

Si 被注入 Gd 后的磁性及其整流特性的研究^{*}

周剑平 陈诺夫 宋书林 柴春林 杨少延 刘志凯 林兰英

(中国科学院半导体研究所半导体材料科学实验室, 北京 100083)

(2002 年 6 月 20 日收到, 2002 年 10 月 20 日收到修改稿)

采用离子束技术, 在 n 型硅基片中注入稀土元素钆, 制备了磁性-非磁性 p-n 结. 磁性层 Gd_xSi_{1-x} 表现出优良的磁学性能, 高居里温度, 高原子磁矩(利用 RKKY 模型可以得到解释), 低矫顽力, 并保持着半导体的属性. 磁性-非磁性 p-n 结具有整流特性, 但没有观察到明显的磁电阻效应.

关键词: 磁性半导体, 磁性 p-n 结, 钆的硅化物, 离子束外延

PACC: 6170T, 7550P, 7340L, 4190

1. 引 言

稀磁半导体(diluted magnetic semiconductors, DMS)在磁性物理学和半导体物理学之间架起了一道桥梁, 不论从理论还是从应用上来说都有非常重要的意义. 由于稀磁半导体具有许多新的物理效应, 可以制成各种新型的功能器件, 为一些新技术的发展提供了条件. 在稀磁半导体中, 载流子和局域磁矩之间强烈的交换作用, 改变了能带结构和载流子的行为, 从中发现了许多新的物理现象, 如巨法拉第效应、大的激子分裂、巨塞曼分裂以及磁致绝缘体-金属转变等.

对于稀磁半导体研究较多的是 $A_{1-x}^{II}Mn_xB^{VI}$ 和 $A_{1-x}^{III}Mn_xB^V$, 其中 A^{II} , B^{VI} , A^{III} 和 B^V 分别代表 II, VI, III, V 族元素, Mn 代替部分半导体元素. 但是, 尽管已经研究了几十年, 还是没有能够得到应用, 原因就是其居里温度低于室温^[1]及饱和磁化强度较低^[2,3]. 另一种磁性和半导体相结合是过渡族元素的硅化物, 如 $CrSi_2$, $MnSi_x$, $\beta-FeSi_2$ ^[4]等, 因为 $\beta-FeSi_2$ 可用做发光材料^[5-7], 所以报道较多. 另一方面, 稀土元素由于其不满的 4f 层电子, 表现出许多特殊的物理性质, 比如掺杂到其他材料中, 可用作发光材料, 磁性材料, 超导材料等. 对于稀土掺杂的半导体研究较少, 主要集中在研究以 Si 为基底掺杂 Er 制备成 p-n 结的发光现象和电子输运性质^[8-11]. 由于 Er 的

居里温度很低($T_c = 20K$), 对钆掺杂的磁性半导体尚未见报道. 另一种是掺杂钆元素, 由于钆在硅、锗等半导体中的固溶度很小, 只有很少的报道 Gd_xSi_{1-x} ^[12-15], 这方面的研究也仅限于 Gd_xSi_{1-x} 的金属-绝缘转变(metal-insulator transition, MIT)对载流子浓度的依赖性和低温下的巨磁电阻效应. 事实上, 钆具有高居里温度(293K)和高原子磁矩($7.9\mu_B$)的优点, 在硅中固溶度低的缺点可以通过制备无定形非晶结构得到克服^[16]. Si 在现代半导体工业中是最广泛的材料, 因而研究钆掺杂的磁性半导体硅以及制备磁性-非磁性 p-n 结是很有意义的.

本文中采用低能双离子束外延技术制备, 成功地制备了在室温下具有磁性的 p-n 结, 为磁性半导体的应用提供了可能性.

2. 实 验

材料采用低能双离子束外延技术制备. 该设备具有高真空度, 外延速率可以控制得很低, 利用磁质量分析器提纯, 可以使离子达到同位素纯等优点^[17]. 所用衬底为 n 型 Si(100)基片, 电阻率约为 $2-4\Omega\cdot cm$. 经过清洗后的硅片通过机械手送入真空室(真空度 $< 1 \times 10^{-6} Pa$), 沉积前先对基片 $800^\circ C$ 加热 30min, 以清除表面的氧化层. 离子由 Freeman 源电离产生, 经过加速电压引出, 由质量分析器得到所需的离子, 减速到合适的能量, 聚集后沉积到衬底

^{*} 国家重点基础研究发展项目(批准号: G20000365, G20000683)和国家自然科学基金(批准号: 60176001)资助的课题.

