

УДК 537.9 + 537.622 + 543.42 + 543.51

**ДИАГНОСТИКА МЕТОДОМ РЕНТГЕНОВСКОЙ ФОТОЭЛЕКТРОННОЙ
СПЕКТРОСКОПИИ СОСТАВА НАНОСИСТЕМ СПИНТРОНИКИ
НА ОСНОВЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВ GaAs
СО СПИН-ИНЖЕКТИРУЮЩИМ СЛОЕМ GaMnAs**© 2013 г. *Д.Е. Николитчев¹, А.В. Боряков¹, С.Ю. Зубков¹, М.В. Дорохин¹, А.В. Кудрин¹,
А.В. Здоровейцев¹, М.Н. Дроздов², С.И. Суродин¹*¹Нижегородский госуниверситет им. Н.И. Лобачевского²Институт физики микроструктур РАН, Н. Новгород

nikolitchev@phys.unn.ru

Поступила в редакцию 03.12.2012

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии изучается состав структур спинтроники, созданных комбинированным методом газофазной эпитаксии и лазерного распыления на основе GaAs с инжектирующим слоем GaMnAs и квантовой ямой InGaAs. Найдены профили распределения концентрации элементов в слоях и на гетерограницах. Охарактеризованы процессы диффузии марганца и индия, происходящие при выращивании структур и последующей длительной выдержке их в нормальных условиях.

Ключевые слова: электронная спектроскопия, химический анализ, спинтроника, гетеронаноструктуры, эпитаксия, арсенид галлия, марганец, масс-спектроскопия.

Введение

Развитие элементной базы спинтроники и изучение свойств приборных структур – актуальная задача, решение которой определяет характеристики устройств. Разработка новых элементов, использующих спиновую степень свободы электрона, позволяет расширить границы применения современных полупроводниковых приборов, работающих на эффектах низкоразмерного квантования. Уже спроектирован и реализован в приборной структуре спиновый клапан [1]. Интерес представляет также создание и исследование магнитоуправляемых источников света. Такие приборы являются комбинированными элементами современной оптоэлектроники и спинтроники [2–4] и способны выступать в качестве излучателей и детекторов циркулярно поляризованного света. Существуют схемы создания, объединяющие на подложке магниточувствительный элемент (магниторезистивный спиновый клапан [5] или трехслойную структуру со спиновым туннелированием [6]), усилитель сигнала (транзистор с высокой подвижностью электронов [5] или транзистор с металлической базой [6]) и светоизлучающий диод (СИД). Подобные решения, как правило, сложно встраиваются в классические схемы, созданные методами планарной технологии. Приложенное внешнее магнитное поле изменяет параметры входа усилителя, что приводит к

варьированию входного тока светоизлучающего диода и, следовательно, интенсивности оптического сигнала. Кроме того, подобные схемы обычно формируются дорогостоящим методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ).

Существует более простой по сравнению с [5, 6] способ изготовления магнитоуправляемых источников излучения, где в качестве магниточувствительного элемента выступает слой ферромагнитного полупроводника (ФМП) GaMnAs, а в качестве излучающего слоя – квантовая яма (КЯ) $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$. Все слои структуры совмещаются между собой в единой гетеронаносистеме и изготавливаются в одном реакторе комбинированным методом газофазной эпитаксии из металлоорганических соединений (ГФЭМОС) и лазерного распыления твердотельной мишени. При этом метод ГФЭМОС обеспечивает большую производительность по сравнению с МЛЭ, что потенциально выгодно при переходе к промышленному производству СИД.

