

ECR-PEMOCVD 技术生长的 GaMnN 薄膜的特性*

何 欢¹ 秦福文^{1,†} 吴爱民¹ 王叶安¹ 代由勇² 姜 辛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 山东大学物理与微电子学院, 济南 250100)

摘要: 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)技术,在蓝宝石($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)衬底上生长出具有一定 Mn 含量的 GaMnN 稀磁半导体薄膜. RHEED 图像呈现清晰的斑点状点阵,表明薄膜为单晶,表面不是很平整,为三维岛状生长模式. X 射线衍射分析表明薄膜为六方结构,沿 c 轴方向生长,结晶性良好. AFM 显示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. 超导量子干涉仪(SQUID)测量显示在室温下薄膜依然具有铁磁性,居里温度约为 400K.

关键词: ECR-PEMOCVD; 稀磁半导体; GaMnN; 室温铁磁性; 居里温度

PACC: 8140R; 7280E; 7550D **EEACC:** 0520F; 3110C

中图分类号: TN304. 2⁺ 3 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-4177(2007)07-1053-05

1 引言

自从在磁性离子掺杂 II-VI 族稀磁半导体(DMS)和氧化物中观察到铁磁性以及后来在 InMnAs^[1] 和 GaMnAs^[2] 材料中发现了载流子诱导铁磁性以来,因稀磁半导体可以被制成基于电子自旋极化输运或自旋注入半导体的器件,在工业上受到了广泛的关注. 从实际应用来说,稀磁半导体必须具备两个性质:(1)居里温度(T_c)高于室温;(2)所用半导体的控制导电类型和掺杂浓度技术完备. 基于 III-V 族的稀磁半导体作为自旋电子材料,被认为是很有发展前景的. 然而,基于 III 族砷化物 GaMnAs 稀磁半导体的居里温度只有 110K^[2], 远远低于室温. 若使其应用于器件,则自旋电子器件必须冷却至低温使用,这样做的代价昂贵,而且不切实际.

Dietl 等人^[3] 于 2000 年在理论上预测 GaMnN 的居里温度要高于室温,引发了对 GaMnN 的研究热潮. 近年来,很多研究人员使用各种生长方法取得了成果,并相继报道了 GaMnN 薄膜的生长及其磁性. 王基庆等人^[4] 使用离子注入技术生长了在 300K 具有铁磁性,且居里温度高于室温的 GaMnN 半导体. Overberg 等人^[5] 使用分子束外延(MBE)生长出含 Mn 量 7% 的 GaMnN 磁性材料,磁输运结果表明该材料的居里温度可能在 10~25K 范围内. Thaler 等人^[6] 使用 MBE 生长 GaMnN 的居里温度高于 300K. Chen 等人^[7] 使用 MBE 得到了铁磁相与顺磁

相共存的 GaMnN 薄膜,其中含 Mn 量 1% 的薄膜居里温度高于 300K. Sonoda 等人^[8] 使用 MBE 获得了居里温度远远高于室温的 GaMnN 磁性半导体($T_c = 940\text{K}$).

稀磁半导体的低温生长是关键技术. 因为只有低温非平衡生长条件下才能引入超出饱和固溶度的高浓度($> 10^{18} \sim 10^{19} \text{cm}^{-3}$)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 DMS 薄膜^[7,9]. 例如, Sonoda 等人^[8] 使用 MBE 在 575℃ 的低温获得了单晶的 GaMnN 稀磁性半导体;而同样使用 MBE 方法, Yoon 等人^[10] 则在 940℃ 的高温下生长出含有杂相的 GaMnN 薄膜.

本文使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,生长 GaMnN 薄膜. 该方法与常规 MOCVD 相比,生长温度降低很多,非常有利于采用低温非平衡生长工艺,生长掺有 Mn 离子且单一晶相的 GaMnN 稀磁半导体. 本文采用 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0001) 衬底,以 GaN 为缓冲层外延生长出单晶 GaMnN 薄膜. 使用反射高能电子衍射(RHEED)、X 射线衍射(XRD)和原子力显微镜(AFM)等测试方法对薄膜的晶体结构和表面形貌进行了表征,利用电子探针对 Mn 含量进行了测量,超导量子干涉仪(SQUID)测量显示在室温下 GaMnN 薄膜具有铁磁性,居里温度约为 400K.

