

# 热退火对Mn离子注入非故意掺杂GaN微结构、光学及磁学特性的影响\*

徐大庆<sup>1)†</sup> 张义门<sup>2)</sup> 娄永乐<sup>2)</sup> 童军<sup>1)</sup>

1)(西安科技大学电气与控制工程学院, 西安 710054)

2)(西安电子科技大学微电子学院, 宽禁带半导体材料与器件教育部重点实验室, 西安 710071)

(2013年9月9日收到; 2013年10月31日收到修改稿)

通过Mn离子注入非故意掺杂GaN外延层制备了GaN:Mn薄膜,并研究了退火温度对GaN:Mn薄膜的微结构、光学及磁学特性的影响.对不同退火温度处理后的GaN:Mn薄膜的拉曼谱测试显示,出现了由与离子注入相关的缺陷的局域振动(LV)和(Ga,Mn)N中Mn离子的LV引起的新的声子模.在GaN:Mn薄膜的光致发光谱中观察到位于2.16, 2.53和2.92 eV处的三个新发光峰(带),其中位于2.16 eV处的新发光带不能排除来自Mn相关辐射复合的贡献.对GaN:Mn薄膜的霍尔测试显示,退火处理后样品表现出n型体材料特征.对GaN:Mn薄膜的振动样品磁强计测试显示,GaN:Mn薄膜具有室温铁磁性,其强弱受Mn相关杂质带中参与调节磁相互作用的空穴浓度的影响.

**关键词:** Mn掺杂GaN, 光致发光, 室温铁磁性, 退火

**PACS:** 75.50.Pp, 61.72.U-, 78.55.-m, 75.50.Gg

**DOI:** 10.7498/aps.63.047501

## 1 引言

室温下半导体中自旋极化载流子的注入和探测是半导体自旋电子学所面临的主要挑战之一.稀磁半导体(DMSs)具有半导体的电子能带结构,其晶格常数也与基体半导体类似.DMSs不仅是具有磁特性的半导体材料,而且在制造器件时能够很好地和现有的半导体技术兼容.作为一种潜在的自旋极化载流子注入源材料,DMSs(如(Ga,Mn)As和(In,Mn)As)已迅速成为自旋电子学材料研究的一个热点<sup>[1-5]</sup>.然而到目前为止,(Ga,Mn)As和(In,Mn)As的最高居里温度 $T_C$ 分别为61和200 K<sup>[6]</sup>.对于实现室温操作的必要条件而言,这仍然是相当不利的.由于理论预测GaN基DMSs的居里温度可以达到室温以上<sup>[7]</sup>,使得GaN基DMSs材料

得到了人们的广泛关注.目前国内外已有很多关于GaN基DMSs的实验研究报道<sup>[8-15]</sup>,其中研究最为广泛的是GaMnN体系.尽管很多实验已对GaN基DMSs体系的铁磁性进行了研究,但对其铁磁性及铁磁性的起源至今仍然没有一个统一的认识,而且这些研究主要集中于p型重掺杂的情况.对于Mn离子注入非故意掺杂GaN(UID-GaN)的实验研究很少,人们对它的光学、磁学和电学特性缺乏了解,而深入理解Mn离子注入UID-GaN中磁性离子间相互作用的特点对于改善Mn离子掺杂GaN的物理特性、设计新的增强磁相互作用的方法具有重要的意义.

本文通过将Mn离子注入UID-GaN制备了GaN:Mn薄膜,借助拉曼谱、光致发光(PL)谱和振动样品磁强计(VSM)等表征方法,对GaN:Mn薄膜的微结构、光学和磁学特性进行了系统的研究.

\* 陕西省教育厅科研计划项目(批准号: 11JK0912)、西安科技大学科研培育基金(批准号: 2010011)、西安科技大学博士科研启动基金(批准号: 2010QDJ029)、国防预研基金(批准号: 9140A08040410DZ106)和中央高等学校基本科研业务费(批准号: JY10000925005)资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: xustxdq@163.com

通过对 GaN : Mn 薄膜的铁磁性和微结构随退火温度变化的分析, 阐述了材料的铁磁性对于 Mn 相关杂质带中参与调节 Mn 离子之间磁相互作用的空穴浓度的依赖性.

