)As по своей сути ближе к *sp-d* обмену Зинера, поскольку состояния примесной зоны Мп являются отщепленными р состояниями валентной зоны GaAs. Для Fe в GaAs ситуация принципиально отличается тем, что акцепторные уровни Fe в GaAs являются e и  $t_2$  уровнями d оболочки атомов fе. Следовательно, перенос электронов осуществляется между состояниями dоболочки соседних атомов Fe. Атомы Fe<sub>Ga</sub> в GaAs могут находиться в двух зарядовых состояниях  $Fe^{3+}$  (нейтральный акцептор) и  $Fe^{2+}$  (после захвата электрона). При этом происходят изменения заполнения d оболочки Fe, обеспечивающей ненулевой магнитный момент атома. Орбитали d подоболочки

атома Fe в GaAs также участвуют в образовании химической связи с р окружающими атомами As. Зарядовое состояние атомов Fe<sub>As</sub> также должно меняться при захвате электрона (как и для  $Fe_{Ga}$ , вероятно, захват происходит на dоболочку). Таким образом, перенос электронов сопровождается изменением валентности атома Fe и заполнением d оболочки. Это делает возможным механизм двойного d-d обмена Зинера в той форме, как он был предложен для объяснения ферромагнитного обменного взаимодействия В манганитах [Zener51, Anderson55]. Следует отметить, что ЭПР исследования ферромагнитных кристаллов GaAs: Fe выявили обменно-связанные пары атомов железа типа  $Fe(3d^5)$ -As-  $Fe(3d^5)$  со средним расстоянием между ядрами 0.49 нм [207], что делает потенциально возможным механизм сверхобмена между атомами Fe через промежуточный немагнитный атом. Однако, для полученных слоев GaAs:Fe, в которых присутствует ярко выраженная проводимость по локализованным состояниям вблизи уровня Ферми (что связано с примесной зоной Fe), наиболее вероятным механизмом ферромагнетизма является механизм двойного d-d обмена Зинера.

На основе полученных экспериментальных и литературных данных можно сделать вывод, что в настоящее время ферромагнетизм в слоях  $A^{III}B^V$ , сильно легированных Fe, не может быть интерпретирован в рамках одной общей модели обменного взаимодействия между атомами Fe. Согласно литературным данным, в слоях (In,Fe)As обменное взаимодействие связано с косвенным обменным взаимодействием посредством электронов проводимости (*sp-d* обмен Зинера). В полуизолирующих слоях (AI,Fe)Sb [197] и слоях (In,Fe)Sb [199,201,202,203] наиболее вероятен механизм ферромагнитного сверхобмена. В слоях (Ga,Fe)Sb обменное взаимодействие рассматривается в рамках модели двойного обмена Зинера [195]. Однако, по своим свойствам слои (Ga,Fe)Sb близки к (In,Fe)Sb, что может указывать на схожесть механизмов обмена, т.е. в (Ga,Fe)Sb потенциально не исключен ферромагнитный сверхобмен. В ферромагнитных слоях GaAs:Fe наиболее вероятным является механизм двойного обмена Зинера [213].

#### 6.5. Выводы по главе 6

- 1) Методом импульсного лазерного осаждения при температурах ростового процесса  $180-200\,^{\circ}\mathrm{C}$  возможно получение однофазных эпитаксиальных слоев GaAs: Fe n-типа проводимости со средней концентрацией Fe до  $20\,\mathrm{at}$ . %.
- 2) Однофазные слои GaAs: Fe являются вертикальной периодической системой, в которой существуют колончатые наноразмерные области с концентрацией Fe выше средней, разделенные областями с концентрацией Fe ниже средней. Колончатые области представляют собой домены перекрывающихся микродвойников.
- 3) В слоях GaAs: Fe со средней концентрацией Fe равной 10 20 ат. % атомы Fe равновероятно замещают как атомы Ga, так и атомы As.
- 4) Слои GaAs: Fe со средней концентрацией Fe равной 20 ат. % являются ферромагнитным полупроводником с температурой Кюри, превышающей комнатную. Исследования магнитного циркулярного дихроизма подтверждают, что ферромагнетизм в слоях GaAs: Fe является собственным.
- 5) Выявлена перпендикулярная магнитная анизотропия слоев GaAs:Fe, что связано с наличием колончатых областей, обогащенных Fe.
- 6) Транспортные свойства слоев GaAs: Fe определяются переносом носителей в примесной зоне Fe.
- 7) Наиболее вероятным механизмом ферромагнетизма является механизм двойного *d-d* обмена Зинера посредством носителей заряда в примесной зоне Fe.

# Глава 7. Формирование эпитаксиальных гетероструктур на основе слоев ${\bf A}^{\rm III}{\bf B}^{\rm V}$ , сильно легированных Fe

Как показали исследования проведенные в главах 4 и 6, используемым методом импульсного лазерного осаждения возможно формирование эпитаксиальных однофазных слоев InSb и GaAs, сильно легированных Fe. Это открывает потенциальную возможность эпитаксиального роста на поверхности магнитных полупроводников  $A^{III}B^{V}$ : Fe нелегированных полупроводниковых слоев  $A^{III}B^{V}$ , а также слоев  $A^{III}B^{V}$ : Fe отличающегося состава. Подобные многослойные гетероструктуры со слоями магнитных полупроводников  $A^{III}B^{V}$ : Fe потенциально могут рассматриваться как часть будущего прибора спиновой электроники.

# 7.1. Методика получения гетероструктур со слоями $A^{III}B^{V}$ , легированными Fe

Слои, составляющие структуру, формировались методом импульсного лазерного осаждения (ИЛО) путем распыления твердотельных мишеней в вакууме (описание метода представлены в главе 4). Используемая ростовая установка допускает одновременное расположение в вакуумной камере до трех различных распыляемых составных мишеней. Это позволяет формировать в одном технологическом процессе (без развакуумирования ростовой камеры) гетероструктуру с тремя вариантами состава осаждаемых слоев. Используемые составные мишени позволяют формировать твердые растворы  $A^{III}B^V$  путем использования полупроводниковых секторов с различным соотношением площадей. Также на мишень, состоящую из секторов полупроводников, может быть наложен сектор Fe.

# 7.2. Многослойные гетероструктуры со слоями магнитных полупроводников (In,Fe)Sb и (Ga,Fe)Sb

Гетероструктуры со слоями (In,Fe)Sb и (Ga,Fe)Sb были получены распылением трех мишеней: мишени *i*-GaAs, мишени InSb+Sb+Fe, мишени GaSb+Sb+Fe. Дополнительный сектор чистой Sb вводился для компенсации недостатка элемента V группы и предотвращения формирования на поверхности островков из элемента III группы (In или Ga). Для легирования слоев InSb и GaSb железом использовалась сектор Fe с центральным сектором 60 ° (технологический параметр концентрации железа  $Y_{Fe} = 0.17$ ). Были сформированы два образца [308]:

- 1. Образец М1. Образец был получен на подложке *i*-GaAs (001). На подложку последовательно наносились: буферный слой GaAs путем распыления соответствующей мишени (планируемая технологическая толщина  $d_{\text{tech}} \sim 20$  нм), слой (In,Fe)Sb ( $d_{\text{tech}} \sim 40$  нм), промежуточный слой GaAs ( $d_{\text{tech}} \sim 50$  нм), слой (Ga,Fe)Sb ( $d_{\text{tech}} \sim 40$  нм) и покровный слой GaAs ( $d_{\text{tech}} \sim 15$  нм). Буферный слой GaAs был получен при температуре ростового процесса 500 °C. Остальные слои были получены при 300 °C.
- 2. Образец М2. Образец был получен на подложке n-GaAs (001) при температуре ростового процесса 220 °C. На подложку последовательно наносились: слой (In,Fe)Sb ( $d_{\text{tech}} \sim 20$  нм), промежуточный слой GaAs ( $d_{\text{tech}} \sim 20$  нм) и слой (Ga,Fe)Sb ( $d_{\text{tech}} \sim 20$  нм).

На рисунке 7.1 представлено схематическое изображение гетероструктур М1 и М2 со слоями(In,Fe)Sb и (Ga,Fe)Sb.

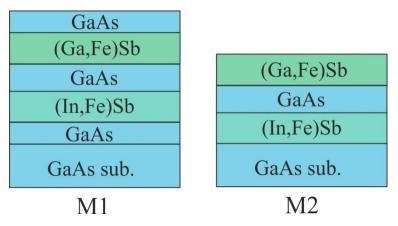


Рисунок 7.1. Схематическое изображение многослойных гетероструктур М1 и М2 со слоями (In,Fe)Sb и (Ga,Fe)Sb.

## 7.2.1. Кристаллическая структура и состав образца М1

На рисунке 7.2 представлено обзорное ПЭМ изображение поперечного сечения образца М1. На ПЭМ изображении различаются все слои, составляющие образец: буферный слой GaAs толщиной  $\approx 25$  нм, слой (In,Fe)Sb толщиной 30-50 нм в зависимости от участка образца, промежуточный слой GaAs толщиной  $\approx 60$  нм, слой (Ga,Fe)Sb толщиной  $\approx 35$  нм и покровный слой GaAs толщиной  $\approx 17$  нм. Особенностью образца является значительное варьирование толщины слоя (In,Fe)Sb. Согласно данным, представленным в главе 4 (рисунки 4.15 и 4.16), температура роста 300 °C является слишком высокой для слоя (In,Fe)Sb. Слои (In,Fe)Sb, полученные при такой температуре, характеризуется высокой шероховатостью и фазовой неоднородностью.

На рисунке 7.3 представлено ВРПЭМ изображение поперечного сечения образца М1 в области подложки GaAs, буферного слоя GaAs и слоя (In,Fe)Sb. слой при температуре 500 °C, Буферный GaAs, полученный является обладает кристаллическим эпитаксиальным И высоким совершенством (наблюдается продолжение атомных рядов из подложки в буферный слой и отсутствуют микродвойники). Слой (In,Fe)Sb, нанесенный на буферный слой GaAs, является неоднородным. На рисунке 7.3 пунктирными овалами выделены области в слое (In,Fe)Sb с контрастом типа муар, свидетельствующим о

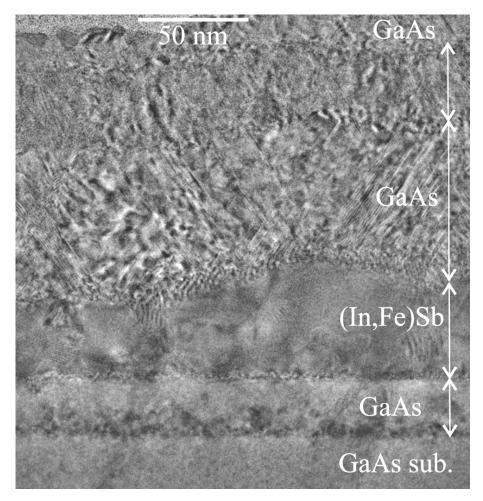


Рисунок 7.2. Обзорное ПЭМ изображение поперечного сечения образца М1.

присутствии включений с иной кристаллической структурой относительно структуры сфалерита матрицы InSb:Fe. Наличие включений второй фазы отличает слои (In,Fe)Sb, полученные при 300 °C, от однофазных слоев, полученных при температуре 200 – 250 °C (глава 4, рисунки 4.21 – 4.26). Следует отметить, что несмотря на неоднородность слоя (In,Fe)Sb, полупроводниковая матрица InSb:Fe является эпитаксиальной. На вставке к рисунку 7.3 представлено БПФ изображение от области буферного слоя GaAs и слоя (In,Fe)Sb. Два набора основных рефлексов на БПФ изображении соответствуют буферному слою GaAs и матрице InSb:Fe слоя (In,Fe)Sb, что указывает на эпитаксиальный характер роста этих слоев.

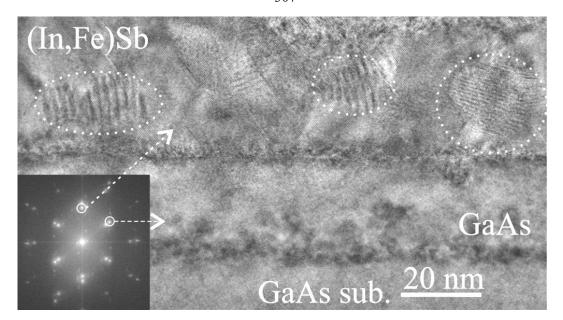


Рисунок 7.3. ВРПЭМ изображение поперечного сечения образца М1 в области подложки GaAs, буферного слоя GaAs и слоя (In,Fe)Sb. На вставке представлено БПФ изображение от области буферного слоя GaAs и слоя (In,Fe)Sb.

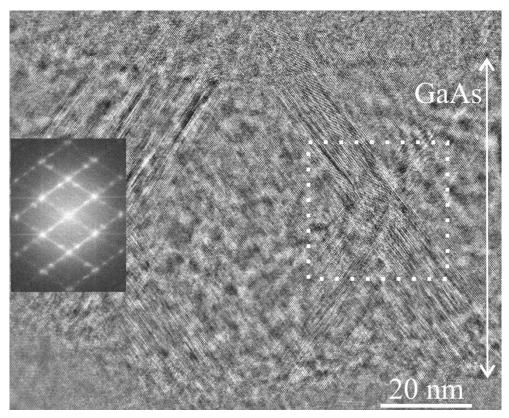


Рисунок 7.4. ВРПЭМ изображение поперечного сечения образца М1 в области промежуточного слоя GaAs. На вставке представлено БПФ изображение от области перекрытия микродвойников в слое GaAs.

На рисунке 7.4 представлено ВРПЭМ изображение поперечного сечения образца M1 в области промежуточного слоя GaAs. Несмотря на неоднородность по толщине и составу слоя (In,Fe)Sb (рисунок 7.3), слой GaAs является эпитаксиальным, но содержит большое количество микродвойников. Также присутствуют области перекрытия микродвойников. На вставке к рисунку 7.4 представлено БПФ изображение от области перекрытия микродвойников в слое GaAs, выделенное пунктирным квадратом. На БПФ изображении кроме основных пространственных частот, характерных ДЛЯ кристаллической структуры сфалерита, присутствуют также две дополнительные эквидистантные частоты между основными. Дополнительные рефлексы являются следствием присутствия перекрывающихся микродвойников, которые формируют домены с утроенным периодом решетки. Подобные области перекрытия микродвойников наблюдались в слоях GaAs: Fe (глава 6, рисунки 6.5 и 6.8). Присутствие микродвойников и областей их перекрытия характерно для низкотемпературных слоев GaAs.

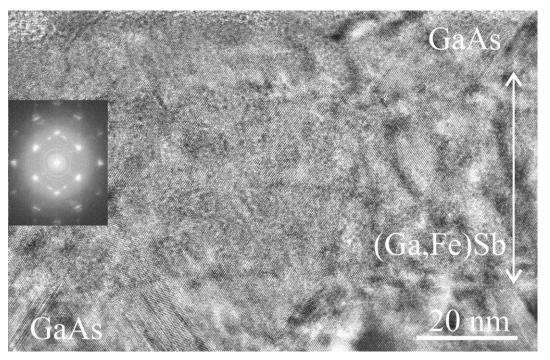


Рисунок 7.5. ВРПЭМ изображение поперечного сечения образца М1 в области слоя (Ga,Fe)Sb. На вставке представлено БПФ изображение от области (Ga,Fe)Sb.

На рисунке 7.5 представлено ВРПЭМ изображение поперечного сечения образца М1 в области слоя (Ga,Fe)Sb. В слое (Ga,Fe)Sb наблюдается продолжение атомных рядов буферного слоя GaAs. На вставке к рисунку 7.5 представлено БПФ изображение от области (Ga,Fe)Sb. Основные рефлексы соответствуют кристаллической структуре сфалерита, что свидетельствует о присутствии в слое эпитаксиальных участков, но в целом слой (Ga,Fe)Sb может быть охарактеризован как поликристаллический. Следует отметить, что в слое (Ga,Fe)Sb не наблюдается участков с контрастом типа муар, следовательно, материал (Ga,Fe)Sb более устойчив к образованию включений второй фазы с увеличением температуры ростового процесса по сравнению с (In,Fe)Sb.

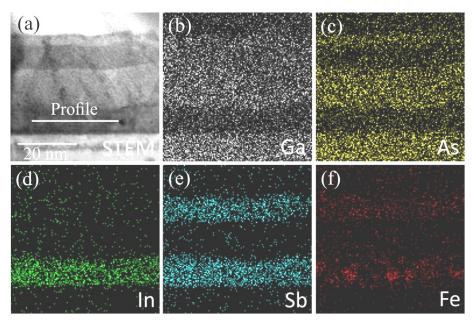


Рисунок 7.6. (a) СПЭМ изображение поперечного сечения образца М1. (b) – (f) ЭДС карты распределения атомов Ga, As, In, Sb и Fe.

На рисунке 7.6 (а) представлено светлопольное СПЭМ изображение поперечного сечения образца М1. На СПЭМ изображении хорошо различаются сформированные слои. На рисунке 7.6 также представлены ЭДС карты распределения As, In, Sb и Fe. (изображения (b) – (f)). Из карты распределения атомов Fe видно, что в слое (In,Fe)Sb присутствуют области, обогащенные железом.

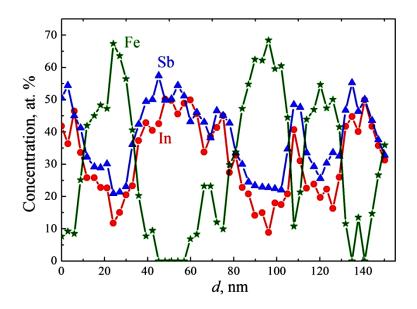


Рисунок 7.7. ЭДС профиль распределения In, Sb и Fe в слое (In,Fe)Sb вдоль линии на рисунке 7.6(a).

На рисунке 7.7 представлен ЭДС профиль распределения атомов In, Sb и Fe в слое (In,Fe)Sb вдоль линии Profile на рисунке 7.6 (a). Согласно полученным ЭДС данным, концентрация Fe в областях его локализации достигает ≈ 70 ат. % (погрешность метода  $\pm 3$  ат. %). В областях, обогащенных Fe, также наблюдается уменьшение концентрации In и Sb (концентрация которых примерно совпадает). Также наблюдается снижение концентрации Fe до порога регистрации между областями локализации Fe. Согласно базе данных материалов Springer Materials [309], известны кристаллические соединения Fe<sub>1.17</sub>Sb, FeSb<sub>2</sub>, FeSb<sub>3</sub> и соединения с преобладанием Fe  $(Fe_{0.97}Sb_{0.03},$  $Fe_{0.97}Sb_{0.03}$ ). О кристаллических сильным соединениях In и Fe в литературе не сообщается. Принимая во внимание профиль распределения атомов Fe, можно заключить, что при температуре ростового 300 °C процесса происходит коалесценция атомов Fe формирование Fe кристаллических кластеров чистого (или соединений, подобных  $Fe_{0.97}Sb_{0.03}/Fe_{0.97}Sb_{0.03}$  с сильным преобладанием железа) в полупроводниковой матрице InSb:Fe. Характерный размер кластеров составляет порядка 20 нм. Появление областей с контрастом типа муар на ВРПЭМ изображении в области слоя (In,Fe)Sb (рисунок 7.3) связано с перекрытием кристаллических решеток матрицы InSb:Fe и кластеров. В слое (Ga,Fe)Sb областей сильной локализации Fe

не наблюдается, что подтверждает более высокую устойчивость (Ga,Fe)Sb к формированию включений второй фазы. Средняя концентрация Fe в слое (Ga,Fe)Sb, согласно ЭДС данным, составляет порядка  $10 \pm 3$  ат. %.

### 7.2.2. Кристаллическая структура и состав образца М2

7.8 (a) представлено обзорное ВРПЭМ изображение поперечного сечения образца М2. На ВРПЭМ изображении различаются все слои, составляющие образец: слой (In,Fe)Sb толщиной ≈ 27 нм, промежуточный слой GaAs толщиной ≈ 27 нм и слой (Ga,Fe)Sb толщиной ≈ 27 нм. Принципиальным образца M2M1является более отличием OT значительно высокое кристаллическое совершенство слоев и их однородность. БПФ изображение, полученное от всего ВРПЭМ изображения, содержит тройной набор рефлексов, характерных для кристаллической структуры сфалерита. Три набора рефлексов свидетельствуют о трех значениях параметра кристаллической решетки. Наиболее близко расположенные друг к другу рефлексы соответствуют слою (In,Fe)Sb с наибольшим параметром решетки. Наиболее удаленные друг от друга рефлексы соответствуют GaAs подложки с промежуточного слоя с наименьшим параметром решетки. На рисунке 7.8 (b) – (d) представлены обратные БПФ изображения, полученные для различных наборов рефлексов. Видно, что три набора рефлексов соответствует областям (In,Fe)Sb, GaAs и (Ga,Fe)Sb образца M2.

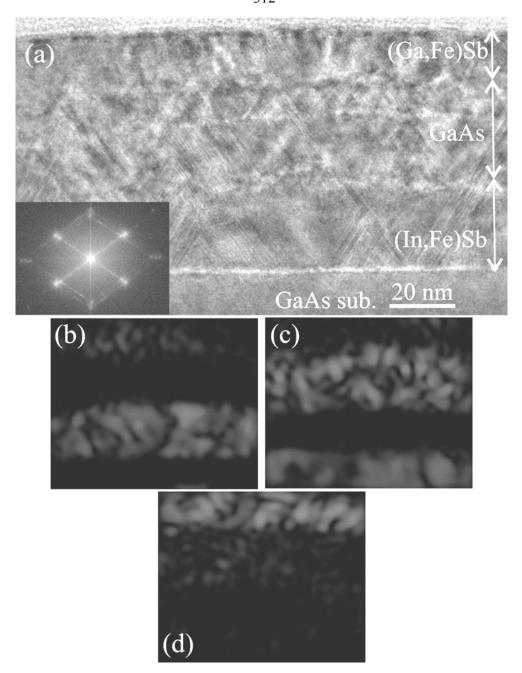


Рисунок 7.8. (а) Обзорное ВРПЭМ изображение поперечного сечения образца М2. На вставке представлено БП $\Phi$  изображение от всего ВРПЭМ изображения. (b) – (d) Обратное БП $\Phi$  изображение от рефлексов, соответствующих (In,Fe)Sb, GaAs и (Ga,Fe)Sb.

На рисунках 7.9 – 7.11 представлены ВРПЭМ изображения, полученные с большим увеличением, для следующих областей: область подложки GaAs и слоя (In,Fe)Sb (рисунок 7.9), область слоя (In,Fe)Sb и промежуточного слоя GaAs (рисунок 7.10), область промежуточного слоя GaAs и слоя (Ga,Fe)Sb (рисунок 7.11). В отличие от образца М1, все слои образца М2 являются эпитаксиальными, обладают относительно высоким кристаллическим совершенством и не содержат

включений второй кристаллической фазы. Для всех слоев наблюдается сохранение атомных рядов от подложки к поверхности. В слоях присутствует большое количество микродвойников, что связано с большим рассогласованием параметров решетки у полученных слоев. Слои (In,Fe)Sb, GaAs и (Ga,Fe)Sb полностью релаксированы и имеют параметры решетки, близкие к InSb, GaAs и GaSb. Средняя концентрация Fe в слоях (In,Fe)Sb и (Ga,Fe)Sb согласно ЭДС данным составляет порядка  $10 \pm 3$  ат. %.

