

He⁺ 辐照对 Ga_{0.94}Mn_{0.06}As 薄膜铁磁性的改善*

丁斌峰[†] 相凤华 王立明 王洪涛

(廊坊师范学院物理与电子信息学院, 廊坊 065000)

(2011年8月19日收到; 2011年10月21日收到修改稿)

离子辐照半导体可以很好的改善半导体材料的磁学性质. 用 He⁺ 辐照 Ga_{0.94}Mn_{0.06}As 薄膜, 可以较方便的调制 Ga_{0.94}Mn_{0.06}As 薄膜中产生铁磁性载体的浓度. 由于空穴居间而导致 Ga_{0.94}Mn_{0.06}As 薄膜的铁磁性, 可以通过 He⁺ 的辐照来得到改善, 其结果是 Ga_{0.94}Mn_{0.06}As 薄膜的矫顽力可以增加 3 倍多. 当 He⁺ 辐照流强增加时, 居里温度和沿着样品面外磁化难轴方向的饱和磁场都减小了. 被辐照的 Ga_{0.94}Mn_{0.06}As 薄膜的电学性质和结构特征显示, He⁺ 辐照 Ga_{0.94}Mn_{0.06}As 薄膜可以有控制地改善它的铁磁性, 其结果源于 He⁺ 辐照 Ga_{0.94}Mn_{0.06}As 薄膜所诱导产生电缺陷对空穴的补偿, 而不是 He⁺ 辐照改变了 Ga_{0.94}Mn_{0.06}As 薄膜的结构.

关键词: 离子辐照, 铁磁性, 磁阻

PACS: 61.80.Lj, 75.50.Bb, 75.47.-m

1 引言

传统的铁磁性薄膜, 用高能离子辐照已经被证实是一种有效的改善铁磁性的方法. 例如, 离子辐照可以在一个受控的方式下对半导体的微结构结构进行改变, 从而产生饱和磁矩和磁各向异性^[1]. 而离子辐照技术与高分辨的平板印刷技术相结合, 其方法也具有可扩展性^[2]. 自从发现超过 100 K 时的铁磁性物质, 像 III 族的锰或 V 族的稀磁半导体以来^[3-5], 这些物质由于其在未来自旋电子学与半导体器件的广泛应用, 已经引起了研究者很大的兴趣^[6,7]. 而在离子束技术中, 局部调谐磁性半导体的铁磁性是一个非常重要的课题^[8-10]. 目前, 就我们所知, Ga_{0.94}Mn_{0.06}As 薄膜铁磁性对自由空穴浓度是很敏感的, 通过离子辐照可以创造自由载体俘获中心来改变导电薄膜的高阻性(也就是电绝缘性)^[11,12]. 因此, 用离子辐照具有铁磁性的 Ga_{0.94}Mn_{0.06}As 薄膜, 必将提供一种有效的方法来控制自由载体的浓度, 从而增强 Ga_{0.94}Mn_{0.06}As 薄膜铁磁性.

在本文中, 借助 He⁺ 辐照能够使晶体产生电缺

陷从而补偿空穴, 其 Ga_{0.94}Mn_{0.06}As 薄膜的磁性参数, 像矫顽力和各向异性可以在一个受控的方式下被改变, 而不需要改变锰的浓度^[13] 或锰的厚度^[8]. 这说明已经确立的离子辐照技术可以为实现简单的横向模式技术与集成传统的微电子设备提供一种可能性.

2 实验

本系列样品使用低温分子外延束 (LT-MBE) 技术方法, 在 GaAs(001) 衬底上生长一层厚度约为 25 nm 的 Ga_{0.94}Mn_{0.06}As 薄膜. Ga_{0.94}Mn_{0.06}As 薄膜中锰的含量占 6%, 生长温度为室温, 薄膜生长速率为 0.1 Å/s.

He⁺ 辐照使用的能量为 650 keV, 辐照会在 Ga_{0.94}Mn_{0.06}As 的外延层上产生一个盒形损坏轮廓. 辐照流强从 $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ 到 $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ (表 1), 其中不同的辐照流强被用于调谐辐照产生电缺陷的浓度. 该辐照实验在兰州重离子加速器国家实验室进行.

