

室温铁磁性 Al_2O_3 Mn 的制备及性质

张富强^{1,2} 陈诺夫^{2,†} 杨瑞霞³ 魏怀鹏³ 刘祥林² 刘志凯² 杨少延² 柴春林²

(1 中国航天时代电子公司研究院微电子部, 北京 100076)

(2 中国科学院半导体研究所 半导体材料科学重点实验室, 北京 100083)

(3 河北工业大学, 天津 300130)

摘要: 以 Al_2O_3 为衬底利用多能态离子注入法在离子注入设备上制备了一系列具有室温铁磁性的 Al_2O_3 Mn 样品. 在 Al_2O_3 的 X 射线衍射峰附近发现新的衍射峰, 该衍射峰既可能对应一种未知新相, 也可能对应 Al_2O_3 Mn 固溶体. 所有样品都具有磁滞现象和室温铁磁性.

关键词: 铁磁性; X 射线衍射; 离子注入法

PACC: 7500; 2852F; 2925C

中图分类号: TN304. 2⁺1

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2005)12-2390-06

1 引言

稀磁半导体 (DMS) 材料兼具磁性材料和半导体材料的特性, 由于其独特的性质和潜在的应用前景, 正受到世界范围的广泛关注. 目前对 DMS 材料的研究主要集中在 II-VI 族基材料, 并且已经在一些领域得到应用, 展现了独特的物理现象^[1-5], 例如在场 (电场) 控铁磁性、有效自旋注入激发持续偏振光和自旋基磁共振隧穿结等方面的最新应用等. 目前限制 DMS 材料得到更广泛应用的主要障碍是其较低的居里温度. 根据理论分析, 宽禁带的 GaN 基 DMS 材料具有比窄禁带基 DMS 更高的居里温度. 特别是在 5% 的 Mn 组分和较高的空穴浓度下, GaN 基 DMS 材料可能会具有室温铁磁性^[6-8]. 一旦实现这样高铁磁转变温度的 DMS, 必将带来半导体信息产业的又一次革命.

为了使 GaN 在 DMS 方面得到应用, 对 GaN 基铁磁异质结进行了研究. 没有按照传统的在半导体材料上外延磁性薄膜的制备方法, 而是采取制备磁性衬底的方法来获得半导体/磁体的异质结构.

蓝宝石 (Al_2O_3) 是普遍使用的一种衬底材料^[9-12]. Al_2O_3 具有与纤锌矿族氮化物相同的对称性, 以它为衬底能够生长出稳定的六方相 GaN.

一般都采用 \bar{c} 面 (0001) 作为衬底进行外延生长, 也使用 a 面 (11 $\bar{2}$ 0), r 面 ($1\bar{1}$ 02) 生长 GaN. Al_2O_3 具有制备工艺成熟, 易于清洗和处理, 高温下有很好的稳定性等优点, 是一种重要的通用材料. Al_2O_3 具有高的体电阻、介电常数和低的介电损耗系数, 是一种很好的电绝缘材料、衬底材料和光波导材料, 在高频领域和电子学等领域得到广泛应用^[13-16]. 另外注 Eu 和 Er 的 Al_2O_3 材料还可用于光放大器等领域. 室温铁磁性 Al_2O_3 Mn 材料的制备成功可以在不影响 Al_2O_3 材料原有应用的情况下, 把 Al_2O_3 材料的优良特性和磁性相融合, 制备出用途更广的材料系统.

本文以 Al_2O_3 为衬底, 利用多能态离子注入法在高能离子束注入设备上制备了一系列具有室温铁磁性的 Al_2O_3 Mn 材料, 为 GaN 基半导体/磁体异质结构的制备打下了基础. 并利用多种测试分析手段对材料的组分、结构和磁性等特性作了研究分析.

2 样品制备

样品制备使用 \bar{c} 面 (0001) 和 r 面 ($1\bar{1}$ 02) 的 Al_2O_3 材料作衬底. 为除去衬底表面的污物、重金属离子和其他各种氧化物, 在实验之前首先对 Al_2O_3 衬底进行清洗处理.

† 通信作者. Tel: +86-10-82304566, Email: nfchen@red.semi.ac.cn
2005-05-25 收到

Al₂O₃ Mn 薄膜的制备条件如表 1 所示. 共有三个样品, 分别是 01, 02 和 03. 安装好 Mn 源, 将清洗好的 Al₂O₃ 衬底放进高能离子注入机(HEBI)的生长室里. 然后通过离子束通道, 用 Ar⁺ 轰击 Al₂O₃ 衬底表面, 除去表面吸附的灰尘等污物, 轰击时间约

为 10min. 随后将 Al₂O₃ 衬底加热到预定值(具体衬底温度见表 1), 进行样品制备. 多次制备的目的是为了获得优化的衬底温度和退火条件, 从而得到好的样品.