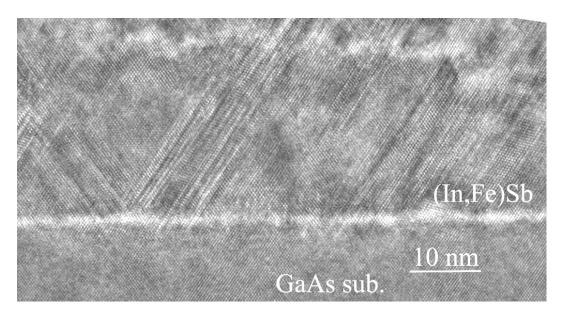


Рисунок 7.9. ВРПЭМ изображение поперечного сечения образца M2 в области подложки GaAs и слоя (In,Fe)Sb.

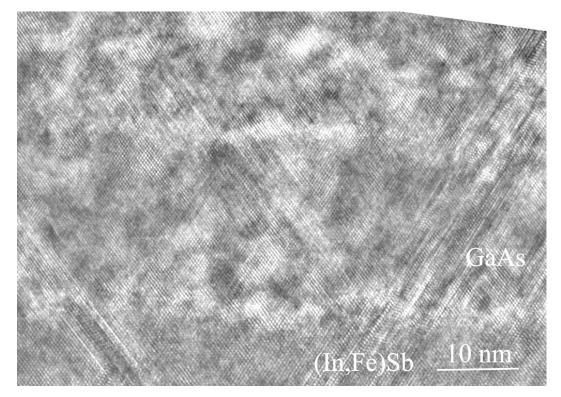


Рисунок 7.10. ВРПЭМ изображение поперечного сечения образца M2 в области слоя (In,Fe)Sb и промежуточного слоя GaAs.

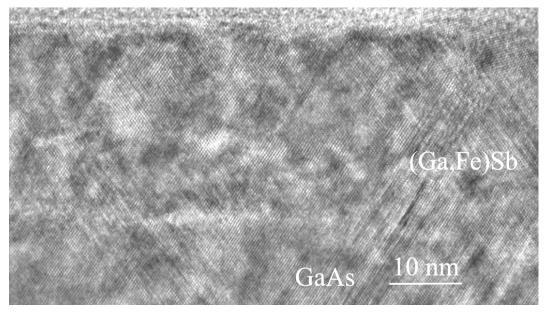


Рисунок 7.11. ВРПЭМ изображение поперечного сечения образца M2 в области промежуточного слоя GaAs и слоя (Ga,Fe)Sb.

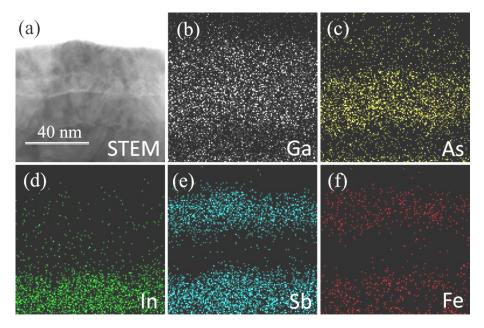


Рисунок 7.12. (a) СПЭМ изображение поперечного сечения образца M2. (b) – (f) ЭДС карты распределения атомов Ga, As, In, Sb и Fe.

На рисунке 7.12 (а) представлено светлопольное СПЭМ изображение поперечного сечения образца М2. На СПЭМ изображении хорошо различаются сформированные слои. На рисунке 7.12 также представлены ЭДС карты распределения As, In, Sb и Fe. (изображения (b) – (f)). Из карты атомов Fe видно, что для структуры M2 распределение железа в слоях (In,Fe)Sb и (Ga,Fe)Sb является относительно равномерным. Равномерное распределение Fe в слоях магнитных полупроводников является следствием относительно процесса (220 °C). Полученные температуры ростового результаты кристаллической структуре и составе слоев согласуются с результатами для одиночных слоев (In,Fe)Sb, полученных при температуре 200 и 250 °C (глава 4, пункт 4.2.2.2).

### 7.2.3. Магнитотранспортные свойства образца М2

Эпитаксиальные слои в образце M2 были сформированы на подложке *п*-GaAs, что позволяет провести исследования вертикального токопереноса. На основе образца M2 методом фотолитографии и химического травления были сформированы меза структуры диаметром 500 мкм. Верхний контакт Au/Ti к

слою (Ga,Fe)Sb был сформирован методом электронно-лучевого испарения в вакууме. Нижний Sn контакт к подложке GaAs был сформирован методом вжигания тонкой фольги.

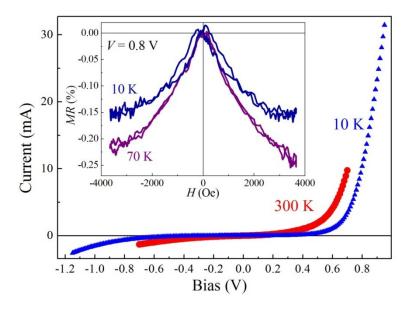


Рисунок 7.13. Вольт-амперная характеристика структуры M2 при 10 и 300 К. На вставке представлены кривые магнитосопротивления при 10 и 70 К (магнитное поле приложено перпендикулярно плоскости структуры).

На рисунке 7.13 представлены вольт-амперные характеристики структуры М2 при 10 и 300 К. Вольт-амперные характеристики имеют диодный характер в диапазоне температур 10 – 300 K. Слой (In,Fe)Sb обладает проводимостью *n*-типа (глава 4). Слой (Ga,Fe)Sb обладает проводимостью *p*-типа, что связано с собственными акцепторными электрическими дефектами полупроводника GaAs. Слои (Ga,Fe)Sb, полученные методом молекулярно-лучевой эпитаксии, также демонстрировали проводимость р-типа [189]. Таким образом, структура М2 может рассматриваться, как p-i-n диод, в котором областью n-типа является подложка *n*-GaAs и слой (In,Fe)Sb, областью *i* является промежуточный слой GaAs и областью *p*-типа является слой (Ga,Fe)Sb. На вставке к рисунку 7.13 представлены кривые магнитосопротивления образца при 10 и 70 К, полученные 0.8 В при постоянном смещении магнитном поле, приложенном перпендикулярно структуры (параллельно направлению плоскости тока).

Гистерезисная зависимость магнитосопротивления при 10 К указывает на то, что слои магнитного полупроводника влияют на протекание тока в структуре.

# 7.3. Трехслойные гетероструктуры со слоями тройных твердых растворов ${\bf A^{III}B^{V}},$ сильно легированных Fe

Гетероструктуры со слоями тройных твердых растворов  $(A^{III},Fe)B^V$  были получены распылением трех мишеней. Для получения промежуточного слоя GaAs использовалась пластина *i*-GaAs. Для получения слоев тройных твердых растворов  $A^{III}B^{V}$ , легированных  $F_{e}$ , использовались составные мишени, состоящие из двух секторов полупроводниковых пластин и сектора Fe. Были сформированы образцы со слоями тройных твердых растворов InAsSb и GaInSb, сильно легированных Fe. Для получения слоев InSbAs использовались составные мишени с соотношением центральных углов секторов полупроводниковых пластин InAs и InSb, равным 1:1 и 4:1 (слои (In,Fe) $As_{0.5}Sb_{0.5}$  и (In,Fe) $As_{0.8}Sb_{0.2}$ ). Для получения слоя InGaSb использовалась составная мишень с соотношением центральных углов секторов полупроводниковых пластин InSb и GaSb, равным 1:4 (слой  $(In_{0.8}Ga_{0.2},Fe)Sb)$ . Для легирования слоев InAsSb использовался сектор Fe с центральным сектором 60  $^{\circ}$  (технологический параметр концентрации железа  $Y_{\rm Fe}$ = 0.17). Для легирования слоя InGaSb использовался сектор Fe с центральным углом 90  $^{\circ}$  (технологический параметр концентрации железа  $Y_{\rm Fe} = 0.25$ ). Были получены следующие образцы:

- 1. Образец М3. Образец был получен на подложке i-GaAs (001) при температуре ростового процесса 200 °C. На подложку последовательно наносились: слой (In,Fe)As<sub>0.5</sub>Sb<sub>0.5</sub>, промежуточный слой GaAs и слой (In,Fe)As<sub>0.8</sub>Sb<sub>0.2</sub>. Технологическая толщина каждого из слоев составляла порядка 20 нм.
- 2. Образец М4. Образец был получен на подложке i-GaAs (001) при температуре ростового процесса 200 °C. На подложку последовательно наносились: слой (In,Fe)As<sub>0.5</sub>Sb<sub>0.5</sub>, промежуточный слой GaAs и слой

 $(In_{0.2}Ga_{0.8},Fe)Sb)$ . Технологическая толщина каждого из слоев составляла порядка 20 нм.

3. Образец М5. Образец был получен на подложке i-GaAs (001) при температуре ростового процесса 200 °C. На подложку последовательно наносились: слой ( $In_{0.2}Ga_{0.8}$ , Fe)Sb), промежуточный слой GaAs и слой ( $In_{0.7}Fe$ )Sb. Технологическая толщина каждого из слоев составляла порядка 20 нм.

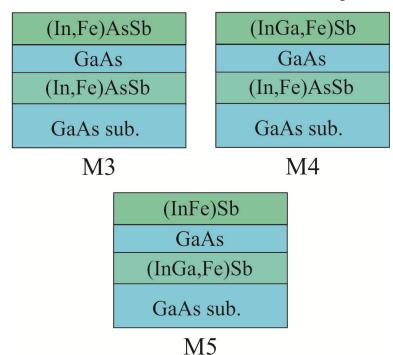


Рисунок 7.14. Схематическое изображение трехслойных гетероструктур M3, M4 и M5 со слоями тройных твердых растворов ( $A^{III}$ ,Fe) $B^{V}$ .

# 7.3.1. Кристаллическая структура и состав образца М3

На рисунке 7.15 представлено обзорное ВРПЭМ изображение поперечного сечения образца МЗ. На ВРПЭМ изображении различаются все слои, составляющие образец: нижний (у подложки) слой (In,Fe)AsSb толщиной  $\approx$  33 нм (технологическое соотношение As и Sb равно 1:1), промежуточный слой GaAs толщиной  $\approx$  27 нм и верхний слой (In,Fe)AsSb толщиной  $\approx$  23 нм (технологическое соотношение In и Ga равно 1:2).

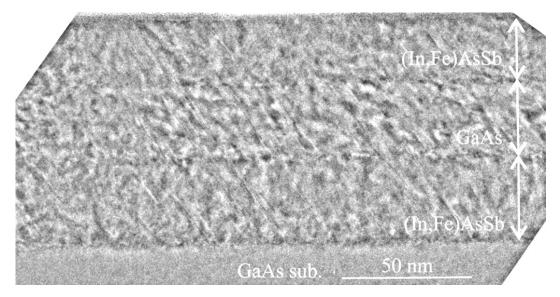


Рисунок 7.15. Обзорное ВРПЭМ изображение поперечного сечения образца М3.

На рисунке 7.16 (а) представлено ВРПЭМ изображение поперечного сечения образца М3, содержащее все слои структуры. Все три слоя имеют ровную поверхность являются эпитаксиальными. Включений второй проявляющихся в виде областей с контрастом типа муар, не наблюдается. Присутствует микродвойники, что характерно для получаемых слоев в связи с большим рассогласованием параметров решеток используемых материалов. На вставке к рисунку 7.16 (а) представлена дифракционная картина, полученная быстрым преобразованием Фурье всего ВРПЭМ изображения. Дифракционная картина содержит рефлексы, соответствующие кристаллической структуре сфалерита для GaAs (подложка и промежуточный слой) и слоев (In,Fe)AsSb. Рефлексы с меньшим относительным расстоянием в обратном пространстве соответствуют слоям (In,Fe)AsSb (больший параметр постоянной решетки), рефлексы с большим относительным расстоянием соответствуют слою GaAs (меньший параметр постоянной решетки). На рисунке 7.16 (b) и (c) представлены обратные БПФ изображения, полученные для ВРПЭМ изображения (рисунок 7.16 (a)) от рефлексов, соответствующих GaAs (рисунок 7.16 (b)) и (In,Fe)AsSb (рисунок 7.16 (c)). Из обратных БПФ изображений явно видно, что слои GaAs и (In,Fe)AsSb имеют разные параметры решетки, и параметр решетки для

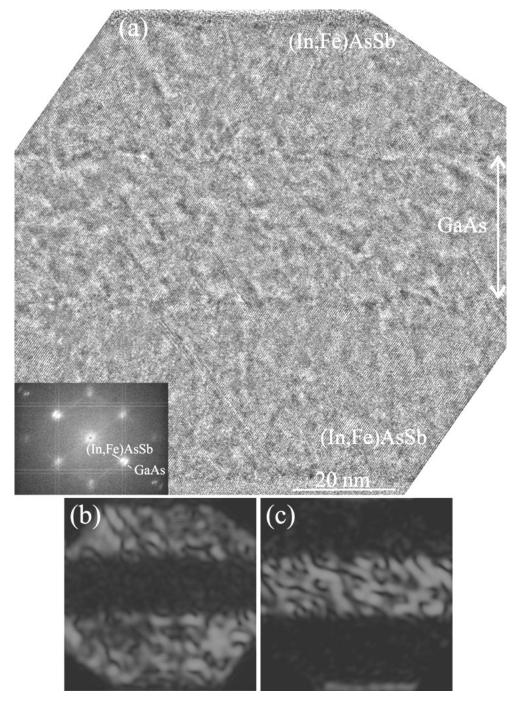


Рисунок 7.16. (а) ВРПЭМ изображение поперечного сечения образца М3. На вставке представлено БПФ изображение от всего ВРПЭМ изображения. (b) и (d) Обратное БПФ изображение от рефлексов, соответствующих слоям (In,Fe)AsSb и GaAs.

промежуточного слоя GaAs близок к соответствующему параметру для GaAs подложки. Следует обратить внимание, что изменение параметра решетки (релаксация слоев) происходит в очень тонкой области (толщиной несколько нанометров).

На рисунке 7.17 представлены ВРПЭМ изображения поперечного сечения образца МЗ в области нижнего слоя (In,Fe)AsSb (рисунок 7.17 (a)), в области промежуточного слоя GaAs (рисунок 7.17 (b)) и в области верхнего слоя (In,Fe)AsSb (рисунок 7.17 (c)). Из рисунка 7.17 видно, что все слои образца МЗ обладает довольно высоким кристаллическим качеством и не содержат включений с кристаллической решеткой, отличной от кристаллической решетки сфалерита.

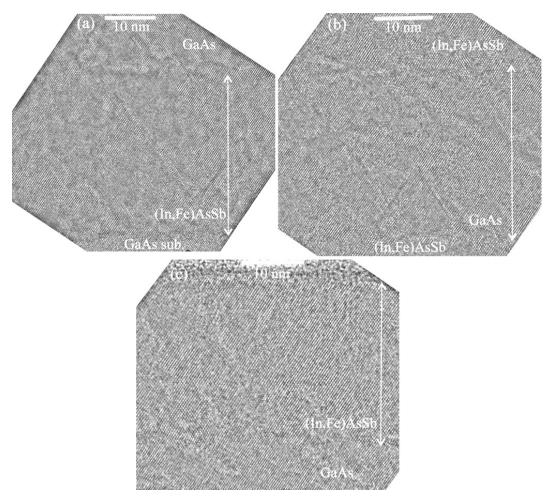


Рисунок 7.17. ВРПЭМ изображения поперечного сечения образца М3 в области нижнего слоя (In,Fe)AsSb (a), в области промежуточного слоя GaAs (b) и в области верхнего слоя (In,Fe)AsSb (c).

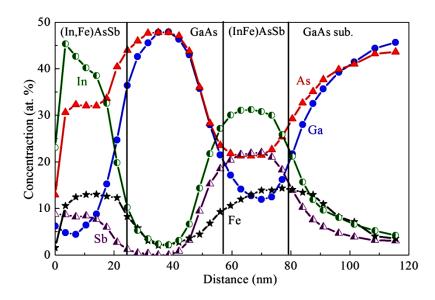


Рисунок 7.18. РФЭС профили распределения элементов по глубине образца М3.

На рисунке 7.18 представлены профили распределения элементов в образце М3, полученные методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. По данным РФЭС концентрация атомов Fe в слоях (In,Fe)AsSb составляет около (13 – 14)  $\pm$  1 ат. %, что близко к технологической концентрации ( $Y_{\rm Fe}=0.17$ ). Слой (In,Fe)AsSb у подложки GaAs имеет примерно в три раза более высокую концентрацию Sb по сравнению с верхним слоем (In,Fe)AsSb, что также согласуется с технологическими параметрами слоев. Обращает на себя внимание то, что слой (In,Fe)AsSb у подложки GaAs содержит значительную концентрацию Ga (около  $12 \pm 1$  at. %), хотя галлий в процессе роста этого слоя не вводился. Наличие Ga в нижнем слое (In,Fe)AsSb связано с его диффузией из подложки и спейсерного слоя в процессе роста. Фактически нижним слоем является слой четверного твердого раствора InGaAsSb, сильно легированный Fe. Около  $4.5 \pm 1$ ат. % галлия присутствует в верхнем слое (In,Fe)AsSb, что также связано с его диффузией Ga из промежуточного слоя GaAs. Из РФЭС профилей видно, что атомы Fe имеют склонность к диффузии в направлении противоположном направлению роста (к подложке), несмотря на низкую температуру ростового процесса (200 °C). Подобный эффект наблюдался для слоев (In,Fe)Sb (глава 4, рисунок 7.28).

### 7.3.2. Кристаллическая структура и состав образца М4

На рисунке 7.19 представлено обзорное ВРПЭМ изображение поперечного сечения образца М4. На ВРПЭМ изображении можно наблюдать все слои, составляющие образец: нижний (у подложки) слой (In,Fe)AsSb толщиной  $\approx 23$  нм (технологическое соотношение As и Sb равно 1:1), промежуточный слой GaAs толщиной  $\approx 20$  нм и верхний слой (InGa,Fe)Sb толщиной  $\approx 23$  нм (технологическое соотношение As и Sb равно 1:1).

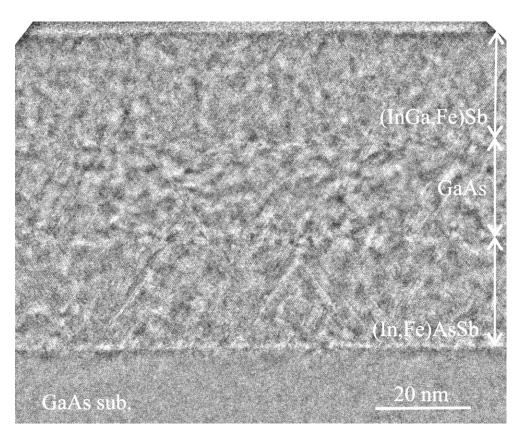


Рисунок 7.19. Обзорное ВРПЭМ изображение поперечного сечения образца М4.

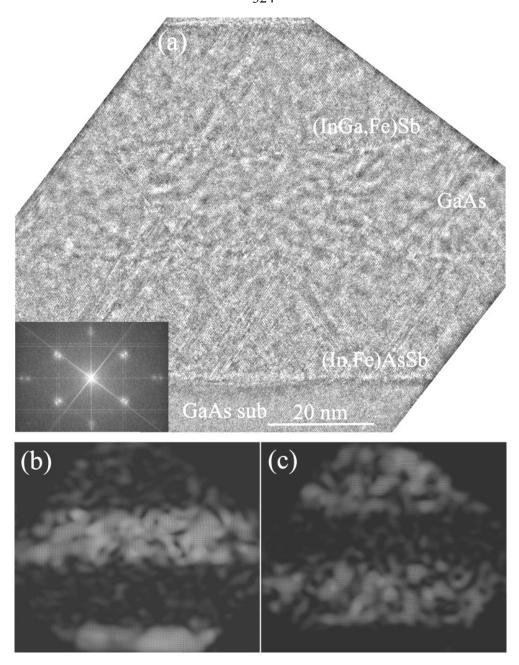


Рисунок 7.20. (а) ВРПЭМ изображение поперечного сечения образца М4. На вставке представлено БП $\Phi$  изображение от всего ВРПЭМ изображения. (b) и (d) Обратное БП $\Phi$  изображение от рефлексов, соответствующих GaAs и слоям ( $A^{III}$ ,Fe) $B^V$ .

На рисунке 7.20 (а) представлено ВРПЭМ изображение поперечного сечения образца М4, содержащее все слои структуры. Все три слоя имеют ровную поверхность и являются эпитаксиальными и однофазными. На вставке к рисунку 7.20 (а) представлена БПФ дифракционная картина от всего ВРПЭМ изображения. Дифракционная картина содержит рефлексы, соответствующие кристаллической структуре сфалерита для GaAs (подложка и промежуточный

слой) и слоев (In,Fe)AsSb/(InGa,Fe)Sb. Рефлексы с меньшим относительным расстоянием в обратном пространстве соответствуют слоям (In,Fe)AsSb и (InGa,Fe)Sb (больший параметр постоянной решетки), рефлексы с большим относительным расстоянием соответствуют слою GaAs (меньший параметр постоянной решетки). Слои (In,Fe)AsSb и (InGa,Fe)Sb имеют не различающиеся на БПФ изображении рефлексы и, следовательно, близкие параметры решетки. На рисунке 7.20 (b) и (c) представлены обратные БПФ изображения, полученные для ВРПЭМ изображения (рисунок 7.20 (a)) от рефлексов, соответствующих GaAs (рисунок 7.20 (b)) и слоям (In,Fe)AsSb/(InGa,Fe)Sb (рисунок 7.20 (c)). Из обратных БПФ изображений явно видно, что слой GaAs и слои (In,Fe)AsSb/(InGa,Fe)Sb имеют разные параметры решетки, а параметр решетки для промежуточного слоя GaAs близок к соответствующему параметру для подложки GaAs.

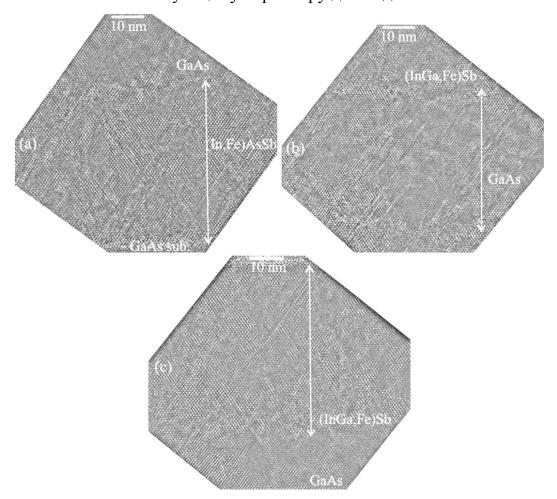


Рисунок 7.21. ВРПЭМ изображения поперечного сечения образца М4 в области нижнего слоя (In,Fe)AsSb (a), в области промежуточного слоя GaAs (b) и в области верхнего слоя (InGa,Fe)Sb (c).

На рисунке 7.21 представлены ВРПЭМ изображения поперечного сечения образца М4 в области нижнего слоя (In,Fe)AsSb, в области промежуточного слоя GaAs и в области верхнего слоя (InGa,Fe)Sb. Из рисунка 7.21 видно, что все слои образца М4 обладает довольно высоким кристаллическим качеством и не содержат включений с кристаллической решеткой, отличной от кристаллической решетки сфалерита.

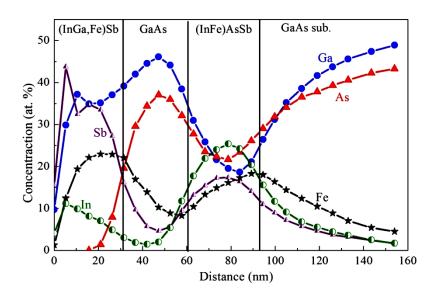


Рисунок 7.22. РФЭС профили распределения элементов по глубине образца М4.