利用超导量子干涉仪 (SQUID) 分析样品的磁

* 国家自然科学基金 (批准号: 50802041, 50872050), 国家重点基础研究发展计划 (973) 项目 (批准号: 2011CB832923) 和廊坊师范学院重点项目 (批准号: LSZZ201101) 资助的课题.

[†] E-mail: ding_binfeng@126.com

性. SQUID 实验在北京大学物理学院超导量子干涉仪实验室进行. 首先,我们在室温下 (300 K) 测量样品的磁滞回线, 然后对体系施加一大小、方向恒定的饱和磁场, 并在此外加磁场下使体系温度冷却到 10K(场冷过程), 然后再次测得样品的磁滞回线.

磁阻效应是在温度为 5—300 K、外加磁场与样品表面垂直的条件下, 用范德伯斯法 (van der Pauw, 用来测量任意形状样品的电阻率的测量技术) 进行测量的.

高分辨率 X 射线衍射 (HRXRD) 谱与 Mapping 图是在上海光源 X 射线衍射光束线实验站 (SSRF-BL14B1) 进行, 使用波长为 0.12498 nm.

RBS 测试在北京大学物理学院核物理与核技术国家重点实验室 2×1.7 MV 串列加速器 (5SDH-2,NEC) 上进行. 入射粒子为 He⁺, 能量为 2.012 MeV, 入射角 165°, 采用金硅面垒探测器探测背散射离子, 探测角为 15°. 为了减小沟道效应, 设置样品表面法线与入射束有一个 7° 倾斜角.

高分辨率 X 射线衍射 (HRXRD) 谱, Mapping 图和卢瑟福背散射 (RBS/C) 沟道谱用来澄清 Ga_{0.94}Mn_{0.06}As 薄膜在辐照前后结构的变化.

3 结果与讨论

图 1(a) 显示的是温度为 5K, 磁场与 [1 $\bar{1}$ 0] 方向平行, 磁矩在样品面内的磁滞回线. 通过 He⁺ 辐照, 矫顽力也有了显著的提高, 从没有辐照前的 50 Oe(1 Oe=79.5775 A/m) 到辐照流强为 3×10¹⁴ cm⁻² 时的 165 Oe; 同时饱和磁场从 27 emu/cm³ 轻微减小至 22 emu/cm³. 当 He⁺ 辐照的流强增加到 6×10¹⁴cm⁻² 时, 样品 6E14 的饱和磁场下降到 13 emu/cm³, 样品磁性变为更各向同性; 当 He⁺ 辐照流强增加到 1×10¹⁵ cm⁻²(样品 10E14) 时, 该样品的铁磁性没有被观察到.

图 1(b) 显示剩磁 (M_r) 随温度变化的曲线. 首先设置磁场在 1 T 以下, 并且沿着 [1 $\bar{1}$ 0] 方向. 样品第一次从居里温度以上冷却到 5 K, 然后设置磁场为 1 mT. 当固定磁场为 1 mT 时, 再慢慢升高温度, 这时记录剩磁强度 (M_r). 样品 0E14—6E14 的轴 [1 $\bar{1}$ 0] 所代表的方向是容易被磁化的方向 (称为磁化易轴), 开始磁化的温度接近居里温度, 该点我们称为居里温度. 我们能够看到当 He⁺ 辐照流强增加时, 居里温度从 60 K 开始下降了.