上,沉积时衬底温度为室温,离子束能量为 1000eV,总计量为 $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$,沉积过程中离子束流为 20—40 μA .

3. 结果与讨论

3.1. 磁学性能

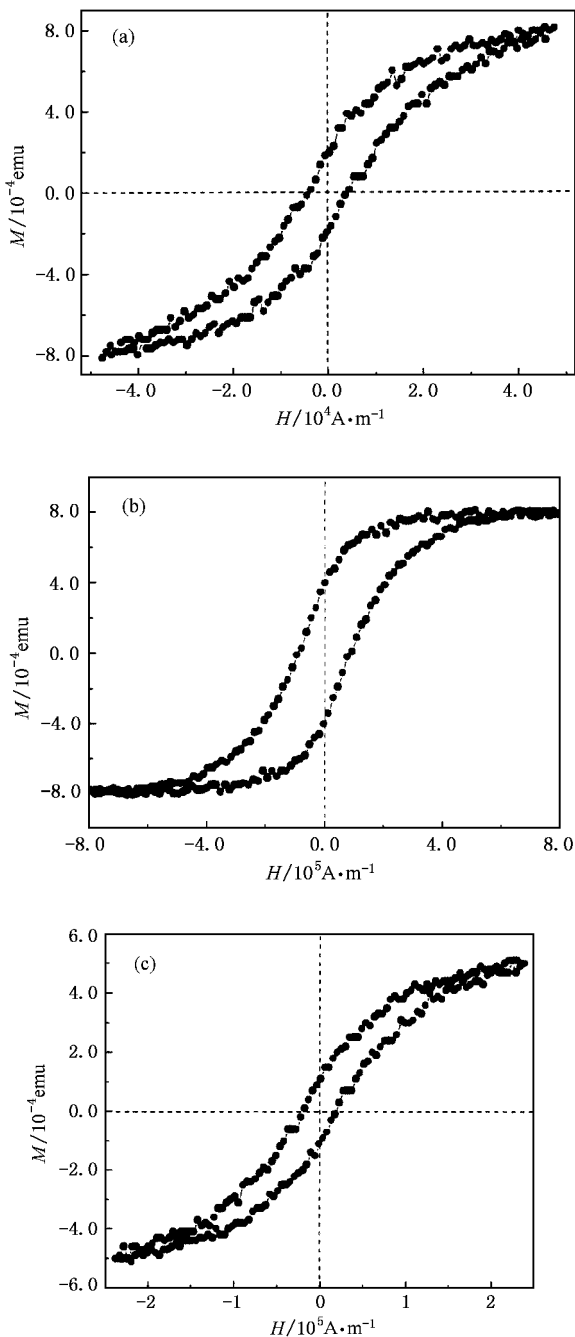


图 1 室温下测得样品的磁滞回线 (a) 沉积后样品的磁滞回线 (b) 腐蚀后样品的磁滞回线 (c) 热处理后样品的磁滞回线

对于沉积的样品,用 LDJ9600 型振动样品磁强计在室温下测量样品的磁性,该设备的灵敏度为 10^{-6} emu ,误差为 1%,测得样品的磁滞回线如图 1 (a)所示,矫顽力为 4300A/m,表现出了明显的磁性,用 PHI-610/SAM 型 AES(Auger Electron Spectroscopy)测量 Gd 随深度的变化,如图 2(a)所示.在样品表

