

金属有机化学气相淀积技术制备 GaMnN 薄膜 材料光学性质研究*

邢海英^{1,2)†} 范广涵^{2)‡} 杨学林³⁾ 张国义³⁾

1) 天津工业大学信息与通信工程学院, 天津 300160)

2) 华南师范大学光电子材料与技术研究所, 广州 510631)

3) 北京大学宽禁带半导体研究中心, 北京 100871)

(2009 年 2 月 3 日收到, 2009 年 5 月 23 日收到修改稿)

研究由 MOCVD 技术制备的 GaMnN 外延薄膜光吸收谱. 实验发现 Mn 掺杂后较未掺杂 GaN 吸收系数在近紫外区增加, 在吸收谱低能区 1.44 eV 附近观察到吸收峰, 吸收系数随 Mn 浓度的增加而增大. 实验结果与基于密度泛函理论的第一性原理计算结果一致. 结合理论计算分析认为 1.44 eV 附近的吸收峰源于 Mn³⁺ 离子 e 态与 t₂ 态间的带内跃迁⁵ T₂→⁵ E.

关键词: GaMnN, MOCVD, 密度泛函理论, 光学性质

PACC: 7110, 7115A, 7115M, 7865K

1. 引言

稀磁半导体(diluted magnetic semiconductor, DMS)材料把光子、电子和磁性器件结合在单个芯片上, 可以实现同时控制电子运输和电子自旋, 表现出非凡的应用潜力. 许多研究工作者为此付出巨大的努力并获得卓越的成就. 在理论研究预测 Mn 掺杂 GaN 的居里温度(T_c)可高于室温后^[1-6], GaMnN 材料吸引了众多研究者的目光, 现已成功制备了 T_c 高于室温的 GaMnN 薄膜^[7-10]. 但研究工作多数集中在材料磁性性质和合成技术方面. 预实现 GaMnN 基光电器件, 了解材料结构、光电性质也非常重要. 而光学性质是研究材料电子结构、杂质态等各种有关物理性质的有效技术手段, 但目前对 GaMnN 材料的光学性质研究尚显有限和不足, 且对类似光学现象起源的解释存在争议. 分子束外延(molecular beam epitaxy, MBE)和金属有机化学气相淀积(metal-organic chemical vapor deposition, MOCVD)^[11-15]技术是目前制备 GaMnN 材料的主要方法. 本文研究由 MOCVD 技术制备的 GaMnN 薄膜材料的光吸收性质, 结合基于密度泛函理论

(density functional theory, DFT)的第一性原理分析研究 Mn 掺杂后 GaN 光吸收性质的变化并阐述机理. 本文的工作对于深入理解 GaMnN 薄膜的光学性质以及材料制备都具有一定的意义.

2. 实 验

采用 MOCVD 系统制备 GaMnN 外延薄膜. 生长过程中分别以三甲基镓(TMGa)和高纯氨作为 Ga 和 N 源; 以甲基二茂锰((MCp)₂Mn)作为 Mn 源. 以 Al₂O₃ 为衬底先生长 25 nm 的 GaN 缓冲层, 再生长 1.5 μm 的 GaN 薄膜, 在此基础上再生长 GaMnN. 通过改变进入反应室的 Mn 源流量和 Ga 源流量比来控制 GaMnN 中 Mn 的浓度. 实验中所用的样品标记为 A, B, C, D, 分别对应掺杂浓度大约为 0, 0.015, 0.018, 0.02. 所有样品 GaMnN 层的厚度为 0.6—0.7 μm, 生长温度为 1050 °C.

实验中由 Philips X'Pert Pro MRD 高分辨 X 射线衍射仪(HR-XRD)测试 GaMnN 晶体质量; 由同步辐射 X 射线精细结构分析(EXAFS)表明在样品中 Mn 原子取代 Ga 原子^[16]; 由 MPMS-XL7 超导量子干涉仪

* 国家自然科学基金(批准号 50602018), 广东省自然科学基金(批准号 D6025083), 广东省科技攻关计划(批准号 2006A10802001), 广州市科技攻关重大项目(批准号 2005Z12D0071), 粤港关键领域重点突破项目(批准号 207A01501008)资助的课题.