* 国家自然科学基金资助项目(批准号:60476008)

† 通信作者. Email: qfw@dlut.edu.cn

2007-01-30 收到,2007-03-13 定稿

表 1 GaMnN 薄膜的生长条件
Table 1 Growth conditions of GaMnN films

	H ₂ 流量 /sccm	Ga 流量 /sccm	Mn 流量 /sccm	N ₂ 流量 /sccm	生长温度 /°C	Mn 含量 /%
样品 A	1.0	0.5	7	50	650	0.200
样品 B	1.0	0.5	10	50	650	0.429
样品 C	1.0	0.5	10	50	700	1.041
样品 D	1.0	0.5	10	50	750	0.134
样品 E	1.0	0.6	10	100	650	2.952
样品 F	1.0	0.6	10	100	750	1.931

2 实验

实验是在自行研制的且配有 RHEED 原位监测设备的 ECR-PEMOCVD 装置上进行的^[11]. 采用二茂锰(Cp₂Mn)作为锰源,高纯氮气作为氮源,三乙基镓(TEGa)作为镓源,在 α -Al₂O₃(0001)衬底上外延生长稀磁半导体 GaMnN 薄膜. 由于 Cp₂Mn 和 TEGa 的裂解温度比较低,所以不像 N₂ 和 H₂ 那样直接参与放电室中的气体放电,而是在放电室的下游用送气环把它直接输送到衬底表面.

实验过程分为衬底清洗、衬底氮化、生长缓冲层和生长外延层四个步骤. 首先在 ECR-PEMOCVD 的真空室中,对进行过化学清洗的 α -Al₂O₃(0001)衬底进行原位氮氢混合等离子体清洗,以去除表面损伤层和其他杂质. 然后采用氮等离子体对等离子体清洗的衬底表面进行氮化,产生一层 AlN 浸润层以降低晶格失配. 再用较低温度生长 GaN 缓冲层,以缓解因晶格失配引起的应力和位错等,为高温生长的 GaMnN 外延层提供相对完美的生长模板,为获得高质量的 GaMnN 外延层打下良好的基础. 生长结束时关断 Cp₂Mn 源和 TEGa 源,并终止氮气、氢气放电,把样品温度降至室温. GaMnN 外延生长的实验条件如表 1 所示.

3 结果与讨论

图 1(a), (b) 分别是典型的 GaN 缓冲层和 GaMnN 外延层的 RHEED 图像. 图 1(a) 中 GaN 缓冲层的 RHEED 图像呈现点连线状,表明缓冲层表面较为平整. 图 1(b) 中 GaMnN 外延层的 RHEED 图像则呈现清晰的斑点状点阵,说明 GaMnN 外延层为单晶,且表面不是很平整,显示出三维岛状生长模式. 同时表明 GaMnN 依然保持六方相结构,而且没有形成其他杂相.

图 2 和图 3 分别给出了样品 A, B, C, D 和样品 E, F 的 $\theta \sim 2\theta$ 扫描 X 射线衍射图,扫描范围是 $2\theta = 20^\circ \sim 80^\circ$. 为了便于比较, X 射线衍射图按样品的 X 射线衍射强度的强弱顺序进行了排列,并在图中标

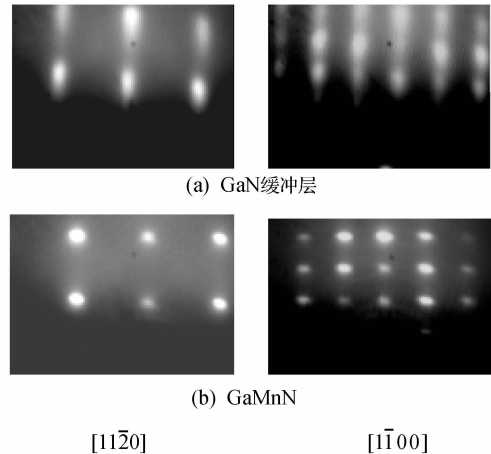


图 1 GaN 缓冲层和 GaMnN 外延层的 RHEED 图像
Fig. 1 RHEED patterns of GaN buffer layer and GaMnN epilayer

