

基于电子回旋共振-等离子体增强金属有机物化学气相沉积技术生长 GaMnN 稀磁半导体的研究^{*}

王叶安¹⁾ 秦福文^{1)†} 吴东江²⁾ 吴爱民¹⁾ 徐茵¹⁾ 顾彪¹⁾

1) 大连理工大学三束材料改性国家重点实验室, 大连 116024)

2) 大连理工大学机械工程学院, 大连 116024)

(2006 年 12 月 1 日收到, 2007 年 6 月 1 日收到修改稿)

利用电子回旋共振-等离子体增强金属有机物化学气相沉积 (ECR-PEMOCVD) 方法, 采用二茂锰 (Cp_2Mn) 作为 Mn 源, 高纯氮气作为氮源, 三乙基镓 (TEGa) 作为 Ga 源, 在蓝宝石 ($\alpha-Al_2O_3$) (0001) 衬底上外延生长 GaMnN 稀磁半导体薄膜. 反射高能电子衍射 (RHEED) X 射线衍射 (XRD) 原子力显微镜 (AFM) 表征了 GaMnN 薄膜的晶体结构和表面形貌. GaMnN 薄膜均表现出良好的 (0002) 择优取向, 表明制备的薄膜倾向于 c 轴方向生长, 薄膜保持很好的纤锌矿结构. 表面形貌是由许多亚微米量级的晶粒按一致的取向规则堆砌而成的. 超导量子干涉仪 (SQUID) 用来表征薄膜的磁性. SQUID 分析表明, 薄膜呈铁磁性, 铁磁性仅可能来源于三元相 GaMnN, 薄膜的居里温度高于 350 K. 而且, 高 Mn 的含量可以提高薄膜的居里温度.

关键词: GaMnN 薄膜, 稀磁半导体, 铁磁性, 居里温度

PACC: 7360F, 7340L, 6855

1. 引 言

近年来, 稀磁半导体 (DMS) 凭借其在理论研究 (如自旋极化的输运、自旋相关的共振隧穿) 和实际应用 (如磁光和磁电器件、自旋量子计算机) 两方面的潜在价值, 受到了各国研究者的密切关注. GaN 基稀磁半导体, 尤其是 GaMnN 更以其超过室温的居里温度^[1,2]和本底材料 GaN 可以在高温、大功率光电器件领域得到广泛应用^[3-5], 而成为最有前景的稀磁半导体材料.

最近的理论计算表明基于宽禁带的稀磁半导体, 如 GaMnN 和 ZnMnO 等, 可能具有高于室温的居里温度^[6]. 然而由于对室温铁磁性的起源物理机理尚不清楚, 不同的研究者的研究结果相差甚远. Overberg 等人使用分子束外延生长了含 7% Mn 的 GaMnN 磁性半导体, 磁输运结果表明该材料的居里温度可能在 10—25 K 范围内^[7]; 而 Sonoda 等人却获得了居里温度高达 940 K 的 GaMnN 薄膜^[8].

稀磁半导体的低温生长是关键技术. 因为只有

在低温非平衡生长条件下才能引入超出饱和固溶度 ($> 10^{18} - 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) 磁性离子, 而且低温生长时的热能不足以在外延层中形成第二相, 可生长出单一晶相的稀磁半导体薄膜^[9].

实验采用的是 ECR 等离子体增强 MOCVD 装置. 该装置采用的是一种新型的腔耦合磁多极型微波 ECR 等离子体源, 其微波耦合效率在 95% 以上. 该源型可在 $10^{-1} - 10^{-2} \text{ Pa}$ 的极低气压下产生具有高能电子 (5—50 eV) 低能离子 ($< 2 \text{ eV}$) 大面积均匀非磁化的高密度低温非平衡等离子体, 特别适合于大面积、低离子损伤的功能薄膜的低温生长研究, 在国际上被认为是适于半导体微细加工的优秀等离子体源型.