## 2 实验方法

本文所使用的 GaN 样品是在蓝宝石衬底上利用金属有机物化学气相沉积法生长的. 首先在衬底上生长一层 25 nm 厚的 GaN 缓冲层, 衬底温度为 540 °C. 然后在缓冲层上外延生长 3 μm 厚的 UID-GaN 外延层, 衬底温度约为 950 °C. Mn 离子注入的能量为 300 keV, 注入剂量为  $4.67 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ . Mn 离子注入后样品分别在温度为 700, 800, 900 °C 时快速热退火 5 min. 为了降低 GaN 表面 N 的流失, 退火在 N<sub>2</sub> 气氛中进行, 同时将 Mn 离子注入的 GaN 样品 (GaN : Mn 薄膜) 与未注入 Mn 离子的 GaN 样品面对面贴在一起, 起到表面保护的作用. 采用英国雷尼绍公司生产的 RM2000 型显微共焦拉曼光谱仪研究样品的微结构, 此拉曼光谱仪的具体设置为背散射模式; Ar+ 激光器, 激发波长为 514.5 nm; 微动平台的水平面内控制精度为 0.1 μm, 纵向控制精度为 0.1 μm, 空间分辨率为 1 μm; 在室温下进行测试, 扫描范围为 100—1000 cm<sup>-1</sup>, 测试精度为 1.8 cm<sup>-1</sup>. 样品光学特性研究使用的是 KIMMON 公司生产的 PL 光谱仪, PL 光谱仪的激发光源为 Ar+ 激光器, 激发波长为 244 nm. 对样品进行了多个温度点的 PL 光谱测试, 测量时将样品放置在低温保持器中, 采用液氮降温, 最低测量温度为 10 K. 使用 Quantum Design 公司生产的综合物性测量系统-VSM 测量了温度为 300 K 时 GaN : Mn 薄膜的磁化特性和磁滞回线.

## 3 结果与讨论

图 1 为未注入 Mn 离子的 UID-GaN 样品的拉曼谱和经过不同退火温度处理后 GaN : Mn 薄膜的拉曼谱. 从图 1 可以看出, 位于 733, 566 cm<sup>-1</sup> 处的拉曼峰分别对应于 GaN 薄膜的 A<sub>1</sub>(LO) 模和 E<sub>2</sub><sup>high</sup> 模. 测试结果表明, 在经离子注入和不同退火温度处理后, GaN : Mn 薄膜出现了一些新的声子模, 并随着退火温度的逐步提高, 由离子注入引起的晶格损伤得到了明显的修复. 分析认为, 新出现的声子模是由与离子注入相关的缺陷的局域振动 (LV) 和

(Ga, Mn)N 中 Mn 离子的 LV 引起的 [16], 并且 GaN : Mn 薄膜微结构随退火温度的变化会引起 Ga 空位浓度和 N 空位浓度的变化 [17]. 霍尔测试显示, 退火处理后的 Mn 离子注入 UID-GaN 样品表现出 n 型体材料特征, 电子浓度达到 10<sup>17</sup> cm<sup>-3</sup> 量级.

图 2 给出了当测量温度为 10 K 时未注入 Mn 离子的 UID-GaN 样品的 PL 谱. 从图 2 可以观察到位于 3.48 eV 处的带边发光峰, 这是与束缚在浅施主能级上的束缚激子相关的发光峰, 还可以观察到位于 2.2 eV 处的黄光发光 (YL) 带和在 3.0 eV 处的微弱的蓝光发光带.