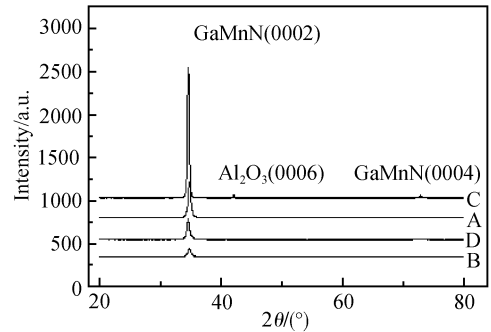


图 2 样品 A, B, C, D 的 GaMnN 薄膜 X 射线衍射图
Fig. 2 XRD patterns of GaMnN epilayers of samples A, B, C and D

注了对应的样品号. 图中 2θ 在 34.7° 左右的衍射峰是 GaMnN 外延层(0002)晶面的衍射峰, 六个样品的 GaMnN(0002)半峰宽在 0.2820° 到 0.5607° 的范

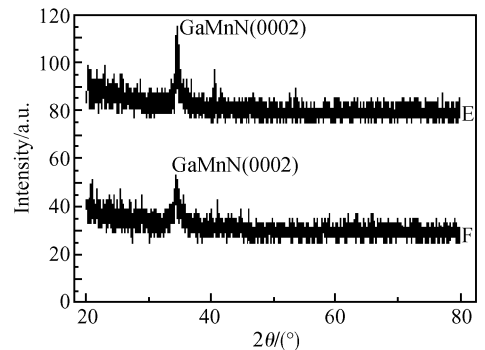


图 3 样品 E, F 的 GaMnN 薄膜 X 射线衍射图
Fig. 3 XRD patterns of GaMnN epilayers of samples E and F

围内. 在样品 A 中观测到的 $2\theta = 41.7^\circ$ 和 73.2° 的衍射峰则分别是 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 衬底(0006)和 GaMnN 外延层(0002)衍射峰. 由上述分析可知, GaMnN 外延层是沿 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 衬底的 c 轴方向取向生长的, 继续保持了很好的六方相晶体结构.

根据 XRD 测试结果, 利用布拉格公式和六方晶体公式计算出的晶格常数略小于 GaN 的晶格常数, 这说明 Mn 原子代替的是部分 Ga 原子, 而不是 N 原子. 在图中没有发现由于 Mn 掺杂而出现一些杂峰, 说明低温生长的 GaMnN 保持了很好的结晶性, 并且没有形成其他杂相, 这与 RHEED 的观测结果是一致的.

通过电子探针测试了 GaMnN 薄膜中的 Mn 原子摩尔含量百分比. 从表 1 可以看到, 6 个样品的 Mn 含量为 0.2%~2.952%. Thaler 等人^[6] 在他们制备的含 Mn 量为 12% 的 GaMnN 薄膜中利用 X 射线衍射发现了杂相, Hashimoto 等人^[12] 利用 MBE 方法生长的 GaMnN 薄膜, 对其中 Mn 含量也是 12% 的薄膜进行 X 射线衍射, 也发现杂相. 王基庆等人^[4] 使用离子注入技术在含 Mn 10% 的 GaMnN 中从 XRD 的数据中推断有少量的 Mn_3N_2 相. Chen 等人^[7] 生长的 GaMnN 薄膜含 Mn 1% 和 4%, 都没有发现有杂相. Kane 等人^[13] 使用 MOCVD 生长含 Mn 2% 的薄膜也没有发现杂相. 因此, Mn 含量少于 10% 不易生成杂相, 我们的样品 Mn 含量都不超过 3%, 且 RHEED 和 XRD 的分析都表明我们的薄膜只有 GaMnN 相, 这与上述文献的对比也是一致的.

图 4 为样品 B 的原子力显微镜图, 其尺寸为 $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$. 由图 4 可知, 薄膜表面上的晶粒具有比较规则的取向和形貌, 晶粒略呈长方形, 通过 nano-scope III 分析软件测量了 GaMnN 外延层的粗糙度和晶粒尺寸: 表明表面粗糙度为 3.638nm, 晶粒尺寸约为 $0.133\mu\text{m}$. 由此可知, GaMnN 薄膜是由许多亚微米量级的晶粒按一致取向规则堆砌而成的.