本文是在我们已经研究出生长 GaN 薄膜成熟的工艺基础之上通过掺入 Mn, 而进一步研究稀磁半导体. 实验采用 ECR-PEMOCVD 技术, 研究了在蓝宝石 (0001) 衬底上外延生长 GaMnN 薄膜的制备过程, 并通过 X 射线衍射, AFM, RHEED, SQUID 等对样品进行了测试和分析.

^{*} 国家自然科学基金 (批准号: 60476008) 资助的课题.

[†] E-mail: qfw@dlut.edu.cn

2. GaMnN 薄膜的制备

实验是在自行研制的且配有反射高能电子衍射 (RHEED) 原位监测设备的 ECR-PEMOCVD 装置上进行的. 采用二茂锰 (Cp_2Mn) 作为 Mn 源, 高纯氮气作为氮源, 三乙基镓 (TEGa) 作为 Ga 源, 在蓝宝石衬底上外延生长稀磁半导体 GaMnN 薄膜. 由于 Cp_2Mn 和 TEGa 的裂解温度比较低, 所以不像 H_2 和 N_2 那样直接参与放电室中的气体放电^[10], 而是在放电室的下游用送气环把它直接输送到衬底表面.

实验分为四个步骤, 分别是衬底清洗、衬底氮化、缓冲层生长和外延层生长.

首先为了去除衬底表面粘附的油污等杂质, 采用浸有无水乙醇的棉球对蓝宝石衬底进行多次擦洗, 接着在无水乙醇中煮沸三次, 每次 3—5 min. 然后用去离子水冲洗干净, 再放入 $H_2SO_4:H_3PO_3 = 3:1$ 的酸溶液中煮沸 10 min, 以对蓝宝石衬底进行腐蚀, 获得新鲜的外延表面. 最后用去离子水冲洗干净, 并用高纯 N_2 吹干, 然后放置在充满高纯 N_2 的手套箱内备用.

在生长之前, 为了进一步去除衬底表面杂质和损伤层, 对已作常规化学清洗的蓝宝石衬底进行原位的氢气与氮气混合的 ECR 等离子体清洗, 清洗温度为 $550^\circ C$, 时间为 20 min. 然后降温到 $510^\circ C$, 关断氢气, 使只有纯氮气放电, 氮化 5 min. 接着生长 GaN 缓冲层, 该缓冲层的生长温度为 $510^\circ C$, N_2 和 TEGa 的流量分别为 50 sccm 和 0.5 sccm, H_2 流量为 1.0 sccm. 然后再升温至 $650\text{—}740^\circ C$, 生长 GaMnN 薄膜, 此时 TEGa 流量为 0.5—0.6 sccm, N_2 流量为 50~100 sccm, Cp_2Mn 流量为 7—10 sccm, H_2 流量为 1.0 sccm. 微波放电功率在整个实验中都为 650 W. 生长结束时关断 Mn 源和 Ga 源, 并终止氮气、氢气放电, 把样品温度降至室温. 制得的六个实验样品为: 前四个样品分别记为 A, B, C 和 D, 生长条件 (A) Cp_2Mn 流量为 7 sccm, 生长温度为 $650^\circ C$; (B) Cp_2Mn 流量为 10 sccm, 生长温度为 $650^\circ C$; (C) Cp_2Mn 流量为 10 sccm, 生长温度为 $680^\circ C$; (D) Cp_2Mn 流量为 10 sccm, 生长温度为 $740^\circ C$. 以上样品 N_2 和 TEGa 的流量分别为 50 sccm 和 0.5 sccm. 后两个样品分别记为 E 和 F, 生长条件为 (E) Cp_2Mn 流量为 10 sccm, 生长温度为 $650^\circ C$; (F) Cp_2Mn 流量为 10 sccm, 生长温

度为 $740^\circ C$. 但 E 和 F 样品的 N_2 和 TEGa 流量分别为 100 sccm 和 0.6 sccm.