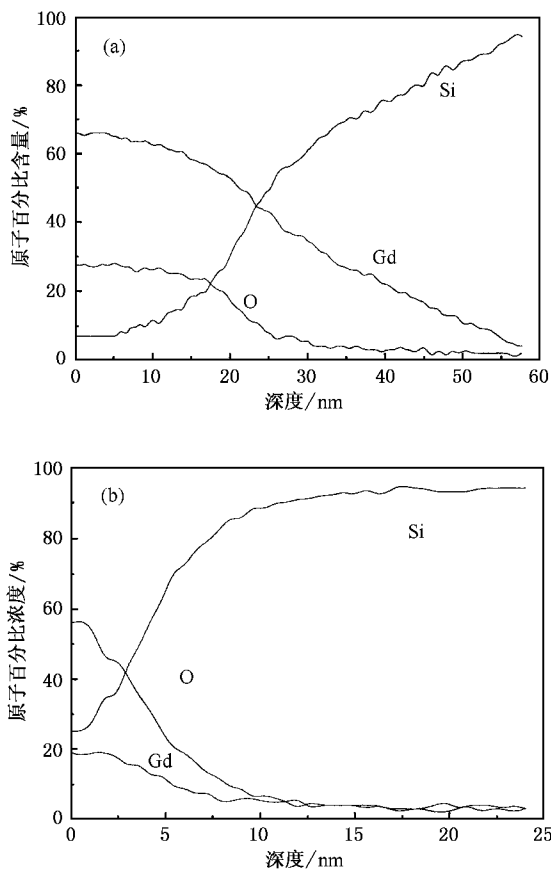


图 2 AES 的深度分布谱 (a) 沉积后样品各元素百分比含量的深度分布 (b) 腐蚀后样品各元素百分比含量的深度分布

面,Gd 原子百分比高达 63%,随着深度增加迅速减小,在 55nm 深处小于 5%.由于 Gd 本身在室温下具有磁性,而且样品表面的 Gd 原子百分比很高,这样磁性是来源于表面金属 Gd 还是磁性半导体就成为一个问题,为了消除这种疑问,我们把样品放在 0.5% 的稀盐酸中腐蚀 15min,测得 Gd 随深度的变化如图 2(b)所示,表面 Gd 原子百分比含量低于 20%,随着深度增加迅速减小.腐蚀后的样品的磁滞回线如图 1(b)所示,这时仍然具有磁性,但矫顽力太高, $H_c = 8.8 \times 10^4 \text{ A/m}$.为了降低矫顽力,把样品放在 200 $^{\circ}\text{C}$ 真空中热处理 30min,可以起到弛豫压力,降低矫顽力的作用,得到的磁滞回线如图 1(c)所示,这时矫顽力显著降低, $H_c = 1.8 \times 10^4 \text{ A/m}$.

在薄膜中没有生成新相^[18], 因而我们认为磁性来源于磁性半导体 Gd_xSi_{1-x} , 利用 RKKY 模型可以得到解释. 在 RKKY 模型中, 以自由的 s 电子为媒介, 磁性离子中未满的 4f 局域电子自旋之间产生间接交换作用. 离子之间交换作用的哈密顿量为

$$H_{ij} = - J_{ij} S_i \cdot S_j ,$$

交换积分 J_{ij} 为^[19]

$$J_{ij} = \frac{\rho(\epsilon_F) k_F (N_0 \alpha)^2}{2\pi} F(2k_F R) ,$$

其中 $R = R_i - R_j$ 是离子之间的距离, 函数 $F(2k_F R)$ 可写作

$$F(2k_F R) = \frac{2k_F R \cos(2k_F R) - \sin(2k_F R)}{(2k_F R)^4}$$

能量积分 J_{ij} 依赖于载流子的能态密度 $\rho(\epsilon_F)$ 和磁性离子之间的平均距离, $F(2k_F R)$ 随 $2k_F R$ 周期性振荡衰减. 磁性对载流子浓度有很强的依赖性^[20-22], 在半导体中, 载流子浓度远远低于金属中的浓度, 这样, 长距离之间的离子就可以存在较强的相互作用, 使得磁性加强, 这在实验中观察到了. 根据样品的饱和磁化强度以及磁性离子在样品中的浓度可以计算出, 平均每个钆原子磁矩约为 $10\mu_B$, 大于金属钆中的原子磁矩.

3.2. 载流子浓度

采用 Bio-Rad PN4300 PC 型电化学 C-V 设备测试腐蚀后样品的载流子浓度分布, 测量时腐蚀面积为 0.1cm^2 , 载流子浓度随深度变化如图 3 所示, 表面的浓度接近 10^{20}cm^{-3} , 随深度的增加, 迅速减少, 从 200nm 处基本在 $2 \times 10^{17}\text{cm}^{-3}$ 左右, 保持半导体的属性, 证实了前面的结论. 而且 n 型基片由于 Gd 的注入已变成了 p 型, 这是由于钆以及其他稀土元素, 表现出和 III 族元素相同的共价性^[23, 24], 重掺杂使得基片变为 p 型, 而且说明钆已经扩散得很深, 由于硅难于腐蚀, 没有能够测试到 p-n 交界处, 但是对硅基片测试的结果表明, 基片确实是 n 型, 载流子浓度为 $n = 3 \times 10^{16}\text{cm}^{-3}$.