На рисунке 7.22 представлены профили распределения элементов в образце полученные методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Концентрация атомов Fe в слое (In,Fe)AsSb составляет около  $17 \pm 1$  ат. %, что согласуется с технологической концентрацией ( $Y_{\text{Fe}} = 0.17$ ). В слое (InGa,Fe)Sb концентрация Fe заметно выше (около 23 ± 1 ат. %) и также согласуется с технологической концентрацией Fe для использованной мишени ( $Y_{\text{Fe}} = 0.25$ ). Следует отметить, что, несмотря на высокую концентрацию Fe в слое (InGa,Fe)Sb, совершенство кристаллическое слоя остается относительно высоким, формирования второй кристаллической фазы не происходит. Как и для структуры М3, в структуре М4 наблюдается значительная диффузия галлия из подложки и спейсерного слоя в слои  $(A^{III},Fe)B^V$ . Это приводит к появлению около  $19\pm1$  ат. % галлия в слое (In,Fe)AsSb. Также присутствует значительная диффузия атомов Fe

в сторону, противоположную направлению роста слоев, что приводит к появлению значительной концентрации железа (5 – 20 ат. %) в спейсерном слое GaAs и подложке GaAs. Следует отметить, что для получения слоя (In,Fe)AsSb в образце M4 использовалась та же мишень, что и для ближайшего к подложке GaAs слоя (In,Fe)AsSb в образце M3. При этом по данным РФЭС наблюдается различие в концентрации атомов, составляющих полученный слой (фактически InGaAsSb:Fe) для структуры M3 (рисунок 7.18) и M4 (рисунок 7.22). Различие в концентрации составляющих атомов составляет около 5 ат. %. Вероятно причиной этого является некоторое смещение секторов составной мишени между технологическими процессами роста структур M3 и M4.

#### 7.3.3. Кристаллическая структура и состав образца М5

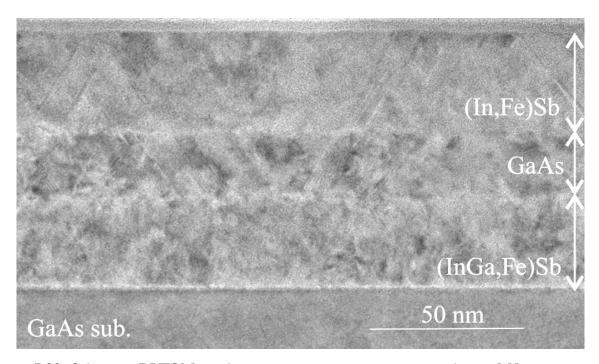


Рисунок 7.23. Обзорное ВРПЭМ изображение поперечного сечения образца М5.

На рисунке 7.23 представлено обзорное ВРПЭМ изображение поперечного сечения образца М5. ВРПЭМ изображение показывает, что все слои, составляющие образец, являются ровными и однородными. Толщина нижнего слоя (InGa,Fe)Sb составляет ≈ 28 нм (технологическое соотношение In и Ga равно

1:4), промежуточного слоя GaAs составляет  $\approx 21$  нм и верхнего слоя (In,Fe)Sb составляет  $\approx 32$  нм.

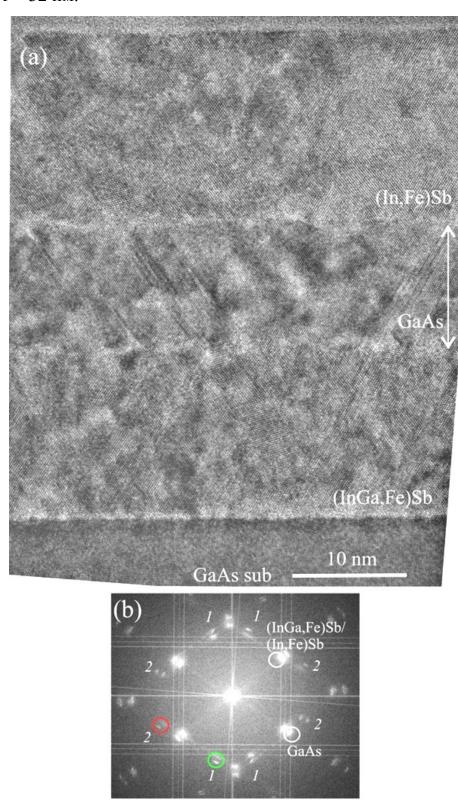
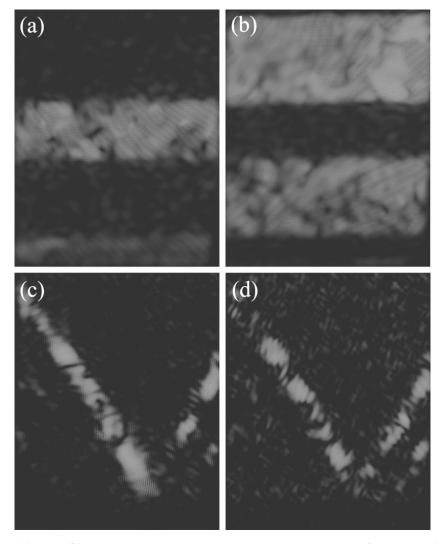


Рисунок 7.24. (а) ВРПЭМ изображение поперечного сечения образца М5. (b) БП $\Phi$  изображение от всего ВРПЭМ изображения.

На рисунке 7.24 (а) представлено ВРПЭМ изображение поперечного сечения образца М5, содержащее все слои структуры. Все три слоя являются эпитаксиальными и однофазными. Из рисунка 7.23 и 7.24 видно, что слои содержать типичные дефекты упаковки типа микродвойников. На рисунке 7.24 (b) представлена БПФ дифракционная картина от всего ВРПЭМ изображения. Дифракционная картина содержит основные рефлексы, соответствующие кристаллической структуре сфалерита для GaAs (рефлексы меньшим относительным расстоянием - подложка и промежуточный слой) и слоев (InGa,Fe)Sb/(In,Fe)Sb (рефлексы с большим относительным расстоянием). Слои (InGa,Fe)Sb и (In,Fe)Sb имеют близкие параметры решетки. Также на БПФ дифракционной картине присутствуют два набора дополнительных рефлексов, обозначенные на рисунке 7.24 (b) цифрами 1 и 2.

На рисунке 7.25 (a) и (b) представлены обратные БПФ изображения, полученные от рефлексов (рисунок 7.24 (b)), соответствующих GaAs и слоям (InGa,Fe)Sb/(In,Fe)Sb, соответственно. Как и для образцов M3 (рисунок 7.16) и M4 (рисунок 7.20) слои (InGa,Fe)Sb/(In,Fe)Sb и GaAs имеют разные параметры решетки, и параметр постоянной решетки для промежуточного слоя GaAs близок к соответствующему параметру для подложки GaAs. На рисунке 7.25 (c) и (d) представлены обратные БПФ изображения, полученные от дополнительных рефлексов 1 и 2 на рисунке 7.24 (b), соответственно. Из сравнения ВРПЭМ изображения (рисунок 7.24 (а)) и обратных БПФ изображений видно, что дополнительные рефлексы соответствуют областям микродвойников, которые возникают на гетерогранице подложка GaAs/слой (InGa,Fe)Sb и прорастают до образца. При ЭТОМ областях поверхности В микродвойников кристаллической решетки различен в слое GaAs и слоях (InGa,Fe)Sb/(In,Fe)Sb, это приводит к тому, что дополнительные рефлексы являются двойными (рисунок 7.24 (b)).



На рисунке 7.26 представлены ВРПЭМ изображения поперечного сечения образца М5, полученные с большим увеличением в области нижнего слоя (InGa,Fe)Sb, в области промежуточного слоя GaAs и в области верхнего слоя (In,Fe)Sb. Как и для образцов М3 (рисунок 7.17) и М4 (рисунок 7.21), все слои образца М5 обладает довольно высоким кристаллическим качеством и не содержат включений второй фазы с кристаллической решеткой, отличной от кристаллической решетки сфалерита. Основными дефектами кристалилческой структуры являются краевые дислокации и микродвойники.

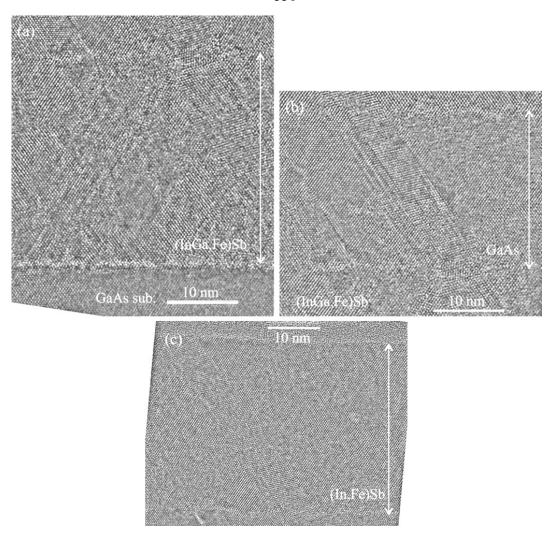


Рисунок 7.26. ВРПЭМ изображения поперечного сечения образца М5 в области нижнего слоя (InGa,Fe)Sb (a), в области промежуточного слоя GaAs (b) и в области верхнего слоя (In,Fe)Sb (c).

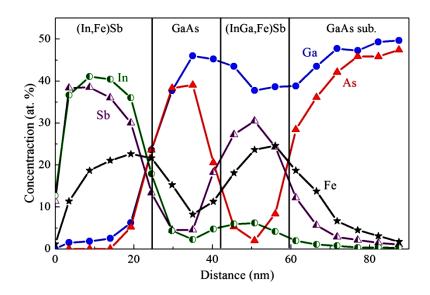


Рисунок 7.27. РФЭС профиль распределения элементов по глубине образца М5.

На рисунке 7.27 представлен РФЭС профиль распределения элементов в образце M5. Для формирования слоя (InGa,Fe)Sb использовалась та же составная мишень, что и для формирования верхнего слоя (InGa,Fe)Sb в структуре M4, что является причиной схожего состава этих слоев (рисунок 7.22). Концентрация Іп составляет около  $6 \pm 1$  ат. %, следовательно слой (InGa,Fe)Sb по составу ближе к слою (Ga,Fe)Sb с концентрацией Fe около 24 ± 1 ат. % . Верхний слой (In,Fe)Sb содержит около  $1.5 \pm 1$  ат. % атомов Ga, следовательно диффузия галлия из промежуточного слоя GaAs в направлении роста слоев является незначительной. На основании этого можно сделать вывод, что значительная концентрация Ga в слоях (In,Fe)AsSb у подложки GaAs в структурах M3 (рисунок 7.18) и M4 (рисунок 7.22) связана с диффузией галлия из промежуточного слоя GaAs в сторону противоположную направлению роста слоев. Верхний слой (In,Fe)Sb имеет концентрацию Fe около 21 ± 1 ат. %, при этом обладает высоким кристаллическим совершенством (рисунок 7.26 (с)). Как и для структур М3 (рисунок 7.18) и М4 (рисунок 7.22) наблюдается диффузия атомов Fe в сторону противоположную направлению роста слоев.

Полученные результаты показывают, что используемым методом лазерного распыления составных мишеней возможно формирования эпитаксиальных гетероструктур со слоями  $A^{III}B^V$  различного состава, сильно легированными Fe.

# 7.4. Слои магнитных полупроводников на основе тройных твердых растворов $\mathbf{A}^{\mathrm{III}}\mathbf{B}^{\mathrm{V}}$ , сильно легированных Fe

В рассмотренных выше образцах M3 – M5 присутствовали слои тройных твердых растворов, сильно легированных Fe. Согласно данным просвечивающей микроскопии многокомпонентные слои являлись однофазными, и по данным РФЭС элементного анализа концентрация Fe составляла 13 – 23 ат. %. Представляет интерес определение базовых магнитотранспортных свойств слоев таких магнитных полупроводников. Для этого распылением составных мишеней, использованных для получения слоев (In,Fe)AsSb и слоя (InGa,Fe)Sb в структурах

- M3 M5, на подложках *i*-GaAs (001) были получены одиночные слои указанных материалов с технологической толщиной порядка 40 нм (время технологического процесса 20 минут). Были получены следующие образцы при температуре ростового процесса 200 °C:
- 1. Образец S1. Слой InSbAs, легированный Fe. Использовалась мишень с соотношением центральных углов секторов полупроводниковых пластин InAs и InSb равным 4:1 (слой (In,Fe)As<sub>0.8</sub>Sb<sub>0.2</sub>).
- 2. Образец S2. Слой InSbAs, легированный Fe. Использовалась мишень с соотношением центральных углов секторов полупроводниковых пластин InAs и InSb равным 1:1 (слой (In,Fe)As<sub>0.5</sub>Sb<sub>0.5</sub>).
- 3. Образец S3. Слой InGaSb, легированный Fe. Использовалась мишень с соотношением центральных углов секторов полупроводниковых пластин InSb и GaSb равным 1:4 (слой ( $In_{0.2}Ga_{0.8}$ ,Fe)Sb).

### 7.4.1. Структурные и магнитотранспортные свойства слоев (In,Fe)AsSb, сильно легированных Fe

### 7.4.1.1. Кристаллическая структура образца S1

На рисунке 7.28 представлено ВРПЭМ изображение поперечного сечения образца S1. Полученный слой (In,Fe)AsSb толщиной ≈ 34 нм является эпитаксиальным и однофазным. Изображение выявляет характерный массив микродвойников в полученном слое. На вставке к рисунку 7.28 представлено БПФ изображение, на котором присутствует два набора рефлексов (от подложки и слоя), характерных для кристаллической структуры сфалерита. Параметр кристаллической решетки слоя (In,Fe)AsSb образца S1 превосходит параметр кристаллической решетки подложки GaAs на величину около 9 %. Отметим, что рассогласование параметров кристаллических решеток слоя (In,Fe)Sb и подложки GaAs составляет около 15 % (пункт 4.2.2.2. главы 4).

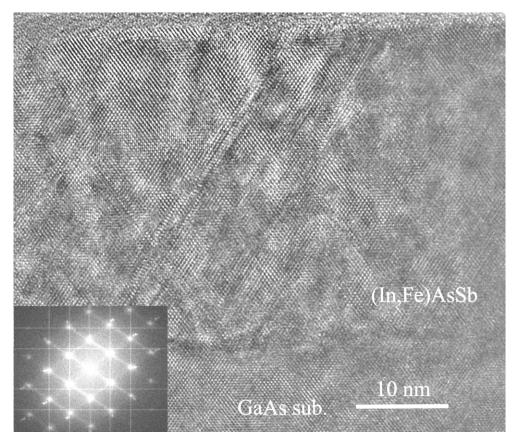


Рисунок 7.28. ВРПЭМ изображение поперечного сечения образца S1. На вставке представлено БПФ изображение от всего ВРПЭМ изображения.

Полученное значение рассогласования параметров решеток для слоя (In,Fe)AsSb образца S1 ближе к рассогласованию параметров решеток между InAs и GaAs (около 7 %). Это связано с тем, что в слое (In,Fe)AsSb образца S1 концентрация As превышает концентрацию Sb более, чем в три раза (верхний слой на рисунке 7.18).

#### 7.4.1.2. Транспортные свойства образцов S1 и S2

Ha рисунке 7.29 представлены температурные зависимости удельного сопротивления слоев (In,Fe)AsSb образцов S1 и S2. Образец S1, в котором превышает концентрацию Sb, концентрация As имеет очень слабую температурную зависимость удельного сопротивления. Температурная зависимость удельного сопротивления образца S2, в котором концентрация As сравнима с концентрацией Sb, значительно более выражена и схожа с

температурными зависимостями удельного сопротивления для слоев (In,Fe)Sb (рисунок 4.37 главы 4).

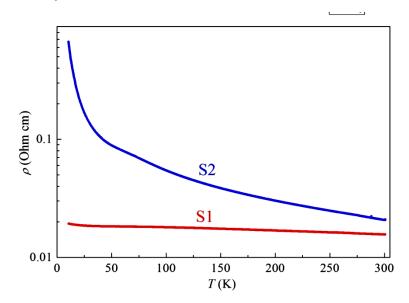


Рисунок 7.29. Температурные зависимости удельного сопротивления образцов S1 и S2.

На рисунке 7.30 представлены магнитополевые зависимости сопротивления Холла для образца S1, полученные в диапазоне температур 30-200 К. При всех температурах основной вклад в зависимость  $R_{\rm H}(H)$  дает нормальный эффект Холла, соответствующих n-типу проводимости для слоя (In,Fe)AsSb образца S1. При температурах ниже 70 К в зависимостях  $R_{\rm H}(H)$  наблюдается проявление аномального эффекта Холла со знаком противоположным нормальному эффекту Холла. Подобное слабое проявление аномального эффекта Холла наблюдалось для слоев (In,Fe)As, поученных методом молекулярно-лучевой эпитаксии [179]. Магнитосопротивление в образце S1 выражено слабо. При температурах ниже 100 К присутствует слабое отрицательное магнитосопротивление величиной менее 0.1%.

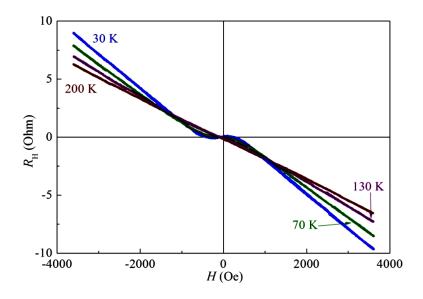


Рисунок 7.30. Магнитополевые зависимости сопротивления Холла при различных температурах для образца S1.

На рисунке 7.31 (а) представлены магнитополевые зависимости сопротивления Холла для образца S2, полученные в диапазоне температур 30 – 300 К. В отличие от образца S1, для образца S2 зависимости  $R_H(H)$  определяются аномальным эффектом Холла до температуры минимум 300 К. Знак ЭДС Холла соответствует *p*-типу проводимости, при этом слой (In,Fe)AsSb образца S2 обладает *n*-типом проводимости, согласно знаку коэффициента Зеебека при температурах вблизи комнатной. Подобный знак аномального эффекта Холла наблюдается для образца S1. На рисунке 7.31 (b) представлены кривые магнитосопротивления при различных температурах при ориентации магнитного поля перпендикулярно плоскости структуры. Наблюдается ярко выраженное отрицательное магнитосопротивление являющееся гистерезисным при температурах ниже 200 К. Для слоя (In,Fe)AsSb образца S2 характер зависимостей  $R_H(H)$  и MR(H) схож с тем, что наблюдается для слоев (In,Fe)Sb, полученных методом лазерного распыления (пункт 4.3.4. главы 4).

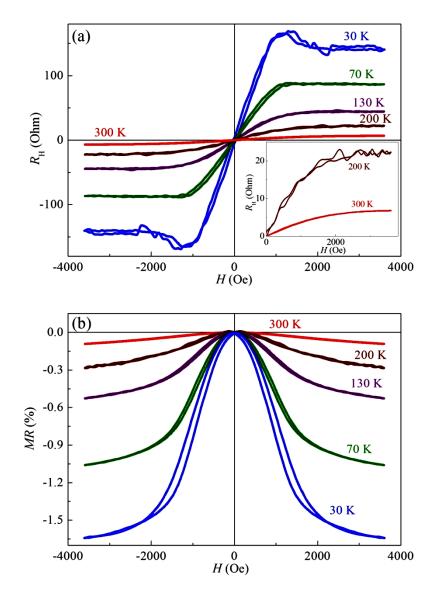


Рисунок 7.31. (а) Магнитополевые зависимости сопротивления Холла при различных температурах для образца S2. На вставке представлены зависимости  $R_H(H)$  при 200 и 300 К. (b) Магнитосопротивление при различных температурах для образца S2 (магнитное поле ориентировано перпендикулярно плоскости структуры).

На основании полученных данных можно заключить, что степень проявления аномального эффекта Холла и отрицательного магнитосопротивления в слоях (In,Fe)AsSb (следовательно, и их ферромагнитные свойства) зависит от соотношения концентрации As и Sb. Увеличение концентрации Sb усиливает ферромагнитные свойства магнитного полупроводника (In,Fe)AsSb. Это результат указывает на то, косвенное ферромагнитное обменное взаимодействие между

атомами Fe посредством сверхобмена происходит преимущественно через атомы Sb.

## 7.4.2. Структурные и магнитотранспортные свойства слоя (InGa,Fe)Sb, сильно легированного Fe

#### 7.4.2.1. Кристаллическая структура образца S3

На рисунке 7.32 представлено ВРПЭМ изображение поперечного сечения образца S3. Полученный слой (InGa,Fe)Sb толщиной  $\approx$  37 нм является эпитаксиальным и не содержит включений второй кристаллической фазы. Присутствуют характерные микродвойники и области перекрытия микродвойников, дающие на БПФ изображении два дополнительных рефлекса между основными (вставка к рисунку 7.32).

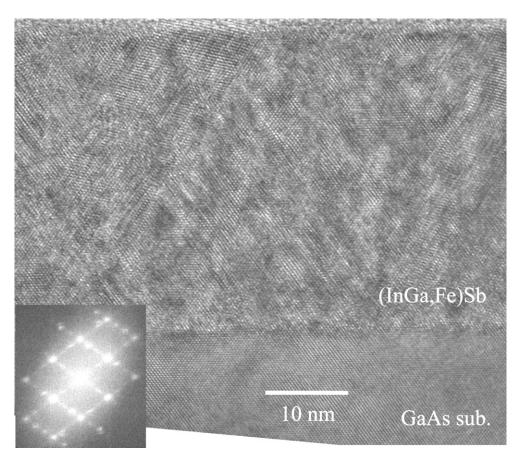


Рисунок 7.32. ВРПЭМ изображение поперечного сечения образца S3. На вставке представлено БПФ изображение от области слоя (InGa,Fe)Sb.

Параметр кристаллической решетки слоя (InGa,Fe)Sb образца S3 превосходит параметр кристаллической решетки подложки GaAs на величину около 11 %. Это значение выше, чем рассогласование параметров решетки между GaSb и GaAs (около 7.8 %), но меньше рассогласования между InSb и GaAs (около 14.6 %).

#### 7.4.2.2. Транспортные свойства образца S3

На рисунке 7.33 (а) представлены магнитополевые зависимости сопротивления Холла для слоя (InGa,Fe)Sb образца S3. Зависимости  $R_H(H)$  определяются аномальным эффектом Холла в диапазоне температур  $10-300\,\mathrm{K}$ . При температурах ниже 75 K зависимости  $R_H(H)$  и MR(H) (рисунок 7.33 (b)) являются гистерезисными. Знак ЭДС Холла соответствует p-типу проводимости. Слой (InGa,Fe)Sb образца S3 имеет p-тип проводимости согласно знаку коэффициента Зеебека при температурах вблизи комнатной. Проводимость p-типа характерна для слоев (Ga,Fe)Sb, поскольку собственные дефекты в GaSb проявляют акцепторные свойства. В слое (InGa,Fe)Sb образца S3 концентрация атомов In не превышает  $10\,\mathrm{at}$ . %, в то время как концентрация атомов Ga составляет не менее  $35\,\mathrm{at}$ . % (рисунки  $7.22\,\mathrm{u}$  7.27), следовательно, полученный слой (InGa,Fe)Sb по свойствам должен быть ближе к магнитному полупроводнику (Ga,Fe)Sb. С этим, в частности, связан p-тип проводимости слоя.

Таким образом, полученные слои (In,Fe)AsSb различного состава и слой (InGa,Fe)Sb являются однофазными магнитными полупроводниками. Магнитные свойства материала (In,Fe)AsSb ослабевают с увеличением отношения As:Sb. Тип проводимости материала (InGa,Fe)Sb в зависимости от соотношения In:Ga может изменяться с n- на p-тип.