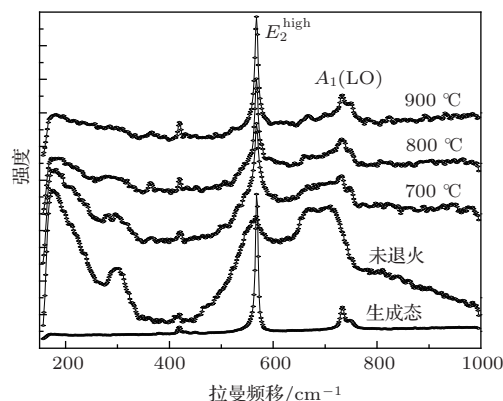


图 1 未注入 Mn 离子的 UID-GaN 样品的拉曼谱和经过不同退火温度处理后 GaN : Mn 薄膜的拉曼谱

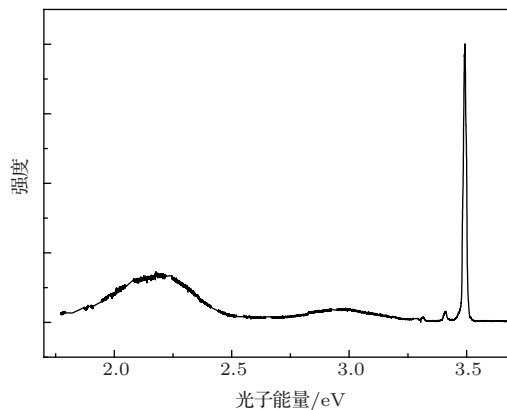


图 2 未注入 Mn 离子的 UID-GaN 外延薄膜的低温 PL 谱

图 3 给出了经 700 °C 快速热退火处理后 Mn 离子注入 UID-GaN 外延薄膜的低温 PL 谱, 测量温度为 10 K. 从图 3 可以看出, 与未注入 Mn 离子的 UID-GaN 的 PL 谱相比, 经 Mn 离子注入和退火处理后 GaN : Mn 薄膜的 PL 谱显现出不同特征, 在 2.16 eV 附近出现了明显的发光带, 在 2.53 eV 处观察到新的发光峰, 在 2.92 eV 处显现出了一个较强的发光峰, 但其半峰宽较未注入样品中 3.0 eV 处发光带的半峰宽明显变小, 而位于 3.48 eV 处的激子

发光峰显著减小并被一个发光带所包络。

图4给出了经800 °C快速热退火处理后Mn离子注入UID-GaN外延薄膜的低温PL谱。从图4可以看出, PL谱中位于2.53 eV处的发光峰很明显, 而位于2.16 eV处的发光带却很微弱, 但是这两个峰是并存的。对比图3和图4可知, 当退火温度从700 °C升至800 °C时, PL谱中位于2.53 eV处的发光峰明显增强并展宽。GaN典型的YL带的中心位于2.2—2.3 eV<sup>[18]</sup>, 结合关于Mn在GaN中形成位于价带顶上方约1.4 eV的深受主能级的报道<sup>[19]</sup>, 对于位于2.16 eV处的新发光带除了有来自导带或浅施主能级向深受主能级跃迁的贡献外, 本文认为不能排除与Mn相关的辐射复合对该新发光带的贡献。

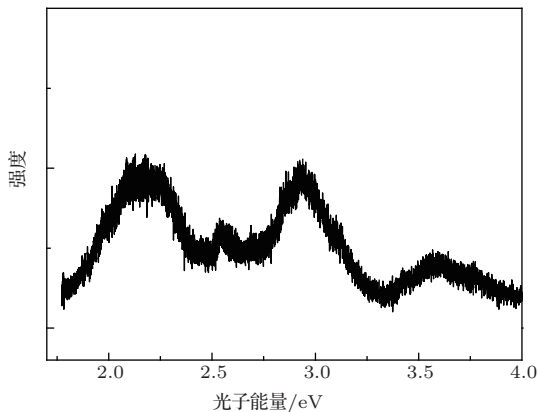


图3 经700 °C快速热退火处理后Mn离子注入UID-GaN外延薄膜的低温PL谱

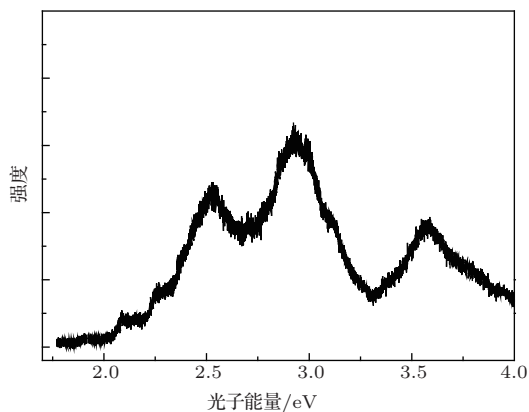


图4 经800 °C快速热退火处理后Mn离子注入UID-GaN外延薄膜的低温PL谱

Mn离子的注入使GaN外延层受到损伤, 并产生了大量的Ga空位( $V_{Ga}$ )、N空位( $V_N$ )、Ga间隙( $Ga_i$ )和N间隙( $N_i$ )<sup>[16,20]</sup>。在GaN中典型的发光谱基本都与缺陷能级间的辐射跃迁相关。研究表明, 在GaN中以2.4 eV为中心的绿光发光带是