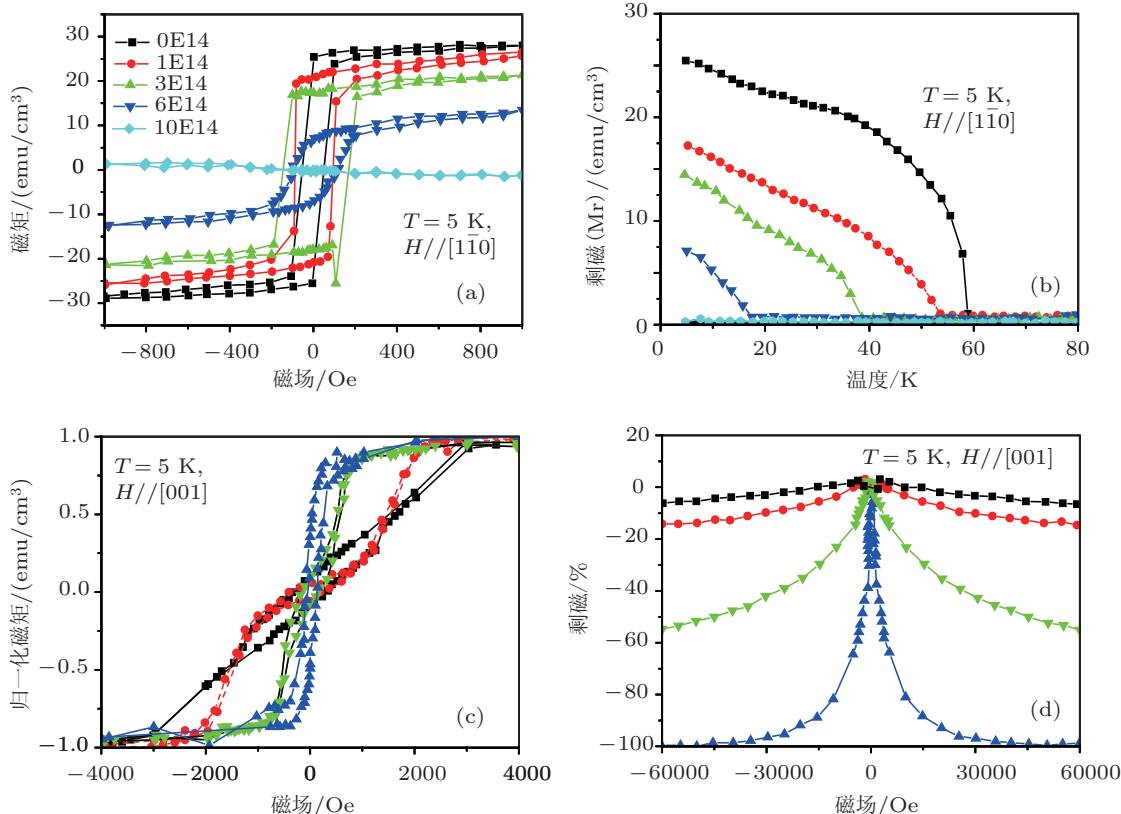


图 1 (a) 在温度为 5 K, 外磁场沿样品面内方向所测的磁滞回线:He⁺ 辐照流强到 3×10¹⁴cm⁻² 时矫顽力增加很大; (b) 在温度上升时, 样品的剩磁 (M_r) 与温度的关系; (c) 在温度为 5 K, 外磁场沿样品面外方向所测的磁滞回线, 所有样品的饱和磁场都作了归一化处理, 随着辐照流强的增加, 饱和磁场减小了; (d) 温度为 5 K、外磁场垂直样品表面时所测的磁阻 (R_M) 与磁场的关系图

表 1 注入流强, 所有样品的空位与空穴浓度

样品	0E14	1E14	3E14	6E14	10E14
辐照流强/ 10^{14}cm^{-2}	未辐照	1	3	6	10
空穴浓度/ 10^{19}cm^{-3}	3.7	3.3	1.9	0.8	—
空位浓度 */ 10^{19}cm^{-3}	0	1.1	3.2	6.5	11.0

* 在 $\text{Ga}_{0.94}\text{Mn}_{0.06}\text{As}$ 外延层, 通过 SRIM 程序模拟计算的空位预期数目.

自由空穴浓度 (列于表 1) 是由霍尔效应在 200 K 时测量估计的 (这里没有给出测量过程). 由于受到异常的霍尔效应的影响, 虽然它的估值可能比正常的霍尔效应测出的值低, 但仍然可以观察到一个显著的趋势, 那就是: 自由空穴浓度的下降随辐照流强的增加而增加. 实验中辐照流强增加与电阻增加的数量级是一致的 (图 2). He^+ 辐照流强最高的 10E14 样品 (表 1), 由于有较高的电阻率, 所以载离子浓度不能被确切地确定 (图 2), 结果大多数空穴被辐照后诱导产生的电缺陷所补偿.

