

Ge 纳米结构的形貌与铁磁性研究*

赵翠莲¹⁾²⁾ 甄聪棉^{1)†} 马丽¹⁾ 潘成福¹⁾ 侯登录¹⁾

1) (河北省新型薄膜材料实验室, 河北师范大学物理科学与信息工程学院, 石家庄 050024)

2) (河北工程技术高等专科学校图书馆, 沧州 061001)

(2012年7月25日收到; 2012年9月8日收到修改稿)

利用等离子体增强化学气相沉积技术制备了厚度不同的 Ge 薄膜, 随着样品厚度的减小, 样品表现出了室温铁磁性. 厚度为 12 nm 样品经过 300 °C 退火后, 由于颗粒细化, 颗粒之间的界面增加, 界面缺陷增加, 样品表现出最大的铁磁性 (50 emu/cm³). 场冷却和零场冷却曲线测试表明居里温度约为 350 K. 进行 600 °C 退火后, 颗粒团聚, 样品的铁磁性最小. 当样品厚度进一步减小为 6 nm 时, 沉积态样品表现出铁磁性和顺磁性共存. 对 6 nm 厚的样品进行 300 °C 退火后, 样品只具有铁磁性. 进行 600 °C 退火后, 样品却只具有顺磁性. 12 nm 和 6 nm 厚的 Ge 纳米结构薄膜随退火温度变化表现出不同的磁性规律, 我们认为是由于样品的颗粒大小和颗粒分布不同造成的. 样品越薄, Si 基底与 Ge 薄膜之间的界面缺陷越明显, 界面缺陷以及 Ge 颗粒之间的界面缺陷为样品提供了未配对电子, 未配对电子的铁磁性耦合强度与样品颗粒的分布以及颗粒之间的结合有一定的关系. 颗粒之间分散或颗粒之间的融合程度大都将会降低样品的铁磁性.

关键词: Ge 纳米薄膜, 铁磁性, 缺陷, 颗粒分布

PACS: 75.70.-i, 75.50.Pp

DOI: 10.7498/aps.62.037502

1 引言

最近, 非磁性材料在低维度时呈现出了室温铁磁性引起了研究者的广泛兴趣. 非掺杂纳米结构材料的铁磁性不是偶然的, 在金属纳米颗粒^[1,2]和没有过渡族元素掺杂的氧化物^[3-5]和半导体纳米结构^[6-8]中都观察到了这种室温铁磁性.

IV 族材料由于与 Si 工艺兼容一直以来都是人们关注的热点. Zhou 等^[9]利用密度泛函理论证实了石墨烯经半氢化处理后具有铁磁性. Sepioni 等^[10]和 Makarova 等^[11]也从实验上观测到了石墨烯的铁磁性. 同为 IV 族材料的 Si 也发现具有铁磁性. 2007 年 Kopnov 等^[12]报道 Si 片经 HF 和 KOH 溶液处理后, 形成一层氧化物时具有明显的磁特性. Yin 等^[13]在 Si (100) 基底上生长 Co 掺杂的 ZnO 时, 发现样品具有室温铁磁性, 其磁性归因

于 Si/SiO_x 界面. Ge 作为“第一代半导体材料”, 其生产工艺已比较成熟. Ge 与 Si 相比, 具有更小的电子、空穴有效质量和更高的介电常数, 其载流子迁移率是 Si 的 2.5 倍. 如果 Ge 材料能够具有铁磁性, 那么就可以实现 Ge 的电子自旋和电荷两个自由度的集成控制. 2007 年, Liou 等^[14,15]报道了用热蒸发的方法在聚苯乙烯纳米微球上沉积 Ge 纳米结构的室温铁磁性, 认为 Ge 纳米结构的铁磁性与 Ge 层的厚度以及聚苯乙烯球的半径有关, 如果在 Ge 层的上面覆盖 5 nm 的 Au, Cu, Ag, Si, Al, Ge 层, 发现样品的磁性增强了.

目前, 还没有更多关于半导体 Ge 铁磁性研究报道, 这是一个全新的领域. 半导体 Ge 材料铁磁性的研究对自旋电子学器件的发展具有重要的意义. 为了实现 Ge 材料的铁磁性以及对 Ge 材料的铁磁性起源进行更深入地研究, 我们制备了不同厚度的 Ge 纳米薄膜, 并对其进行了不同温度的退火处理.