Представленные в главе 7 результаты позволяют сделать вывод, что используемая технология лазерного осаждения позволяет создавать многослойные эпитаксиальные гетероструктуры на основе различных многокомпонентных слоев полупроводников  $A^{III}B^V$ , сильно легированных Fe.

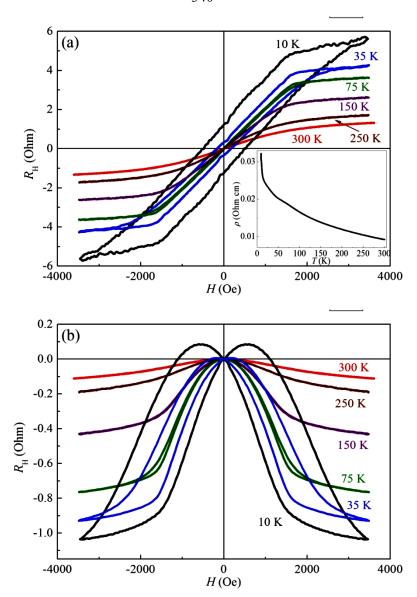


Рисунок 7.33. (а) Магнитополевые зависимости сопротивления Холла при различных температурах для образца S3. На вставке представлена температурная зависимость удельного сопротивления. (b) Магнитосопротивление при различных температурах для образца S3 (магнитное поле ориентировано перпендикулярно плоскости структуры).

#### 7.5. Выводы по главе 7

1) Повышение температуры ростового процесса слоев (In,Fe)Sb с концентрацией атомов Fe порядка 10 ат. % до 300 °C приводит к формированию включений второй ферромагнитной фазы, сильно обогащенной Fe. Слои (Ga,Fe)Sb являются боле устойчивыми к формированию включений второй фазы.

В слое (Ga,Fe)Sb с концентрацией атомов Fe порядка 10 ат. %, полученном при температуре 300 °C, обогащенных Fe включений второй фазы не обнаружено.

- 2) При температурах ростового процесса  $200-220\,^{\circ}\mathrm{C}$  возможно формирование эпитаксиальных гетероструктур с однофазными слоями ( $\mathrm{A^{III}}$ ,Fe) $\mathrm{B^{V}}$  с концентрацией Fe равной 10-23 ат. %. Слои ( $\mathrm{A^{III}}$ ,Fe) $\mathrm{B^{V}}$ , сильно легированные Fe, обладают достаточно высоким кристаллическом качеством для проведения эпитаксиального роста слоев GaAs на их поверхности.
- 3) Показана возможность формирования гетероструктуры с магнитными полупроводниками  $(A^{III},Fe)B^V$  различного типа проводимости ((In,Fe)Sb и (Ga,Fe)Sb). Сформирована диодная p-i-n структура (Ga,Fe)Sb/GaAs/(In,Fe)Sb.
- 4) Показана возможность формирования однофазных эпитаксиальных слоев на основе тройных твердых растворов  $A^{III}B^V$ , сильно легированных Fe.
- 5) Магнитные свойства материала (In,Fe)AsSb ослабевают с увеличением отношения As:Sb, следовательно, косвенное ферромагнитное обменное взаимодействие между атомами Fe посредством сверхобмена происходит преимущественно через атомы Sb. Тип проводимости материала (InGa,Fe)Sb может изменяться с *n* на *p*-тип в зависимости от соотношения In:Ga.

#### Заключение

Основные результаты работы могут быть сформулированы следующим образом.

- 1) Экспериментальное наблюдение гистерезисной зависимости сопротивления Холла от внешнего магнитного поля в слоях магнитных полупроводников не является однозначным свидетельством спин-зависимых эффектов транспорте носителей заряда. Гистерезисный характер магнитополевых зависимостей сопротивления Холла при комнатной температуре наблюдался в слоях (In,Mn)As, (Ga,Mn)Sb, (In,Fe)Sb с включениями второй ферромагнитной фазы. Причиной гистерезисной зависимости сопротивления Холла от внешнего магнитного поля в парамагнитных тонких слоях с ферромагнитными включениями является влияние на носителей заряда локальных магнитных полей, создаваемых включениями второй фазы. Таким образом, причиной гистерезисной зависимости сопротивления Холла от внешнего магнитного поля в подобных системах может являться сила Лоренца, т.е. нормальный, а не аномальный эффект Холла. Для корректной характеризации магнитного полупроводника методом исследования магнитополевых зависимостей сопротивления Холла необходимо изучение кристаллической структуры и фазового состава материала. В неоднофазных ферромагнитных слоях проявление, как аномального эффекта Холла, так и подобно проявляющегося нормального эффекта Холла. Наблюдение гистерезисной магнитополевой зависимости сопротивления Холла не является однозначным свидетельством проявления аномального эффекта Холла и наличия транспорта поляризованных по спину носителей заряда.
- 1) Ферромагнитные свойства GaAs структур δ-легированным Mn, полученных комбинированным методом MOC-гидридной эпитаксии и лазерного распыления, определяются носителями заряда с энергией, соответствующей разрешенным состояниям акцепторной примесной зоне Mn. Вклад в общую проводимость GaAs структур с одиночным δ-слоем Mn дают носители заряда в примесной зоне Mn и в валентной зоне. Концентрация носителей заряда в примесной зоне Mn на

несколько порядков величины превосходит концентрацию носителей заряда в валентной зоне, при этом подвижность носителей заряда в примесной зоне значительно ниже. Путем создания радиационных дефектов в GaAs структурах с  $\delta$ -слоем Мп возможно исключение канала проводимости по валентной зоны, что не приводит к изменению магнитных свойств структур. Расположение квантовой ямы гетероструктуры InGaAs/GaAs вблизи области с  $\delta$ -слоем Мп не оказывает определяющего влияния на магнитные свойства структуры, поскольку слоевая концентрация носителей заряда в квантовой яме (порядка  $1\cdot10^{12}$  см<sup>-2</sup>) значительно меньше слоевой концентрации носителей в примесной зоне (порядка  $1\cdot10^{15}$  см<sup>-2</sup>). Полученные результаты согласуются с концепцией образования в системе (Ga,Mn)As примесной зоны Мп, отделенной от валентной зоны. Результаты указывают на то, что подобный механизм переноса носителей заряда только по примесной зоне и механизм ферромагнитного обмена, подобный двойному обмену Зинера, может потенциально быть реализован в GaAs с примесной зоной другой 3d примеси, в частности Fe.

3) Методом импульсного лазерного распыления твердотельных мишеней в вакууме возможно создание тонких эпитаксиальных однофазных слоев слоев (In,Fe)Sb *n*-типа с концентрацией Fe до 13 ат. %. Атомы Fe при таком уровне легирования замещают атомы In, что требует введения в процессе роста слоев дополнительного количества Sb для компенсации излишка замещаемых атомов In. Температура роста слоев (In,Fe)Sb не должна превышать 250 °C во избежание формирования ферромагнитных включений второй фазы. Концентрация основных носителей заряда (электронов) в слоях (In,Fe)Sb определяется электрически активными точечными дефектами. Полученные слои (In,Fe)Sb сохраняют зонную структуру InSb, в частности, на спектрах оптического отражения и поглощения наблюдаются переходы, характерные для InSb. Слои (In,Fe)Sb, полученные при температурах 200 и 250 °C, с концентрацией Fe до 13 at.%, c собственным являются магнитным полупроводником ферромагнетизмом и температурой Кюри выше 295 К. Магнитная анизотропия полученных (In,Fe)Sb определяется анизотропией тонких слоев формы.

Ферромагнитные свойства (In,Fe)Sb не имеют явной зависимости от концентрации основных носителей заряда (электронов).

- 4) Экспериментально показана устойчивость ферромагнитных свойств однофазного магнитного полупроводника (In,Fe)Sb к положению уровня Ферми. Переход от вырожденного состояния *п*-типа к вырожденному состоянию *p*-типа, осуществленный путем создания радиационных электрически активных дефектов, не приводит к принципиальным изменениям магнитных свойств (In,Fe)Sb. Ферромагнетизм в однофазном магнитном полупроводнике (In,Fe)Sb не связан с косвенного обменного взаимодействия между механизмом атомами Наиболее вероятным посредством носителей заряда. механизмом ферромагнетизма в слоях (In,Fe)Sb является механизм, связанный с перекрытием волновых функций d оболочек атомов Fe, такой как механизм ферромагнитного сверхобмена между атомами Fe через промежуточный атом Sb.
- 5) Методом импульсного лазерного осаждения при температурах ростового процесса 180 – 200 °C получены однофазные эпитаксиальные слои GaAs:Fe *n*-типа проводимости со средней концентрацией Fe до 20 ат. %. Атомы Fe при концентрации 10 – 20 ат. % равновероятно замещают атомы Ga и As. Слои GaAs:Fe, полученные при температурах 180 и 200 °C, со средней концентрацией Fe до 20 aт. % являются магнитным полупроводником с собственным ферромагнетизмом и температурой Кюри выше 295 К. Однофазные слои GaAs:Fe вертикальной периодической системой, в которой существуют являются колончатые наноразмерные области с концентрацией Fe выше средней, разделенные областями с концентрацией Fe ниже средней. Колончатые области представляют собой домены перекрывающихся микродвойников. Наличие колончатой структуры в слоях GaAs: Fe определяет их перпендикулярную магнитную анизотропию. Транспортные свойства слоев GaAs:Fe определяются переносом носителей в примесной зоне Fe. Наиболее вероятным механизмом ферромагнетизма является механизм двойного *d-d* обмена Зинера посредством носителей заряда в примесной зоне Fe.

6) Методом импульсного лазерного распыления твердотельных мишеней в вакууме возможно формирование многослойных эпитаксиальных гетероструктур, содержащих слои различных однофазных магнитных полупроводников ( $A^{III}$ ,Fe) $B^V$ с концентрацией Fe равной 10 – 23 ат. %. В частности, была сформирована диодная p-i-n структура со слоем магнитного полупроводника n-типа (In,Fe)Sb и слоем магнитного полупроводника *p*-типа (Ga,Fe)Sb. Также были сформированы магнитных трехслойные гетероструктуры co слоями полупроводников с технологическим составом (In,Fe)AsSb и (InGa,Fe)Sb. Установлено, что диффузия атомов Ga в сторону, противоположную направлению роста структуры, приводит к появлению до 20 ат. % атомов Ga в слоях с технологическим составом (In,Fe)AsSb. Показана возможность формирования однофазных эпитаксиальных слоев на основе тройных твердых растворов  $A^{III}B^V$ , сильно легированных Fe. Ферромагнитные свойства магнитного полупроводника (In,Fe)AsSb ослабевают с увеличением отношения As:Sb, следовательно, косвенное ферромагнитное Fe обменное взаимодействие между атомами посредством сверхобмена происходит преимущественно через атомы Sb.. Тип проводимости магнитного полупроводника (InGa,Fe)Sb может изменяться с *n*- на *p*-тип в зависимости от соотношения In:Ga.

### Список публикаций автора по теме диссертации Публикации в рцензируемых журналах

- 1. Циркулярно поляризованная электролюминесценция при комнатной температуре в гетероструктурах на основе разбавленного магнитного полупроводника GaAs:Fe / М.В. Ведь, М.В. Дорохин, В.П. Лесников, А.В. Кудрин, П.Б. Демина, А.В. Здоровейщев, Ю.А. Данилов // Письма в Журнал Технической Физики. 2021. Т.47, Вып. 20. С. 38.
- 2. Диодные гетероструктуры с ферромагнитными узкозонными полупроводниками  $A^3FeB^5$  разного типа проводимости / В.П. Лесников, М.В. Ведь, О.В. Вихрова, Ю.А. Данилов, Б.Н. Звонков, А.В. Здоровейщев, И.Л. Калентьева, А.В. Кудрин, Р.Н. Крюков // Физика твердого тела. 2021. Т.63, Вып. 7. С. 866.
- 3. High-temperature intrinsic ferromagnetism in heavily Fe-doped GaAs layers / A.V. Kudrin, V.P. Lesnikov, Yu.A. Danilov, M.V. Dorokhin, O.V. Vikhrova, P.B. Demina, D.A. Pavlov, Yu.V. Usov, V.E. Milin, Yu.M. Kuznetsov, R.N. Kriukov, A.A. Konakov, N.Yu. Tabachkova // Semiconductor Science and Technology.— 2020. Vol. 35. P. 125032.
- 4. Циркулярно поляризованная электролюминесценция спиновых светодиодов с ферромагнитным инжектором (In,Fe)Sb / М.В. Ведь, М.В. Дорохин, В.П. Лесников, А.В. Кудрин, П.Б. Дёмина, А.В. Здоровейщев, Д.А. Павлов, Ю.В. Усов, В.Е. Милин, Ю.А. Данилов // Письма в Журнал Технической Физики. 2020. Т.46, Вып. 14. С. 17.
- 5. Fabrication and luminescent properties of (In,Fe)Sb/GaAs/InGaAs diodes / M.V. Ved, M.V. Dorokhin, V.P. Lesnikov, A.V. Zdoroveyshchev, Yu.A. Danilov, P.B. Demina, A.V. Kudrin // Journal of Physics: Conference Series. 2019. Vol. 1410. P. 012053.
- 6. Formation of epitaxial *p-i-n* structures on the basis of (In,Fe)Sb and (Ga,Fe)Sb diluted magnetic semiconductors layers / A.V. Kudrin, V.P. Lesnikov, D.A. Pavlov, Yu.V. Usov, Yu.A. Danilov, M.V. Dorokhin, O.V. Vikhrova, V.E. Milin, R.N. Kriukov,

- Yu.M. Kuznetsov, V.N. Trushin, N.A. Sobolev // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2019. Vol. 487. P. 165321.
- 7. Robustness of ferromagnetism in (In,Fe)Sb diluted magnetic semiconductor to variation of charge carrier concentration / A.V. Kudrin, V.P. Lesnikov, Yu.A. Danilov, M.V. Dorokhin, O.V. Vikhrova, D.A. Pavlov, Yu.V. Usov, I.N. Antonov, R.N. Kriukov, S.Yu. Zubkov, D.E. Nikolichev, A.A. Konakov, Yu.A. Dudin, Yu.M. Kuznetsov, M.P. Temiryazev, N.A. Sobolev // Journal of Magnetism and Magnetic Material. 2018. Vol. 485. P. 236.
- 8. Диодные структуры на основе магнитных гетеропереходов (In,Fe)Sb/GaAs /М.В. Ведь, М.В. Дорохин, В.П. Лесников, Д.А. Павлов, Ю.В. Усов, А.В. Кудрин, П.Б. Дёмина, А.В. Здоровейщев, Ю.А. Данилов // Письма в Журнал Технической Физики. 2019. Т.45, Вып. 13. С. 33.
- 9. The nature of transport and ferromagnetic properties of the GaAs structures with the Mn δ-doped layer / A.V. Kudrin, O.V. Vikhrova, Yu.A. Danilov, M.V. Dorokhin, I.L. Kalentyeva, A.A. Konakov, V.K. Vasiliev, D.A. Pavlov, Yu.V. Usov, B.N. Zvonkov // Journal of Magnetism and Magnetic Material. 2019. Vol. 478. P. 84.
- 10. Исследование особенностей формирования и свойств полупроводников АЗВ5, 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. Темирязева, А.Г. Темирязев // Физика твердого тела. 2018. Т.60, Вып. 11. С. 2137.
- 11. Влияние состава газа-носителя в процессе роста дельта-слоя Мп на электрические и магнитные свойства GaAs-структур / И.Л. Калентьева, О.В. Вихрова, Ю.А. Данилов, Б.Н. Звонков, А.В. Кудрин, И.Н. Антонов // Физика и техника полупроводников. 2018. Т.52, Вып. 11. С. 1286.
- 12. 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 // Journal of Applied Physics. 2017. Vol. 122. P. 183901.

- 13. Однофазные эпитаксиальные слои InFeSb с температурой Кюри выше комнатной / А.В. Кудрин, Ю.А. Данилов, В.П. Лесников, О.В. Вихрова, Д.А. Павлов, Ю.В. Усов, Е.А. Питиримова, И.Н. Антонов // Физика твердого тела. 2017. Т.59, Вып. 11. С. 2200.
- 14. 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 // Физика и техника полупроводников. 2017. Т.51, Вып. 11. С. 1468.
- 15. Комков, О.С. Бесконтактная характеризация дельта-слоев марганца и углерода в арсениде галлия / О.С. Комков, А.В. Кудрин // Физика и техника полупроводников. 2017. Т.51, Вып. 11. С. 1473.
- 16. Нелинейный эффект Холла при комнатной температуре в слоях InFeAs электронного типа проводимости / А.В. Кудрин, Ю.А. Данилов, В.П. Лесников, Е.А. Питиримова // Письма в Журнал Технической Физики. 2016. Т.42, Вып. 2. С. 63.
- 17. Anomalous Hall effect in two-phase semiconductor structures: The role of ferromagnetic inclusions / A.V. Kudrin, A.V. Shvetsov, Yu.A. Danilov, A.A. Timopheev, D.A. Pavlov, A.I. Bobrov, N.V. Malekhonova, N.A. Sobolev // Physical Review B. 2014. Vol. 90. P. 024415.
- 18. Фотоотражение структур GaAs с дельта<Mn>-легированным слоем / О.С. Комков, Р.В. Докичев, А.В. Кудрин, Ю.А. Данилов // Письма в Журнал Технической Физики. 2013. Т.39, Вып. 22. С. 56.
- 19. Исследования структуры ферромагнитного слоя GaMnSb / А.И. Бобров, Е.Д. Павлова, А.В. Кудрин, Н.В. Малехонова // ФТП. 2013. Т.47, Вып. 12. С. 1613. 20. Ferromagnetic GaAs structures with single Mn delta-layer fabricated using laser deposition / Y.A. Danilov, O.V. Vikhrova, A.V. Kudrin, B.N. Zvonkov // Journal of Nanoscience and Nanotechnology. 2012. Vol. 12, N.6, P. 5122.
- 21. Магнитный полупроводник (Ga,Mn)Sb как перспективный материал полупроводниковой спинтроники / Ю.А. Данилов, Б.Н. Звонков, А.В. Кудрин,

- О.В. Вихрова, С.М. Планкина, В.С. Дунаев, А.В. Нежданов, Ю.Н. Дроздов, М.В. Сапожников // Известия РАН. Серия физическая. 2012. Т. 76, Вып. 2. С. 199.
- 22. Room-temperature ferromagnetism in (III,Mn)Sb semiconductors / Danilov, B.N. Zvonkov, A.V. Kudrin, O.V. Vikhrova, S.M. Plankina, S. Dunaev, A.V. Nezhdanov, Yu.N. Drozdov // Solid State Phenomena. 2011. Vol. 190. P. 109.
- 23. Ferromagnetic semiconductors and half-metal compounds obtained by laser deposition / Y.A. Danilov, A.V. Kudrin, O.V. Vikhrova, B.N. Zvonkov // Solid State Phenomena. 2011. Vol. 168-169. P. 245.
- 24. Room-temperature ferromagnetic behaviour of InMnAs films grown by laser ablation technique / Yu. Danilov, Yu. Drozdov, A. Kudrin, O. Vikhrova, B. Zvonkov, M Sapozhnikov, L. Fetisov, A. Semisalova, N. Perov // Journal of Physics: Conference Series. 2010. Vol. 200. P. 062025.
- 25. Кудрин, А.В., Анизотропное магнетосопротивление и планарный эффект Холла в GaAs структуре с дельта-легированным Мп слоем // А.В. Кудрин, О.В. Вихрова, Ю.А. Данилов // Письма в Журнал Технической Физики. 2010. Т. 36, Вып. 11. С. 46.
- 26. Ферромагнетизм в GaAs структурах с дельта-легированным Mn слоем / О.В. Вихрова, Ю.А. Данилов, М.В. Дорохин, Б.Н. Звонков, И.Л. Калентьева, А.В. Кудрин // Письма в Журнал Технической Физики. 2009. Т.35, Вып. 14. С. 8.
- 27. Ferromagnetic semiconductor InMnAs layers grown by pulsed laser deposition on GaAs / Yu.A. Danilov, A.V. Kudrin, O.V. Vikhrova, B.N. Zvonkov, Yu.N. Drozdov, M.V. Sapozhnikov, S. Nicolodi, E.R. Zhiteytsev, N.M. Santos, M.C. Carmo, N.A. Sobolev // Journal of Physics D: Applied Physics. 2009. Vol. 42. P. 035006.
- 28. Ферромагнетизм при комнатной температуре в слоях InMnAs / О.В. Вихрова, Ю.А. Данилов, Б.Н. Звонков, А.В. Кудрин, В.В. Подольский, Ю.Н. Дроздов, М.В. Сапожников, С. Moura, М.І. Vasilevskiy, М.П. Темирязева // Физика твердого тела. -2008.- Т. 50, Вып. 1.- С. 50.

#### Публикации в трудах и тезисах конференций

- 1. Гетероструктуры с двумя слоями многокомпонентного магнитного полупроводника (III,Fe)V / А.В. Кудрин, В.П. Лесников, Р.Н. Крюков // Труды XXV Международного симпозиума «Нанофизика и наноэлектроника», 9–12 марта 2021 г. Нижний Новгород. Т.2. С. 718.
- 2. Особенности расположения атомов Fe в магнитном полупроводнике GaAs:Fe с высокотемпературным внутренним ферромагнетизмом / А.В. Кудрин, Р.Н. Крюков, В.П. Лесников, Ю.А. Данилов, М.В. Дорохин, А.А. Конаков // Труды XXV Международного симпозиума «Нанофизика и наноэлектроника», 9–12 марта 2021 г. Нижний Новгород. Т. 2. С. 716.
- 3. Диодные структуры на основе магнитных гетеропереходов (A3,Fe)B5/GaAs / М.В. Дорохин, М.В. Ведь, П.Б. Демина, А.В. Здоровейщев, А.В. Кудрин, В.П. Лесников // Труды XXV Международного симпозиума «Нанофизика и наноэлектроника», 9–12 марта 2021 г. Нижний Новгород. Т.1. С. 156.
- 4. Циркулярно-поляризованная электролюминесценция спиновых светодиодов с ферромагнитным инжектором (In,Fe)Sb / М.В. Ведь, М.В. Дорохин, В.П. Лесников, П.Б. Демина, А.В. Здоровейщев, Ю.А. Данилов, А.В. Кудрин // Труды XXV Международного симпозиума «Нанофизика и наноэлектроника», 9–12 марта 2021 г. Нижний Новгород. Т.1. С. 134.
- 5. Study of (A3,Fe)B5/GaAs heterostructures as elements of a spin light-emitting diode / M.V. Vedy, M.V. Dorokhin, V.P. Lesnikov, A.V. Zdoroveishchev, Yu.A. Danilov, P.B. Demina, A.V. Kudrin // Book of abstracts 7th International School and Conference on Optoelectronics, Photonics, Engineering and Nanostructures «Saint Petersburg OPEN 2020», 26-30 April 2020. Saint Petersburg. Russia. P. 406.
- 6. Высокотемпературный внутренний ферромагнетизм в слоях GaAs, сильно легированных Fe / A.B. Кудрин, В.П. Лесников, Ю.А. Данилов, О.В. Вихрова, М.В. Дорохин, Д.А. Павлов, П.Б. Демина // Программа и тезисы докладов XXIII Уральской международной зимней школы по физике полупроводников UIWSPS-2020, 17-22 февраля 2020 г. Екатеринбург. С. 134.