图 1(c) 显示的是在温度为 5 K, 外加磁场与 $\text{GaAs}[001]$ 平行条件下, 用 SQUID 测出的纵轴为规范化磁矩的磁滞回线, 它表明样品的面外方向, 即 $\text{GaAs}[001]$ 方向是磁化难轴, 这也是我们在 $\text{GaAs}(001)$ 衬底上生长 $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}(001)$ 时所期望的. 从图 1(c) 可以看到随着 He^+ 辐照流强的增加, 饱和磁场明显减少, 这显示出随着辐照流强的增加, 样品面外的磁化难轴逐渐向磁化易轴转变, 当流强达到 $6 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$ 时, 样品面外的磁化难轴最后可以和样品面内的磁化易轴相比拟, 显示出辐照流强增大时, 面外磁化难轴向面内磁化易轴转变. 在氢化的 $\text{Ga}_x\text{Mn}_{1-x}\text{As}$ 薄膜上, 磁化易轴的变化从样品面内到面外也被观察到, 其原因是自由载流子浓度的不断下降 [14,15].

图 1(d) 显示的是在温度为 5 K, 外加磁场与 $\text{GaAs}[001]$ 平行条件下用 SQUID 测量出的磁阻 ($R_M = [(R(B) - R(0))/R(0)]$) 随外磁场变化的曲线. 有两个因素被认为对磁阻 (R_M) 的行为有影响: 一是 $\text{Ga}_{0.94}\text{Mn}_{0.06}\text{As}$ 薄膜中处于较低的外磁场与低于居里温度的带正电的部分对 R_M 有影响, 原因是磁化区域沿着磁场方向各向异性磁阻效应所致的 [16,17]; 二是 $\text{Ga}_{0.94}\text{Mn}_{0.06}\text{As}$ 薄膜中处于较高的外磁场与温度在居里温度上和下的各向同性的带负电的部分对 R_M 有影响, 原因是这样的条件对带负电离子旋转无序散射产生抑制而导致的 [18-20]. R_M 负的增加很大程度上是辐照的结果导致了晶格混乱和局域化 [21,22]. 令人吃

惊的是, 当样品的 He^+ 辐照流强达到 $6 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$ (样品 6E14) 时, 负的磁阻 (R_M) 接近 100% (电阻率从 $3750 \Omega\text{cm}$ (在 $H=0 \text{T}$) 下降到 $25 \Omega\text{cm}$ ($H=6 \text{T}$)). 实验还发现, 在绝缘样品中, 当参杂的锰的浓度较大时, 巨磁电阻效应 (R_M) (100%) 也被观察到 [18,19].

图 2 显示所有样品的电阻随温度变化的曲线. 原始样品和低辐照样品揭示了 $\text{Ga}_{0.94}\text{Mn}_{0.06}\text{As}$ 典型的铁磁性特征. 在居里温度范围内, 电阻显示一个最大值. 然而, 经过辐照的样品 1E14 和 3E14 其电阻增加一到两个数量级, 而样品 6E14 和 10E14 相比 0E14 其电阻增加五、六个数量级.

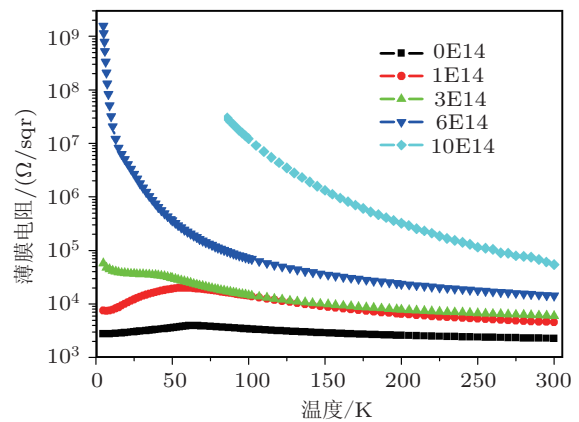


图 2 不同的流强辐照后, $\text{Ga}_{0.94}\text{Mn}_{0.06}\text{As}$ 薄膜的电阻率与温度的关系.