* 国家自然科学基金 (批准号: 10804026, 51101049) 和高等学校博士学科点专项科研基金 (批准号: 20111303120002) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: cmzhen@hebtu.edu.cn

2 实验

利用等离子体增强化学气相沉积设备 (PECVD-400) 以稀释 GeH_4 (Ar 气稀释, GeH_4 和 Ar 气比例为 5:95) 为气源在 (100) 型 Si 基底上沉积 Ge 薄膜. 实验的本底真空为 3.0×10^{-4} Pa, 工作气压为 10 Pa, 基底不加热, 射频功率为 110 W, 质量流量计控制气体的流量 3 sccm. 通过改变沉积时间, 我们分别制备了 90, 20, 12 和 6 nm 的薄膜样品. 使用快速热退火设备对样品进行氮气退火处理. 实验过程中使用干净的塑料镊子, 避免杂质的引入.

我们利用荷兰 X'Perd Pro 型 X 射线衍射仪 (XRD) 探测样品的物相结构. 采用 X 射线反射 (XRR) 法进行薄膜厚度测量. 使用日本生产的 H-7650 型透射电子显微镜观测样品的结构. 采用 Nanoscope IV 型扫描探针显微镜来研究样品的表面形貌. 利用美国 Quantum Design 公司生产的物理性能测试仪中的振动样品磁强计 (VSM) 附件来测量样品的磁性.

3 结果和讨论

图 1 为扣除抗磁背景信号不同 Ge 薄膜厚度

样品的室温 $M-H$ 图谱. 插图 (a) 为不同沉积时间的 Ge 薄膜的 XRR 图谱. 薄膜的 XRR 曲线存在明显的干涉峰和清晰的周期结构, 说明制备的样品平整均匀. 通过薄膜厚度分析小角散射辅助程序得到样品的厚度分别为 90, 20, 12 和 6 nm. 经 XRD 分析后, 发现不同厚度沉积态样品均为非晶态. 插图 (b) 为未扣除抗磁背景的不同厚度 Ge 薄膜 $M-H$ 曲线. 从图 1 中可以看到, 当薄膜厚度为 90 nm 时, 样品的 M_s 几乎为零, 而当薄膜厚度为 20 nm 时, 样品的 M_s 为 3.5 emu/cm^3 . 随着样品厚度进一步变薄为 12 nm 时, 样品的 M_s 出现了大幅度的增加, 为 26 emu/cm^3 . 当薄膜厚度为 6 nm 时, 样品表现出铁磁性与顺磁性的共存. 可见, 改变薄膜厚度可以对样品的铁磁特性产生重要的影响. Ge 和 Si 都具有金刚石结构, 但 Ge, Si 晶格常数不同, Ge 与 Si 的晶格失配达到 4.2%, 在 Si 基底上直接生长 Ge 薄膜将会引入大量的失配位错. 当样品厚度很薄时, 失配位错密度会达到很高. Si 与 Ge 界面之间的缺陷处存在未配对的电子, 未配对电子之间为铁磁性耦合使得样品表现出铁磁性. 当样品厚度薄至 6 nm 时, 未配对电子之间铁磁性耦合作用减弱, 表现出一定的顺磁性.