В структурах подобного рода особую значимость приобретает наличие сформированных соединений марганца с галлием и мышьяком, проявляющих ферромагнитные свойства [7, 8], оставаясь при этом полупроводниками. Только в этом случае оказывается возможно добиться положительных эффектов, необходимых для создания магнитоуправляемого оптического устройства. Однако выяснение условий формирования подобных систем и изучение оптиче-

ских, электрических, магнитных, структурных и химических свойств полученных структур представляют сложную задачу, не до конца решенную на данный момент. Рабочие характеристики многослойных структур спинтроники изменяются путем варьирования параметров роста и, соответственно, толщин и концентрации элементов в слоях. Поэтому исследование послойного распределения химического состава соединений является действенным способом контроля параметров выращиваемых структур для последующей корректировки условий роста. При этом исследуется влияние содержания и химического состояния компонентов на эффекты спиновой инжекции из ферромагнитного GaMnAs. Существует не так много методов, способных обеспечить исследование распределения состава соединений по глубине с нанометровым разрешением. В данной работе применялись методы электронной спектроскопии для решения поставленной задачи, основным из которых был метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) с прецизионным профилированием химического состава структур по глубине.

Методика эксперимента

Структуры со слоем GaMnAs изготавливались с помощью метода эпитаксиального роста, который производился в два этапа. Сначала на подложке *n*-GaAs (001) методом МОС-гидридной эпитаксии при атмосферном давлении и температуре 650°C выращивался буферный слой GaAs толщиной около 0.5 мкм, легированный Si ($n \sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$). Далее наращивались 3 нм слой нелегированного GaAs, квантовая яма (КЯ) $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ с шириной 10 нм и 30 нм спейсерный слой GaAs. На второй стадии методом лазерного распыления мишеней Mn и GaAs выращивался слой ФМП GaMnAs толщиной 3 нм с покровным слоем из нелегированного GaAs толщиной 6 нм для предотвращения окисления ферромагнитного полупроводника. Температура роста составляла 350°C. Указанные толщины слоёв определялись из параметров роста, откалиброванных ранее. Низкая температура выращивания была необходима для уменьшения диффузии Mn из легированного слоя. Номинальная концентрация примеси Mn в легированном слое определялась соотношением времён лазерного распыления Mn и GaAs, которое для исследованных структур по параметрам распыления составляло 1:8; и концентрация марганца составила 11 ат.%. Технология создания структур такого типа детально описана в [9]. Содержание индия в $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ КЯ было

определенно по данным электролюминесценции, и *x* составило 0.16. В работе [10] проведены детальные исследования гальваномагнитных свойств (эффекта Холла и магнетосопротивления) данных структур и интенсивности электролюминесценции диода.

Исследование химического состава методом РФЭС проводилось на базе сверхвысоковакуумного комплекса Omicron Multiprobe RM. Давление остаточных газов в аналитической камере составляло не более 10^{-10} мбар в процессе измерений. Эмиссия фотоэлектронов происходила под воздействием рентгеновского излучения источника DAR-400 с характеристическими линиями MgK_α (1253.6 эВ) и AlK_α (1486.7 эВ). Развертка спектра вторичных электронов по энергии осуществлялась с использованием полусферического анализатора энергий EA-125 с радиусом 125 мм. Диаметр области сбора вторичных электронов с поверхности образца составлял 1.5 мм. Анализатор энергий работал в режиме постоянной энергии пропускания (25 эВ) с абсолютным разрешением не хуже 0.5 эВ, которое достигалось при использовании круглой входной диафрагмы с диаметром 2 мм и пяти прямоугольных выходных щелей 5×10 мм. Регистрация фотоэлектронов производилась с применением блока детекторов из пяти вторично-электронных умножителей. Для послойного профилирования структур производилось ионное распыление материала образца с помощью источника ISE-10 ионов Ag^+ при ускоряющем напряжении 1 кВ. Ионный пучок с диаметром 20 мм имел однородное радиальное распределение тока ионов. Скорость травления составляла ~ 0.4 нм/мин.

Для определения состава записывались фотоэлектронные линии Ga ($2p^{3/2}$), Ga ($3s$), As ($2p^{3/2}$), As ($3p$), As ($3d$), Mn ($2p^{3/2}$), In ($3d^{5/2}$), O ($1s$) и C ($1s$). Концентрация элементов в слоях определялась методом факторов относительной чувствительности [11]. Проверка зарядового сдвига фотоэлектронных линий проводилась по сравнению положений пяти-шести пиков, лежащих в различных областях спектра, с положением эталонных линий (из атласов [12, 13]). Тонкая структура фотоэлектронных линий, обусловленная химическими сдвигами (энергиями связей), анализировалась с использованием математического пакета для обработки спектральных данных Spectral Data Processor v. 4.3 [14] совместно с атласами эталонных спектров и данными работ [8, 15–17].