† E-mail: hy.xing@yahoo.com.cn.

‡ 通讯联系人. E-mail: gfan@senu.edu.cn.

(SQUID)测试样品的磁性;由 UV-2501PC 紫外-可见吸收光谱仪测量样品的吸收谱。

3. 实验结果与讨论

实验样品经过 X 射线衍射检测均未发现由 Mn 引起的第二相或杂相,图 1 为样品的 X 射线衍射图。如图所示,最强衍射峰为六方相 GaN(GaMnN)(002)晶面衍射峰;另一较弱峰 GaN(GaMnN)(004)晶面衍射峰说明薄膜表现出良好的 c 轴择优取向。图 2 为样品的室温磁滞回线($M-H$),可以看出在 300 K 下薄膜材料依然显示清晰的磁滞回线,表明材料具有室温铁磁性,且磁性与 Mn 的浓度有关。其中 GaMnN 薄膜 Mn 浓度为 0.02 的样品 D 具有最大磁化强度。

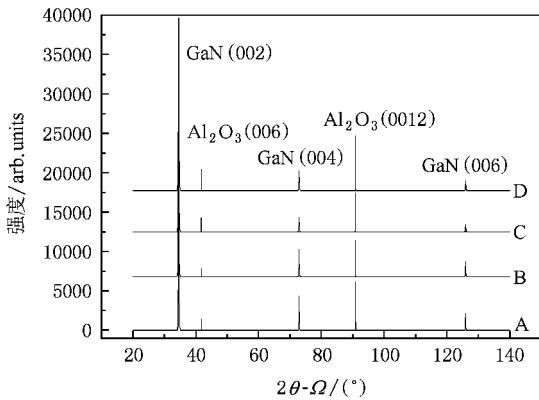


图 1 X 射线衍射图

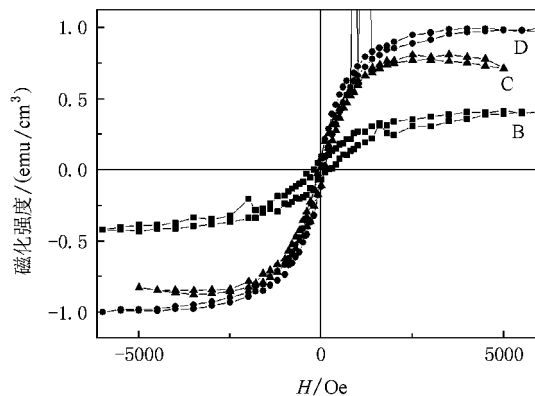


图 2 室温(300 K)磁滞回线(1 Oe = 79.5775 A/m)

图 3 为室温下测试不同 Mn 浓度掺杂的样品所得的吸收谱。如图所示,未掺杂 GaN 在 3.4 eV 带隙附近清晰显示吸收边,在小于 3.4 eV 范围显示规则的干涉条纹,说明 GaN 薄膜具有良好的光学均匀

性。Mn 掺杂 GaN 后光吸收谱从近紫外区开始表现吸收系数较未掺杂 GaN 时增大,并且随掺入 Mn 浓度的增加而增大;当 Mn 浓度为 0.02 时,吸收系数在 2.2 eV 附近有一明显的上升。另吸收谱中在大于 3.5 eV 范围处所有样品光吸收系数迅速增加且溢出仪器测量范围,但从增加趋势看这一范围内掺 Mn 后样品的吸收系数大于未掺杂 GaN 的吸收系数。这一测试结果与我们之前基于密度泛函理论(DFT)的第一性原理的理论计算结果一致^[17],说明这一理论对实验工作的预见性和指导性。测试结果还与文献[18]中由 MBE 技术生长的样品实验结果一致。产生这一现象的原因目前尚不明确,本文认为主要是由于 sp-d 杂化改变了吸收选择定则所致,但此推论还需后续详细的理论研究来量化说明。