3. 结果与分析

3.1. 结构分析和表面形貌

在上述生长薄膜的条件下, 都生长出了 RHEED 图呈现清晰的斑点状点阵的 GaMnN 薄膜. 图 1(a) 和 (b) 分别列出了样品 C 的 GaN 缓冲层和 GaMnN 薄膜的 $[11\bar{2}0]$ 和 $[1\bar{1}00]$ 晶向的 RHEED 图.

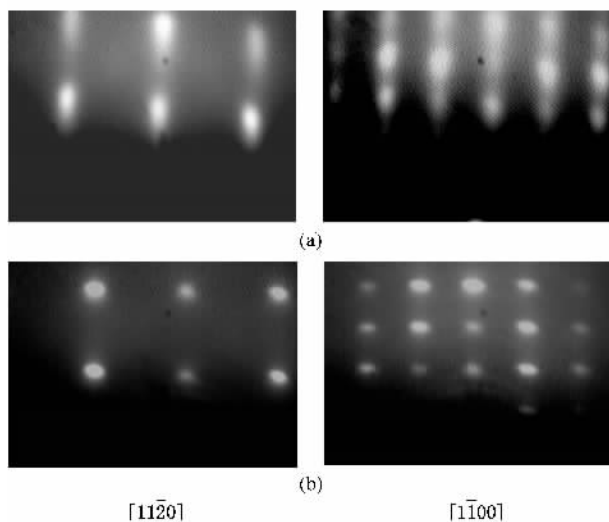


图 1 RHEED 图像 (a) GaN 缓冲层 (b) GaMnN

图 1(a) 是样品 C 的 GaN 缓冲层的 RHEED 图像, RHEED 图像呈现清晰的条纹状, 但是条纹中有衍射斑点, 说明低温 GaN 缓冲层稍有不平.

图 1(b) 是样品 C 的 GaMnN 薄膜的 RHEED 图像, RHEED 呈现清晰的斑点状点阵, 说明 GaMnN 薄膜为单晶, 表面不是很平整, 显示出三维岛状生长模式. 同时也说明了薄膜中的 Mn 是固溶的状态存在于薄膜中的, 没有第二相, 保持很好的纤锌矿结构.

图 2 是对应于图 1(b) 样品 C 的 GaMnN 的表面形貌图. 通过 nanoscope III 分析软件测量了 GaMnN 薄膜的粗糙度和晶粒尺寸. 晶粒尺度约为 $0.114 \mu m$, 表面粗糙度为 31.478 nm. 由此可以看出, GaMnN 薄膜是由许多亚微米量级的晶粒按一致的取向规则堆砌而成的.

通过电子探针测出六个样品 Mn 摩尔含量按顺序依次为 0.200%, 0.429%, 1.041%, 0.134%, 2.952%, 1.931%. 由上述数据可以看出, 薄膜中 Mn

的含量与 Cp_2Mn 流量以及生长温度有关,同时还与 N_2 的流量也有关系.样品 B 相对于 A , Cp_2Mn 流量更大,所以在其他生长条件相同的情况下,薄膜中的 Mn 含量增大.当温度升为 $680^\circ C$ 时,样品 C 相对于 B , Mn 的含量继续增大.我们认为,这是由于随着温度的增加, Cp_2Mn 的离解度增加,使得薄膜中的 Mn 含量增加.但当样品 D 温度上升到 $740^\circ C$, Mn 含量急剧减少,这是由于高的温度反而造成沉积到薄膜中的 Mn 挥发,所以 Mn 含量减小,关于这一点样品

E, F 来比较也可以看出.还有一点,当 Cp_2Mn 流量和生长温度相同的情况下,样品 E 和 B 比较,样品 F 和 D 比较,提高 N_2 的流量可以提高薄膜中 Mn 的含量.因为我们以前的氮等离子体研究发现,提高 N_2 流量,能够提高氮等离子体密度^[11],这显然有利于促进 Cp_2Mn 的离解,所以提高 N_2 流量更易于获得高 Mn 含量的 $GaMnN$ 薄膜.由上述分析可以看出,合适的生长温度和 N_2 流量对提高半导体薄膜中的 Mn 离子含量是很重要的.