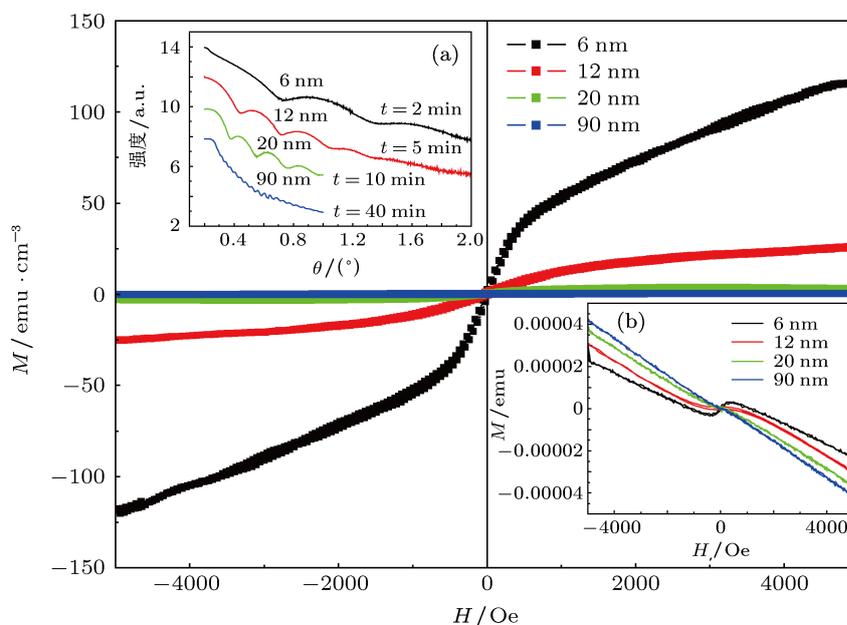


图 1 扣除抗磁背景的不同厚度的沉积态 Ge 薄膜的室温 $M-H$ 曲线. 插图 (a) 不同沉积时间 (t) 的 Ge 薄膜的 XRR 图谱; 插图 (b) 未扣除抗磁背景的不同厚度的沉积态 Ge 薄膜的室温 $M-H$ 曲线

为进一步理解非磁性材料 Ge 的铁磁性随薄膜厚度变化的规律,我们对样品颗粒分布状况进行了研究(如图 2).图 2 为不同厚度 Ge 薄膜的 AFM 图谱.仔细观察图 2(a),颗粒之间相互连接,厚度为 20 nm 时,样品颗粒细小,排列紧密.当厚度为 12 nm 时,样品颗粒排列稀松,厚度降为 6 nm 时,样品为裸露 Si 衬底的不连续薄膜.不同厚度 Ge 薄膜样品的表面颗粒分布情况明显不同,样品颗粒的分布以及颗粒之间的结合与样品中未配对电子的铁磁性耦合有一定的关系.

退火对样品的缺陷和颗粒分布有重要的影响,我们对薄膜厚度为 12 nm 和 6 nm 的样品在氮气氛围下分别进行了 300 °C 和 600 °C 的快速热退火处理,退火时间 120 s.图 3(a) 是薄膜厚度为 12 nm 厚的样品在氮气氛围下分别进行 300 °C 和 600 °C 退火后的 $M-H$ 图谱.从图 3(a) 中可以看到沉积态样品和退火后的样品都具有室温铁磁性.当退火温度为 300 °C 时,样品的 M_s 最大为 50 emu/cm^3 .当退火温度升高到 600 °C 时,样品的铁磁性降低.退火可以降低位错密度,释放薄膜内应力,当样品经过 300 °C 退火后 M_s 增加,说明样品的铁磁性不仅仅

与 Si, Ge 之间的失配位错有关.图 3(b) 为氮气氛围下 300 °C 退火的厚度为 12 nm 的 Ge 薄膜的场冷却和零场冷却曲线(FC 和 ZFC 曲线),所加磁场大小为 500 Oe,磁场平行于样品表面,温度测量范围为 10—400 K.从 FC-ZFC 曲线中我们看到样品的居里温度约为 350 K,高于室温.