图 3(a) 显示了温度为 300 K 时电阻率与辐照流强的关系. 有相类似的现象, 在离子辐照 p-GaAs 时曾经被报道过. 在那篇报道中 [12]: 一个小的辐照流强对应的电阻率只有轻微的改变, 而较高的辐照流强对应的电阻率迅速增加, 最后达到饱和, 而几乎所有的自由空穴被辐照产生与电子相类似的缺陷所补偿. 虚线显示的是由文献 [12] 得出的电阻率对空位密度的趋势. 对于文中所涉及的样品, 估计它们达到饱和和电阻率的阈值, 其对应的辐照流强应大于 $1 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$ [12].

图 3(b) 显示的是由 SRIM (离子在物质中的阻止范围) 程序模拟计算 $\text{Ga}_{0.94}\text{Mn}_{0.06}\text{As}$ 薄膜中空位密度对空穴密度的补偿 [23]. 阴影部分粗略地

将 $\text{Ga}_{0.94}\text{Mn}_{0.06}\text{As}$ 薄膜中铁磁被改善前、后的区域分开. 这种补偿趋势, 取决于离子种类和它们的能量, 可为进一步提高 $\text{Ga}_{0.94}\text{Mn}_{0.06}\text{As}$ 薄膜的铁磁性. 研究人员使用各种可以获得能量离子去制造 $\text{Ga}_{0.94}\text{Mn}_{0.06}\text{As}$ 局部区域的不同矫顽力以及使非铁磁的 $\text{Ga}_{0.94}\text{Mn}_{0.06}\text{As}$ 获得铁磁性.

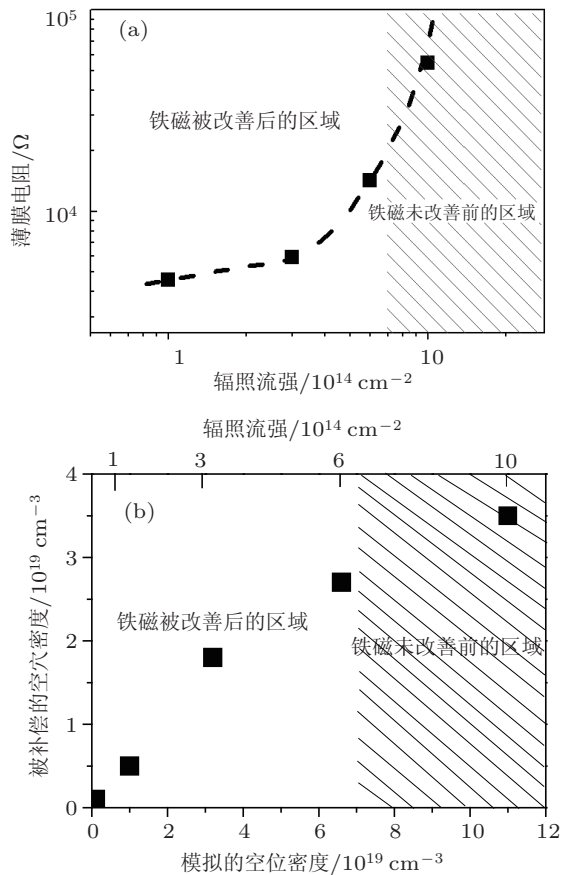


图 3 (a) 温度 300 K、辐照流强 $1\text{E}14\text{--}10\text{E}14$ 时的电阻率 (虚线部分显示的是根据文献 [10], 用 SRIM 程序模拟计算的空穴数量下电阻率的趋势); (b) 由 SRIM 程序模拟计算的 $\text{Ga}_{0.94}\text{Mn}_{0.06}$ 薄膜中空穴密度对空穴密度的补偿 (阴影部分粗略地将铁磁被改善前、后的区域分开)