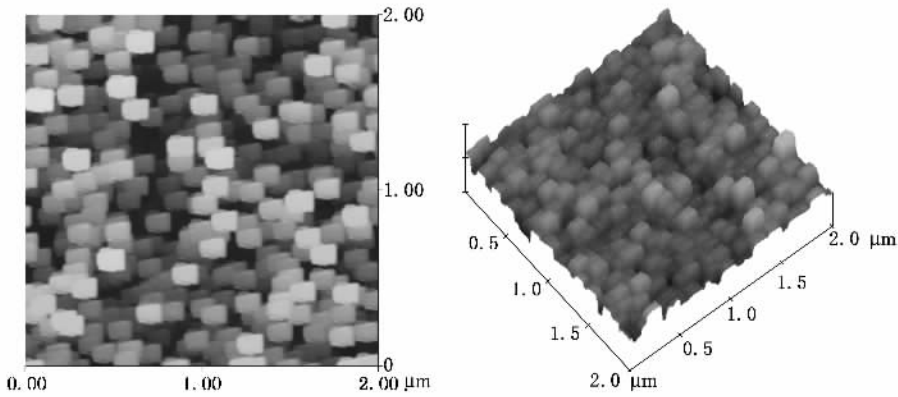


图2 样品 C 的 $GaMnN$ 原子力显微镜图

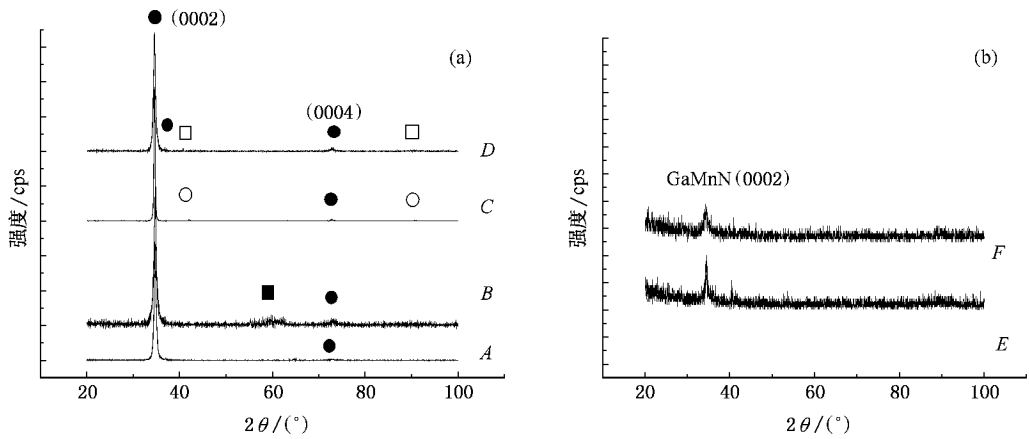


图3 X射线衍射图 (a) 样品 A, B, C, D GaN (●) 基片(○), $Mn_6N_{2.58}$ (□), Mn_3Ga (■) (b) 样品 E, F

图 3(a) 和 (b) 分别是样品 A, B, C, D 和样品 E, F 的 X 射线衍射图. X 射线衍射图显示了薄膜中产生了第二相. GaN (●), 基片 (○), $Mn_6N_{2.58}$ (□), Mn_3Ga (■) 峰被显示在图 3(a) 中. 最强衍射峰是六方相 GaN (●) $GaMnN$ 薄膜的 (0002) 晶面衍射峰, 图中标明的另一弱峰是 GaN ($GaMnN$) (0004) 晶面衍射峰. 说明薄膜表现出良好的 c 轴择优取向. 从图 3(a) 可以看出, 样品 A 和 C 保持很好的结晶性, 没有出现