- 7. Исследование гетероструктур (A3Fe)B5/GaAs как элементов спинового светоизлучающего диода / М.В. Ведь, М.В. Дорохин, В.П. Лесников, П.Б. Демина, А.В. Здоровейщев, Ю.А. Данилов, А.В. Кудрин // Труды XXIV Международного симпозиума «Нанофизика и наноэлектроника», 10–13 марта 2020 г. Нижний Новгород. Т.1. С. 161.
- 8. Высокотемпературный внутренний ферромагнетизм в слоях GaAs, сильно легированных Fe / A.B. Кудрин, В.П. Лесников, Ю.А. Данилов, О.В. Вихрова, М.В. Дорохин, П.Б. Демина, Д.А. Павлов, Ю.М. Кузнецов // Труды XXIV Международного симпозиума «Нанофизика и наноэлектроника», 10–13 марта 2020 г. Нижний Новгород. Т.2. С. 623.
- 9. Control of carrier concentration and Fermi level position in (In,Fe)Sb magnetic semiconductor by ion irradiation / A.V. Kudrin, V.P. Lesnikov, Yu.A. Danilov, M.V. Dorokhin, O.V. Vikhrova, I.N. Antonov, R.N. Kryukov, A.A. Konakov, Yu.A. Dudin, N.A. Sobolev // Book of abstracts VII Euro-Asian Symposium «Trends in MAGnetism» «EASTMAG 2019», 08–13 September 2019. Ekaterinburg. Russia. V.2. P. 322.
- 10. Circularly polarized electroluminescence of spin light-emitting diodes based on (In,Fe)Sb ferromagnetic injecto / M.V. Vedy, M.V. Dorokhin, V.P. Lesnikov, A.V. Zdoroveishchev, Yu.A. Danilov, P.B. Demina, A.V. Kudrin // Book of abstracts «The 3rt International Baltic Conference on Magnetism: nanobiomedicine and smart materials. IBCM 2019». 18-22 August 2019. Kaliningrad. Russia. P. 171.
- 11. Люминесцентные свойства и получение диодов (In,Fe)Sb/GaAs/InGaAs / М.В. Ведь, М.В. Дорохин, В.П. Лесников, П.Б. Демина, А.В. Здоровейщев, Ю.А. Данилов, А.В. Кудрин // Труды XXIII Международного симпозиума «Нанофизика и наноэлектроника». 11-14 марта 2019 г. Нижний Новгород. Т.2. С. 618.
- 12. Создание эпитаксиальных гетероструктур на основе магнитных полупроводников (In,Fe)Sb и (Ga,Fe)Sb / А.В. Кудрин, В.П. Лесников, Ю.А. Данилов, О.В. Вихрова, М.В. Дорохин, Д.А. Павлов, Ю.В. Усов, В.Е. Милин, М.В. Ведь, Ю.М. Кузнецов, Р.Н. Крюков // Труды XXIII Международного симпозиума

- «Нанофизика и наноэлектроника». 11-14 марта 2019 г. Нижний Новгород. Т.1. С. 229.
- 13. Изменение концентрации носителей заряда в слоях магнитных полупроводников (In,Fe)Sb и (In,Fe)As / А.В. Кудрин, Ю.А. Данилов, В.П. Лесников, О.В. Вихрова, Н.А. Соболев // Труды XXIII Международного симпозиума «Нанофизика и наноэлектроника». 11-14 марта 2019 г. Нижний Новгород. Т.1. С. 227.
- 14. Биполярная инжекция в спиновых светоизлучающих диодах, содержащих слои разбавленных магнитных полупроводников InFeSb / М.В. Ведь, М.В. Дорохин, В.П. Лесников, П.Б. Демина, А.В. Здоровейщев, Ю.А. Данилов, А.В. Кудрин // Сборник трудов XIII Всероссийской конференции молодых ученых "Наноэлектроника, нанофотоника и нелинейная физика". 04-06 сентября 2018 г. Саратов. С. 41.
- 15. Исследование особенностей формирования и свойств полупроводников АЗВ5, сильно легированных железом / Ю.А. Данилов, А.В. Кудрин, В.П. Лесников, О.В. Вихрова, Р.Н. Крюков, И.Н. Антонов, Д.С. Толкачев // Труды XXII Международного симпозиума «Нанофизика и наноэлектроника», 12-15 марта 2018. Нижний Новгород. Т.1. С. 180.
- 16Спиновые светоизлучающие диоды на основе гетероструктур InFeSb/GaAs/InGaAs / М.В. Ведь, М.В. Дорохин, В.П. Лесников, П.Б. Демина, А.В. Здоровейщев, Ю.А. Данилов, А.В. Кудрин // Труды XXII Международного симпозиума «Нанофизика и наноэлектроника». 12-15 марта 2018. Нижний Новгород. Т.1. С. 154.
- 17. 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 // Book of Abstracts III International Conference on Modern Problems in Physics of Surfaces and Nanostructures. 9-11 October 2017. Yaroslavl. Russia. P. 61.
- 18Ferromagnetism of indium antomonide, 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 // Book of Abstract Moscow International Symposium on Magnetism. 1-5 July 2017. Moscow. P. 873.
- 19. Electrical spin injection in InFeSb/GaAs ferromagnetic heterostructures / M.V. Dorokhin, V.P. Lesnikov, A.V. Kudrin, P.B. Demina, Yu.A. Danilov, M.V. Vedy, A.V. Zdoroveishchev // Book of Abstract Moscow International Symposium on Magnetism. 1-5 July 2017. P. 868.
- 20. 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 // Материалы XXI международного симпозиума «Нанофизика и наноэлектроника». 13-16 марта 2017 г. Нижний Новгород. Т. 1. С. 195.
- 21. Особенности магнитных свойств слоев GaMnSb со второй ферромагнитной фазой / А.В. Кудрин, М.В. Дорохин, П.Б. Демина, Е.И. Малышева, В.В. Родионова, В.К. Беляев // Материалы XX Международного симпозиума «Нанофизика и наноэлектроника». 14–18 марта 2016 г. Нижний Новгород. Т.1 С. 221.
- 22. Изготовление образцов со спиновым латеральным переносом на основе GaAs структур с дельта-слоем Мп / И.Л. Калентьева, А.В. Кудрин, Б.Н. Звонков, О.В. Вихрова, Ю.А. Данилов, А.В. Здоровейщев // 23-я Всероссийская межвузовская научно-техническая конференция студентов и аспирантов «Микроэлектроника и информатика-2016». Зеленоград. С. 10.
- 23. Anomalous Hall effect at room temperature in InFeAs layers obtained by laser deposition / A.V. Kudrin, Yu.A. Danilov, V.P. Lesnikov, E.A. Pitirimova // International Conference "Spin physics, spin chemistry and spin technology". 1-5June 2015. St. Petersburg. Russia. P. 104.
- 24. Формирование слоев InFeAs и их модификация с помощью ионной имплантации / Ю.А. Данилов, Ю.А. Дудин, А.В. Кудрин, В.П. Лесников, Е.В. E.A. Питиримова, P.P. Якубов // Тезисы XLV Петрякова, докладов конференции международной Тулиновской ПО физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами. 26-28 мая 2015 г. Москва. - С. 100.

- 25. Ферромагнетизм в InFeAs-слоях, сформированных методом импульсного лазерного нанесения / О.В. Вихрова, Е.А. Ганьшина, Ю.А. Данилов, Ю.Н. Дроздов, Ю.А. Дудин, Б.Н. Звонков, Г.С. Зыков, А.В. Кудрин, З.Э. Кунькова, В.П. Лесников, Е.В. Петрякова, Е.А. Питиримова, М.П. Темирязева, П.А. Юнин, Р.Р. Якубов // Труды XIX Международного симпозиума «Нанофизика и наноэлектроника». 10-14 марта 2015 г. Нижний Новгород. Т.1. С. 160.
- 26. Ferromagnetism in InFeAs layers, formed by laser deposition / Yu.A. Danilov, Yu.N. Drozdov, A.V. Kudrin, V.P. Lesnikov, E.A. Pitirimova, O.V. Vikhrova, P.A. Yunin, B.N. Zvonkov // Book of Abstracts Moscow International Symposium on Magnetism MISM 2014. 29 June 3 July 2014. Moscow. P.203.
- 27. Anomalous Hall effect in two-phase semiconductors: the determinative role of ferromagnetic inclusions / A.V. Kudrin, A.V. Shvetsov, Yu.A. Danilov, A.I. Bobrov, N.V. Malehonova // Book of abstracts V Euro-Asian Symposium "Trends in MAGnetism": Nanomagnetism "Eastmag-2013". 15-21 September 2013. Vladivostok. Russia. P. 281.
- 28. Anomalous Hall effect in two-phase semiconductor structures: the crucial role of ferromagnetic inclusions / A.V. Kudrin, A.V. Shvetsov, Yu.A. Danilov, A.I. Bobrov, N.V. Malehonova. // Abstracts Book Donostia International Conference on Nanoscaled Magnetism and Applications. 9-13 September 2013. Donostia-San Sebastian.
- 29. Peculiarities of manifestation of spin-dependent effects in the ferromagnetic quantum confined GaAs structures / A. Kudrin, M. Dorokhin, O. Vikhrova, Yu. Danilov, I. Kalent'eva // Proceedings of International Conference. Nanomeeting-2013. Physics, Chemistry and Application of Nanostructures. 28-31 May 2013. Minsk. Belarus. P.40.
- 30. Исследование структуры ферромагнитного слоя GaMnSb / А.И. Бобров, Е.Д. Павлова, А.В. Кудрин, Н.В. Малехонова // XVII Международный Симпозиум «Нанофизика и наноэлектроника». 11 15 марта 2013 г. Нижний Новгород. Т.1. С.490.
- 31. Аномальный эффект Холла в двухфазных полупроводниковых структурах: определяющая роль ферромагнитых включений / А.В. Швецов, А.В. Кудрин, А.И.

- Бобров, Н.В. Малехонова // XVII Международный Симпозиум «Нанофизика и наноэлектроника». 11 15 марта 2013 г. Нижний Новгород. Т.1. С.132.
- 32. Магнитный полупроводник (Ga,Mn)Sb как перспективный материал для приборов спинтроники / Ю.А. Данилов, Б.Н. Звонков, А.В. Кудрин, О.В. Вихрова, С.М. Планкина, В.С. Дунаев, А.В. Нежданов, Ю.Н. Дроздов, М.В. Сапожников // XVII Международный Симпозиум «Нанофизика и наноэлектроника». 14–18 марта 2011 г. Нижний Новгород. Т.1. С.129.
- 33. Distribution of Mn and galvanomagnetic properties for delta<Mn>-doped GaAs structures / Yu.A. Danilov, M.N. Drozdov, Yu.N. Drozdov, V.S. Dunaev, A.V. Kudrin, O.V. Vikhrova, B.N. Zvonkov // Book of Abstracts Moscow International Symposium on Magnetism MISM 2011. 21-25 August 2011. Moscow. P. 726.
- 34. Room-temperature ferromagnetism in (III,Mn)Sb semiconductors / Yu.A. Danilov, B.N. Zvonkov, A.V. Kudrin, O.V. Vikhrova, S.M. Plankina, V.S. Dunaev, A.V. Nezhdanov, Yu.N. Drozdov // Book of Abstracts Moscow International Symposium on Magnetism MISM 2011. 21-25 August 2011. Moscow. P.688.

#### Список цитированной литературы

- 1 Глинка, Н.Л. Общая химия: Учебное пособие для вузов / Н.Л. Глинка. М. : Интеграл-Пресс, 2003 728 с. ISBN 5-89602-017-1.
- 2 Паулинг, М. Природа химической связи / Л. Паулинг. Л. : Государственное научно-техническое издательство химической литературы, 1947 438 с.
- 3 Маделунг, О. Физика полупроводниковых соединений элементов III и V групп / О. Маделунг. М.: Мир, 1967. 477 с.
- 4 Арсенид галлия: Получение, свойства и применение / [Ю.М. Бурдуков и др.]; Под. ред. Ф.И. Кесаманлы и Д.Н. Наследова. М.: Наука, 1973 472 с.
- 5 Берсукер, И.Б. Электронное строение и свойства координационных соединений / И.Б. Берсукер. Л. : Химия, 1976 352 с.
- 6 Бальхаузен, К. Введение в теорию поля лигандов / Бальхаузен К. М. : Мир, 1964 360 с.
- 7 Шрайвер, Д. Неорганическая химия. В 2-в т. Т. 1 / Д. Шрайвер, П. Эткинс. М. : Мир, 2004-679 с.
- 8 Inorganic Chemistry / T.L. Overton [at al.]. Oxford : Oxford University Press, 2018. 943 p. ISBN 978–0–19–252295–5.
- 9 James, E. House. Inorganic Chemistry / James E. House. Elsevier, 2008 850 p. ISBN 978-0-12-356786-4.
- 10 Омельяновский, Э.М. Примеси переходных металлов в полупроводниках / Э.М. Омельяновский, В.И. Фистуль. М.: Металлургия, 1983 192 с.
- 11 Мастеров, В.Ф. Глубокие центры в полупроводниках / В.Ф. Мастеров //ФТП. 1984 Т. 18, вып. 1. С. 3.
- 12 Clerjaud, B. Transition-metal impurities in III-V compounds / Clerjaud B. // J. Phys. C: Solid State Phys. 1985 Vol. 18. P. 3615.
- 13 Kikoin, K.A. Transition Metal Impurities in Semiconductors. Electronic Structure and Physical Properties / K.A. Kikoin, V.N. Fleurov. Singapore : World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 1994 349 p.

- 14 Химическая энциклопедия. Том 3 / Глав. ред. И.Л. Кнунянц. М. : Большая Российская энциклопедия, 1992 639 с. ISBN 5-85270-039-8.
- 15 Madan, R.L. Chemistry for Degree Students B.Sc. Third Year / R.L. Madan. S. Chand, 2010 944 p. ISBN 8121935334.
- 16 Фано, У. Физика атомов и молекул / У. Фано, Л. Фано. М. : Наука, 1980 656 с.
- 17 Новаковская. Ю. Молекулярные системы. Теория строения и взаимодействия с излучением. Часть 2. Квантовые состояния молекул / Новаковская Ю. М. : Едиториал УРСС, 2004. 176 с.
- 18 Burns, R. G. Mineralogical Applications of Crystal Field Theory / R. G. Burns. Cambridge: Cambridge University Press, 1993. 551 p.
- 19 Kettle, S.F.A. Physical inorganic chemistry: a coordination chemistry approach / Kettle S.F.A. London: Spektrum Academic Publishers, 1996. 490 p.
- 20 Аверкиев, Н.С. Акцепторный центр MnGa в GaAs (Обзор) / Аверкиев Н.С., А.А. Гуткин // ФТТ. 2018 Т. 60, Вып. 12. С. 2275.
- 21 Особенности поведения примеси марганца в GaAs<Mn> / Д.Г. Андрианов, Ю.Н. Большева, В.Г. Лазарева, А.С. Савельев, С.М. Якубеня // ФТП. 1983 Т. 17, №. 5. С. 810.
- 22 Hennel, A.M. Transition Metals in III/V Compounds / Hennel A.M.; Edited by E.R. Weber Academic Press, Inc., 1993 498 p. ISBN 0-12-752138-0.
- 23 Мастеров, В.Ф. Об электронной структуре центра марганца в кристаллах InP / В.Ф. Мастеров, Ю.В. Мальцев, В.К. Соболевский //ФТП. 1981 Т. 15, №. 11. С. 2172.
- 24 Kreissl, J. Neutral manganese acceptor in GaP: An electron-paramagnetic-resonance study / J. Kreissl, W. Ulrici // Phys. Rev. B. − 1996 − Vol. 54, № 15.− P. 10508.
- 25 Singh, V. A. Electronic structure of transition-atom impurities in GaP / V.A. Singh, A. Zunger // Phys. Rev. B. − 1985 − Vol. 31, № 6. − P. 372.

- 26 Optical spectra and Zeeman analysis of the 3d7 state of cobalt in GaP / J. Weber, H. Ennen, U. Kaufmann, and J. Schneider // Phys. Rev. B. − 1980 − Vol. 21, № 6. − P. 2894.
- 27 Fung, S. Optical investigations of the states in GaP: Ni / S. Fung, R.J. Nicholas // J. Phys. C: Solid State Phys. 1982 Vol. 15. P. 7355.
- 28 Koschel, W.H. Optical and ESR analysis of the Fe acceptor in InP / W.H. Koschel, U. Kaufmann, S.G. Bishop // Sol. St. Comm. 1977 Vol. 21. P. 1069.
- 29 Optical and capacitance spectroscopy of InP: Fe / P.R. Tapster, M.S. Skolnick, R.G. Humphreys, P.J. Dean, B. Cockayne, W.R. MacEwan // J. Phys. C: Solid State Phys. 1981 Vol. 14. P. 5069.
- 30 Bound-exciton-related fine structure in charge transfer spectra of InP:Fe detected by calorimetric absorption spectroscopy / A. Juhl, A. Hoffmann, D. Bimberg, H.J. Schulz // Appl. Phys. Lett. 1987 Vol. 50. P. 1292.
- 31 Thonke, K. Charge-transfer transitions of Fe ions in InP / K. Thonke, K. Pressel // Phys. Rev. B. − 1991 − Vol. 44, № 24. − P. 13418.
- 32 Radiative recombinations at the deep impurity centers in InP:Fe under YAG laser excitation / P. Leyral, G. Bremond, A. Nouailhat, G. Guillot // J. Lumin. 1981 Vol. 24/25. P. 245.
- 33 Leyral, P. Internal photoluminescence of iron in GaAs and InP / P. Leyral, C. Charreaux, G. Guillot // J. Lumin. 1988 Vol. 40/41. P. 329.
- 34 Stauss, G. H. EPR study of  $Fe^{3+}$  and  $Cr^{2+}$  in InP / G. H. Stauss, J. J. Krebs, R. L. Henry // Phys. Rev. B. -1977 Vol. 16, No. 3. P. 974
- 35 Takanohashi, T. Photoionization cross section of InP:Fe / T. Takanohashi, K. Nakajima // J. Appl. Phys. 1989 Vol. 65. P. 3933.
- 36 Capacitance transient study of the deep Fe acceptor in indium phosphide / A. Dadgar, R. Engelhardt, M. Kuttler, D. Bimberg // Phys. Rev. B. 1997 Vol. 57, № 16. P. 10241.
- 37 Baranowsky, J.M. Crystal-Field Spectra of 3dn Impurities in II-VI and III-V Compound Semiconductors / Phys. Rev. -1967 Vol. 160, No. 2003 P. 627.

- 38 Исследование глубоких примесных состояний Fe в фосфиде галлия / Д.Г. Андрианов, П.М. Гринштейн, Г.К. Ипполитова, Э.М. Омельяновский, Н.И. Сучкова, В.И. Фистуль // ФТП. 1976 Т. 10, №. 6. С. 1173.
- 39 Wolf, T. Excitonic fine structure in the charge-transfer spectra of GaP:Fe / T. Wolf, D. Bimberg, W. Ulrici // Phys. Rev. B − 1991 − Vol. 43, № 12. − P. 10004.
- 40 Fe2+ in GaP studied by Fourier-transform emission and absorption spectroscopy / G. Ruckert, K. Pressel, A. Dornen, K. Thonke, W. Ulrici // Phys. Rev. B. 1992 Vol. 46, № 20. P. 13 207.
- 41 Brehme, S. Investigation of the double acceptor FeGa in GaP and  $GaAs_{0.1}P_{0.9}$  by DLTS / S. Brehme, R. Pickenhaind // Physica B+C 1987 Vol. 143, I. 3. P. 267.
- 42 Dember, L. A. Deep Levels in Fe-Doped GaP / L.A. Dember, A.S. Popov, D.B. Kushev // Phys. stat. sol. 1979 Vol. 52. P. 653.
- 43 Ипполитова, Г.К. / Оптическое поглощение, обусловленное внутрицентровыми переходами иона  $Fe^{2+}$  в арсениде галлия / Г.К. Ипполитова, Э.М. Омельяновский // ФТП. − 1975 Т. 9, № 2. С. 236.
- 44 Pressel, K. Optical transitions in GaAs:Fe studied by Fourier-transform infrared spectroscopy / K. Pressel, G. Ruckert, A. Dornen // Phys. Rev. B. − 1992 − Vol. 46, № 20. − P. 13171.
- 45 Electrical properties of Fe in GaAs / M. Kleverman, P. Omling, L.A. Ledebo, H.G. Grimmeiss // J. Appl. Phys. 1983 Vol. 54. P. 814.
- 46 Iron doped bulk semi-insulating GaAs / M.L. Gray, L. Peterson, R.S. Tang, S.B. Saban, J.S. Blakemore // J. Appl. Phys. 1983 Vol. 73. P. 3319.
- 47 Melt-grown p-type GaAs with iron doping / M.L. Gray, L. Peterson, R.S. Tang, S.B. Saban, J.S. Blakemore // J. Appl. Phys. 1983 Vol. 73. P. 7416.
- 48 FTIR High Resolution Optical Study of GaAs:Fe / K. Pressel, G. Ruckert, K. Thonke, A. Dornen // Mater. Sci. Forum. 1992 Vol. 83-87. P. 695.
- 49 Vink, A.T., Characteristic infrared luminescence in GaP / A.T. Vink, G.G.P. Van Gorkom // J. Lumin. 1972 Vol. 5. P. 379.

- 50 Hofmann, G. Jahn-Teller effect in the 4T1 state of  $Mn^2+$  in GaP / G. Hofmann, F.G. Anderson, J. Weber // Phys. Rev. B. 1991 Vol. 43, N 12. P. 9711.
- 51 Omling, P. Spin-dependent interdefect change transfer in the GaP:(Mn, S) system / P. Omling, B.K. Meyer // Phys. Rev. B. − 1991 − Vol. 44, № 11. − P. 5518.
- 52 Hofmann, G. Manganese-doped  $GaAs_{1-x}P_x$  in the compositional range 0.25 < x < 1 / G. Hofmann, A. Keckes, J. Weber // Semicond. Sci. Technol. 1993 Vol. 8. P. 1523.
- 53 Глубокий акцептор с большой растворимостью: Мп в GaP / Абагян С.А., Иванов Г.А., Королева Г.А., Кузнецов Ю.Н.// ФТП. 1975 Т. 9, Вып. 2. С. 369. ФТП, 1975, том 9, вып. 2, с. 369-372.
- 54 Huang, K. Deep-level properties of Mn in InP / K. Huang, B.W. Wessels // J. Appl. Phys. 1990 Vol. 67. P. 6882.
- 55 Manganese as a fast charge carrier trapping center in InP / K.P. Korona, A. Wysmolek, M. Kamin'ska, A. Twardowski, M. Piersa, M. Palczewska, G. Strzelecka, A. Hruban, J. Kuhl, R. Adomavicius, A. Krotkus // Physica B. 2006 Vol. 382. P. 220.
- 56 An investigation of the deep level photoluminescence spectra of InP(Mn), InP(Fe), and of undoped InP / L. Eaves, A.W. Smith, M.S. Skolnick, B. Cockayne // J. Appl. Phys. 1982 Vol. 53. P. 4955.
- 57 Лошинский, А. О природе полосы фотолюминесценции с энергией 1.14 эВ в кристаллах InP / А. М. Лошинский, Э. М. Омельяновский // ФТП. 1985 Т. 19,  $N_{\odot}$ . 11. С. 1986.
- 58 Huang, K Epitaxial growth of manganese-doped indium phosphide / K. Huang, B.W. Wellels // J. Mater. Sci. Lett. 1987. Vol. 6. P. 1310.
- 59 Mn-implanted dilute magnetic semiconductor InP:Mn / Y. Shon, W.C. Lee, Y.S. Park, Y.H. Kwon, S.J. Lee, K.J. Chung, H.S. Kim, D.Y. Kim, D.J. Fu, T.W. Kang, X.J. Fan, Y.J. Park, H.T. Oh // Appl. Phys. Lett. 2004 Vol. 84. P. 2310.
- 60 Lee, T.C. Edge emission involving manganese impurities in GaAs at 4.2°K / T.C. Lee, W.W. Anderson // Sol. St. Comm. 1964 Vol. 2, I. 9. P. 265.