由浅施主能级向深受主能级的辐射复合跃迁产生的<sup>[21]</sup>。对于蓝光发光带的发光机理, 归纳后存在以下两种不同的观点: 第一种观点认为是由导带或浅施主能级向深受主(施主)能级的辐射复合跃迁引起的; 第二种观点认为是由深施主能级向浅受主能级的辐射复合跃迁造成的。

为了分析位于2.53, 2.92 eV处的发光峰的发光机理, 测量了在2.53, 2.92 eV处发光峰强度随测量温度的变化, 结果如图5所示。从图5可以看出: 当测量温度从10 K逐渐升高到50 K时, 在2.53, 2.92 eV处的发光峰强度均逐渐增大; 当测量温度为50—100 K时, 在2.53, 2.92 eV处的发光峰强度均基本保持稳定, 略有降低; 当测量温度高于100 K时, 这两个发光峰逐步趋于湮灭, 分析认为这是由于位于2.53, 2.92 eV处的发光峰是和与深受主能级相关的辐射复合有关。当测量温度开始升高时, 一些被激子俘获的空穴被释放出来, 这些空穴又被与2.53, 2.92 eV处的发光峰相关的深受主能级俘获, 从而使得与这两个发光峰相关的辐射复合得到增强。然后随着测量温度逐步升高, 尤其当温度高于100 K后, 由于热激发, 这些深受主能级俘获的空穴逐渐被释放出来并重新跃迁回价带, 从而使得与这两个发光峰相关的辐射复合减弱。

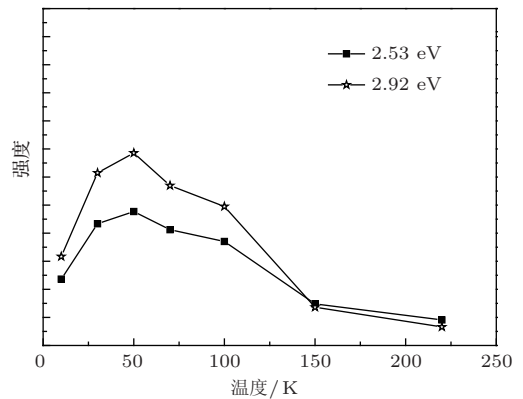


图5 在2.53, 2.92 eV处发光峰强度随测量温度的变化

综上所述, 本文认为在Mn离子注入UID-GaN外延薄膜的PL谱中位于2.92 eV处的发光峰是由导带或浅施主能级向深受主能级跃迁产生的复合辐射, 而这一深受主能级可能是与 $V_{Ga}$ 相关的复合体, 该复合体的能级大约位于能隙中价带顶以上0.5 eV的位置。对于PL谱中位于2.53 eV处的绿光发光峰, 本文倾向于认为与该发光峰相关的深受主能级来源于 $V_{Ga}$ 与不同缺陷(或者其他浅施主杂质)形成的复合体。对于当退火温度从700 °C升至

800 °C 时位于 2.53 eV 处的发光峰强度明显增强并发生展宽的现象, 分析认为这是由于当退火温度由 700 °C 升至 800 °C 时, 离子注入造成的晶格损伤获得了相对较高程度的修复, 晶格损伤对 PL 谱的影响逐步减弱, 与点缺陷相关的辐射复合增强, 同时 GaN : Mn 薄膜微结构随着退火温度的变化会导致 Ga 空位的增加 [16], GaN 中 Ga 空位在静电力的驱动下较易形成  $V_{Ga}$  复合体 [22], 其中与绿光发光带辐射复合相关的  $V_{Ga}$  复合体会由于处于不同的电荷态从而形成非常接近的不同深受主能级 [23,24], 在这些  $V_{Ga}$  复合体的共同作用下 PL 谱中位于 2.53 eV 处的发光峰明显增强并发生展宽.