第二相. 我们分析认为, 样品 A 的 Cp_2Mn 流量小, 掺入到薄膜中的 Mn 含量不大, 没有造成对晶体质量的破坏. 随着 Mn 掺杂含量的增大, 薄膜质量逐渐地变差. 样品 B 中出现了第二相 Mn_3Ga (■). 但是随着样品生长温度提高到 $680^\circ C$ 时, 如样品 C , Mn_3Ga (■) 峰消失, 这在 Yoon 等人^[12] 利用 MBE 方法生长 $GaMnN$ 薄膜的文章中也有报道, 当样品未退火时存在第二相 Mn_3Ga , 当退火温度为 $1000^\circ C$, 第二相

Mn₃Ga 消失,而当生长温度继续升高为 740℃ 时,样品 D 中出现了新的第二相 Mn₆N_{2.58}(□)。关于样品 E 和 F, GaN(GaMnN)(0002) 峰被显示在图 3(b) 中,说明薄膜表现出良好的 c 轴择优取向,保持很好的结晶性。

3.2. 磁性表征

超导量子干涉仪(SQUID)测量得出室温下样品的磁滞回线以及磁化强度随温度的变化曲线。测量 M-H 曲线时,磁场扫描范围 -0.2—0.2 T,测量 M-T 曲线时,保持磁场强度是 0.01 T(0.05 T),温度变化范围从 5—300 K(5—350 K)。

图 4 是样品 B 的 GaMnN 薄膜(Mn 摩尔含量为 0.429%)的室温磁滞回线。可以看出在 300 K 下薄膜材料依然显示清晰的磁滞回线。从图中可以得出矫顽力为 7.8×10^{-3} T,饱和磁矩为 8.66×10^{-5} emu。磁滞回线是样品具有铁磁性的标志,所以图 4 显示了 GaMnN 薄膜具有室温铁磁性。从上面的结构讨论可以看出合成后的材料中含有 GaMnN 和 Mn₃Ga 相,说明显示的室温铁磁性仅可能来源于 GaMnN 和 Mn₃Ga 相。但是在样品 C 中也显示了明显的磁滞回线。而样品 C 中只含有 GaMnN 相。我们认为铁磁性是来自 GaMnN 相的固有特性。Mn₃Ga 相在室温下是铁磁性的,在样品 B 中只是加强了铁磁性。

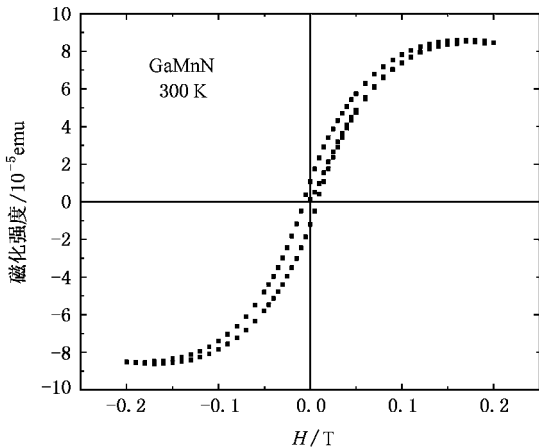


图 4 样品 B 的 GaMnN 薄膜(Mn 摩尔含量为 0.429%)

图 5 是样品 B 薄膜磁化强度随温度的变化曲线,温度变化从 5—350 K。插图中的两条曲线分别对应着有与无磁场条件下冷却(FC 和 ZFC)的测试结果。在 FC 条件下,测量时将磁场保持在 0.05 T,观察磁化强度随温度的变化。而 ZFC 对应着样品在无磁

场下冷却至 5 K,测量时将磁场保持在 0.05 T。因为两者的差值(FC - ZFC)消去了来自缓冲层 GaN 抗磁性的贡献,因此更能反映合成材料的磁性特征。图 5 显示了两者的差值的结果。从图中可以看出,直到 350 K 材料仍有一定的磁化强度,说明合成后的薄膜居里温度高于 350 K。