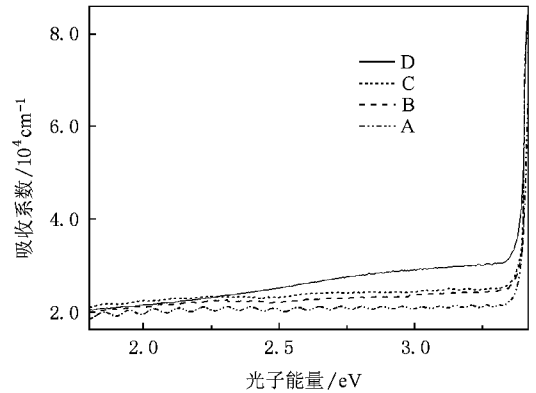


图 3 室温吸收谱

图 4 为所有样品室温吸收谱低能区谱图。如图所示,未掺杂 GaN 有如上描述的规则干涉条纹,而 Mn 掺杂 GaN 后由于光吸收的增加使干涉现象减弱,当 Mn 浓度增至 0.02 时无干涉条纹;此外, Mn 掺杂后在 1.44 eV 附近出现吸收峰,该峰的吸收系数随 Mn 浓度的增加而增大。我们利用基于密度泛函理论(DFT)的第一性原理理论计算了不同 Mn 浓度掺杂 GaN 低能区的吸收谱,计算结果表明 Mn 掺杂后较未掺杂 GaN 在 1.3 eV 附近出现吸收峰,吸收系数随 Mn 浓度增加而增大,如图 5 所示。由此看来本文的实验测试结果与理论计算结果相符。本文认为这个吸收峰源于 Mn^{3+} 离子 e 态与 t_2 态间的带内跃迁 $^5T_2 \rightarrow ^5E$ 。根据晶体场理论, Mn 掺杂 GaN 替代 Ga 位令配合体的四面体晶场将 Mn^{3+} 3d 能级劈裂成二重简并的 e 轨道和三重简并的 t_2 轨道, Mn 的 t_2 轨道与邻近的 N 原子 2p 轨道杂化,形成成键态位于价带中和反键态位于 e 轨道上方。此外, Mn^{3+} 离子的

基态为 5D ,在晶体场作用下将其劈裂为新的基态 5T_2 和激发态 5E ^[19].我们采用密度泛函理论(DFT)计算得 Mn^{3+} 的 e 态与 t_2 态间的能级差为1.31—1.43 eV之间(随Mn浓度略有变化),这一结果与文献[20]中采用的局域自旋密度近似理论计算所得的结果一致.根据我们的实验和理论研究结果,因此本文认为1.44 eV处的吸收峰源于 Mn^{3+} 离子 e 态与 t_2 态间的带内跃迁 $^5T_2 \rightarrow ^5E$.文献[11]和[13]中分别采用MBE和MOCVD技术制备的GaMnN材料也观察到了类似的光吸收现象,文献[11]对这一光吸收现象的解释与本文相同.本文需说明一点,理论工作中受耗时时长及计算机计算能力所限,Mn掺杂浓度较实验工作中的Mn浓度大,但两个工作得出的关于

系数随Mn掺杂浓度增加的变化规律是一致的.