图 6 给出了当测量温度为 300 K 时 Mn 离子注入 UID-GaN 的磁化曲线和磁滞回线 (1 Oe = 79.5775 A/m, 1 emu/g = 1 A·m<sup>2</sup>/kg), 测量时外加磁场的方向平行于样品表面, 测试结果中消去了来自 GaN 外延层本底抗磁性的影响. 从图 6 可以看出: 在室温下 Mn 离子注入 UID-GaN 具有清晰的磁滞回线; 经 700, 800, 900 °C 退火处理后 Mn 离子注入 UID-GaN 的磁化特性显示出相似的结果, 并且经 800 °C 退火处理后 Mn 离子注入 UID-GaN 的磁化强度要强于经 700 和 900 °C 退火处理后 Mn 离子注入 UID-GaN 的磁化强度. 磁滞回线是样品具有铁磁性的标志, 因此本文所制备的 Mn 离子注入 UID-GaN 具有室温铁磁特性.

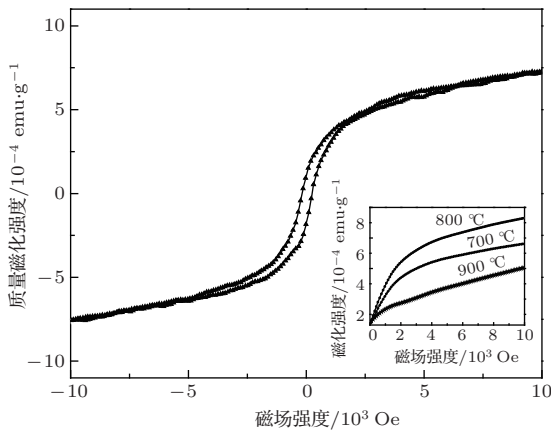


图 6 测量温度为 300 K 时经 800 °C 退火处理后 Mn 离子注入 UID-GaN 的磁滞回线, 内插图为经 700, 800, 900 °C 退火处理后 Mn 离子注入 UID-GaN 的磁化曲线

在  $4 \times 10^4$  A/m 磁场强度条件下, 经 800 °C 退火处理后 Mn 离子注入 UID-GaN 的场冷 (FC) 曲线和零场冷 (ZFC) 曲线如图 7 所示. 图 7 的测试结果表明, 本文所制备的 Mn 离子注入 UID-GaN 显示出典型的磁特性和室温铁磁性. 这与磁化曲线测试

结果 (图 6) 的分析相同.

本文对 Mn 离子注入 n 型 GaN 外延层样品 (电子浓度达到  $10^{19}$  cm<sup>-3</sup> 量级以上) 也做了磁化曲线测试, 该样品的离子注入和退火条件与本文制备的 Mn 离子注入 UID-GaN 的离子注入和退火条件相同, 但其并没有表现出铁磁特性.