为了观测 GaMnN 的磁性, 我们使用超导量子干涉仪对样品进行了磁性表征. 测量 $M\text{-}H$ 曲线时, 磁场扫描范围为 $-2000 \sim 2000\text{Oe}$; 测量 $M\text{-}T$ 曲线时, 磁场保持为 500Oe .

图 5 和图 6 分别给出了样品 B 和 F 在 300K 的磁滞回线. 从图 5 和图 6 可以看出, 在室温 300K, GaMnN 薄膜依然显示清晰的磁滞回线, 表明样品都具有室温铁磁性. 其中样品 B 的矫顽力为 78Oe , 饱和磁矩为 $2.974\text{emu}/\text{cm}^3$; 样品 F 的矫顽力为 128.5Oe , 饱和磁矩为 $2.466\text{emu}/\text{cm}^3$.

图 7 为样品 B, E, F 在磁场为 500Oe 时磁化强度随温度变化的曲线, 图中曲线是 FC-ZFC 的差值曲线, 从曲线可以看出在 350K 时 3 个样品依然有

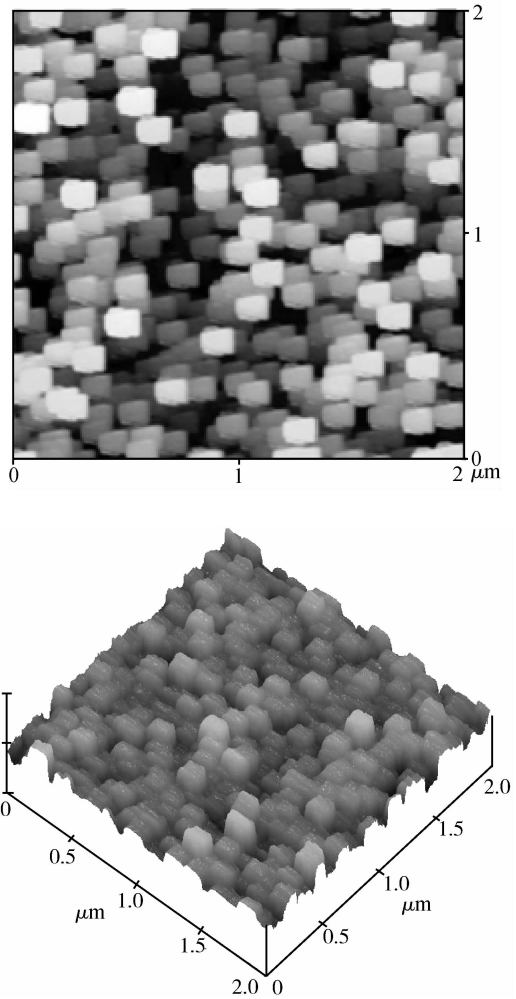


图 4 样品 B 的原子力显微镜图

Fig. 4 Photos of atomic force microscopy of sample B

磁矩, 这说明样品的居里温度高于 350K , 从曲线的趋势可估算出居里温度在 400K 左右. 样品 B, E, F 在 350K 的磁矩分别为 0.0919 , 0.2727 和 $0.3426\text{emu}/\text{cm}^3$. 从表 1 可知, 样品 E 中的 Mn 含量大于样品 B, 其磁矩也高于样品 B; 而样品 E 中的