- 61 Manganese luminescence in GaAs /GaAlAs superlattices / B. Plot, B. Deveaud, B. Lambert, A. Chomette, A. Regreny // J. Phys. C: Solid State Phys. 1986 Vol. 19. P. 4279.
- 62 Bantien,F. Manganese luminescence in AlGaAs-alloys and AlGaAs/GaAs quantum wells / F. Bantien, J. Weber // Sol. St. Comm. 1987 Vol. 61, № 9. P. 423.
- 63 Bantien, F. Properties of the optical transitions within the Mn acceptor in AlxGa1-xAs / F. Bantien, J. Weber // Phys. Rev. B. − 1988 − Vol. 37, № 17. − P. 10111.
- 64 Ильин, Н.П. Многоэлектронные эффекты в задаче глубоких центров в AIIIBV / Н.П. Ильин, В.Ф. Мастеров / ФТП. 1978 Т. 12, Вып. 4. С. 772.
- 65 Васильев, А.Э. Спин-поляризованный расчет электронной структуры примесей переходных элементов в полупроводниках. Марганец и железо в арсениде галлия / А.Э. Васильев, Н.П. Ильин, В.Ф. Мастеров // ФТП. 1988 Т. 22, Вып. 7. С. 1253.
- 66 Васильев, А.Э. Спин-поляризованный расчет электронной структуры примесей переходных элементов в полупроводниках. Хром в арсениде и фосфиде галлия / А.Э. Васильев, Н.П. Ильин, В.Ф. Мастеров // ФТП. 1989 Т. 23, Вып. 5. С. 804.
- 67 Ильин, Н.П. Примесный центр с частично заполненной d-оболочкой в бинарном полупроводнике / Н.П. Ильин, В.Ф. Мастеров, А.Э. Васильев // ФТП. 1992 Т. 26, Вып. 11. С. 1866.
- 68 Mahadevan, P. First-principles investigation of the assumptions underlying model-Hamiltonian approaches to ferromagnetism of 3d impurities in III-V semiconductors / P. Mahadevan, A. Zunger // Phys. Rev. B. 2004 Vol. 69. P. 115211.
- 69 Соколов, В.И. Водородоподобные возбуждения примесей переходных 3d-элементов в полупроводниках. Обзор / В.И. Соколов // ФТП. 1994 Т. 28, Вып. 4. С. 545.
- 70 Malguth, E. Fe in III–V and II–VI semiconductors / E. Malguth, A. Hoffmann, M.R. Phillips // p hys. stat. sol. (b). 2008 Vol. 245, № 3. P. 455.

- 71 Electronic structure of the  $GaAs:Mn_{Ga}$  center / M. Linnarsson, E. Janzen, B. Monemar, M. Kleverman, A. Thilderkvist // Phys. Rev. B. -1997 Vol. 52, No. 11. P. 6938.
- 72 Fazzio, A. Many-electron multiplet effects in the spectra of 3d impurities in heteropolar semiconductors / A. Fazzio, M.J. Caldas, A. Zunger // Phys. Rev. B. 1984 Vol. 30. P. 3430.
- 73 Dutta, P.S. Bulk Growth of Crystals of III–V Compound Semiconductors / P.S. Dutta // Comprehensive Semiconductor Science and Technology. 2011 Vol. 3. P. 36.
- 74 Магнитная восприимчивость и отрицательное магнетосопротивление в InSb<Mn> / Д.Г. Андрианов, Г.В. Лазарева, А.С. Савельев, В.И. Селянина, В.И. Фистуль //  $\Phi$ TП. 1975 Т. 9. С. 1555.
- 75 О взаимодействии носителей заряда с локализованными магнитными моментами в InSb<Mn> и InAs<Mn> / Д.Г. Андрианов, В.В. Каратаев, Г.В. Лазарева, Ю.Б. Муравлев А.С. Савельев // ФТП. 1977 Т. 11, № 7. С. 1252.
- 76 Electrical properties of Mn-doped GaSb / J.J. Mareg, P. Hublk, J. Kristofik, B. Stepanek, V. Sestakova, L. Pekarek / Mat. Sci. Eng. B. 1994 Vol. 28. P. 134.
- 77 Фотолюминесценция антимонида галлия, легированного марганцем / Е.И. Георгице, Л.М. Гуцуляк, В.И. Иванов-Омский, В.А. Смирнов, Ш.У. Юлдашев / ФТП. 1991 Т. 25, Вып. 11. С. 1960.
- 78 Electron paramagnetic resonance studies on Mn doped GaSb / K. Ganesan, S.S. Rao, S.V. Bhat, H.L. Bhat // J. Appl. Phys. 2011 Vol. 109. P. 033903.
- 79 Демидов, Е.С. Закономерности в поляризационной трансформации потенциалов ионизации 3d-ионов в их примесные уровни в алмазоподобных полупроводниках / Е.С. Демидов // ФТТ. 1992 Т. 34, № 1. С. 37.
- 80 Photoluminescence Features of GaSb Doped by Fe / E.I. Georgitse, L.M. Gutzuleac, A.K. Mikhelake, I.M. Postolachi, Sh.U. Yuldashev, T.W. Kang // Journal of Luminescence and Applications. − 2014 − Vol. 1, № 1. − P.1.

- 81 Scolfaro, L.M.R. Theory of interstitial transition atoms in GaAs / L.M.R. Scolfaro, A. Fazzio // Phys. Rev. B. − 1987 − Vol. 36, № 14. − P. 7542.
- 82 Scolfaro, L.M.R. Native Defects and Transition Metal Impurities at Interstitial Sites in GaAs / L.M.R. Scolfaro, A. Fazzio // International Journal of Quantum Chemistry: Quantum Chemistry Symposium. 1989 Vol. 23. P. 677.
- 83 Maca, F. Electronic states in  $Ga_{1-x}Mn_xAs$ : Substitutional versus interstitial position of Mn / F. Maca, J. Masek // Phys. Rev. B. -2002 Vol. 65. P. 235209.
- 84 Effect of the location of Mn sites in ferromagnetic  $Ga_{1-x}Mn_xAs$  on its Curie temperature / K.M. Yu, W. Walukiewicz, T. Wojtowicz, I. Kuryliszyn, X. Liu, Y. Sasaki, and J.K. Furdyna // Phys. Rev. B. -2002 Vol. 65. -P. 201303.
- 85 Influence of the Mn interstitial on the magnetic and transport properties of ②(Ga,Mn)As / K.Y. Wang, K. W. Edmonds, R.P. Campion, B.L. Gallagher, N.R.S. Farley, C.T. Foxon, M. Sawicki, P. Boguslawski, T. Dietl // J. Appl. Phys. – 2004 – Vol. 95, № 11. – P. 6512.
- 86 Local structure of Mn in (Ga,Mn)As probed by X-ray absorption spectroscopy / R. Bacewicz, A. Twarog, A. Malinowska, T. Wojtowicz, X. Liu, J.K. Furdyna // J. Phys. Chem. Solids 2005 Vol. 66. P. 2004.
- 87 The ratio of interstitial to substitutional site occupation by Mn atoms in GaAs estimated by EXAFS / K. Lawniczak-Jablonska, J. Libera, A. Wolska, M.T. Klepka, R. Jakiela, J. Sadowski / Radiat. Phys. Chem. 2009– Vol. 78. P. S80.
- 88 Determination of the Local Concentrations ofMn Interstitials and Antisite Defects in GaMnAs / F. Glas, G. Patriarche, L. Largeau, A. Lemaitre // Phys. Rev. Lett. 2004 Vol. 93, № 8. P. 086107.
- 89 Identification of the interstitial Mn site in ferromagnetic (Ga,Mn)As / 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 // Appl. Phys. Lett. 2015 Vol. 106. P. 012406.

- 90 Мастеров, В.Ф. ЭПР и парамагнитная релаксация междоузельного центра  $Fe(3d^8)$  в GaP /  $B.\Phi$ , Мастеров, Л.П. Пасечник, К.Ф. Штельмах /  $\Phi$ ТП. 1985 Т. 19, N 4. C. 632.
- 91 Аномалии эффекта Холла в InSb<Mn> / Д.Г. Андрианов, Г.В. Лазарева, А.С. Савельев, В.И. Фистуль // ФТТ. 1976 Т. 10. С. 568.
- 92 Отрицательное магнитосопротивление и магнитные центры в полупроводниках / Д.Г. Андрианов, Г.В. Лазарева, А.С. Савельев, В.И. Фистуль //  $\Phi$ TT. 1975 Т. 9. С. 210.
- 93 Zener, C. Interaction Between the d shells in the Transition Metals / Zener C. // Phys. Rev. − 1951 − Vol. 81, № 4. − P. 440.
- 94 Zener, C. Interaction between the d-Shells in the Transition Metals. III. Calculation of the Weiss Factors in Fe, Co, and Ni / Zener C. // Phys. Rev. − 1951 − Vol. 83, № 2. − P. 229.
- 95 Carr, W.J. Jr. Zener's contribution to solid-state electronics and magnetism / Carr W.J. Jr. // J. Appl. Phys. 1986 Vol. 60. P. 1896.
- 96 Ruderman, M.A. Indirect Exchange Coupling of Nuclear Magnetic Moments by Conduction Electrons / Ruderman M.A., C. Kittel // Phys. Rev. − 1954 − Vol. 96, № 1. − P. 99.
- 97 Kasuya, T. A Theory of Metallic Ferro- and Antiferromagnetism on Zener's Model / Kasuya T.A. // Prog. Theor. Phys. 1956 Vol. 16, № 1. P. 45.
- 98 Yosida, K. Magnetic Proyerties of Cu-Mn Alloys / K. Yosida // Phys. Rev. 1957 Vol. 106, №. 5. P. 893.
- 99 Pajaczkowska, A. Physicochemical properties and crystal growth of AIIBVI MnBVI systems / A. Pajaczkowska // Prog. Crystal Growth Charact. 1978 Vol. 1. P. 289.
- 100 Андрианов, Д.Г. Дальнодействующая обменная связь между ионами Mn2+ в  $Pb_{1-x}Mn_xTe$  / Д.Г. Андрианов, Н.М. Павлов, А.С. Савельев, В.И. Фистуль, Г.П. Цискарешвили // ФТП. 1980 Т. 14, Вып. 6. С. 1202.

- 101 Brandt, N.B. Semimagnetic semiconductors / N.B. Brandt, V.V. Moshchalkov // Adv. Phys. 1984 Vol. 33, № 3. P. 193.
- 102 Furdyna, J.K. Diluted magnetic semiconductors / Furdyna J.K. // J. Appl. Phys. 1988 Vol. 64. P. R29.
- 103 Carrier-Concentration-Induced Ferromagnetism in PbSnMnTe / T. Story, R. R. Galazka, R. B. Frankel, P. A. Wolff // Phys. Rev. Lett. 1986 Vol. 56. P. 777.
- 104 Пашицкий Э.А. Магнитное упорядочение в полупроводниках с магнитной примесью / Э.А. Пашицкий, С.М. Рябченко // ФТТ. 1979 Т. 21, №. 2. С. 545.
- 105 Observation of a Ferromagnetic Transition Induced by Two-Dimensional Hole Gas in Modulation-Doped CdMnTe Quantum Wells / A. Haury, A. Wasiela, A. Arnoult, J. Cibert, S. Tatarenko, T. Dietl, Y. Merle d'Aubigne // Phys. Rev. Lett. -1997 Vol. 79,  $N_{\odot}$ . 3. -P. 511.
- 106 Samarth, N. Spin transport and carrier-mediated magnetism in magnetic semiconductor heterostructures / N. Samarth // Current Opinion in Solid State and Materials Science. 1998 Vol. 3, I. 2. P. 198.
- 107 Diluted magnetic III-V semiconductors / H. Munekata, H. Ohno, S. von Molnar, A. Segmuller, L.L. Chang, L. Esaki // Phys. Rev. Lett. 1989 Vol. 63, №. 17. P. 1849.
- 108 New Ill-V diluted magnetic semiconductors / H. Ohno, H. Munekata, S. von Molnar, L.L. Chang // J. Appl. Phys. 1991 Vol. 69. P. 6103.
- 109 Magnetotransport Properties of p-Type (In,Mn) As Diluted Magnetic III-V Semicoductors / H. Munekata, H. Ohno, H. Munekata, T. Penney, S. von Molnar, L.L. Chang // Phys. Rev. Lett. − 1992 − Vol. 68, № 17. − P. 2664.
- 110 Fumagalli, P. Magneto-optic properties and ferromagnetism of (In,Mn)As/(In,Al)As/(Ga,Al)Sb eterostructures / P. Fumagalli, H. Munekata // Phys. Rev. B. 1997 Vol. 53, №. 22. P. 15045.
- 111 Local structure about Mn atoms in  $In_{1-x}Mn_xAs$  diluted magnetic semiconductors / A. Krol, Y.L. Soo, S. Huang, Z. H. Ming, Y. H. Kao // Phys. Rev. B. 1993 Vol. 47,  $N_{\odot}$ . 12. P. 7187.

- 112 Munekata, H. Diluted magnetic III-V semiconductor structures / H. Munekata, T. Penney, L.L. Chang // Surf. Sci. 1992 Vol. 267. P. 342.
- 113 Munekata, H. III–V based diluted magnetic semi conductors: Carrier–induced magnetism / H. Munekata // Adv. Mat. 1995 Vol. 7, № 1. P. 82.
- 114 Light-induced ferromagnetism in III-V-based diluted magnetic semiconductor heterostructures / H. Munekata, T. Abe, S. Koshihara, A. Oiwa, M. Hirasawa, S. Katsumoto, Y. Iye, C. Urano, H. Takagi // J. Appl. Phys. 1997 Vol. 81. P. 4862.
- 115 Ferromagnetic Order Induced by Photogenerated Carriers in Magnetic III-V Semiconductor Heterostructures of (In,Mn)As/GaSb / S. Koshihara, A. Oiwa, M. Hirasawa, S. Katsumoto, Y. Iye, C. Urano, H. Takagi, H. Munekata // Phys. Rev. Lett. − 1997 Vol. 78, №. 24. P. 4617.
- 116 Electric-field control of ferromagnetism / H. Ohno, D. Chiba, F. Matsukura, T. Omiya, E. Abe, T. Dietl, Y. Ohno, K. Ohtani // Nature. 2000 Vol. 408. P. 944.
- 117 Schallenberg, T. Preparation of high-TCferromagnetic (In,Mn)As with stronglyAsrich conditions / T. Schallenberg, H. Munekata // J. Cryst. Growth. 2007 Vol. 301–302. P. 623.
- 118 (Ga,Mn)As: A new diluted magnetic semiconductor based on GaAs / H. Ohno, A. Shen, F. Matsukura, A. Oiwa, A. Endo, S. Katsumoto, Y. Iye // Appl. Phys. Lett. 1996 Vol. 69. P. 363.
- 119 Growth and properties of (Ga,Mn)As: A new III-V diluted magnetic semiconductor / F. Matsukura, A. Oiwa, A. Shen, Y. Sugawara, N. Akiba, T. Kuroiwa, H. Ohno, A. Endo, S. Katsumoto, Y. Iye // Appl. Surf. Sci. 1997 Vol. 113/I 14. P. 178.
- 120 Transport properties and origin of ferromagnetism in (Ga,Mn)As / F. Matsukura, H. Ohno, A. Shen, Y. Sugawara // Phys. Rev. B. − 1998 − Vol. 57, № 4. − P. R2037.
- 121 Stoichiometric growth of high Curie temperature heavily alloyed GaMnAs / S. Mack, R. C. Myers, J. T. Heron, A. C. Gossard, D. D. Awschalom // Appl. Phys. Lett. 2008 Vol. 92. P. 192502.
- 122 Blinowski, J. Spin interactions of interstitial Mn ions in ferromagnetic GaMnAs / J. Blinowski, P. Kacman // Phys. Rev. B. 2003 Vol. 67. P. 121204.

- 123 Curie temperature limit in ferromagnetic  $Ga_{1-x}Mn_xAs$  / K. M. Yu, W. Walukiewicz, T. Wojtowicz, W. L. Lim, X. Liu, U. Bindley, M. Dobrowolska, J. K. Furdyna // Phys. Rev. B. 2003 Vol. 68. P. 041308.
- 124 Electronic effects determining the formation of ferromagnetic  $III_{1-x}Mn_xV$  alloys during epitaxial growth / T. Wojtowicza, J.K. Furdyna, X. Liu, K.M. Yu, W. Walukiewicz / Physica E. -2004 Vol. 25. P. 171.
- 125 Magnetic anisotropy of epitaxial (Ga,Mn)As on (113)A GaAs / W. Stefanowicz, C. Sliwa, P. Aleshkevych, T. Dietl, M. Doppe, U. Wurstbauer, W. Wegscheider, D. Weiss, M. Sawicki // Phys. Rev. B. 2010 Vol. 81. P. 155203.
- 126 Dietl, T. Dilute ferromagnetic semiconductors: Physics and spintronic structures /T. Dietl // Rev. Mod. Phys. 2014 Vol. 86. P. 187.
- 127 Low Temperature Annealing Studies of  $Ga_{1-x}Mn_xAs$  / I. Kuryliszyn, T. Wojtowicz, X. Liu, J. K. Furdyna, W. Dobrowolski, J.-M. Broto, O. Portugall, H. Rakoto, B. Raquet // Journal of Superconductivity: Incorporating Novel Magnetism. 2003 Vol. 16, N 1. P. 63.
- 128 Prospects for high temperature ferromagnetism in (Ga,Mn)As semiconductors / T. Jungwirth, K.Y. Wang, J. Masek, K.W. Edmonds, J. Konig, J. Sinova, M. Polini, N.A. Goncharuk, A.H. MacDonald, M. Sawicki, A.W. Rushforth, R.P. Campion, L.X. Zhao, C.T. Foxon, B.L. Gallagher // Phys. Rev. B. 2005 Vol. 72. P. 165204.
- 129 Achieving high Curie temperature in (Ga,Mn)As / M. Wang, R.P. Campion, A.W. Rushforth, K.W. Edmonds, C.T. Foxon, B.L. Gallagher // Appl. Phys. Lett. 2008 Vol. 93. P. 132103.
- 130 Enhanced annealing, high Curie temperature, and low-voltage gating in (Ga,Mn)As: A surface oxide control study / K. Olejnik, M.H.S. Owen, V. Novak, J. Masek, A.C. Irvine, J. Wunderlich, T. Jungwirth // Phys. Rev. B. 2008 Vol. 78. P. 054403.
- 131 Low-temperature magnetotransport behaviors of heavily Mn-doped (Ga,Mn)As 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 // Appl. Phys. Lett. 2009 Vol. 95. P. 182505.
- 132 Enhancing the Curie Temperature of Ferromagnetic Semiconductor(Ga,Mn)As to 200 K via Nanostructure Engineering / L. Chen, X. Yang, F. Yang, J. Zhao, J. Misuraca, P. Xiong, S. von Molnar// Nano Lett. 2011 Vol. 11. P. 2584.
- 133 The essential role of carefully optimized synthesis for elucidating intrinsic material properties of (Ga,Mn)As / P. Nemec, V. Novak, N. Tesarova, E. Rozkotova, H. Reichlova, D. Butkovicova, F. Trojanek, K. Olejnik, P. Maly, R.P. Campion, B.L. Gallagher, J. Sinova, T. Jungwirth // Nat. comm. 2013 Vol. 4. P. 1422.
- 134 Correlation of Mn Lattice Location, Free Hole Concentration, and Curie Temperature in Ferromagnetic GaMnAs / T. Wojtowicz, W.L. Lim, X. Liu, Y. Sasaki, U. Bindley, M. Dobrowolska, J.K. Furdyna, K.M. Yu, W. Walukiewicz // Journal of Superconductivity: Incorporating Novel Magnetism. − 2003 − Vol. 16, № 1. − P. 41.
- 135 Electronic effects determining the formation of ferromagnetic  $III_{1-x}Mn_xV$  alloys during epitaxial growth / T. Wojtowicz, J.K. Furdyna, X. Liu, K.M. Yu, W. Walukiewicz // Physica E. -2004 Vol. 25. P. 171.
- 136 p-type codoping effect in (Ga,Mn)As: Mn lattice location versus magnetic properties / C. Xu, C. Zhang, M. Wang, Y. Xie, R.Hubner, R.Heller, Y. Yuan, M. Helm, X. Zhang, S. Zhou // Phys. Rev. Mat. 2019 Vol. 3. P. 084604.
- 137 Carrier concentration dependence of electronic and magnetic properties of Sndoped GaMnAs / Y. Satoh, D. Okazawa, A. Nagashima, J. Yoshino // Physica E. 2001 Vol. 10. P. 196.
- 138 Nonmagnetic compensation in ferromagnetic  $Ga_{1-x}Mn_xAs$  and  $Ga_{1-x}Mn_xP$  synthesized by ion implantation and pulsed-laser melting / M.A. Scarpulla, P.R. Stone, I.D. Sharp, E.E. Haller, O.D. Dubon, J.W. Beeman, K.M. Yu // J. Appl. Phys. -2008 Vol. 103. P. 123906.
- 139 Influence of Si doping on magnetic properties of (Ga,Mn)As / W.Z. Wang, J.J. Deng, J. Lu, L. Chen, Y. Ji, J.H. Zhao // Physica E. 2008 Vol. 41. P. 84.

- 140 Effects of donor doping on Ga<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>As / Y.J. Cho, K.M. Yu, X. Liu, W. Walukiewicz, J.K. Furdyna // Appl. Phys. Lett. 2008 Vol. 93. P. 262505.
- 141 Ohno, H. Making Nonmagnetic Semiconductors Ferromagnetic / Ohno H. // Science. 1998 Vol. 281. P. 951.
- 142 Samarth, N. Spin transport and carrier-mediated magnetism in magnetic semiconductor heterostructures / N. Samarth // Current Opinion in Solid State and Materials Science. 1998 Vol. 3, I. 2. P. 198.
- 143 Munekata, H. III–V-Based Magnetic Semiconductors and Spintronics Devices / H. Munekata // Molecular Beam Epitaxy: Materials and Applications for Electronics and Optoelectronics / H. Asahi, Y. Horikoshi. John Wiley & Sons Ltd, 2019. Chapter. 17. C. 281–298.
- 144 Намагничивание дырок на акцепторах и поляризация горячей фотолюминесценции в кристаллах GaAs·Mn / И.Я. Карлик, И.А. Меркулов, Д.Н. Мирлин, Л.П. Никитин, В.И. Перель, В.Ф. Сапега // ФТП. 1982 Т. 24, Вып. 12. Р. 3550.
- 145 Electronic Structure of the Neutral Manganese Acceptor in Gallium Arsenide / J. Schneider, U. Kaufmann, W. Wilkening, M. Baeumler, F. Kohl // Phys. Rev. Lett. − 1987 Vol. 59, № 2. P. 240.
- 146 Paramagnetism of the manganese acceptor in gallium arsenide / Th. Freyt, M. Maiert, J. Schneidert, M. Gehrke // J. Phys. C: Solid State Phys. 1988 Vol. 21. P. 5539.
- 147 Zener Model Description of Ferromagnetism in Zinc-Blende Magnetic Semiconductors / T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, D. Ferrand // Science. 2000 Vol. 287. P. 1019.
- 148 Dietl, T. Hole-mediated ferromagnetism in tetrahedrally coordinated semiconductors / T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura // Phys. Rev. B. 2001 Vol. 63. P. 195205.
- 149 Dietl, T. Ferromagnetic semiconductors / T. Dietl // Semicond. Sci. Technol. 2002 Vol. 17. P. 377.