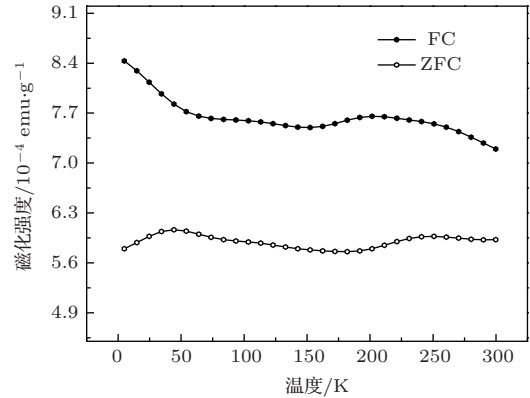


图 7 经 800 °C 退火处理后 Mn 离子注入 UID-GaN 的 FC 曲线和 ZFC 曲线

由于 DMSs 中磁性离子的浓度很低, 因此 DMSs 磁性离子之间的直接相互作用很小. 磁性离子产生的局域磁矩通过半导体中载流子的间接耦合作用产生铁磁性 [7]. Mn 在 GaN 中形成深受主能级导致杂质带与价带之间的交互作用较弱, 价带中的空穴不能参与调节 Mn 离子之间的磁相互作用, 因此杂质带中是否有足够的空穴参与调节 Mn 离子之间的磁相互作用将决定材料的铁磁性表现. 对于 Mn 离子注入 UID-GaN 样品, 虽然样品中的电子浓度达到  $10^{17}$  cm<sup>-3</sup>, 但样品依然表现出铁磁性, 结合 Mn 离子注入 n 型 GaN 样品在退火后没有检测到铁磁性, 分析认为这是由于费米能级  $E_F$  并未远离杂质带, 即费米能级  $E_F$  仍然在杂质带附近或位于杂质带中, 杂质带中的电子和空穴是部分填充的, 杂质带中部分填充的空穴参与调节 Mn 离子之间的磁相互作用, 样品才能表现出铁磁性, 并且样品微结构随着退火温度的变化导致 Ga 空位浓度和 N 空位浓度发生变化, Ga 空位会引起参与调节铁磁相互作用的空穴浓度的增加, 而 N 空位会在导带下 30—40 meV 位置形成浅施主能级 [25]. 当退火温度由 800 °C 升至 900 °C 时, 样品微结构的变化使得 N 空位浓度逐渐增大 [16], 从而杂质带中部分空穴被 N 空位产生的电子所补偿, 导致空穴浓度的降低. 因此, 微结构随退火温度的变化引起与 Mn 相关的杂质带中参与调节磁相互作用的空穴浓

度的变化,从而导致样品的磁性也随之变化.

## 4 结 论

本文详细研究了 Mn 离子注入 UID-GaN 外延层的微结构、光学及磁学特性. 微结构测试结果表明在经离子注入和不同退火温度处理后, Mn 离子注入 UID-GaN 外延层出现了一些由离子注入相关缺陷的 LV 和 (Ga, Mn)N 中 Mn 离子的 LV 引起的新的声子模. 分析认为除了来自浅施主能级向深受主能级的跃迁外, Mn 离子注入 UID-GaN 外延层 PL 谱中出现的位于 2.16 eV 处的新发光带不能排除来自与 Mn 相关的辐射复合的贡献, 而位于 2.53, 2.92 eV 处的新发光峰是由导带或浅施主能级向  $V_{\text{Ga}}$  相关的复合体深受主能级的辐射复合跃迁产生的. 电学和磁学特性测试显示, Mn 离子注入 UID-GaN 外延层表现出 n 型体材料特征, 并具有室温铁磁特性, 且其磁性随退火温度的变化而改变. 分析认为 Mn 掺杂 GaN 的铁磁性依赖于 Mn 相关杂质带中是否有足够的空穴参与调节 Mn 离子之间的磁相互作用, 并且样品的铁磁信号随着参与调节磁相互作用的空穴浓度的变化而改变.

## 参考文献

- [1] Ohno H, Manakata H, Penney T, von Molnár S, Chang L L 1992 *Phys. Rev. Lett.* **68** 2664
- [2] Dietl T, Haury A, d' Aubigné Y M 1997 *Phys. Rev. B* **55** R3347
- [3] Ohno H 1998 *Science* **281** 951
- [4] Hayashi T, Tanaka M, Seto K, Nishinaga T, Ando K 1997 *Appl. Phys. Lett.* **71** 1825
- [5] Dietl T 2010 *Nat. Mater.* **9** 965
- [6] Chen L, Yang X, Yang F H, Zhao J H, Misuraca J, Xiong P, von Molnár S 2011 *Nano Lett.* **11** 2584
- [7] Dietl T, Ohno H, Matsukura F, Cibert J, Ferrand D 2000 *Science* **287** 1019
- [8] Reed M L, El-Masry N A, Stadelmaier H H, Rütums M K, Reed M J, Parker C A, Roberts J C, Bedair S M 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 3473
- [9] Husnain G, Yao S D, Ahmadb I, Rafique H M, Mahmood A 2012 *J. Magn. Magn. Mater.* **324** 797
- [10] Kronik L, Jain M, Chelikowsky J R 2002 *Phys. Rev. B* **66** 041203(R)
- [11] Bihler C, Gerstmann U, Hoeb M, Graf T, Gjukic M, Schmidt W G, Stutzmann M, Brandt M S 2009 *Phys. Rev. B* **80** 205205
- [12] Cui X G, Tao Z K, Zhang R, Li X, Xiu X Q, Xie Z L, Gu S L, Han P, Shi Y, Zheng Y D 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 152116
- [13] Huang R T, Hsu C F, Kai J J, Chen F R, Chin T S 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 202507
- [14] Jeon H C, Kang T W, Kim T W, Kang J, Chang K J 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 092501
- [15] Xing H Y, Fan G H, Yang X L, Zhang G Y 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 504 (in Chinese)[邢海英, 范广涵, 杨学林, 张国义 2010 物理学报 **59** 504]
- [16] Xu D Q, Zhang Y M, Zhang Y M, Li P X, Wang C 2009 *Chin. Phys. B* **18** 1637
- [17] Xu D Q, Zhang Y M, Zhang Y M, Li P X, Wang C, Lü H L, Tang X Y, Wang Y H 2008 *Chin. Phys. B* **17** 4648
- [18] Reshchikov M A, Shahedipour F, Korotkov R Y, Wessels B W, Ulmer M P 2000 *J. Appl. Phys.* **87** 3351
- [19] Korotkov R Y, Gregie J M, Wessels B W 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 1731
- [20] Kucheyev S O, Williams J S, Pearton S J 2001 *Mater. Sci. Eng. R* **33** 51
- [21] Reshchikov M A, Morkoç H, Park S S, Lee K Y 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 3041
- [22] Neugebauer J, van de Walle C G 1996 *Appl. Phys. Lett.* **69** 503
- [23] Mattila T, Nieminen R M 1997 *Phys. Rev. B* **55** 9571
- [24] Reshchikov M A, Morkoç H 2005 *J. Appl. Phys.* **97** 061301
- [25] Theodoropoulou M A N, Hebard A F, Overberg M E, Abernathy C R, Peartona S J, Chu S N G, Wilson R G 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 3475