表 1 Al₂O₃ Mn 样品的 HEBI 制备及退火条件
Table 1 Fabrication and annealing condition of Al₂O₃ Mn

样品号	离子能量/ keV	剂量/cm ⁻²	衬底温度/	后期退火温度/ , 时间/ min, 氛围
01 c 面(0001)	100, 77, 54, 30 (按注入顺序)	2.5 × 10 ¹⁴ (各能态), 总剂量 10 ¹⁵	200	650, 20, N ₂
02 r 面(1102)	100, 30 (按注入顺序)	各能态分别为 1.2 × 10 ¹⁶ 和 0.8 × 10 ¹⁶ 总剂量 2 × 10 ¹⁶	室温	a: 500, 20, N ₂ b: 600, 20, N ₂ c: 700, 20, N ₂
03 r 面(1102)	100, 30 (按注入顺序)	各能态分别为 2.4 × 10 ¹⁶ 和 1.6 × 10 ¹⁶ , 总剂量 4 × 10 ¹⁶	室温	a: 500, 20, N ₂ b: 600, 20, N ₂ c: 700, 20, N ₂

制备的样品从生长室取出后用带自动温度控制的退火炉进行退火处理. 为防止样品生长面上的 Mn 元素挥发, 退火前先将一个经抛光处理的 Si 片清洗干净, 使样品的生长面贴着 Si 片, 不使生长面暴露在外. 退火时先将放样品的石英管抽成真空, 然后通过流动的保护气体 N₂, 流动速率为 0. 5L/ min. 待温控加热炉的温度稳定在退火温度后, 推动退火炉, 让石英管置于炉内, 退火开始. 退火结束后立即推走加热炉让石英管置于空气中冷却, 继续通入保护气体流, 待石英管完全冷却至室温后, 停止通气. 表 1 给出了各个样品具体的制备和退火参数.

3 样品结构分析

为分析样品的结构特性, 使用 X 射线衍射仪进行测量. 本文使用了荷兰 Philip 公司生产的 X'pert-MRD (X'pert Materials Research Diffractometer System) X 射线衍射仪, 对样品衍射峰的精细结构进行分析, 使用的波长为 0. 154056nm.

使用 XRD 的 2-θ 模式对所有样品进行 X 射线衍射测试. 在 Al₂O₃ 的衍射峰附近发现新的衍射峰, 利用摇摆曲线作了进一步分析.

使用 X'pert-MRD 的 2-θ 模式对所有样品进行双晶 X 射线衍射的摇摆曲线测试. 图 1 是样品 01 在 (0002) 衍射峰附近的摇摆曲线. 从图中可以看出, 注 Mn 后在 Al₂O₃ 衍射峰右侧约 0. 02° 处出现一个峰包, 峰形不再对称. 图中 Al₂O₃ Mn 衍射峰产生的

原因有两种可能: 其一, 图中 Al₂O₃ Mn 衍射峰对应一种新相, 因为其峰位与已知的所有 (AlMnO) 的三元化合物的峰位都不对应, 说明 Al₂O₃ Mn 衍射峰对应一种未知的新相. 其二, 注入的大部分 Mn 离子融合进 Al₂O₃ 的六方结构, 形成 Al₂O₃ Mn 固溶体, 图中的新峰对应 Al₂O₃ Mn 固溶体衍射峰. Al₂O₃ Mn 固溶体具有和 Al₂O₃ 相同的六方结构, 其晶格常数小于 Al₂O₃, 大约为 Al₂O₃ 晶格常数的 99. 91%.