Методом эпитаксиального роста совместно с методом лазерного распыления дополнительно была выращена структура GaAs/Mn_{0.5}As_{0.5}/GaAs для калибровки фактора относительной чувст-

вительности (ФОЧ) фотоэлектронной (ФЭ) линии марганца в методе РФЭС.

Содержание компонентов в слоях было независимо изучено методом вторично-ионной масс-спектрометрии (ВИМС) на приборе ION-TOF TOF SIMS 5.

Результаты и их обсуждение

а. Определение факторов относительной элементной чувствительности

Поскольку факторы относительной чувствительности S фотоэлектронных линий, взятые из литературных источников, не дали совпадения концентраций Ga и As в слоях, содержащих только GaAs, возникла задача перерасчёта ФОЧ для подобных структур, исследуемых на рентгеновском фотоэлектронном спектрометре комплекса Multiprobe RM. Сначала были рассчитаны ФОЧ для группы Ga ($2p^{3/2}$), Ga ($3s$) и As ($2p^{3/2}$), As ($3p$), As ($3d$) ФЭ-линий, полученных при анализе слоёв, содержащих только стехиометрический GaAs. Значения ФОЧ составили: $S_{\text{Ga}(2p3)} = 46.0$, $S_{\text{Ga}(3s)} = 3.4$ и $S_{\text{As}(2p3)} = 36.6$, $S_{\text{As}(3p)} = 1.2$ и $S_{\text{As}(3d)} = 0.8$. Для определения ФОЧ фотоэлектронной линии марганца методом РФЭС исследовался слой MnAs в специально созданной структуре GaAs/MnAs/GaAs. Структура представляла собой толстый слой MnAs (300 нм) с концентрацией марганца и мышьяка, равной 50 ат.%, выращенный на подложке арсенида галлия с буферным слоем GaAs и зарощенный сверху покровным слоем GaAs (30 нм). Соотношение концентраций Mn и As (1:1) было рассчитано из параметров роста. Данная структура была исследована независимо методом рентгеновского микроанализа (РМА), который показал содержание Mn и As на уровне в 45 и 55 ат.% соответственно. При расчете ФОЧ для используемого спектрометра были использованы параметры роста, а не данные исследований РМА, поскольку метод РМА для структуры такой конфигурации должен показывать завышенное значение содержания As ввиду наличия покровного и буферного слоя GaAs с обеих сторон слоя MnAs. Так как сигнал характеристического рентгеновского излучения (ХРИ) в методе РМА формируется вплоть до глубин в несколько микрометров, то в результирующую интенсивность ХРИ вносилась добавка от подложки. Кроме этого, в сигнал ХРИ от As обязательно добавлялась компонента от покровного слоя GaAs. Хотя параметры роста и данные микроанализа не имели большого разногласия, но, ввиду особенностей метода РМА, было отдано предпочтение калибровке по параметрам роста. По расчетам коэффициент для

линии марганца составил $S_{\text{Mn}(2p3)} = 2.8$.

Определение ФОЧ фотоэлектронной линии In производилось по фотоэлектронным спектрам, полученным непосредственно от КЯ $\text{In}_{0.16}\text{Ga}_{0.84}\text{As}$. Так как в центральной части КЯ было получено плато концентрации индия, то это позволило достоверно рассчитать ФОЧ $S_{\text{In}(3d5)} = 3.0$. Для 1s-линии кислорода и углерода точных значений рассчитать не удалось ввиду того, что данные элементы были обнаружены только на поверхности структур в виде поверхностных оксидов и адсорбатов. Тем не менее оценка ФОЧ 1s-линии кислорода и углерода была проведена, и она показала одинаковые значения $S_{\text{O}(1s)} = S_{\text{C}(1s)} = 1.9$. Присутствие кислорода и углерода лишь в приповерхностном слое толщиной < 5 нм позволяет говорить о высокой чистоте выращиваемых слоев.