- 150 Theory of ferromagnetic (III,Mn)V semiconductors / T. Jungwirth, J. Sinova, J. Masek, J. Kucera, A. H. MacDonald // Rev. Mod. Phys. 2001 Vol. 78. P. 809.
- 151 Fermi level position, Coulomb gap, and Dresselhaus splitting in (Ga,Mn)As / S. Souma, L. Chen, R. Oszwałdowski, T. Sato, F. Matsukura, T. Dietl, H. Ohno, T. Takahashi // Sci. Rep. 2016 Vol. 6. P. 27266.
- 152 Woodbury, D.A. Impurity Conduction and the Metal-Nonmetal Transition in Manganese-Doped Gallium Arsenide / D.A. Woodbury, J.S. Blakemore // Phys. Rev. B. 1973 Vol. 8, № 8. P. 3803.
- 153 Anisotropic spatial structure of deep acceptor states in GaAs and GaP / C. Celebi, P. M. Koenraad, A.Yu. Silov, W. Van Roy, A.M. Monakhov, J.-M. Tang, M.E. Flatte // Phys. Rev. B. 2008 Vol. 77. P. 075328.
- 154 Шкловский, Б.И. Электронные свойства легированных полупроводников / Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. М.: Наука, 1979 358 с.
- 155 Interplay between the magnetic and transport properties in the III-V diluted magnetic semiconductor  $Ga_{1-x}Mn_xAs$  / A. Van Esch, L. Van Bockstal, J. De Boeck, G. Verbanck, A.S. van Steenbergen, P.J. Wellmann, B. Grietens, R. Bogaerts, F. Herlach, G. Borghs // Phys. Rev. B. − 1997 − Vol. 56, № 20. − P. 13103.
- 156 Antisite effect on hole-mediated ferromagnetism in (Ga,Mn)As / R.C. Myers, B.L. Sheu, A.W. Jackson, A.C. Gossard, P. Schiffer, N. Samarth, D. D. Awschalom // Phys. Rev. B. 2006 Vol. 74. P. 155203.
- 157 Onset of Ferromagnetism in Low-Doped Ga<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>As / B.L. Sheu, R.C. Myers, J.M. Tang, N. Samarth, D.D. Awschalom, P. Schiffer, M.E. Flatte // Phys. Rev. Lett. 2007 Vol. 99. P. 227205.
- 158 Erwin, S.C. Self-Compensation in Manganese-Doped Ferromagnetic Semiconductors / S.C. Erwin, A.G. Petukhov // Phys. Rev. Lett. 2002 Vol. 89, № 22. P. 227201.
- 159 Controlling the Curie temperature in (Ga,Mn)As through location of the Fermi level within the impurity band / M. Dobrowolska, K. Tivakornsasithorn, X. Liu, J.K. Furdyna, M. Berciu, K.M. Yu, W. Walukiewicz // Nat. Matt. 2012 Vol. 11. P. 444.

- 160 Moca, C.P. Theory of optical conductivity for dilute  $Ga_{1-x}Mn_xAs$  / C.P. Moca, G. Zarand, M. Berciu // Phys. Rev. B. -2009 Vol. 80. P. 165202.
- 161 Samarth, N Battle of the bands / N. Samarth // Nat. Matt. 2012 Vol. 11. P. 360.
- 162 High Curie temperatures at low compensation in the ferromagnetic semiconductor (Ga,Mn)As / M. Wang, K.W. Edmonds, B.L. Gallagher, A.W. Rushforth, O. Makarovsky, A. Patane, R.P. Campion, C.T. Foxon, V. Novak, T. Jungwirth // Phys. Rev. B. 2013 Vol. 87. P. 121301.
- 163 Tanaka, M. Recent progress in ferromagnetic semiconductors and spintronics devices / M. Tanaka // J. J. Appl. Phys. 2021 Vol. 60. P. 010101.
- 164 Band structure evolution and the origin of magnetism in (Ga,Mn)As: From paramagnetic through superparamagnetic to ferromagnetic phase / L. Gluba, O. Yastrubchak, J.Z. Domagala, R. Jakiela, T. Andrearczyk, J. Zuk, T. Wosinski, J. Sadowski, M. Sawicki // Phys. Rev. B. 2018 Vol. 97. P. 115201.
- 165 Unveiling the impurity band induced ferromagnetism in the magnetic semiconductor (Ga,Mn)As / M. Kobayashi, I. Muneta, Y. Takeda, Y. Harada, A. Fujimori, J. Krempasky, T. Schmitt, S. Ohya, M. Tanaka, M. Oshima, V.N. Strocov // Phys. Rev. B. 2014 Vol. 89. P. 205204.
- 166 Direct observation of the magnetic ordering process in the ferromagnetic semiconductor  $Ga_{1-x}Mn_xAs$  via soft x-ray magnetic circular dichroism / Y. Takeda, S. Ohya, N.H. Pham, M. Kobayashi, Y. Saitoh, H. Yamagami, M. Tanaka, A. Fujimori // J. Appl. Phys. -2020 Vol. 128. P. 213902.
- 167 Alternative interpretation of the recent experimental results of angle-resolved photoemission spectroscopy on GaMnAs / M. Kobayashi, S. Ohya, I. Muneta, Y.Takeda, Y. Harada, J. Krempasky, T. Schmitt, M. Oshima, V.N. Strocov, M. Tanaka, A. Fujimori // arXiv:1608.07718v2
- 168 Comment on "Alternative interpretation of the recent experimental results of angle-resolved photoemission spectroscopy on GaMnAs" / S. Souma, L. Chen, R.

- Oszwaldowski, T. Sato, F. Matsukura, T. Dietl, H. Ohno, T. Takahashi // arXiv:1609.01047v1
- 169 Zener, C. Interaction between the d-Shells in the Transition Metals. II. Ferromagnetic Compounds of Manganese with Perovskite Structure / Zener C. // Phys. Rev. -1951 Vol. 82, No 3. P.403.
- 170 Anderson, P.W. Considerations on Double Exchange / P.W. Anderson, H. Hasegawa // Phys. Rev. 1955 Vol. 100, № 2. P. 675.
- 171 Handbook of Spintronics / Y. Xu [at al.]. Springer, 2016. 1609 p. ISBN 978-94-007-6892-5.
- 172 Ferromagnetism in Ga1-xMnxP: Evidence for Inter-Mn Exchange Mediated by Localized Holes within a Detached Impurity Band / M.A. Scarpulla, B.L. Cardozo, R. Farshchi, W.M. Hlaing Oo, M.D. McCluskey, K.M. Yu, O.D. Dubon // Phys. Rev. Lett. 2005 Vol. 95. P. 207204.
- 173 p-type co-doping effect of (Ga,Mn)P: Magnetic and magneto-transport properties / C. Xu, Y. Yuan, M. Wanga, H. Hentschel, R. Bottger, M. Helm, S. Zhou / J. Mag. Mag. Mat. 2018 Vol. 459. P. 105.
- 174 Kaminski, A. Polaron Percolation in Diluted Magnetic Semiconductors / A. Kaminski, S. Das Sarma // Phys. Rev. Lett. 2002 Vol. 88, № 24. P. 247202.
- 175 Kaminski, A. Magnetic and transport percolation in diluted magnetic semiconductors / A. Kaminski, S. Das Sarma // Phys. Rev. B. 2003 Vol. 68. P. 235210.
- 176 Hai, P.N. Phase decomposition diagram of magnetic alloy semiconductor / P.N. Hai, S. Yada, M. Tanaka // J. Appl. Phys. 2011 Vol. 109. P. 073919.
- 177 Spinodal nanodecomposition in semiconductors doped with transition metals / T. Dietl, K. Sato, T. Fukushima, A. Bonanni, M. Jamet, A. Barski, S. Kuroda, M. Tanaka, P.N. Hai, H. Katayama-Yoshida // Rev. Mod. Phys. 2016 Vol. 87. P. 1311.
- 178 Ferromagnetism in epitaxial layers of gallium and indium antimonides and indium arsenide supersaturated by manganese impurity / Yu.A. Danilov, E.S. Demidov, Yu.N.

- Drosdov, V.P. Lesnikov, V.V. Podolskii, M.V. Sapozhnikov, A.P. Kasatkin // J. Mag. Mag. Mat. 2006 Vol. 300. P. e24.
- 179 Hai, P.N. Iron-based n-type electron-induced ferromagnetic semiconductor / P.N. Hai, L.D. Anh, M. Tanaka // arXiv:1106.0561v3.
- 180 Growth and characterization of n-type electron-induced ferromagnetic semiconductor (In,Fe)As / P.N. Hai, L.D. Anh, S. Mohan, T. Tamegai, M. Kodzuka, T. Ohkubo, K. Hono, M. Tanaka // Appl. Phys. Lett. 2012 Vol. 101. P. 182403.
- 181 Anh, L.D. / Control of ferromagnetism by manipulating the carrier wavefunction in ferromagnetic semiconductor (In,Fe)As quantum wells / L.D. Anh, P.N. Hai, M. Tanaka // Appl. Phys. Lett. 2014 Vol. 104. P. 042404.
- 182 Interplay between strain, quantum confinement, and ferromagnetism in strained ferromagnetic semiconductor (In,Fe)As thin films / D. Sasaki, L.D. Anh, P.N. Hai, M. Tanaka // Appl. Phys. Lett. 2014 Vol. 104. P. 142406.
- 183 Magnetization process of the n-type ferromagnetic semiconductor (In,Fe)As:Be studied by x-ray magnetic circular dichroism / S. Sakamoto, L.D. Anh, P.N. Hai, G. Shibata, Y. Takeda, M. Kobayashi, Y. Takahashi, T. Koide, M. Tanaka, A. Fujimori // Phys. Rev. B. 2016 Vol. 93. P. 035203.
- 184 Hai, P.N. Electron effective mass in n-type electron-induced ferromagnetic semiconductor (In,Fe)As: Evidence of conduction band transport / P.N. Hai, L.D. Anh, M. Tanaka // Appl. Phys. Lett. 2012 Vol. 101. P. 252410.
- 185 Modulation of ferromagnetism in (In,Fe)As quantum wells via electrically controlled deformation of the electron wave functions / L.D. Anh, P.N. Hai, Y. Kasahara, Y. Iwasa, M. Tanaka // Phys. Rev. B. 2015 Vol. 92. P. 161201.
- 186 P.N. Hai, M. Yoshida, A. Nagamine, M. Tanaka / Inhomogeneity-induced high temperature ferromagnetism in n-type ferromagnetic semiconductor (In,Fe)As grown on vicinal GaAs substrates // J. J. Appl. Phys. 2020 Vol. 59. P. 063002.
- 187 Nematicity of correlated systems driven by anisotropic chemical phase separation / Y. Yuan, R. Hubner, M. Birowska, C. Xu, M. Wang, S. Prucnal, R. Jakiela, K. Potzger,

- R. Bottger, S. Facsko, J.A. Majewski, M. Helm, M. Sawicki, S. Zhou, T. Dietl // Phys. Rev. Matt. 2018 Vol. 2. P. 114601.
- 188 Minority-spin impurity band in n-type (In,Fe)As: A materials perspective for ferromagnetic semiconductors / M. Kobayashi, L.D. Anh, J. Minar, W. Khan, S. Borek, P.N. Hai, Y. Harada, T. Schmitt, M. Oshima, A. Fujimori, M. Tanaka, V.N. Strocov // Phys. Rev. B. 2021 Vol. 103. P. 115111.
- 189 (Ga,Fe)Sb: A p-type ferromagnetic semiconductor / N.T. Tu, P.N. Hai, L.D. Anh, M. Tanaka // Appl. Phys. Lett. 2014 Vol. 105. P. 132402.
- 190 Magnetic properties and intrinsic ferromagnetism in (Ga,Fe)Sb ferromagnetic semiconductors / N.T. Tu, P.N. Hai, L.D. Anh, M. Tanaka // Phys. Rev. B. 2015 Vol. 92. P. 144403.
- 191 High-temperature ferromagnetism in heavily Fe-doped ferromagnetic semiconductor (Ga,Fe)Sb / N.T. Tu, P.N. Hai, L.D. Anh, M. Tanaka // Appl. Phys. Lett. 2016 Vol. 108. P. 192401.
- 192 Ferromagnetic resonance and control of magnetic anisotropy by epitaxial strain in the ferromagnetic semiconductor ( $Ga_{0.8}$ , $Fe_{0.2}$ )Sb at room temperature / S. Goel, L.D. Anh, S. Ohya, M. Tanaka // Phys. Rev. B. -2019 Vol. 99. P. 014431.
- 193 In-plane to perpendicular magnetic anisotropy switching in heavily-Fe-doped ferromagnetic semiconductor (Ga,Fe)Sb with high Curie temperature / S. Goel, L.D. Anh, N.T. Tu, S. Ohya, M. Tanaka // Phys. Rev. Matt. 2019 Vol. 3. P. 084417.
- 194 Magneto-optical spectra and the presence of an impurity band in p-type ferromagnetic semiconductor (Ga,Fe)Sb with high Curie temperature / K. Sriharsha, L.D. Anh, N.T. Tu, S. Goel, M. Tanaka // APL Mat. 2019 Vol. 7. P. 021105.
- 195 Hybridization between the ligand p band and Fe-3d orbitals in the p-type ferromagnetic semiconductor (Ga,Fe)Sb / T. Takeda, M. Suzuki, L.D. Anh, N.T. Tu, T. Schmitt, S. Yoshida, M. Sakano, K. Ishizaka, Y. Takeda, S. Fujimori, M. Seki, H. Tabata, A. Fujimori, V.N. Strocov, M. Tanaka, M. Kobayashi // Phys. Rev. B. 2020 Vol. 101. P. 155142.

196 Evolution of Fe 3d impurity band state as the origin of high Curie temperature in the p-type ferromagnetic semiconductor (Ga,Fe)Sb / T. Takeda, S. Sakamoto, K. Araki, Y. Fujisawa, L.D. Anh, N.T. Tu, Y. Takeda, S. Fujimori, A. Fujimori, M. Tanaka, M. Kobayashi // Phys. Rev. B. – 2020 – Vol. 102. – P. 245203.

197 Growth and characterization of insulating ferromagnetic semiconductor (Al,Fe)Sb / L.D. Anh, D. Kaneko, P.N. Hai, M. Tanaka // Appl. Phys. Lett. – 2015 – Vol. 107. – P. 232405.

198 Magnetization process of the insulating ferromagnetic semiconductor (Al,Fe)Sb / S. Sakamoto, L.D. Anh, P.N.Hai, Y. Takeda, M. Kobayashi, Y.K. Wakabayashi, Y. Nonaka, K. Ikeda, Z. Chi, Y. Wan, M. Suzuki, Y. Saitoh, H. Yamagami, M. Tanaka, A. Fujimori // Phys. Rev. B. – 2020 – Vol. 101. – P. 075204.

199 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 – Vol. 122. – P. 183901.

200 Однофазные эпитаксиальные слои InFeSb с температурой Кюри выше комнатной / А.В. Кудрин, Ю.А. Данилов, В.П. Лесников, О.В. Вихрова, Д.А. Павлов, Ю.В. Усов, Е.А. Питиримова, И.Н. Антонов // ФТТ. – 2017 – Т. 59, Вып. 11. – С. 2200.

201 Robustness of ferromagnetism in (In,Fe)Sb diluted magnetic semiconductor to variation of charge carrier concentration / A.V. Kudrin, V.P. Lesnikov, Yu.A. Danilov, M.V. Dorokhin, O.V. Vikhrova, D.A. Pavlov, Yu.V. Usov, I.N. Antonov, R.N. Kriukov, S.Yu. Zubkov, D.E. Nikolichev, A.A. Konakov, Yu.A. Dudin, Yu.M. Kuznetsov, M.P. Temiryazev, N.A. Sobolev // J. Mag. Mag. Mat. – 2018 – Vol. 485. – P. 236.

202 High-temperature ferromagnetism in new n-type Fe-doped ferromagnetic semiconductor (In,Fe)Sb / N.T. Tu, P.N. Hai, L.D. Anh, M. Tanaka // Appl. Phys. Exp. – 2018 – Vol. 11. – P. 063005.

- 203 Electrical control of ferromagnetism in the n-type ferromagnetic semiconductor (In,Fe)Sb with high Curie temperature N.T. Tu, P.N. Hai, L.D. Anh, M. Tanaka // Appl. Phys. Lett. 2018 Vol. 112. P. 122409.
- 204 Heavily Fe-doped ferromagnetic semiconductor (In,Fe)Sb with high Curie temperature and large magnetic anisotropy / N.T. Tu, P.N. Hai, L.D. Anh, M. Tanaka // Appl. Phys. Exp. 2019 Vol. 12. P. 103004.
- 205 Магнитные свойства арсенида галлия, легированного железом / В.В. Исаев-Иванов, Н.М. Колчанова, В.Ф. Мастеров, Д.Н. Наследов, Г.Н. Талалакин // ФТП. 1973 T.7. P.414.
- 206 Ядерный магнитный резонанс в арсениде галлия, легированном железом / В.П. Маслов, В.Ф. Мастеров, Д.Н. Наследов, Г.Н. Талалакин //  $\Phi$ ТП. 1975 Т.17. Р. 2149.
- 207 Мастеров, В.Ф. ЭПР обменно-связанных пар в кристаллах GaAs<Fe> / В.Ф. Мастеров, Б.Н. Попов // ФТП. 1978 Т.12. Р. 404.
- 208 Б.П. Попов, В.К. Соболевский, Е.Г. Апушкинский, В.П. Савельев / Эффекты магнитного упорядочения в сильно легированных кристаллах GaAs<Fe> // ФТП. 2005 Т.39, Вып. 5. Р. 521.
- 209 Preparation and Characterization of Fe-Based III-V Diluted Magnetic Semiconductor (Ga, Fe)As / S. Haneda, M. Yamaura, Y. Takatani, K. Hara, S. Harigae, H. Munekata // J. Appl. Phys. 2000 Vol. 39. P. L9.
- 210 GaFeAs: a diluted magnetic semiconductor grown by molecular beam epitaxy / S. Hirosea, M. Yamaura, S. Haneda, K. Hara, H. Munekata // Thin Solid Films. 2000 Vol. 371. P. 272.
- 211 Preparation and magneto-optical property of highly-resistive (Ga,Fe)As epilayers / R. Moriya, Y. Katsumata, Y. Takatani, S. Haneda, T. Kondo, H. Munekata // Physica E. 2001 Vol. 10. P. 224.
- 212 Local structure around Fe in the diluted magnetic semiconductors  $Ga_{1-x}Fe_xAs$  studied by x-ray absorption fine structure / Y.L. Soo, G. Kioseoglou, S. Huang, S. Kim,

- Y.H. Kao, Y. Takatani, S. Haneda, H. Munekata // Phys. Rev. B. 2001 Vol. 63. P. 195209.
- 213 High-temperature intrinsic ferromagnetism in heavily Fe-doped GaAs layers / A.V. Kudrin, V.P. Lesnikov, Yu.A. Danilov, M.V. Dorokhin, O.V. Vikhrova, P.B. Demina, D.A Pavlov, Yu.V. Usov, V.E. Milin, Yu.M. Kuznetsov, R.N. Kriukov, A.A. Konakov, N.Yu. Tabachkova // Semicond. Sci. Technol. 2020 Vol. 35. P. 125032.
- 214 Nagaosa, N. Anomalous Hall Effect / N. Nagaosa // J. Phys. Soc. Jap. 2006. Vol. 75. P. 042001.
- 215 Co-occurrence of Superparamagnetism and Anomalous Hall Effect in Highly Reduced Cobalt-Doped Rutile  $TiO_{2-\delta}$  Films / S.R. Shinde, S.B. Ogale, J.S. Higgins, H. Zheng, A.J. Millis, V.N. Kulkarn, R. Ramesh, R.L. Greene, T. Venkatesan // Phys. Rev. Lett. -2004. -Vol. 92. -P. 166601.
- 216 The role of anomalous Hall effect in diluted magnetic semiconductors and oxides / H.S. Hsu, C.P. Lin, S.J. Sun, H. Chou // Appl. Rev. Lett. 2010. Vol. 96. P. 242507.
- 217 Особенности эффекта Холла в слоях GaMnSb, полученных осаждением из лазерной плазмы / В.В, Рыльков, Б.А. Аронзон, Ю.А. Данилов, Ю.Н. Дроздов, В.П. Лесников, К.И. Маслаков, В.В. Подольский // ЖЭТФ. 2005. Т. 127, Вып. 4. С. 838.
- 218 High-Curie-temperature ferromagnetism in self-organized  $Ge_{1-x}Mn_x$  nanocolumns / M. Jamet, A. Barski, T. Devillers, V. Poydenot, R. Dujardin, P. Bayle-Guillemaud, J. Rothman, E. Bellet-Amalric, A. Marty, J. Cibert, R. Mattana, S. Tatarenko // Nat. Matt. -2006. -Vol. 5. -P. 653.
- 219 Modeling magnetotransport in inhomogeneous (Ge,Mn) films / I.S. Yu, M. Jamet, A. Marty, T. Devillers, A. Barski, C. Beigné, P. Bayle-Guillemaud, J. Cibert // J. Appl. Phys. 2011. Vol. 109. P. 123906.
- 220 Ферромагнетизм при комнатной температуре в слоях InMnAs / О.В. Вихрова, Ю.А. Данилов, Б.Н. Звонков, А.В. Кудрин, В.В. Подольский, Ю.Н. Дроздов, М.В.

- Сапожников, С. Moura, M.I. Vasilevskiy, М.П. Темирязева //ФТТ. 2008. Т. 50, Вып. 1. С. 50.
- 221 Room-temperature ferromagnetic behaviour of InMnAs films grown by laser ablation technique / Yu. Danilov, Yu. Drozdov, A. Kudrin, O. Vikhrova, B. Zvonkov, M Sapozhnikov, L. Fetisov, A. Semisalova, N. Perov // J. Phys.: Conference Series. 2010 Vol. 200. P. 062025.
- 222 Магнитный полупроводник (Ga,Mn)Sb как перспективный материал полупроводниковой спинтроники / Ю.А. Данилов, Б.Н. Звонков, А.В. Кудрин, О.В. Вихрова, С.М. Планкина, В.С. Дунаев, А.В. Нежданов, Ю.Н. Дроздов, М.В. Сапожников // Известия РАН. Серия физическая. 2012. Т. 76, № 2. С. 199.
- 223 Ferromagnetic semiconductor InMnAs layers grown by pulsed laser deposition on GaAs / Yu.A Danilov, A.V. Kudrin, O.V. Vikhrova, B.N. Zvonkov, Yu.N. Drozdov, M.V. Sapozhnikov, S. Nicolodi, E.R. Zhiteytsev, N.M. Santos, M.C. Carmo, N.A. Sobolev // J. Phys. D: Appl. Phys. 2009. Vol. 42. P. 035006.
- 224 Брудный, В.Н. Электрофизические свойства InAs, облученного протонами / В.Н. Брудный, Н.Г. Колин, А.И. Потапов // ФТП. 2003. Т. 37, Вып. 4. С. 408.
- 225 Strain-induced high ferromagnetic transition temperature of MnAs epilayer grown on GaAs (110) / P. Xu, J. Lu, L. Chen, S. Yan, H. Meng, G. Pan, J. Zhao // Nanoscale Research Letters. 2011. Vol. 6. P. 125.
- 226 Отрицательное магнитосопротивление в компенсированном арсениде индия n-типа / Г. Гарягдыев, О.В. Емельяненко, Н.В. Зотова, Т.С. Лагунова, Д.Н. Наследов // ФТП. 1973. Т. 7, Вып. 4. С. 700.
- 227 Toyozawa, Y. Theory of Localized Spins and Negative Magnetoresistance in the Metallic Impurity Conduction / Y. Toyozawa // J. Phys. Soc. Jpn. –1962. Vol. 17. P. 986.
- 228 Two-carrier transport in epitaxially grown MnAs / J.J. Berry, S.J. Potashnik, S.H. Chun, K.C. Ku, P. Schiffer, N. Samarth // Phys. Rev. B. 2001. Vol. 64. P. 052408.