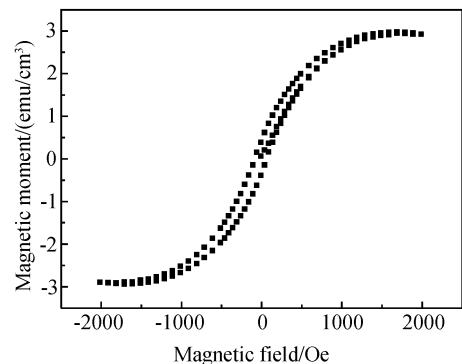


图 5 样品 B 在 300K 的磁滞回线

Fig. 5 Hysteresis loop of sample B at 300K

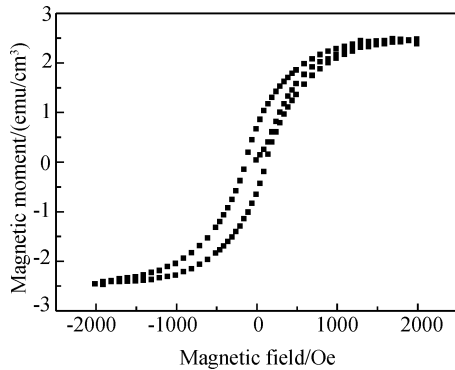


图 6 样品 F 在 300K 的磁滞回线

Fig. 6 Hysteresis loop of sample F at 300K

Mn 含量大于样品 F, 其磁矩却低于样品 F, 这说明 Mn 含量上升时铁磁性也会上升, 但是当 Mn 含量过多时铁磁性反而会降低. Chen 等人^[7]也观测到高 Mn 含量(4%)GaMnN 的室温铁磁性低于低 Mn 含量(1%)的室温铁磁性. 我们认为产生这种现象的原因可能是在 Mn 含量较高的 GaMnN 薄膜中会出现 Mn-Mn 的反铁磁性作用, Mn 含量越高, 反铁磁性的耦合作用越增大, 导致每个 Mn 原子的磁矩降低. Thaler 等人^[6]发现 Mn 含量在 3% 的时候每个 Mn 原子的磁矩最大, 他们也认为 Mn 含量过高造成反铁磁性的耦合作用, 而我们在样品中发现 Mn 含量在 2% 附近每个 Mn 原子的磁矩最大.

在 RHEED 和 X 射线衍射的分析中表明, 我们的样品总是只有 GaMnN 相, 没有其他杂相, 因此铁磁性的来源就是 GaMnN 相. Chen 等人^[7]也认为铁磁性不是来自于杂相, 而是 GaMnN 薄膜的固有性质. 但 Yoon 等人^[10]认为铁磁性来自于他们生长薄膜中的杂相 Mn_3GaN . 目前, 文献中关于 GaMnN 铁磁性的来源还存在争论, 我们会在下一步的研究工作中进一步探索.

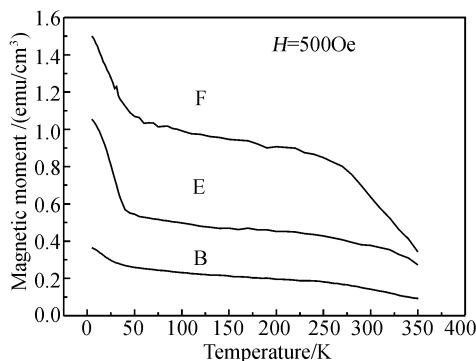


图 7 样品 B, E, F 磁化强度随温度变化的曲线

Fig. 7 Temperature dependence of the magnetization of samples B, E and F

4 结论

利用 ECR-PEMOCVD 方法, 在 $\alpha-Al_2O_3$ (0001) 衬底上, 成功地在低温外延生长出具有一定 Mn 含量且品质较好的 GaMnN 薄膜. RHEED 图像呈现清晰的斑点状点阵, 表明 GaMnN 薄膜为单晶, 薄膜不是很平整, 显示出三维岛状生长模式. X 射线衍射分析表明 GaMnN 薄膜为六方相晶体, 沿 $\alpha-Al_2O_3$ (0001) 衬底的 c 轴方向取向生长, 结晶性较好, 且为单一晶相. AFM 分析表明 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, 粗糙度较小. SQUID 分析显示在室温下薄膜依然具有铁磁性, 居里温度约为 400K.