б. Профиль распределения содержания элементов

На рисунке представлен профиль распределения по глубине концентраций элементов, содержащихся в структуре с квантовой ямой.

Анализируя данные, представленные на рисунке, следует отметить, что непосредственно во время роста происходит сильная диффузия марганца в покровный слой и на поверхность, что подтверждают совместные исследования РФЭС и ВИМС. По данным РФЭС процесс сегрегации марганца приводит к увеличению содержания Mn у поверхности до 4 ат.%. В случае ВИМС-профиля измерение начиналось с глубины 1.3 нм, и экстраполяция профиля ВИМС вблизи поверхности приведет к еще большей концентрации. При этом произойдет совпадение площадей под профилями распределения содержания марганца для двух методов исследо-

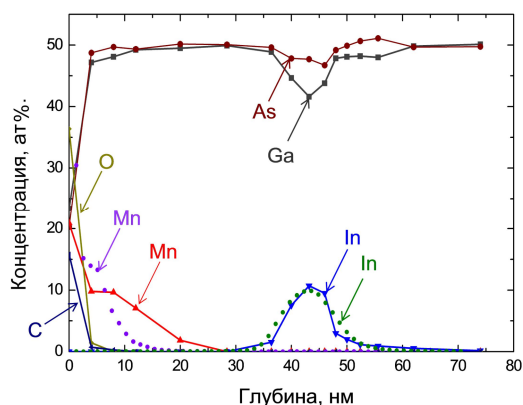


Рис. Профили распределения концентраций Ga, As, Mn, In, O и C по глубине, полученные методом РФЭС (сплошная линия) и ВИМС (пунктирная линия). Для наглядности значения концентрации Mn на профилях, полученных методами РФЭС и ВИМС, увеличены в 5 раз

вания состава. Диагностика состава методом ВИМС производилась по прошествии трех месяцев после выращивания структуры, и, исходя из полученных профилей ВИМС, значительной диффузии атомов Mn в направлении квантовой ямы не происходит. РФЭС-измерения проводились через полтора года после выращивания структуры, и, согласно полученным профилям распределения содержания марганца, видно, что Mn с течением времени не остаётся в исходном слое MnGaAs, а диффундирует к КЯ. При этом по данным и ВИМС, и РФЭС выделяется плато вблизи глубины 5 нм с концентрацией марганца в ферромагнитном слое 2 ат.%. Несмотря на то, что толщина ферромагнитного полупроводника увеличивается примерно в 2 раза, это не изменяет гальваномагнитных свойств, описанных в [10]. Ввиду низкой концентрации марганца проведение химического анализа его соединений по данным метода РФЭС оказалось невозможным, но уширение линии Mn ($2p^{3/2}$) указывает на существование химической связи между атомами марганца, галлия и мышьяка. Для уверенной индикации таких связей необходимо уменьшать апертуры полусферического анализатора для улучшения разрешения по энергии.

В отличие от профиля ВИМС в области КЯ распределение концентрации индия, полученное методом РФЭС, показывает меньшую ширину квантовой ямы с сильно затянутым «хвостом» концентрации In в сторону подложки. Можно сделать предположение о диффузии индия из КЯ в сторону подложки при длительной выдержке образца в нормальных условиях.

Атомы индия являются атомами замещения для Ga, что экспериментально подтверждается взаимным поведением профилей распределения содержания In и Ga, поэтому распределение концентрации As должно быть однородным в области КЯ. Однако наблюдается небольшое уменьшение содержания As в слое InGaAs, что, вероятно, связано с изменением стехиометрии слоя вблизи гетерограницы буфер – КЯ.

Гетеропереходы на границах КЯ оказались резкими, что говорит о высоком качестве производимой ГФЭМОС. По данным ВИМС на границах КЯ гетеропереход занимает более 5 нм, тогда как при послыном РФЭС-анализе он составляет 3 нм, что говорит о правильности выбора режимов эксперимента и применимости метода РФЭС для диагностики состава многослойных структур спинтроники на основе A^3B^5 .