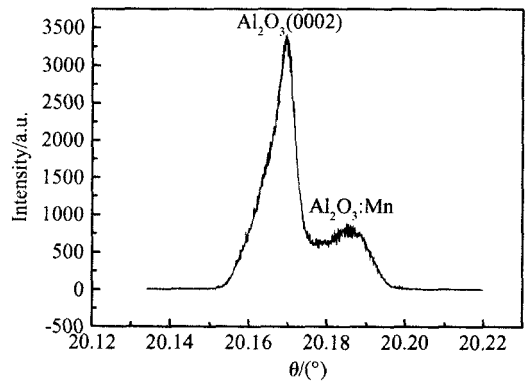


图 1 样品 01 在 (0002) 衍射峰附近的精细结构

Fig. 1 Fine structure of sample 01 around (0002) reflection

图 2 是样品 02 经过三个不同条件退火后在 (1102) 衍射峰附近的摇摆曲线, 三个摇摆曲线的峰形都不再对称. 图 2(a) 是经过 500 20min 退火的 02a 的摇摆曲线, 在 Al₂O₃ (1102) 衍射峰的右侧约 0. 01° 附近出现一个峰包. 图 2(b) 是经过 600 20min 退

火的 02b 的摇摆曲线,在 Al_2O_3 衍射峰右侧约 0.017 附近出现一个峰包. 图 2(c) 是经过 700 20min 退火的 02c 的摇摆曲线,在 Al_2O_3 衍射峰右侧约 0.023 和 0.034 处出现两个峰包,峰形的不对称性加剧,峰形变宽. 由图可见,随退火温度的升高,摇摆曲线的不对称性加剧, Al_2O_3 Mn 和 Al_2O_3 的峰位差加大. 经 600 20min 退火的 02b 的 Al_2O_3 衍射峰的半高宽最窄,说明在此条件下退火的 Al_2O_3 的结构恢复得最好. 出现的几个 Al_2O_3 Mn

的衍射峰与已知的所有 (AlMnO) 三元化合物的衍射峰都不对应,说明 Al_2O_3 Mn 衍射峰既可能对应一种未知的新相,也可能对应 Al_2O_3 Mn 的固溶体,它具有和 Al_2O_3 相同的六方结构,其晶格常数小于 Al_2O_3 . 右移 0.01, 0.017, 0.023 和 0.034 的 Al_2O_3 Mn 固溶体的晶格常数分别约为 Al_2O_3 晶格常数的 99.923%, 99.869%, 99.823% 和 99.739%.

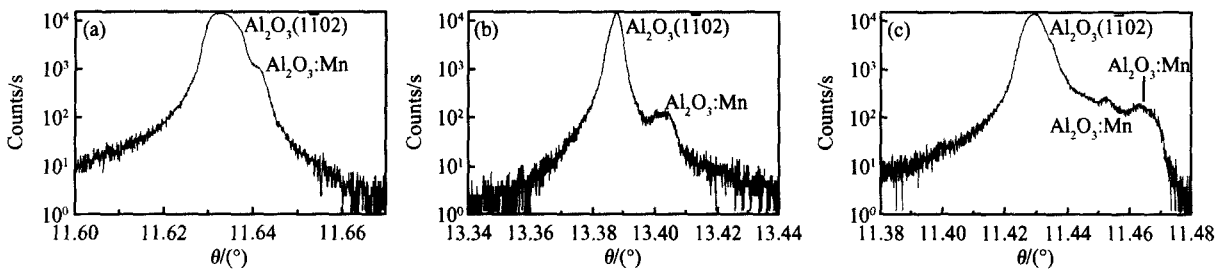


图 2 样品 02a (a), 02b (b) 和 02c (c) 在 (1102) 衍射峰附近的精细结构

Fig. 2 Fine structure of samples 02a (a), 02b (b), and 02c (c) around (1102) reflection

样品 03 的三次不同条件退火后的 X 射线摇摆曲线与图 2 的峰位和峰形的变化情况类似,文中不再给出.

4 样品的磁特性分析

为了解样品的宏观和微观磁特性,分别利用交变梯度磁强计 (AGM) 2900-4C 和磁力显微镜 (MFM) 进行分析测量.

4.1 Al_2O_3 Mn 样品的宏观磁特性

利用交变梯度磁强计测试了所有样品的室温磁滞回线,测试样品的大小约为 $3\text{mm} \times 3\text{mm}$.

测试结果表明,所有样品均具有明显的磁滞现象,具有室温铁磁性. 数据是在室温下获得的,其饱和磁化强度、剩余磁化强度、矫顽力和 Mn 离子的平均离子磁矩如表 2 所示. 其中,根据电子磁矩 $\mu_B = 9.273 \times 10^{-24} \text{A} \cdot \text{m}^2$ 和所测饱和磁矩,算出各样品的 Mn 离子的平均离子磁矩. 样品 02 和 03 在不同的退火条件下具有不同的饱和磁化强度、剩余磁化强度和矫顽力. 磁滞图 3~7 是外磁场平行于样品表面时典型样品 01 和 02 的磁滞回线.