另外还有两个途径被用来控制 $\text{Ga}_{0.94}\text{Mn}_{0.06}\text{As}$ 薄膜的铁磁性. 一种途径是 Thevenard 等使用氢等离子体对 $\text{Ga}_{0.94}\text{Mn}_{0.06}\text{As}$ 薄膜中空穴进行钝化, 但加工无法控制精确度. 通过控制退火时间, 对氢化以后的样品作低温退火, 可以调整 $\text{Ga}_{0.94}\text{Mn}_{0.06}\text{As}$ 薄膜中空穴密度达几个数量级 [14,15]; 另一种途径是 Carmeli 等和 Kreutz 等已经证明了通过调整有机极性分子的化学吸收作用来提高 $\text{Ga}_{0.94}\text{Mn}_{0.06}\text{As}/\text{GaAs}$ 超晶格和 MnAs/GaAs 异质结构的磁化率 [24,25]. 与其他方法相比, 离子辐照技术可以实现一步法加工, 而且

可以更准确地控制 $\text{Ga}_{0.94}\text{Mn}_{0.06}\text{As}$ 薄膜中空穴浓度在几个数量级上 [26], 因此其铁磁性可以在更详细方法和更可控的方式上得到改善.

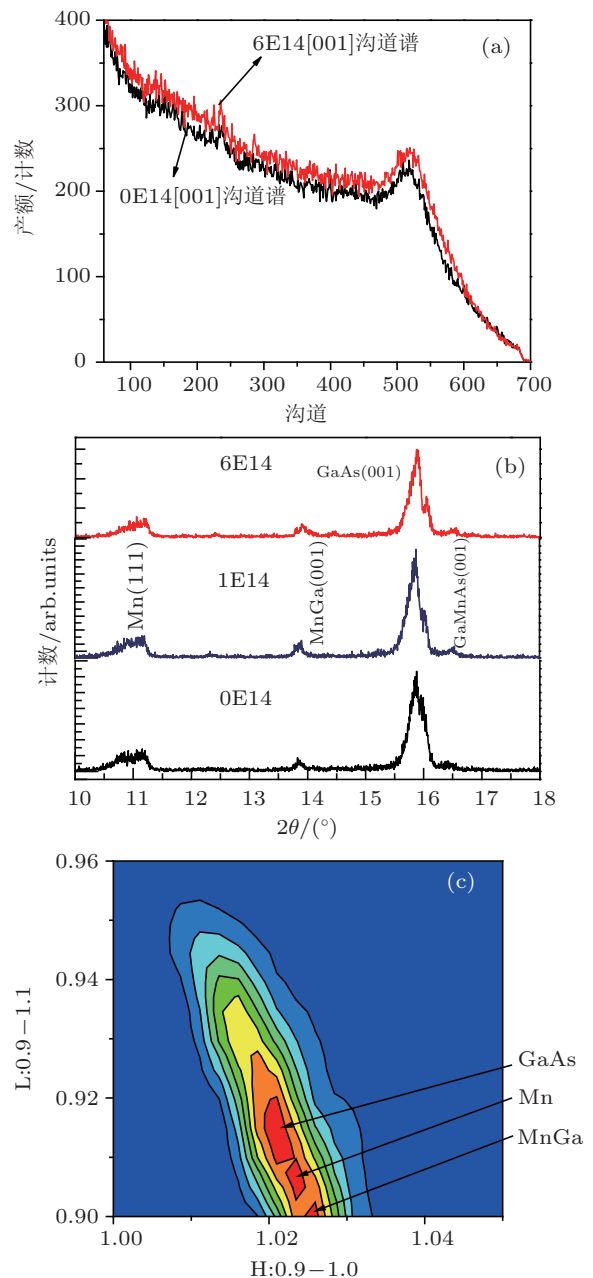


图 4 (a) 样品 0E14 与 6E14 在沟道 [001] 的卢瑟福背散射 (RBS/C) 沟道谱; (b) 样品 0E14, 3E14 与 6E14 的高分辨的 X 射线衍射 (HRXRD) 谱; (c) 样品 6E14 外延膜在 [0001] 的 mapping 图