Заключение

В настоящей работе проведено комплексное исследование наноструктурированных систем

спинтроники на основе арсенида галлия, содержащих спин-инжектирующий слой GaMnAs и излучающий слой в виде квантовой ямы InGaAs. Рассчитаны и нормированы факторы относительной элементной чувствительности для групп фотоэлектронных линий элементов Mn, Ga, As и In. Обнаружена сегрегация Mn на поверхность структуры. Процесс диффузии марганца не прекращается в структуре, находящейся в нормальных условиях, приводя к уширению слоя GaMnAs в два раза за полтора года. При этом электрические и магнитные свойства образца не деградировали. Выявлена также диффузия атомов индия из квантовой ямы в сторону подложки. Показана применимость метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии для диагностики состава гетеросистем спинтроники с активными слоями нанометрового размера.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (федеральная целевая программа «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России»).

Список литературы

1. Gregg J.F., Petej I., Jouguelet E., et al. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2002. V. 35. P. 121–155.
2. Holub M., Bhattacharya P. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2007. V. 40. P. 179–203.
3. Concepts in spin electronics / Ed. S. Maekawa. N.Y.: Oxford University Press, 2006. 93 p.
4. Schmidt G. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2005. V. 38. P. 107–122.
5. Saha D., Basu D., Bhattacharya P. // Appl. Phys. Lett. 2008. V. 93.
6. Appelbaum I., Russel K.J., Monsma D.J., et al. // Appl. Phys. Lett. 2003. V. 83. 4571 p.
7. Varalda J., Oliveira A.J.A., Ouerghi A., et al. // J. Appl. Phys. 2006. V. 100.
8. Kasai M., Yanagisawa J., Tanaka H., et al. // Nucl. Instrum. Meth. B. 2006. V. 242. P. 240–243.
9. Звонков Б.Н., Вихрова О.В., Данилов Ю.А. и др. // Оптический журнал. 2008. Т. 75. В. 6. С. 56–61.
10. Кудрин А.В., Дорохин М.В., Данилов Ю.А. и др. // Письма в ЖТФ. 2011. Т. 37. В. 24. С. 57–65.
11. Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии / Под ред. Д. Бриггса, М.П. Сиха. М.: Мир, 1987. 203 с.
12. Handbooks of monochromatic XPS spectra. Volume 1. The elements and native oxides / Ed. by B.V. Crist. XPS International Inc., 1999. 658 p.
13. Handbooks of monochromatic XPS spectra. Volume 2. Commercially pure binary oxides and a few common carbonates and hydroxides / Ed by B.V. Crist. XPS International LLC, 2005. 970 p.
14. XPS/AES software [Электронный ресурс]. URL: <http://www.xpsdata.com/>
15. Ikeda T., Fujioka H., Ono K., et al. // J. Cryst. Growth. 2002. V. 235. P. 555–560.
16. Hatfield S.A., Veal T.D., McConville C.F., et al. // Surf. Sci. 2005. V. 585. P. 66–74.
17. Oshima M., Mizuguchi M., Ono K., et al. // J. Electron Spectrosc. 2002. V. 124. P. 165–174.

**XPS COMPOSITION ANALYSIS OF SPINTRONIC HETERONANOSTRUCTURES BASED ON
GAAS SEMICONDUCTORS WITH A GAMNAS SPIN INJECTION LAYER**

***D.E. Nikolitchev, A.V. Boryakov, S.Yu. Zubkov, M.V. Dorokhin, A.V. Kudrin, A.V. Zdoroveishchev,
M.N. Drozdov, S.I. Surodin***

The XPS composition analysis is carried out of spintronic structures produced by combined techniques of CVD and laser sputtering on the basis of GaAs with a GaAsMn spin injection layer and an InGaAs quantum well. The profiles of element concentration distributions in the layers and at the heterointerfaces have been obtained. Diffusion processes of manganese and indium during the growth of heterostructures and their subsequent long exposure under normal conditions are characterized.

Keywords: X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), chemical analysis, spintronics, heteronanostructures, chemical vapor deposition technique, gallium arsenide, manganese, mass spectroscopy.