表 2 所有样品磁滞回线的参数

Table 2 Parameters of magnetic hysteresis-loop of all samples

样品号	饱和磁矩 / $(\text{nA} \cdot \text{m}^2)$	剩余磁矩 / $(\text{pA} \cdot \text{m}^2)$	矫顽力 / $(\text{A} \cdot \text{m}^{-1})$	Mn 平均离子 磁矩/ μ_B
01	2.055	348	7394.3	2.462
02	23.14	1689	3480	1.386
02a	1.7	39.32	4287.6	0.102
02b	5.312	1213	15016.2	0.3182
02c	5.307	670.8	8459.0	0.3179
03	2.93	241.7	5196.4	0.08777
03a	2.885	292.9	6073.3	0.08642
03b	2.990	295.7	4261.3	0.089567
03c	4.7	464.2	6494.3	0.14079

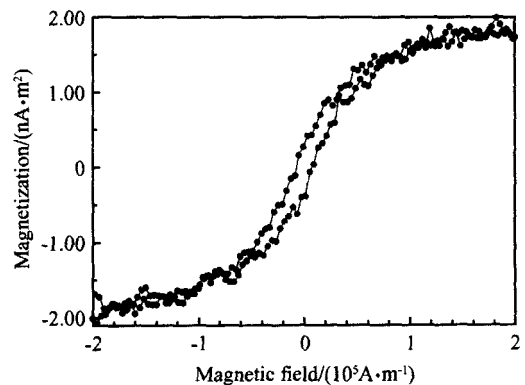


图 3 样品 01 的磁滞回线

Fig. 3 Magnetic hysteresis-loop from sample 01

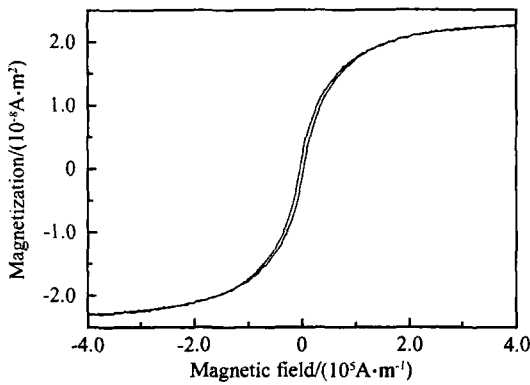


图 4 样品 02 退火前的磁滞回线

Fig. 4 Magnetic hysteresis-loop from unannealed sample 02

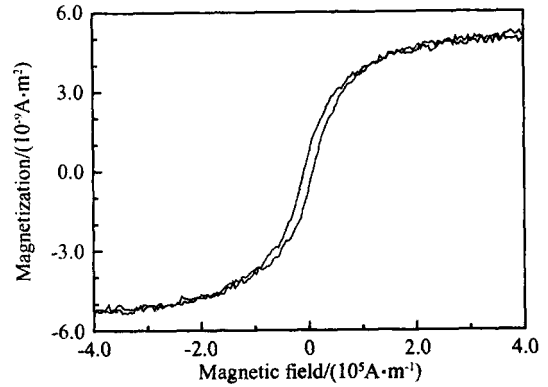


图 7 700 20min 退火样品 02c 的磁滞回线

Fig. 7 Magnetic hysteresis-loop from sample 02c annealed at 700 for 20min

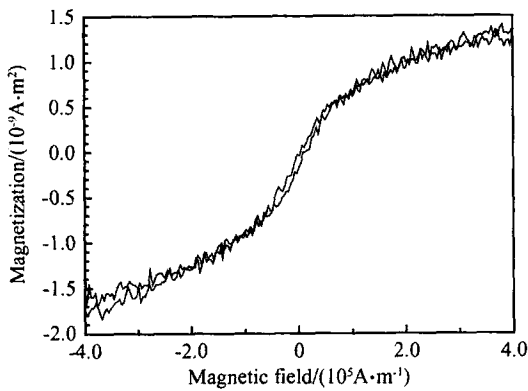


图 5 500 20min 退火样品 02a 的磁滞回线

Fig. 5 Magnetic hysteresis-loop from sample 02a annealed at 500 for 20min

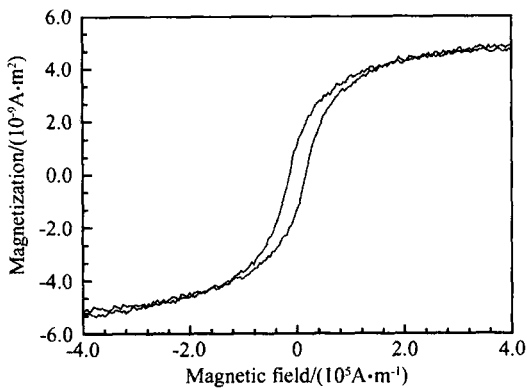


图 6 600 20min 退火样品 02b 的磁滞回线

Fig. 6 Magnetic hysteresis-loop from sample 02b annealed at 600 for 20min

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mn}$ 样品的磁性起源未见报道. 由 X 射线衍射的测试结果可知, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mn}$ 对应一种未知新相或 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mn}$ 的固溶体, 因此样品的室温铁磁