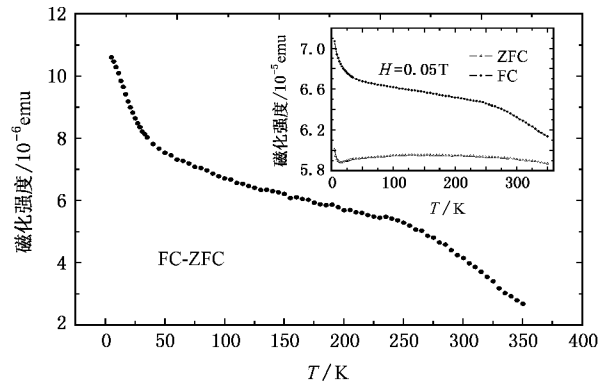


图 5 样品 B 的 GaMnN 薄膜的磁化强度随温度的变化曲线

图 6 分别是样品 C 和 E 的 GaMnN 薄膜磁化强度随温度的变化曲线。样品 C 和 E 的 M-H 曲线也表现出很好的磁滞回线(未给图)。图 6 的 M-T 曲线是在有磁场条件下冷却(FC)的测试结果,温度变化从 5—300 K,测量时将磁场保持在 0.01 T,观察磁化强度随温度的变化。从图中可以看出样品 C 和 E,直到 300 K, GaMnN 薄膜仍有一定的磁化强度,说明合成后的 GaMnN 薄膜居里温度高于 300 K。而且,样品 C 的磁化强度较样品 E 的来说,下降的变化趋势快。样品 E 磁化强度随温度变化非常平稳,根据 M-T 曲线外推可见,样品 E 的居里温度远超过室温,这表明高 Mn 含量的 GaMnN 薄膜具有更高的居里温

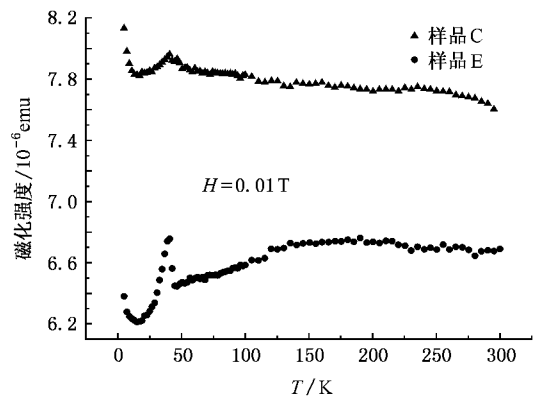


图 6 样品 C 和 E 的 GaMnN 薄膜 M-T 的变化曲线(样品 C 的 Mn 摩尔含量为 1.041% 样品 E 的 Mn 摩尔含量为 2.952%)

度.关于 Mn 含量越高,居里温度越大,在 Yoon 等人^[12]利用 MBE 方法生长 GaMnN 薄膜的文章中也有报道.到目前为止,GaMnN 稀磁半导体铁磁性的来源仍存在很多争议,有认为载流子调制铁磁性、富 Mn 团簇、GaMnN 的本征磁性和双交换机理等造成的.在上面的分析中,我们认为薄膜的铁磁性来源于 GaMnN 的本征磁性.样品 E 的 Mn 含量更高,造成薄膜中的三元相 GaMnN 更多,所以薄膜的磁性越强,从而使样品 E 的居里温度更高.

4. 结 论

本文利用 ECR-PEMOCVD 方法,在衬底蓝宝石

(α -Al₂O₃ (0001)) 上外延生长稀磁半导体 GaMnN 薄膜.提高 Cp₂Mn 的流量,合适的生长温度和提高 N₂ 流量都可以提高 Mn 含量.RHEED 和 X 射线衍射显示 GaMnN 薄膜均表现出良好的(0002)择优取向,薄膜保持很好的纤锌矿结构.SQUID 分析表明,薄膜呈铁磁性,铁磁性仅可能来源于三元相 GaMnN,薄膜的居里温度高于 350 K.而且,高 Mn 的含量可以提高薄膜的居里温度.