3.3. 样品的整流特性

n 型基片注入钆离子后, 成为 p 型磁性半导体, 这样就构成了磁性-非磁性 p-n 结. 经过计算, p-n 结接触电势差 $V_D = 0.82\text{V}$, 势垒宽度为 $X_D = 200\text{nm}$, 由于钆在深度方向上分布的不均匀性, 载流子浓度也不均匀, 在表面附近形成了 p-p 结, 其接触电势差

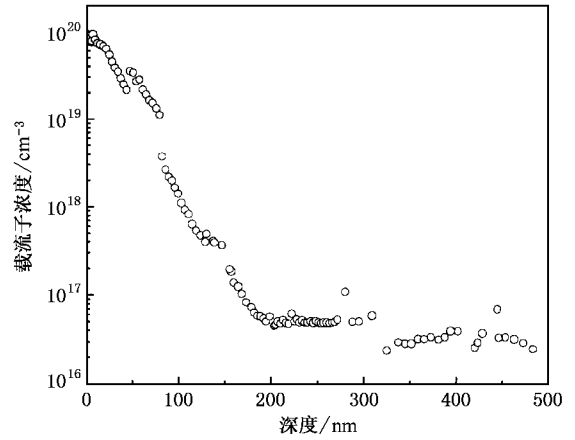


图 3 样品腐蚀后的载流子浓度随深度分布

$V_D = 0.15\text{V}$. 从而在无外场情况下, 平衡时样品深度方向的能带结构如图 4 所示.

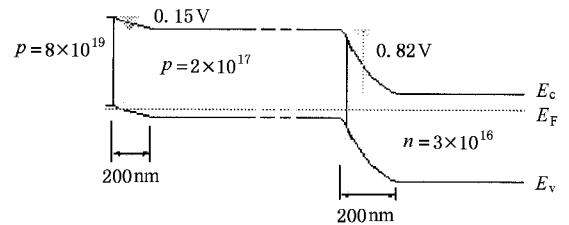


图 4 在样品深度方向的能带图

对腐蚀后的样品, 在 p 型层表面蒸发铅, 在 n 型层表面蒸发铝作为电极, 电极圆形, 直径为 1.5mm , 厚度为 150nm , 然后进行 200°C 真空热处理 30min . 我们将样品放在暗室里, 分别在室温和液氮中测量了样品的 I-V 曲线, 如图 5 所示, 具有明显的整流特征, 为 p-n 结和 p-p 结共同作用的结果. 但是, 对于大部分 p-n 结来说, 在一定电流下, 温度越

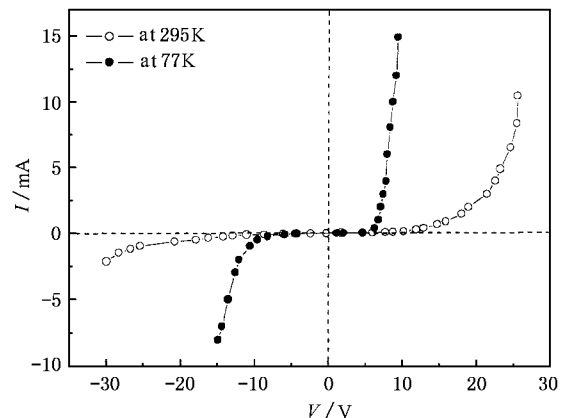


图 5 样品的整流特性

低,需要的电压越大,比如低温下的稀磁半导体整流特性^[25],这和我们的实验结果正好相反,这可能是由于表面附近的重掺杂缘故。

在同样的情况下,将样品放入 0.2T 的磁场中,没有观察到明显的磁电阻效应。由于电子自旋和磁场的作用,磁性-非磁性 p-n 结在磁场中会出现指数变化的磁电阻效应^[26],但在我们的实验中没有观察到,可能是由于外加的磁场太小的缘故。

4. 结 论

本文采用离子束技术,在 n 型硅基片中注入稀土元素钷,制备了磁性-非磁性 p-n 结。经过测试,该样品在室温具有磁性,保持着半导体的属性,具有整流特性。这些特征,尤其是室温下具有磁性,为磁性半导体的应用提供了可能。但是,如何将磁性和半导体属性有机得结合起来,仍然是个值得进一步研究的问题。