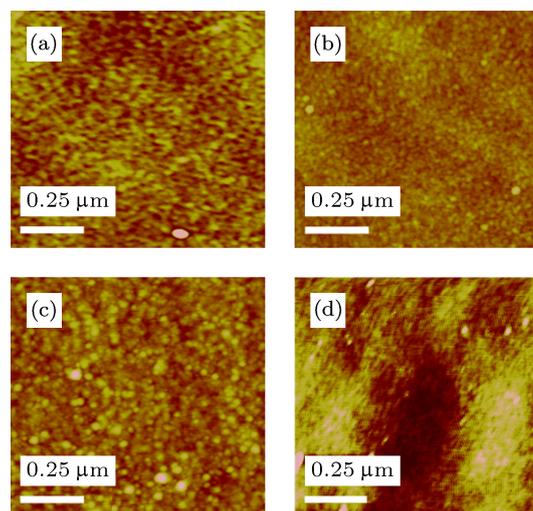


图 2 不同厚度 Ge 薄膜的 AFM 图谱 厚度分别为 (a) 90 nm; (b) 20 nm; (c) 12 nm; (d) 6 nm

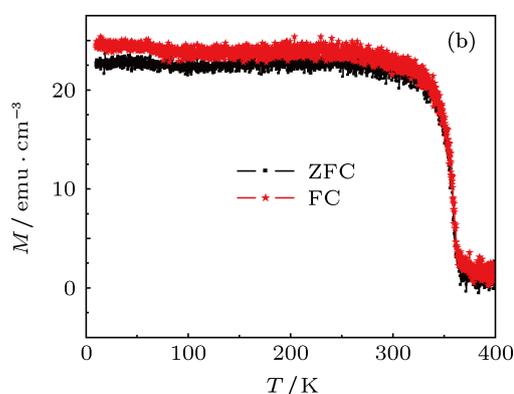
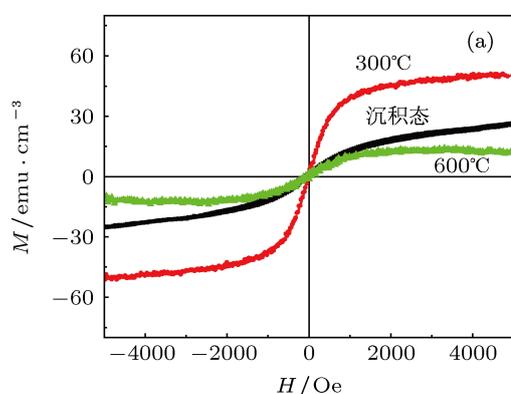


图 3 (a) 薄膜厚度为 12 nm 的样品经不同温度退火后的室温 $M-H$ 图谱; (b) 氮气氛围下 300 °C 退火的厚度为 12 nm 的 Ge 薄膜的 FC 和 ZFC 曲线

图 4(a) 为厚度 12 nm 的 Ge 薄膜沉积态及在氮气氛围下分别进行 300 °C 和 600 °C 退火后的 XRD 图谱.从图中可以看到沉积态和 300 °C 退火的样品都为非晶态,600 °C 退火的样品在 $2\theta = 27.3^\circ$ 和 45.5° 处分别出现了 Ge 的 (111) 和 (220) 的衍射峰.随着退火温度的升高,样品中的缺陷减少,600 °C 退火后 12 nm 厚的样品中有 Ge 晶粒的出现,但衍射峰的宽度较大,强度较小,所以样品经 600 °C 退

火后,样品中生成的 Ge 晶粒细小并且结晶度不是很好,存在畸变.考虑到 600 °C 退火后样品的 M_s 最小,所以样品表现出来的铁磁性与 Ge 颗粒是否结晶关系不大,而主要与样品中的缺陷有关.

厚度 12 nm 样品沉积态、300 °C 及 600 °C 退火后 AFM 图谱如图 4(b), (c) 和 (d) 所示.比较图 4(b), (c) 和 (d),可以得到沉积态样品颗粒较小,颗粒之间排列松散,经过氮气氛围下 300 °C 退火后,

样品颗粒趋向细化, 颗粒之间排列紧密, 膜层趋向于均匀, 表面粗糙度降低. 样品经过 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 退火后, 样品颗粒明显变大, 表面粗糙. 我们认为样品经 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 退火后处理后, 颗粒细化, 颗粒之间的界面增加, 界面缺陷增加, 所以样品表现出最大的 M_s . $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 退火的样品, 颗粒团聚结晶, 缺陷浓度下降, 但 XRD 图中显示 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 退火样品的结晶度并不是很好, 仍存在畸变等缺陷, 缺陷数较沉积态样品和 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 退火样品要少得多, 所以 M_s 降低.