- 229 Исследования структуры ферромагнитного слоя GaMnSb / А.И. Бобров, Е.Д. Павлова, А.В. Кудрин, Н.В. Малехонова // ФТП. 2013. Т. 47, Вып. 12. С. 1613.
- 230 Epitaxial growth of ferromagnetic ultrathin MnGa films with perpendicular magnetization on GaAs / M. Tanaka, J.P. Harbison, J. DeBoeck, T. Sands, B. Philips, T.L. Cheeks, V.G. Keramidas // Appl. Phys. Lett. 1993. Vol. 62. P. 1565.
- 231 Epitaxial Mn2.5Ga thin films with giant perpendicular magnetic anisotropy for spintronic devices / F. Wu, S. Mizukami, D. Watanabe, H. Naganuma, M. Oogane, Y. Ando, T. Miyazaki // Appl. Phys. Lett. 2009. Vol. 94. P. 122503.
- 232 Synthesis and magnetism of single-phase Mn-Ga films / W.Y. Zhang, P. Kharel, S. Valloppilly, R. Skomski, D.J. Sellmyer // J. Appl. Phys. 2015. Vol. 117. P. 17E306.
- 233 Magnetic relaxation for Mn-based compounds exhibiting the Larmor precession at THz wave range frequencies / S. Mizukami, S. Iihama, Y. Sasaki, A. Sugihara, R. Ranjbar, K.Z. Suzuki // J. Appl. Phys. 2016. Vol. 120. P. 142102.
- 234 de Souza, J.P. Thermal stability of the electrical isolation in n-type gallium arsenide layers irradiated with H, He, and B ions / J.P. de Souza, I. Danilov, H. Boudinov // Appl. Phys. Lett. 1996 Vol. 68. P. 535.
- 235 Ion-beam modification of the magnetic properties of Ga<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>As epilayers / E.H.C.P. Sinnecker, G.M. Penello, T.G. Rappoport, M.M. Sant'Anna, D.E.R. Souza, M.P. Pires, J.K. Furdyna, X. Liu // Phys. Rev. B. 2010 Vol. 81. P. 245203.
- 236 Electronic structure of Ga<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>As analyzed according to hole-concentration-dependent measurements / M.A. Mayer, P.R. Stone, N. Miller, H.M. Smith III, O.D. Dubon, E.E. Haller, K.M. Yu, W. Walukiewicz, X. Liu, J.K. Furdyna // Phys. Rev. B. 2010 Vol. 81. P. 045205.
- 237 Effect of Ga+ irradiation on magnetic and magnetotransport properties in (Ga,Mn)As epilayers / H. Kato, K. Hamaya, Y. Kitamoto, T. Taniyama, H. Munekata // J. Appl. Phys. 2005 Vol. 97. P. 10D302.

- 238 Ion-implantation control of ferromagnetism in (Ga,Mn)As epitaxial layers / O. Yastrubchak, J.Z. Domagala, J. Sadowski, M. Kulik, J. Zuk, A.L. Toth, R. Szymczak, T. Wosinski // J. Electr. Mat. 2010 Vol. 39. P. 794.
- 239 Tailoring the magnetism of GaMnAs films by ion irradiation / Lin Li, S D Yao, Shengqiang Zhou, D. Burger, O. Roshchupkina, S. Akhmadaliev, A. W. Rushforth, R. P. Campion, J. Fassbender, M. Helm, B. L. Gallagher, C. Timm, H. Schmidt // J. Phys. D: Appl. Phys. 2011 Vol. 44. P. 045001.
- 240 Precise tuning of the Curie temperature of (Ga,Mn)As-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. Böttger, R. Heller, J. Zhao, K.W. Edmonds, R.P. Campion, B.L. Gallagher, C. Timm, M. Helm // Phys. Rev. B. 2016 Vol. 94. P. 075205.
- 241 Nazmul, A.M. Transport properties of Mn  $\delta$ -doped GaAs and the effect of selective doping / A.M. Nazmul, S. Sugahara, M. Tanaka / Appl. Phys. Lett. -2002 Vol. 80. P. 3120.
- 242 High temperature ferromagnetism in GaAs-based heterostructures with Mn  $\delta$  doping / A.M. Nazmul, T. Amemiya, Y. Shuto, S. Sugahara, M. Tanaka // Phys. Rev. Lett. 2005 Vol. 95. P. 017201.
- 243 Ферромагнетизм в GaAs структурах с дельта-легированным Mn слоем / О.В. Вихрова, Ю.А. Данилов, М.В. Дорохин, Б.Н. Звонков, И.Л. Калентьева, А.В. Кудрин / ПЖТФ. 2009 Том. 35, Вып. 14 C. 8.
- 244 Кудрин, А.В. Анизотропное магнетосопротивление и планарный эффект Холла в GaAs структуре с дельта-легированным Мп слоем / А.В. Кудрин, О.В. Вихрова, Ю.А. Данилов // ПЖТФ. 2010 Том. 36, Вып. 11 С. 46.
- 245 The nature of transport and ferromagnetic properties of the GaAs structures with the Mn  $\delta$ -doped layer / A.V. Kudrin, O.V. Vikhrova, Yu.A. Danilov, M.V. Dorokhin, I.L. Kalentyeva, A.A. Konakov, V.K. Vasiliev, D.A. Pavlov, Yu.V. Usov, B.N. Zvonkov // J. Mag. Mag. Mat. -2019. Vol. 478. P. 84.

- 246 Briggs, D. Practical surface analysis by auger and X-ray photoelectron spectroscopy, 3rd ed. / D. Briggs, M.P. Seah, John Wiley and Sons Ltd, 1985 674 p. 247 Isolation of p-type carbon δ-doped layers in GaAs by ion bombardment / H. Boudinov, G.C. Pesenti, I. Danilov, B.N. Zvonkov // J. Phys. D: Appl. Phys. 2007 Vol. 40. P. 132.
- 248 Кудрин, A.B. Гальваномагнитные свойства слоев магнитных полупроводников InMnAs, GaMnAs и полуметаллических соединений MnAs, MnP : специальность 01.04.10 «Физика полупроводников» : диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук / Кудрин Алексей Н.И. Нижегородский государственный Владимирович; университет ИМ. Лобачевского - Нижний Новгород, 2009. - 152 с.
- 249 Комков, О.С. Бесконтактная характеризация дельта-слоев марганца и углерода в арсениде галлия / О.С. Комков, А.В. Кудрин // ФТП. 2017 Том. 51, Вып. 11 С. 1473.
- 250 Fritzsche, H. Electrical Properties of Germanium Semiconductors at Low Temperatures / Phys. Rev. 1955 Vol. 99, №. 2 P. 406.
- 251 Фотоотражение структур GaAs с дельта Mn легированным слоем / О.С. Комков, Р.В. Докичев, А.В. Кудрин, Ю.А. Данилов // ПЖТФ. 2013 Том. 39, Вып. 22 С. 56.
- 252 Woodbury, D.A. Impurity Conduction and the Metal-Nonmetal Transition in Manganese-Doped Gallium Arsenide / D.A. Woodbury, J.S. Blakemore // Phys. Rev. B. -1973 Vol. 8, N = 8, -P, 3803.
- 253 Ion-implantation control of ferromagnetism in (Ga,Mn)As epitaxial layers / O. Yastrubchak, J.Z. Domagala, J. Sadowski, M. Kulik, J. Zuk, A.L. Toth, R. Szymczak, T. Wosinski // J. Electr. Mat. 2010 Vol. 39. P. 794.
- 254 Critical behavior of the resistivity of GaMnAs near the Curie temperature / Sh.U. Yuldashev, Z.A. Yunusov, Y.H. Kwon, S.H. Lee, R. Ahuja, T.W. Kang // Sol. St. Comm. 2017 Vol. 263. P. 38.

- 255 Ion-beam modification of the magnetic properties of Ga<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>As epilayers / E.H.C.P. Sinnecker, G.M. Penello, T.G. Rappoport, M.M. Sant'Anna, D.E.R. Souza, M.P. Pires, J.K. Furdyna and X. Liu // Phys. Rev. B. 2010 Vol. 81. P. 245203.
- 256 Emission properties of InGaAs/GaAs heterostructures with δ<Mn>-doped barrier / M.V. Dorokhin1, Yu.A. Danilov, P.B. Demina, V.D. Kulakovskii, O.V. Vikhrova, S.V. Zaitsev, B.N. Zvonkov // J. Phys. D: Appl. Phys. 2008 Vol. 41. P. 245110.
- 257 Dynamic spin polarization by orientation-dependent separation in a ferromagnet–semiconductor hybrid / V.L. Korenev, I.A. Akimov, S.V. Zaitsev, V.F. Sapega, L. Langer, D.R. Yakovlev, Yu.A. Danilov, M. Bayer // Nat. Comm. 2012 Vol. 3. P. 959.
- 258 The circular polarization inversion in δ(Mn)/InGaAs/GaAs light-emitting diodes / M.V. Dorokhin, Y.A. Danilov, B.N. Zvonkov, M.A. Gonzalez Balanta, M.J.S.P. Brasil, F. Iikawa, U.C. Mendes, J. A. Brum, P.B. Demina, E.I. Malysheva, A.V. Zdoroveyshchev, A.V. Kudrin // Appl. Phys. Lett. 2015 Vol. 107. P. 042406.
- 259 Оптические и магнитотранспортные свойства структур InGaAs/GaAsSb/GaAs, легированных магнитной примесью / И.Л. Калентьева, Б.Н. Звонков, О.В. Вихрова, Ю.А. Данилов, П.Б. Демина, М.В. Дорохин, А.В. Здоровейщев // ФТП. 2015 Том. 49, Вып. 11 С. 1478.
- 260 Erwin, S.C. / Self-Compensation in Manganese-Doped Ferromagnetic Semiconductors // S.C. Erwin, A.G. Petukhov // Phys. Rev. Lett. 2002 Vol. 89. P. 227201.
- 261 Schubert, E.F. Delta-Doping of Semiconductors: Electronic, Optical, and Structural Properties of Materials and Devices / E.F. Schubert // Semiconductors and Semimetals 1994 Vol. 40. P. 1.
- 262 https://www3.nd.edu/~gsnider/
- 263 Resonant indirect exchange via spatially separated two-dimensional channel / I.V. Rozhansky, I.V. Krainov, N.S. Averkiev, B.A. Aronzon, A.B. Davydov, K.I. Kugel, V. Tripathi, E.Lähderanta // Appl. Phys. Lett. 2015 Vol. 106. P. 252402.

- 264 Биения осцилляций Шубникова де Гааза в двумерной дырочной системе в квантовой яме InGaAs / С.И. Дорожкин, М.О. Скворцова, А.В. Кудрин, Б.Н. Звонков, Ю.А. Данилов, О.В. Вихрова // Письма в ЖТЭФ. 2010 Том. 91, Вып. 6 С. 312.
- 265 Electrical transport of holes in GaAs/InGaAs/GaAs single strained quantum wells / I.J. Fritz, T.J. Drummond, G.C. Osbourn, J.E. Schirber, E.D. Jones // Appl. Phys. Lett. 1986 Vol. 48. P. 1678.
- 266 Magnetotransport and luminescence measurements in an n-type selectively doped InGaAs/GaAs strained quantum well structure / I.J. Fritz, J.E. Schirber, E.D. Jones, T.J. Drummond, L.R. Dawson // Appl. Phys. Lett. 1987 Vol. 50. P. 1370.
- 267 A transmission electron microscopy and reflection high-energy electron diffraction study of the initial stages of the heteroepitaxial growth of InSb on GaAs (001) by molecular beam epitaxy /X. Zhang, A.E. Staton-Bevan, D.W. Pashley, S.D. Parker, R. Droopad, R.L. Williams, R.C. Newman // J. Appl. Phys. 1990 Vol. 67. P. 800.
- 268 Molecular beam epitaxial growth of InSbGaAs(100) and InSbSi(100) heteroepitaxial layers (thermodynamic analysis and characterization) / S.V. Ivanov, A.A. Boudza, R.N. Kutt, N.N. Ledentsov, B.Ya. Meltser, S.S. Ruvimov, S.V. Shaposhnikov, P.S. Kop'ev // J. Cryst. Growth. 1995 Vol. 191. P. 156.
- 269 Dislocation reduction in epitaxial GaAs on Si(100) / R. Fischer, D. Neuman, H. Zabel, H. Morkoç, C. Choi, and N. Otsuka // Appl. Phys. Lett. 1986 Vol. 48. P. 1223.
- 270 Anisotropic structural and electronic properties of InSb/Al<sub>x</sub>In<sub>1-x</sub>Sb quantum wells grown on GaAs (001) substrates / T.D. Mishima, J.C. Keay, N. Goel, M.A. Ball, S.J. Chung, M.B. Johnson, M.B. Santos // J. Cryst. Growth. 2003 Vol. 251. P. 551.
- 271 Stress and interdiffusion during molecular beam epitaxy of Fe on As-rich GaAs(001) / T. Ashraf, C. Gusenbauer, J. Stangl, G. Hesser, M. Wegscheider, R. Koch // J. Phys.: Cond. Mat. 2011 Vol. 23. P. 042001.

- 272 Growth, structure and morphology of epitaxial Fe(0 0 1) films on GaAs(0 0 1)c(4 ×
- 4) / T. Ashraf, C. Gusenbauer, J. Stangl, G. Hesser, R. Koch // J. Phys.: Cond. Mat. 2015 Vol. 27. P. 036001.
- 273 Cardona, M. Electroreflectance at a Semiconductor-Electrolyte Interface / M. Cardona, K.L. Shaklee, F.H. Pollak // Phys. Rev. 1967– Vol. 3. P. 154.
- 274 Zucca, R.R.L. Wavelength-Modulation Spectra of Some Semiconductors / R.R.L. Zucca, Y.R. Shen // Phys. Rev. B. 1970– Vol. 1. P. 6.
- 275 Aspnes, D.E. Dielectric functions and optical parameters of Si, Ge, GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs, and InSb from 1.5 to 6.0 eV / D.E. Aspnes, A.A. Studna // Phys. Rev. B. 1983– Vol. 27. P. 2.
- 276 Gerber, D.S. A Simple Method for Extraction of Multiple Quantum Well Absorption Coefficient from Reflectance and Transmittance Measurements / D.S. Gerber, G.N. Maracas // IEEE J. Quantum Electron. − 1993− Vol. 29, № 10. − P. 2589.
- 277 Kanisawa, K. Two-dimensional growth of InSb thin films on GaAs(111)A substrates / K. Kanisawa, H. Yamaguchi, Y. Hirayama // Appl. Phys. Lett. 2000– Vol. 76. P. 589.
- 278 Oszwaldowski, M. Temperature dependence of intrinsic carrier concentration and density of states effective mass of heavy holes in InSb / M. Oszwaldowski, M. Zimpel // J. Phys. Chem. Solids. − 1988– Vol. 49, № 10. P. 1179.
- 279 Benzaquen, M. Variable-range-hopping conductivity in compensated n-type GaAs / M. Benzaquen, D. Walsh // Phys. Rev. B. 1984– Vol. 30, № 12. P. 7287.
- 280 Брудный, В.Н. Электрофизические свойства и предельное положение уровня Ферми в InSb, облученном протонами / В.Н. Брудный, В.М. Бойко, И.В. Каменская, Н.Г. Колин / ФТП. 2004– Т. 38, Вып. 7. С. 802.
- 281 Звездин, А.К. Магнитооптика тонких пленок / А.К. Звездин, В.А. Котов. М. : Наука, 1988 192 с.
- 282 Ando, K. Magneto-optical study of spin-carrier interactions in (In,Mn)As / K. Ando, H. Munekata // J. Mag. Mag. Mat. 2004 Vol. 272–276. P. 2004.

- 283 Origin of the Anomalous Magnetic Circular Dichroism Spectral Shape in Ferromagnetic  $Ga_{1-x}Mn_xAs$ : Impurity Bands inside the Band Gap / K. Ando, H. Saito, K.C. Agarwal, M.C. Debnath, V. Zayets // Phys. Rev. Lett. 2008 Vol. 100. P. 067204.
- 284 High-temperature intrinsic ferromagnetism in the (In,Fe)Sb semiconductor / A.V. Kudrin, Yu.A. Danilov, V.P. Lesnikov, O.V. Vikhrova, D.A. Pavlov, Yu.V. Usov, I.N. Antonov, R.N. Krukov, N. A. Sobolev // arXiv:1705.09318 2017.
- 285 A new class of ferromagnetic semiconductors with high Curie temperatures / N.T. Tu, P.N. Hai, L.D. Anh, M. Tanaka // arXiv:1706.00735 2017.
- 286 Брудный, В.Н. Модель самокомпенсации и стабилизации уровня Ферми в облученных полупроводниках / В.Н. Брудный, Н.Г. Колин, Л.С. Смиронов // ФТП. 2007— Т. 41, Вып. 9. С. 1031.
- 287 First-principles prediction of the control of magnetic properties in Fe-doped GaSb and InSb / H. Shinya, T. Fukushima, A. Masago, K. Sato, H. Katayama-Yoshida //J. Appl. Phys. 2018 Vol. 124. P. 103902.
- 288 Theoretical prediction of maximum Curie temperatures of Fe-based dilute magnetic semiconductors by first-principles calculations / T. Fukushima, H. Shinya, A. Masago, K. Sato, H. Katayama-Yoshida // Appl. Phys. Exp. 2019 Vol. 12. P. 063006.
- 289 Structural properties of As-rich GaAs grown by molecular beam epitaxy at low temperatures / M. Kaminska, Z. Liliental-Weber, E.R. Weber, T. George, J.B. Kortright, F.W. Smith, B.Y. Tsaur, A.R. Calawa // Appl. Phys. Lett. 1988– Vol. 54. P. 1881.
- 290 Leszczynski, M. Thermal expansion of gallium arsenide layers grown by molecular beam epitaxy at low temperatures / M. Leszczynski, J. F. Walker // Appl. Phys. Lett. 1993– Vol. 62. P. 1484.
- 291 Wu, X.J. TEM study on overlapped twins in GaAs crystal / X.J. Wu, F.H. Lit, H. Hashimot // Phil. Mag. B. − 1991− Vol. 63, № 4. − P. 931.
- 292 Transmission electron microscopy study on defect reduction in GaAs on Si heteroepitaxial layers grown by metalorganic vapor phase epitaxy / N.Y. Jin-Phillipp, F.

- Phillipp, T. Marschner, W. Stolz, E.O. Gobel // J. Cryst. Growth. 1996– Vol. 158. P. 28.
- 293 Observation of atomic ordering of tripleperiod-A and -B type in GaAsBi / M. Wu, E. Luna, J. Puustinen, M. Guina, A. Trampert // Appl. Phys. Lett. 2014– Vol. 105. P. 041602.
- 294 Impact of Bi incorporation on the evolution of microstructure during growth of lowtemperature GaAs:Bi/Ga(As,Bi) layers / E. Luna , M. Wu , T. Aoki, M.R. McCartney, J. Puustinen, J. Hilska , M. Guina, D. J. Smith, A. Trampert // J. Appl. Phys. 2019– Vol. 126. P. 085305.
- 295 Transmission electron microscopy study on GaAs grown by molecular beam epitaxy at low substrate temperature / H. Chen, F.H. Li, J.M. Zhou, C. Jiang, X.B. Mei, Y. Huang // J. Mat. Sci. Lett. 1992– Vol. 11. P. 1617.
- 296 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 // J. Elect. Spec. Rel. Phen. 2018– Vol. 229. P. 132.
- 297 The evolution of Ga and As core levels in the formation of Fe/GaAs (001): A high resolution soft x-ray photoelectron spectroscopic study / J.D.W. Thompson, J. R. Neal, T.H. Shen, S.A. Morton, J.G. Tobin, G. Dan Waddill, J.A.D. Matthew, D.Greig, M. Hopkinson // J. Appl. Phys. 2008– Vol. 104. P. 024516.
- 298 Spectroscopic ellipsometric properties of Ga1-x FexAs dilute magnetic semiconductors / H. Lee, T.D. Kang, Y.J. Park, H.T. Oh, H.Y. Cho, R. Moriya, H. Munekata // Journal of the Korean Physical Society. 2003– Vol. 42. P. S441.
- 299 Molecular Beam Epitaxy of Nonstoichiometric Semiconductors and Multiphase Material Systems / M. R. Melloch, D.D. Nolte, J.M. Woodall, J.C.P. Chang, D.B. Janes, E.S. Harmon // Crit. Rev. Solid State and Mat. Sci. 1996– Vol. 21. P. 189.
- 300 Anomalous Hall-efFect results in low-temperature molecular-beam-epitaxial GaAs: Hopping in a dense EL2-like band / D.C. Look, D.C. Walters, M.O. Manasreh, J.R. Sizelove, C.E. Stutz, K. R. Evans // Phys. Rev. B. − 1990− Vol. 42, № 6. − P. 3578.

- 301 Stoichiometryrelated defects in GaAs grown by molecularbeam epitaxy at low temperatures / M. Kaminska, E.R. Weber, Z. Liliental-Weber, R. Leon, Z. U. Rek // J. Vac. Sci. Tech. B. 1989– Vol. 7. P. 710.
- 302 Richardella, A. Mapping the wave function of transition metal acceptor states in the GaAs surface / A. Richardella, D. Kitchen, and A. Yazdani // Phys. Rev. B. 2009–Vol. 80. P. 045318.
- 303 Observation of the symmetry of core states of a single Fe impurity in GaAs / J. Bocquel, V.R. Kortan, R.P. Campion, B.L. Gallagher, M.E. Flatte, P.M. Koenraad // Phys. Rev. B. 2017– Vol. 96. P. 075207.
- 304 Local structure around Fe in the diluted magnetic semiconductors  $Ga_{1-x}Fe_xAs$  studied by x-ray absorption fine structure / Y.L. Soo, G. Kioseoglou, S. Huang, S. Kim, Y.H. Kao, Y. Takatani, S. Haneda, H. Munekata // Phys. Rev. B. 2001– Vol. 63. P. 195209.
- 305 Study of Defects in LEC-grown Undoped SI-GaAs by Thermally Stimulated Current Spectroscopy / Z. Q. Fang, L. Sham, T.E. Schlesinger, A.G. Milnes // Mater. Sci. Eng. 1990– Vol. 5. P. 397.
- 306 Native hole traps of ferromagnetic Ga1-xMnxAs layers on (100) GaAs substrates / I.T. Yoon, C.J. Park, H.Y. Cho, T.W. Kang // Appl. Phys. Lett. 2003– Vol. 83. P. 4354.
- 307 Characteristics of molecular beam epitaxy-grown GaFeAs / Y.J. Park, H.T. Oh, C.J. Park, H.Y. Cho, Y. Shon, E.K. Kim, R. Moriya, H. Munekata // Curr. Appl. Phys. 2002– Vol. 2. P. 379.
- 308 Formation of epitaxial *p-i-n* structures on the basis of (In,Fe)Sb and (Ga,Fe)Sb diluted magnetic semiconductors layers / A.V. Kudrin, V.P. Lesnikov, D.A. Pavlov, Yu.V. Usov, Yu.A. Danilov, M.V. Dorokhin, O.V. Vikhrova, V.E. Milin, R.N. Kriukov, Yu.M. Kuznetsov, V.N. Trushin, N.A. Sobolev // J. Mag. Mag. Mat. 2019 Vol. 487. P. 165321.
- 309 https://materials.springer.com/