卢瑟福背散射沟道谱 (RBS/C) 和高分辨的 X 射线衍射 (HRXRD) 谱 (图 4(a) 和 (b) 只显示部分样品) 用来检查样品的结构变化. 实验结果表明: 对所有样品, 辐照前后 $\text{Ga}_{0.94}\text{Mn}_{0.06}\text{As}$ 的 RBS/C 和 HRXRD 的谱分别都一样, 说明 $\text{Ga}_{0.94}\text{Mn}_{0.06}\text{As}$ 外延膜的晶体结构在辐照前后保持不变. 从倒

格空间映射的 mapping 图 (图 4(c)) 上看, 辐照后 $\text{Ga}_{0.94}\text{Mn}_{0.06}/\text{GaAs}$ 仍比较紧凑; 从卢瑟福背散射沟道谱 (RBS/C) 看, 辐照前和辐照后晶体质量一样. 换句话说, 晶格的变化与观测得到的结果无关. 相反, 由辐照产生的电缺陷补偿空穴是 He^+ 辐照产生磁化的主要起源.

4 结论

综上所述, $\text{Ga}_{0.94}\text{Mn}_{0.06}\text{As}$ 薄膜的铁磁性可以在一个可控的离子辐照方式下得到改善. 由一定能量的自由载离子引起的电缺陷能修改

它自身的铁磁性. 当空穴浓度降到未辐照样品值的一半时, 其样品的矫顽力比未辐照前的 $\text{Ga}_{0.94}\text{Mn}_{0.06}\text{As}$ 薄膜的矫顽力增长了三倍多, 沿着样品面外 (即 $\text{GaAs}[001]$) 磁化难轴方向的饱和磁场下降了, 这里伴随着磁化和居里温度的减小. 我们证实离子辐照可以改善 $\text{Ga}_{0.94}\text{Mn}_{0.06}\text{As}$ 薄膜的铁磁性, 发现辐照产生的电缺陷补偿了晶体的空穴是改善 $\text{Ga}_{0.94}\text{Mn}_{0.06}\text{As}$ 薄膜铁磁化的主要起源, 为不必改变 $\text{Ga}_{0.94}\text{Mn}_{0.06}\text{As}$ 薄膜的结构而能改变 $\text{Ga}_{0.94}\text{Mn}_{0.06}\text{As}$ 薄膜的铁磁性提供了一条新的途径.