6 nm 厚 Ge 薄膜样品的铁磁性随退火温度的不同而变化. 图 5(a) 为薄膜厚度为 6 nm 的样品在氮气氛围下分别进行 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 退火后的 $M-H$ 图谱. 从图 5(a) 中观察到薄膜厚度为 6 nm 的样品经 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 退火后只具有铁磁性, 而进行 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 退火的样品只具有顺磁性. 我们认为 12 nm 和 6 nm 厚的 Ge 薄膜样品表现出的不同铁磁性规律与样品经过不同温度退火后 Ge 颗粒的分布和颗粒之间的融合程度有关^[14]. 我们利用透射电子显微镜对纳米薄膜的结构进行了研究. 为了实现利用透射电子

显微镜对样品结构的研究, 我们在 KCl 衬底上沉积样品. 在进行透射电子显微镜测试时, 用去离子水除去 KCl 衬底. 图 5(b), (c), (d) 为薄膜厚度为 6 nm 的 Ge 薄膜的沉积态和 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 退火样品的透射电子显微镜图. 图像放大倍数为 30 万倍. 比较图 5(b), (c) 和 (d), 发现沉积态样品和 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 退火的样品颗粒均匀, $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 退火样品与沉积态样品比较, 发现颗粒产生稍微的团聚, 经 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 退火的样品的颗粒之间界限模糊, 颗粒之间呈链状结合. 通过对 6 nm 厚的样品进行磁性测试 (如图 5(a)), 我们知道样品经 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 退火后在沉积态样品中具有顺磁性消失, 饱和磁化强度为 12 emu/cm^3 , 而进行 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 退火的样品只具有顺磁性, 我们认为 Ge 颗粒之间的融合程度对未配对电子的磁耦合有一定的关系, 颗粒分布比较分散, 使未配对电子之间的磁耦合减弱, 颗粒之间融合程度越大样品的铁磁性也会降低, 与文献 [14] 报道的采用改变聚苯乙烯微球的尺寸来调节 Ge 颗粒之间的分布提高样品的铁磁性类似.

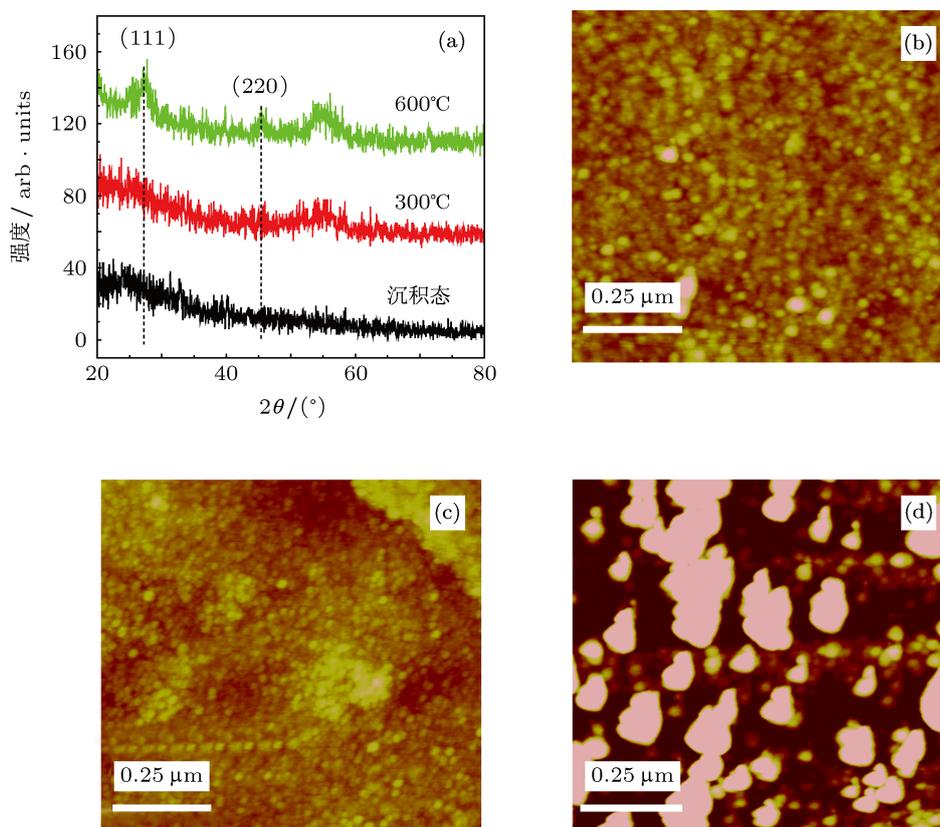


图 4 (a) 薄膜厚度为 12 nm 的 Ge 薄膜在不同退火温度后下的 XRD 图谱, 12 nm 厚样品不同温度退火后 AFM 图谱; (b) 沉积态; (c) $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 退火; (d) $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 退火