参考文献

- [1] Ohno H, Munekata H, Penney T, et al. Magnetotransport properties of p-type(In, Mn)As diluted magnetic III-V semiconductors. *Phys Rev Lett*, 1992, 68:2664
- [2] Matsukura F, Ohno H, Shen A, et al. Transport properties and origin of ferromagnetism in (Ga, Mn)As. *Phys Rev*, 1998, B57:R2037
- [3] Dietl T, Ohno H, Matsukura F, et al. Zener model description of ferromagnetism in zinc-blende magnetic semiconductors. *Science*, 2000, 287:1019
- [4] Wang Jiqing, Chen Pingping, Li Zhifeng, et al. Fabrication and its properties of GaMnN by ion implantation. *Science in China (Series G)*, 2003, 33(2):126 (in Chinese) [王基庆, 陈平平, 李志锋, 等. 基于离子注入技术的 GaMnN 室温铁磁性半导体制备及其表征. *中国科学(G 辑)*, 2003, 33(2):126]
- [5] Overberg M E, Abernathy C R, Pearton S J, et al. Indication of ferromagnetism in molecular-beam-epitaxy-derived N-type GaMnN. *Appl Phys Lett*, 2001, 79(9):1312
- [6] Thaler G T, Overberg M E, Gila B, et al. Magnetic properties of n-GaMnN thin films. *Appl Phys Lett*, 2002, 80:3964
- [7] Chen P P, Makino H, Kim J J, et al. MBE growth of GaMnN diluted magnetic semiconductors and its magnetic properties. *J Cryst Growth*, 2003, 251:331
- [8] Sonoda S, Shimizu S, Sasaki T, et al. Molecular beam epitaxy of wurtzite(Ga, Mn)N films on sapphire(0001) showing the ferromagnetic behaviour at room temperature. *J Cryst Growth*, 2002, 237~239:1358
- [9] Yan Fawang, Liang Chunguang. Studies and developments of III-V diluted magnetic semiconductors. *Semiconductor Information*, 2001, 38(6):2 (in Chinese) [闫发旺, 梁春广. III-V 族稀磁半导体的研究与进展. *半导体情报*, 2001, 38(6):2]
- [10] Yoon I T, Kang T W, Kim D J. Magnetic behavior of Mn_3GaN precipitates in ferromagnetic $Ga_{1-x}Mn_xN$ layers. *Materials Science and Engineering B*, 2006, 134:49
- [11] Xu Yin, Gu Biao, Qin Fuwen. Electron cyclotron resonance plasma enhanced metalorganic chemical vapor deposition system with monitoring in situ for epitaxial growth of group-III nitrides. *J Vac Sci Technol A*, 2004, 22(2):302
- [12] Hashimoto M, Zhou Y K, Tampo H, et al. Magnetic and optical properties of GaMnN grown by ammonia-source molecular-beam epitaxy. *J Cryst Growth*, 2003, 252:499

[13] Kane M H, Strassburg M, Fenwick W E, et al. Correlation of the structural and ferromagnetic properties of $Ga_{1-x}Mn_xN$

grown by metalorganic chemical vapor deposition. *J Cryst Growth*, 2006, 287:591

Characteristics of GaMnN Film Grown by ECR-PEMOCVD*

He Huan¹, Qin Fuwen^{1,†}, Wu Aimin¹, Wang Ye'an¹, Dai Youyong², Jiang Xin¹,
Xu Yin¹, and Gu Biao¹

(1 *State Key Laboratory of Materials Modification, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China*)

(2 *School of Physics and Microelectronics, Shandong University, Jinan 250100, China*)

Abstract: DMS GaMnN film with a certain concentration of Mn and good crystal qualities was successfully grown on sapphire substrate ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) by ECR-PEMOCVD. The RHEED graphs present a clear spot-like lattice and a surface that is not very smooth, indicating that the GaMnN film is single crystalline and its growth mode was three-dimensional island. XRD analysis shows that the film has a hexagonal structure with *c*-axis orientation and very good crystallinity. The AFM test result shows that the GaMnN films are composed of many submicron grains with the same orientation. Superconducting quantum interference device (SQUID) measurement shows apparent ferromagnetism at room temperature, and the Curie temperature of the film is about 400K.

Key words: ECR-PEMOCVD; DMS; GaMnN; ferromagnetism at room temperature; Curie temperature

PACC: 8140R; 7280E; 7550D **EEACC:** 0520F; 3110C

Article ID: 0253-4177(2007)07-1053-05

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

† Corresponding author. Email: qfw@dlut.edu.cn

Received 30 January 2007, revised manuscript received 13 March 2007