性可能起源于未知新相或 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mn}$ 固溶体. 不管磁性起源如何, 当 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mn}$ 中 Mn 浓度过高时, Mn 间距太近, Mn 离子间存在直接的磁矩交换. 因为 Mn 原子间的直接磁矩交换积分为负, 所以当 Mn 离子浓度过高时, 整体磁性不增强, 反而减弱.

表 2 中数据取自测试结果和计算结果, 其中 Mn 浓度最低的 01 样品具有最大的平均离子磁矩. Mn 浓度变高时平均离子磁矩下降. 03/a/b/c 样品的 Mn 浓度最高, 其平均离子磁矩也最低, 说明已出现 Mn 离子间的直接磁矩交换. 01 样品的平均离子磁矩虽然最大, 但因为 Mn 浓度太低, 整体磁性较弱, 不是最优的制备条件. 03 样品的 Mn 浓度最高, 但饱和磁矩不大, 并且平均离子磁矩很低, 其 Mn 浓度过高. 02 样品的整体饱和磁矩最大, Mn 浓度和平均离子磁矩都处于中等. 如果适当降低 Mn 浓度能提高平均离子磁矩, 可能会获得更大的饱和磁矩. 因此在样品 01 和 02 的 Mn 浓度值之间应该存在一个最优的 Mn 浓度. 需要通过进一步实验加以验证.

4.2 样品的微观磁特性

在室温下利用磁力显微镜对样品 02b 进行微观磁特性分析. 磁探针是在 Si 针尖外涂以 40nm 厚的 Co-Cr 薄膜作为磁性材料, 外层 Cr 膜用来保护磁性材料. 测试时 MFM 磁针沿着轴向磁化.

在样品 02b 中测到磁信号, MFM 图像的明暗区域分别对应探针所受的磁力是排斥力和吸引力, 明暗程度反映所受排斥力或吸引力的强弱. 在磁力图中有明显的磁力信号, 具有明显的铁磁性.

图 8 是采取不同的磁针高度对样品上某一磁性

区所测的磁力图,分析了磁针对磁性区域的影响情况.磁针高度按先后顺序依次为 60,50,40,30 和 50nm.随磁针高度的降低,图像的磁畴结构更为清晰,磁性区被磁针磁化,磁力图的磁畴结构各不相同.磁针高度为 30nm 的图 8(d)和磁针高度为 50nm 的图 8(b)明显不同.前者由于被磁针磁化,在

磁性区域的中心已经成为一个暗区,磁化方向与磁针相同,没有明显的分畴,只在边缘上存在明暗条纹.当磁针高度从 30nm 再次提高到 50nm 后,图 8(e)和图 8(b)大体相似,磁力图得到一定程度的恢复.

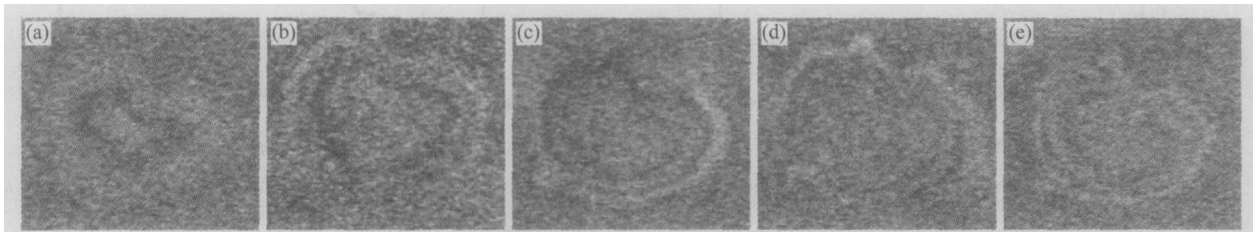


图 8 样品 02b 上相同区域不同磁针高度的磁力图 (a) 60nm;(b) 50nm;(c) 40nm;(d) 30nm;(e) 50nm

Fig. 8 Magnetic hysteresis-loops from the same region of sample 02b with different tip heights, respectively (a) 60nm; (b) 50nm;(c) 40nm;(d) 30nm;(e) 50nm