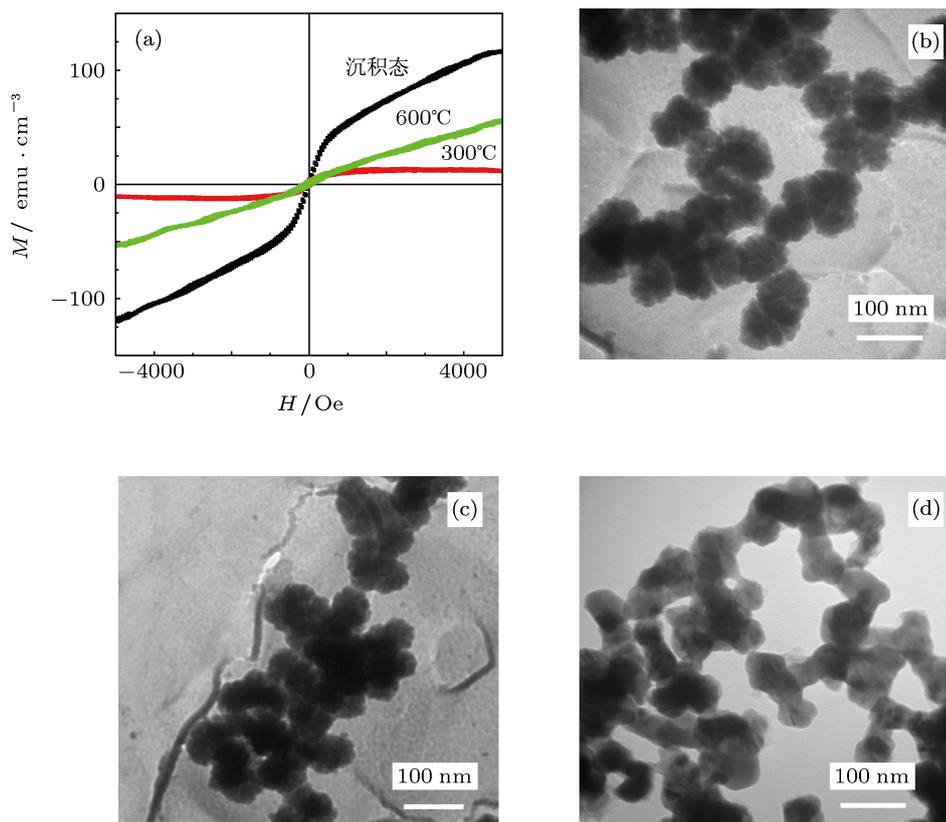


图5 (a) 薄膜厚度为 6 nm 的样品经不同退火温度后的室温 $M-H$ 图谱; 厚度为 6 nm Ge 薄膜样品的透射电子显微镜图; (b) 沉积态; (c) 300 °C 退火; (d) 600 °C 退火

4 结论

利用 PECVD 制备了不同厚度的 Ge 薄膜样品。随着样品厚度的减小, 样品表现出了铁磁性, 我们认为 Si 基底与 Ge 薄膜之间的界面缺陷以及 Ge 颗粒之间的界面缺陷为样品提供了未配对电子, 未配对电子的铁磁性耦合强度与样品颗粒的分布以及颗粒之间的结合有一定的关系。颗粒之间分散或颗粒之间的融合程度大都将会降低样品的铁磁性。样品厚度为 12 nm 时, 样品的 M_s 为 26 emu/cm^3 。当

对 12 nm 厚的样品在氮气氛围下进行 300 °C 退火, 由于颗粒细化, 颗粒之间的界面增加, 界面缺陷增加, 样品表现出最大的铁磁性, 饱和磁化强度最大, 为 50 emu/cm^3 , 居里温度约为 350 K。6 nm 厚的样品沉积态表现出铁磁性和顺磁性的共存, 样品越薄, 未配对电子之间磁耦合作用减弱, 样品表现出顺磁性, 样品经 300 °C 退火后样品只具有铁磁性, 而进行 600 °C 退火的样品, 颗粒之间融合程度大使样品只具有顺磁性。