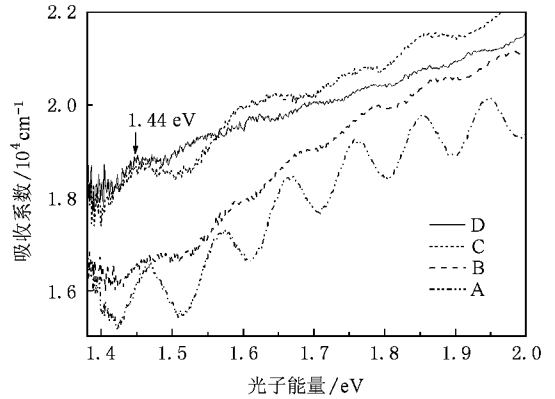


图4 室温吸收谱低能区谱图

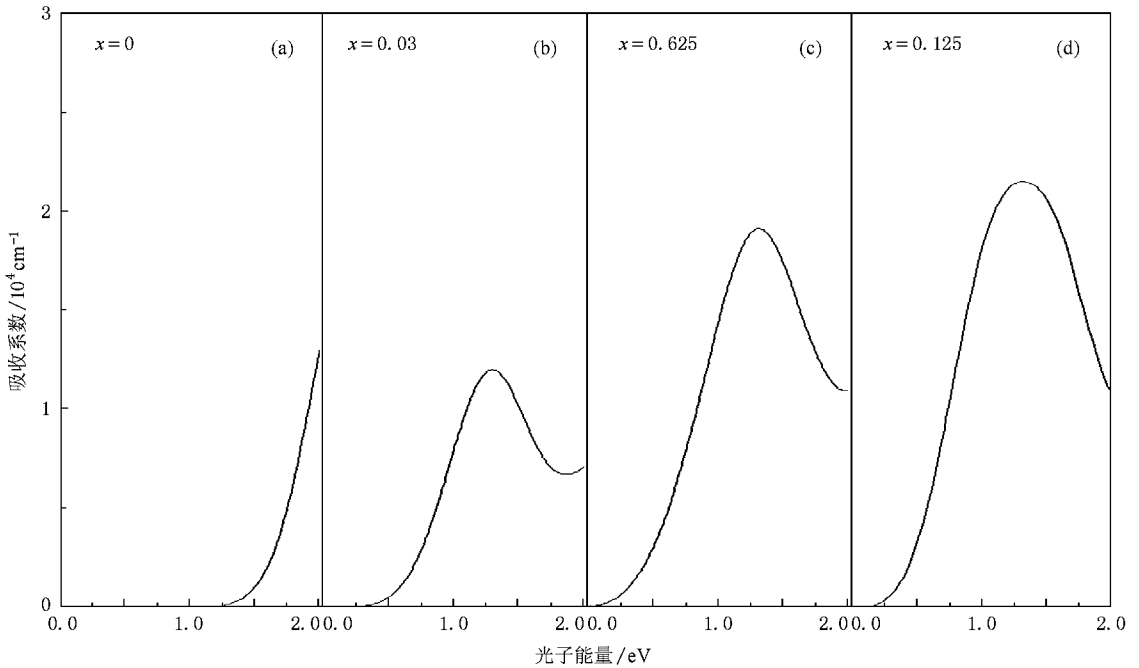


图5 理论计算 GaMnN 光吸收系数

4. 结 论

本文研究了采用MOCVD系统制备的不同Mn浓度的GaMnN外延薄膜.经过XRD检测均未发现由Mn引起的第二相或杂相;经EXAFS分析表明薄膜材料中是Mn取代Ga,且经SQUID测试其显示室温铁磁性.通过UV-2501PC研究材料的室温光吸收性质,研究表明Mn掺杂GaN后光吸收谱从近紫外区开始表现吸收系数较未掺杂GaN时增大,并且随掺入Mn浓度增加而增大;另Mn掺杂后与未掺杂

GaN比较在吸收谱低能区1.44 eV处观察到吸收峰,吸收峰值随Mn浓度增加而增大,该峰源于 Mn^{3+} 离子 e 态与 t_2 态间的带内跃迁 $^5T_2 \rightarrow ^5E$.除实验工作本文还采用基于DFT理论的第一性原理理论计算不同Mn浓度掺杂GaN电子结构和光学性质.计算表明Mn掺杂后改变了GaN的电子结构和光学性质.与未掺杂GaN比较,GaMnN的吸收系数在大于2.0 eV的范围增大^[17],在低能区1.3 eV附近出现吸收峰,并且吸收系数随Mn浓度的增加而增大.由此看来本文的实验工作与理论工作结果一致,也说明本文的理论对实验工作的预见性和指导性.