感谢南京大学化工学院朱春生老师为本实验提供 Cp₂Mn,同时也感谢北京大学物理学院张焱老师为实验样品所做的超导量子干涉仪测量,以及给予的指导与帮助.

- [1] Shen A , Ohno H , Matsukura F , Liu H C , Akiba N , Sugawara Y , Kuroiwa T , Ohno Y 1998 *Physica B :Condensed Matter* **249-251** 809
- [2] Dietl T , Cibert J , Kossacki P , Ferrand D , Tatarenko S , Wasiela A , Daubigne Y M , Matsukura F , Akiba N , Ohno H 2000 *Physica E : Low-dimensional Systems and Nanostructures* **7** 967
- [3] Ohno H 2000 *Physica E : Low-dimensional Systems and Nanostructures* **6** 702
- [4] An W J , Chang Y Q , Guo X P , Jie W Q 2002 *Chinese Journal of Semiconductors* **23** 1561 (in Chinese) [安卫军、常永勤、郭喜平、介万奇 2002 半导体学报 **23** 1561]
- [5] Prinz G A 1999 *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **200** 57
- [6] Dietl T , Ohno H , Matsukura F , Cibert J , Ferrand D 2000 *Science* **287** 1019
- [7] Overberg M E , Abernathy C R , Pearton S J , Theodoropoulou N A , Mccarthy K T , Hebard A F 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 1312
- [8] Sonoda S , Shimizu S , Sasaki T , Yamamoto Y , Hori H 2002 *J. Cryst. Growth* **237-239** 1358
- [9] Yan F W , Liang C G 2001 *Semiconductor Information* **38** 2 (in Chinese) [闫发旺、梁春广 2001 半导体情报 **38** 2]
- [10] Qin F W , Gu B , Xu Y , Yang D Z 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 1240 (in Chinese) [秦福文、顾 彪、徐 茵、杨大智 2003 物理学报 **52** 1240]
- [11] Xu Y , Gu B , Xia Y H , Qin F W 1997 *Nuclear Fusion and Plasma Physics* **17** 45 (in Chinese) [徐 茵、顾 彪、夏亚红、秦福文 1997 核聚变与等离体物理 **17** 45]
- [12] Yoon I T , Kang T W , Kim D J 2006 *Materials Science and Engineering B* **134** 49

Analysis of diluted magnetic semiconductor GaMnN grown by electron cyclotron resonance-plasma enhanced metal organic chemical vapor deposition *

Wang Ye-An¹⁾ Qin Fu-Wen^{1)†} Wu Dong-Jiang²⁾ Wu Ai-Min¹⁾ Xu Yin¹⁾ Gu Biao¹⁾

¹⁾ Dalian University of Technology, State Key Laboratory of Material Modification, Dalian 116024, China)

²⁾ Dalian University of Technology, College of Mechanical Engineering, Dalian 116024, China)

(Received 1 December 2006 ; revised manuscript received 1 June 2007)

Abstract

Diluted magnetic semiconductor film GaMnN was grown on sapphire ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) substrate using biscyclopentadienyl manganese (Cp_2Mn), N_2 and TEGa by electron cyclotron resonance-plasma enhanced metal organic chemical vapor deposition (ECR-PEMOCVD). The crystal structure and surface topography of the GaMnN films were characterized by RHEED, XRD and AFM. GaMnN films exhibit good (0002) preferred orientation, showing the films are inclined to c -axis growth and retain good wurtzite structure. The surface topography of GaMnN film is composed of many submicron grains piled in the consistent orientation. The magnetism of films is characterized by SQUID. SQUID shows that the film is ferromagnetic, which comes probably only from the ternary phase GaMnN and the Curie temperature of GaMnN film is higher than 350 K. Moreover, higher Mn concentration can enhance the Curie temperature of the film.

Keywords : GaMnN film, diluted magnetic semiconductor, ferromagnetism, Curie temperature

PACC : 7360F, 7340L, 6855

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No.60476008).

† E-mail : qfw@dlut.edu.cn