- [1] Dietl T, Ohno H, Matsukura F, Cibert J and Ferrand D 2000 *Science* **287** 1019
- [2] Hayashi T, Tanaka M, Nishinaga T, Shimada H, Tsuchiya H and Otuka Y 1997 *J. Crystal Growth* **175/176** 1063
- [3] Oiwa A, Slupinski T and Munekata H 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 518
- [4] Li X N, Nie D, Dong Ch, Ma T C, Jin X and Zhang Z 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 115 [李晓娜、聂冬、董闯、马腾才、金星、张泽 2002 物理学报 **51** 115]
- [5] Leong D, Hanry M, Reeson K J and Homewood K P 1997 *Nature* **387** 686
- [6] Radermacher K, Skeide R, Carius J, Klomfass J and Mantl S 1994 *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **320** 115
- [7] Giannini C, Lagomarsino S, Scarinci F and Castrucci P 1992 *Phys. Rev. B* **45** 8822
- [8] Bresler M S, Gusev O B, Pak P E, Yassievich I N 1999 *Appl. Phys. Lett.* **75** 2617
- [9] Hamelin N, Kik P G, Suyver J F, Kikoin K, Polman A, Schönecker A and Saris F W 2000 *J. Appl. Phys.* **88** 5381
- [10] Pawlak B J, Vinh N Q, Yassievich I N and Gregorkiewicz T 2001 *Phys. Rev. B* **64** 132202
- [11] Vinh N Q, Yassievich I V, Gregorkiewicz T 2001 *Physica B* **308** – **310** 357
- [12] Teizer W, Hellman F and Dynes R C 2000 *Phys. Rev. Lett.* **85** 848
- [13] Teizer W, Hellman F, Dynes R C 2000 *Solid State Communication* **114** 81
- [14] Hellman F, Tran M Q, Gebala A E, Wilcox E M and Dynes R C 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 4652
- [15] Xiong P, Zink B L, Applebaum S I, Hellman F and Dynes R C 1999 *Phys. Rev. B* **59** R3929
- [16] Castilho J H, Chamouleyron I, Marques F C, Rettori C and Alvarez F 1991 *Phys. Rev. B* **43** 8946
- [17] Qin F G, Wang X M, Liu Zh K, Yao Zh Y, Ren Zh Zh, Lin L Y *et al* 1991 *Rev. Sci. Instrum.* **62** 2322
- [18] Zhou J P, Chen N F, Zhang F Q, Song Sh L, Chai Ch L, Yang Sh Y, Liu Zh K, Lin L Y 2002 *J. Crystal Growth* **242** 389
- [19] Ruderman M A and Kittel C 1954 *Phys. Rev.* **96** 99
- [20] Holtzberg F, McGuire T R, Methfessel S and Suits J C 1964 *Phys. Rev. Lett.* **13** 18
- [21] Story T, Gatazka R R, Frankel R B and Wolff P A 1986 *Phys. Rev. Lett.* **56** 777
- [22] Dietl T, Haury A and Merle Y d'Aubigné, 1997 *Phys. Rev. B* **55** R3347
- [23] Mandelkorn J, Schwartz L, Broder J, Kautz H and Ulman R 1964 *J. Appl. Phys.* **35** 2258
- [24] Strange P, Svane A, Temmerman W M, Szotek Z and Winter H 1999 *Nature* **399** 756
- [25] Wellmann P J, Garcia J M, Feng J L and Petroff P M 1998 *Appl. Phys. Lett.* **22** 3291
- [26] Žutić I, Fabian J and Sarma S D 2003 *Phys. Rev. Lett.* **88** 066603

Magnetic properties and rectifying behaviour of silicon doped with gadolinium *

Zhou Jian-Ping Chen Nuo-Fu Song Shu-Lin Chai Chun-Lin Yang Shao-Yan Liu Zhi-Kai Lin Lan-Ying

(*Laboratory of Semiconductor Materials Science , Institute of Semiconductors , Chinese Academy of Sciences , Beijing 100083 , China*)

(Received 20 June 2002 ; revised manuscript received 20 October 2002)

Abstract

The magnetic/nonmagnetic p-n junction was prepared by implanting gadolinium into the n-type silicon with low-energy dual-ion-beam epitaxy technology. The magnetic layer Gd_xSi_{1-x} shows excellent magnetic properties at room temperature. High magnetic moment $10\mu_B$ per Gd atom is observed, which is interpreted by RKKY mechanism. Magnetic/nonmagnetic p-n junctions show rectifying behaviour, but no magnetoresistance is observed.

Keywords : magnetic semiconductor , magnetic p-n junction , ion beam epitaxy , gadolinium silicides

PACC : 6170T , 7550P , 7340L , 4190

* Project supported by Special Fund for Major State Basic Research Projects (Grant Nos. G20000365 and G20000683) and by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 60176001).