- [1] Liu X, Bauer M, Bertagnolli H, Roduner E, van Slageren J, Phillipp F 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 253401
- [2] Wang W C, Kong Y, He X, Liu B X 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 262511
- [3] Pan H, Yi J B, Shen L, Wu R Q, Yang J H, Lin J Y, Feng Y P, Ding J, Van L H, Yin J H 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 127201
- [4] Droghetti A, Pemmaraju C D, Sanvito S 2010 *Phys. Rev. B* **81** 092403
- [5] Zhao Q, Wu P, Li B L, Lu Z M, Jiang E Y 2008 *Chin. Phys. Lett.* **25** 1811
- [6] Neeleshwar S, Chen C L, Tsai C B, Chen Y Y, Chen C C 2005 *Phys. Rev. B* **71** 201307
- [7] Madhu C, Sundaresan A, Rao C N R 2008 *Phys. Rev. B* **77** 201306
- [8] Zakrassov A, Leitner G, Cohen S R, Naaman R 2008 *Adv. Mater.* **20** 2552
- [9] Zhou J, Wang Q, Sun Q, Chen X S, Kawazoe Y, Jena P 2009 *Nano Lett.* **9** 3867
- [10] Sepioni M, Nair R R, Rablen S, Narayanan J, Tuna F, Winpenny R,

- Geim A K, Grigorieva I V 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 207205
[11] Makarova T L, Shelankov A L, Serenkov I T, Sakharov V I, Boukhvalov D W 2011 *Phys. Rev. B* **83** 085417
[12] Kopnov G, Vager Z, Naaman R 2007 *Adv. Mater.* **19** 925
[13] Yin Z G, Chen N F, Li Y, Zhang X W, Bai Y M, Chai C L, Xie Y N, Zhang J 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 142109
[14] Liou Y, Su P W, Shen Y L 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 182508
[15] Liou Y, Shen Y L 2008 *Adv. Mater.* **20** 779

Morphology and ferromagnetism of Ge nanostructure*

Zhao Cui-Lian¹⁾²⁾ Zhen Cong-Mian^{1)†} Ma Li¹⁾ Pan Cheng-Fu¹⁾ Hou Deng-Lu¹⁾

1) (*Hebei Advanced Thin Films Key Laboratory, Department of Physics, Hebei Normal University, Shijiazhuang 050024, China*)

2) (*Library of Hebei Engineering and Technical College, Cangzhou 061001, China*)

(Received 25 July 2012; revised manuscript received 8 September 2012)

Abstract

A series of Ge films with varying thickness is prepared by plasma enhanced chemical vapor deposition technology. With the thickness of the sample becoming thinner, the sample shows ferromagnetism. When the 12-nm-thick sample is annealed at 300 °C, the particle size becomes smaller, and thus the number of interface defects between the particles increases, so the sample gives a largest magnetic signal at room temperature (50 emu/cm³). FC-ZFC measurement shows that Curie temperature is 350 K. For a higher temperature (600 °C, the coalescence of small Ge particles makes surface area decline, so magnetic signal becomes weak. With the thickness being 6 nm, the paramagnetism and the ferromagnetism coexist in the 6-nm-thick Ge film. When the 6-nm-thick sample is annealed under nitrogen atmosphere at 300 °C, the sample only shows ferromagnetism. However, annealed at 600 °C, the sample only presents paramagnetism. With the annealing temperature changing, the 12-nm-thick film and the 6-nm-thick film show different magnetic phenomena. Particle size and particle distribution cause different magnetic phenomena. It is supposed that the Ge nanostructure unpaired electrons are provided mainly by the interface defect between Si matyix and Ge film and the surface defect of Ge particles. The ferromagnetism coupling of the unpaired electrons is related to the distribution of sample particles and the junction among particles. The fusion between particles will reduce the ferromagnetism of the sample.

Keywords: Ge nano-film, ferromagnetism, defect, particles distribution

PACS: 75.70.-i, 75.50.Pp

DOI: 10.7498/aps.62.037502

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10804026, 51101049) and the Specialized Research Fund for Doctoral Program of Higher Education Institutions of China (Grant No. 20111303120002).

† Corresponding author. E-mail: cmzhen@hebtu.edu.cn