- [1] Dietl T , Ohno H , Matsukura F , Cibert J , Ferrand D 2000 *Science* **287** 1019
- [2] Dietl T , Ohno H , Matsukura F 2001 *Phys. Rev. B* **63** 195205
- [3] Crooker S A , Furis M , Lou X , Adelman C , Smith D L , Palmström C J , Crowell P A 2005 *Science* **309** 2191
- [4] Van Schilfgaarde M , Mryasov O N 2001 *Phys. Rev. B* **63** 2332052
- [5] Jungwirth T , Jürgen König , Sinova J , MacDonald A H 2002 *Phys. Rev. B* **66** 012402
- [6] Sato K , Katayama-Yoshida H 2001 *Jpn. J. Appl. Phys.* **40** L485
- [7] Kim K H , Lee K J , Kim D J , Kim H J , Ihm Y E , Djayaprawira D , Takahashi M , Kim C S , Kim C G , Yoo S H 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 1775
- [8] Sonoda S , Shimizu S , Sasaki T , Yamamoto Y , Hori H 2002 *J. Cryst. Growth* **237-239** 1358
- [9] Overberg M E , Abernathy C R , Pearton S J , Theodoropoulou N A , McCarthy K T , Hebard A F 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 1312
- [10] Zajac M , Gosk J , Kaminska M , Twardowski A , Szyzsko T , Podsiadlo S 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 2432
- [11] Graf T , Gjukic M , Brandt M S , Stutzmann M , Ambacher O 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 5159
- [12] Zenneck J , Niermann T , Mai D , Roeber M , Kocan M , Malindretos J , Seibt M , Rizzi A , Kaluza N , Hardtlegen H 2007 *J. Appl. Phys.* **101** 063504
- [13] Korotkov R Y , Gregie J M , Wessels B W 2001 *Physica B* **308** 30
- [14] Yoon I T , Kang T W 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 4878
- [15] Polyakov A Y , Govorkov A V , Smirnov N B , Pashkova N Y 2002 *J. Appl. Phys.* **92** 4989
- [16] Chen Z T , Su Y Y , Yang Z J , Zhang Y , Zhang G Y 2006 *Chin. Phys. Lett.* **23** 1286
- [17] Xing H Y , Fan G H , Zhao D G , He M , Zhang Y , Zhou T M 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 6513 (in Chinese) [邢海英、范广涵、赵德刚、何苗、章勇、周天明 2008 物理学报 **57** 6513]
- [18] Polyakov A Y , Govorkov A V 2002 *J. Appl. Phys.* **92** 9
- [19] Fang R C 2001 *The Spectroscopy of Solide* (University of Science and Technology of China Press) p139 (in Chinese) [方容川 固体光谱学 2001 (中国科学技术大学出版社) 第 139 页]
- [20] Boguslawski P , Bernhole J 2005 *Phys. Rev. B* **72** 115208

Optical properties of GaMnN films grown by metal-organic chemical vapor deposition *

Xing Hai-Ying^{1,2,†} Fan Guang-Han^{2,‡} Yang Xue-Lin³ Zhang Guo-Yi³

1 *Information and Communication Engineering School , Tianjin Polytechnic University , Tianjin 300160 , China*)

2 *Institute of Optoelectronic Material and Technology , South China Normal University , Guangzhou 510631 , China*)

3 *Research Center for Wide-band Semiconductors , Peking University , Beijing 100871 , China*)

(Received 3 February 2009 ; revised manuscript received 23 May 2009)

Abstract

Optical absorption spectra for a series of GaMnN samples with different Mn content grown by metal-organic chemical vapor deposition have been investigated. Compared with GaN , the absorption coefficient of Ga_{1-x}Mn_xN increases in the UV region and an absorption peak can be observed near 1.44 eV. In addition , the absorption coefficient increases with the increase of the Mn content. The experimental results are in excellent agreement with theoretical data based on density functional theory. Associated with theoretical data , the absorption peak near 1.44 eV is assigned to ⁵T₂→⁵E internal transition between the e state and the t₂ state of Mn³⁺ ion.

Keywords : GaMnN , MOCVD , density functional theory , optical properties

PACC : 7110 , 7115A , 7115M , 7865K

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50602018) , the Natural Science Foundation of Guangdong Province , China (Grant No. 06025083) , the Research Project of Science and Technology of Guangdong Province , China (Grant No. 2006A10802001) , the Key Research Project of Science and Technology of Guangzhou , Guangdong Province , China (Grant No. 2005Z12D0071) , the Crucial Field and Key Breakthrough Project of Guangdong Province and Hongkong , China (Grant No. 207A010501008) .

† E-mail : hy.xing@yahoo.com.cn

‡ Corresponding author. E-mail : gfan@sclu.edu.cn