# Influences of post-heat treatment on microstructures, optical and magnetic properties of unintentionally doped GaN epilayers implanted with Mn ions\*

Xu Da-Qing<sup>1)†</sup> Zhang Yi-Men<sup>2)</sup> Lou Yong-Le<sup>2)</sup> Tong Jun<sup>1)</sup>

1) (School of Electrical and Control Engineering, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, China)

2) (Key Laboratory for Wide Band-Gap Semiconductor Materials and Devices of Ministry of Education, School of Microelectronics, Xidian University, Xi'an 710071, China)

( Received 9 September 2013; revised manuscript received 31 October 2013 )

## Abstract

In this study, GaN : Mn thin films are fabricated by implementing Mn ions into the undoped GaN material. The effects of annealing temperature on microstructures, optical and magnetic properties of the thin films are investigated. The Raman spectra measured from Mn-implanted GaN samples at different annealing temperatures show that new phonon modes, which are related to macroscopic disorder or vacancy-related defects caused by Mn-ion implantation and the local vibrational mode of Mn atoms in the (Ga, Mn)N, are created. The results of photoluminescence measurement show that new peaks appear at 2.16, 2.53, and 2.92 eV. Among these, the new emission around 2.16 eV, besides some contributions from optical transitions from the conduction band or shallow donor to a deep acceptor, cannot exclude the contribution from optical transitions of free electrons in the conduction band to Mn acceptor level. The Hall test shows that the annealed samples are of n type. Ferromagnetism is observed in the Mn doped GaN thin film at 300 K and found to be sensitive to the density of holes that mediate the Mn-Mn magnetic exchange interaction in this Mn-related impurity band.

**Keywords:** Mn-doped GaN, photoluminescence, room temperature ferromagnetism, annealing

**PACS:** 75.50.Pp, 61.72.U-, 78.55.-m, 75.50.Gg

**DOI:** [10.7498/aps.63.047501](https://doi.org/10.7498/aps.63.047501)

---

\* Project supported by the Scientific Research Program Funded by Shaanxi Provincial Education Department, China (Grant No. 11JK0912), the Scientific Research Training Foundation of Xi'an University of Science and Technology, China (Grant No. 2010011 ), the Staring Foundation of Scientific Research for the Doctor of Xi'an University of Science and Technology, China (Grant No. 2010QDJ029), the Advanced Research Foundation for National Defense of China (Grant No. 9140A08040410DZ106), and the Fundamental Scientific Research Fund for the Central Universities of China (Grant No. JY10000925005).

† Corresponding author. E-mail: [xustxdq@163.com](mailto:xustxdq@163.com)