-
- [1] Fassbender, McCord J 2008 *J. Magn. Magn. Mater.* **320** 579
- [2] Chappert C, Bernas H, Ferré J, Kottler V, Jamet J P, Chen Y, Cambri E, Devolder T, Rousseaux F, Mathet V, Launois H 1998 *Science* **280** 1919
- [3] Matsukura F, Ohno H, Shen A, Sugawara Y 1998 *Phys. Rev. B* **57** R2037
- [4] Xu Z F, Liu L L, Zhao Y T, Chen L, Zhu J, Wang Y Y, Xiao G Q 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 3833 (in Chinese) [徐忠锋, 刘丽莉, 赵永涛, 陈亮, 朱键, 王瑜玉, 肖国青 2008 物理学报 **57** 3833]
- [5] Ma Y G, He G W, Hu G, Chen Y, Duan X F 2001 *Acta Phys. Sin.* **51** 620 (in Chinese) [马余刚, 何国伟, 胡岗, 陈一, 段晓峰 2002 物理学报 **100** 620]
- [6] Dietl T, Ohno H 2001 *Physica E* **9** 185
- [7] Jungwirth T, Sinova J, Mašek J, Kučra J, MacDonald A H 2006 *Rev. Mod. Phys.* **78** 809
- [8] Yamanouchi M, Chiba D, Matsukura F, Ohno H 2004 *Nature* **428** 539
- [9] Hümpfner S, Sawicki M, Pappert K, Wenisch J, Brunner K, Gould C, Schmidt G, Dietl T, Molenkamp L W 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 102102
- [10] Wunderlich J, Irvine A C, Zemen J, Holý V, Rushforth A W, De Ranieri E, Rana U, Vybomný K, Sinova J, Foxon C T, Campion R P, Williams D A, Gallagher B L, Jungwirth T 2007 *Phys. Rev. B* **76** 054424
- [11] Pearton S J 1990 *Mater. Sci. Rep.* **4** 313
- [12] Deenapanray P N K, Gao Q, Jagadish C 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 9123
- [13] Dietl T, Ohno H, Matsukura F, Cibert J, Ferré D 2000 *Science* **287** 1019
- [14] Thevenard L, Mauguin O, Largeau L, Theys B, Lemaître A 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 182506
- [15] Thevenard L, Largeau L, Mauguin O, Lemaître A, Khazen Kh, Bardeleben H J 2007 *Phys. Rev. B* **75** 195218
- [16] Van Esch A, Van Bockstal L, De Boeck J, Verbanck G, Steenbergen A S, Wellmann P J, Grietens B, Bogaerts R, Herlach F, Borghs G 1997 *Phys. Rev. B* **56** 13103
- [17] Yoon I T, Kang T W, Kim K H, Kim D J 2005 *J. Appl. Phys.* **97** 063902
- [18] Oiwa A, Katsumoto S, Endo A, Hirasawa M, Iye Y, Ohno H, Matsukura F, Shen A, Sugawara Y 1997 *Solid State Commun.* **103** 209
- [19] Omiya T, Matsukura F, Dietl T, Ohno Y, Sakon T, Motokawa M, Ohno H 2000 *Physica E* **7** 976
- [20] Wang K Y, Edmonds K W, Campion R P, Zhao L X, Foxon C T, Gallagher B L 2005 *Phys. Rev. B* **72** 085201
- [21] Iye Y, Oiwa A, Endo A, Katsumoto S, Matsukura F, Shen A, Ohno H, Munekata H 1999 *Mater. Sci. Eng. B* **63** 88
- [22] Edmonds K W, Campion R P, Wang K -Y, Neumann A C, Gallagher B L, Foxon C T, Main P C 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 6787
- [23] Ziegler J F, Biersack J P, Littmark U 1985 *The Stopping, Range of Ions in Solids*, Pergamon, New York
- [24] Carmeli I, Bloom F, Gwinn E G, Kreuzt T C, Scoby C, Gossard A C 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 112508
- [25] Kreuzt T C, Artzi R, Gwinn E G, Naaman R, Pizem H, Sukenik C N 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 4211-3
- [26] Wang B, Zhao Y W, Dong Z Y, Deng A H, Miao S S, Yang J 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 1603 (in Chinese) [王博, 赵有文, 董志远, 邓爱红, 苗杉杉, 杨俊 2007 物理学报 **56** 1603]

Amending the ferromagnetic properties of $\text{Ga}_{0.94}\text{Mn}_{0.06}\text{As}$ films by He^+ irradiation*

Ding Bin-Feng[†] Xiang Feng-Hua Wang Li-Ming Wang Hong-Tao

(Department of Physics and Electronic Information, Langfang Teachers College, Langfang 065000, China)

(Received 19 August 2011; revised manuscript received 21 October 2011)

Abstract

Ion irradiation of semiconductors is a well understood method to tune the carrier concentration in a controlled manner. We show that the ferromagnetism in $\text{Ga}_{0.94}\text{Mn}_{0.06}\text{As}$ films, known to be hole-mediated, can be modified by He ion irradiation. The coercivity can be increased by more than three times. The magnetization, Curie temperature and the saturation field along the out-of-plane hard axis all decrease as the fluence increases. The electrical and structural characterization of the irradiated $\text{Ga}_{0.94}\text{Mn}_{0.06}\text{As}$ layers indicates that the controlled amending of magnetism results from a compensation of holes by generated electrical defects and not from a structural modification.

Keywords: ion irradiation, ferromagnetism, magnetoresistance

PACS: 61.80.Lj, 75.50.Bb, 75.47.-m

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos.10875004, 11005005), and the National Basic Research Program of China (Grant No. 2010CB832904).

[†] E-mail: ding_binfeng@126.com