5 总结

本文使用(0002)和(1102)方向的 Al_2O_3 为衬底,利用多能态离子注入法在 HEIBI 设备上制备了一系列具有室温铁磁性的 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mn}$ 样品,可重复性很好.

在 Al_2O_3 的 X 射线衍射峰附近发现新的衍射峰.新衍射峰既可能对应一种未知新相,也可能对应 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mn}$ 固溶体.所有样品都具有室温铁磁性和明显的磁滞现象.对样品中 Mn 离子的平均磁矩进行计算,计算结果表明,Mn 的平均离子磁矩随 Mn 浓度的增大而减小.综合考虑样品的饱和磁矩和 Mn 离子平均离子磁矩发现,在样品 01 和 02 的 Mn 浓度值之间应该存在一个最优的 Mn 浓度,需要通过进一步实验加以验证.

参考文献

- [1] Ohno H. Making nonmagnetic semiconductors ferromagnetic. *Science*,1998,281:951
- [2] Theodoropoulou N,Hebard A F. Unconventional carrier-mediated ferromagnetism above room temperature. *Phys Rev Lett*,2002,89:107203
- [3] Ohno H,Chiba D,Matsukura F,et al. Electric-field control of ferromagnetism. *Nature*,2000,408:944
- [4] Fiederling R,Kleim M,Reuscher G,et al. Injection and detection of a spin-polarized current in a light-emitting diode. *Nature*,1999,402:787
- [5] Ohno Y,Young D K,Beschoten B,et al. Electrical spin injection in a ferromagnetic semiconductor heterostructure. *Nature*,1999,402:790
- [6] König J,Lin H H,MacDonald A H. Theory of diluted magnetic semiconductor ferromagnetism. *Phys Rev Lett*,2000,84:5628
- [7] Dietl T,Ohno H,Matsukura F,et al. Zener model description of ferromagnetism in zinc-blende magnetic semiconductors. *Science*,2000,287:1019
- [8] Theodoropoulou N,Hebard A F,Overberg M E,et al. Magnetic and structural properties of Mn-implanted GaN. *Appl Phys Lett*,2001,78:3475
- [9] Strite S,Morkoc H. GaN,AlN,and InN:a review. *J Vac Sci Technol*,1992,B10:1237
- [10] Lin M E,Strite S,Agarwal A,et al. GaN grown on hydrogen plasma cleaned 6H-SiC substrates. *Appl Phys Lett*,1993,62:702
- [11] Paisley M J,Sitar Z,Posthill J B,et al. Growth of cubic phase gallium nitride by modified. *J Vac Sci Technol A*,1989,7:701
- [12] Lo Y H. New approach to grow pseudomorphic structures over the critical thickness. *Appl Phys Lett*,1991,59:2311
- [13] Yan Y,Faber A J,Waal H de. Luminescence quenching by OH groups in highly Er-doped phosphate glasses. *J Non-Cryst Solids*,1995,181:283
- [14] Moodera J S,Kinder L R,Wong T M,et al. Large magnetoresistance at room temperature in ferromagnetic thin film tunnel junctions. *Phys Rev Lett*,1995,74:3273
- [15] Parkin S S P,Roche K P,Samant M G,et al. Exchange-biased magnetic tunnel junctions and application to nonvolatile magnetic random access memory. *J Appl Phys*,1999,85:5828

- [16] Bratkovsky A M. Tunneling electrons in conventional and half-metallic systems: Towards very large magneto resistance. *Phys Rev B*, 1997, 56:2344

Magnetic and Structural Properties of Room-Temperature Ferromagnetic Al_2O_3 Mn

Zhang Fuqiang^{1,2}, Chen Nuofu^{2,†}, Yang Ruixia³, Wei Huaipeng³, Liu Xianglin²,
Liu Zhikai², Yang Shaoyan², and Chai Chunlin²

(1 *Microelectronics Division, Academy of China Aerospace Times Electronics Corporation, Beijing 100076, China*)

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

(3 *Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China*)

Abstract : Room-temperature ferromagnetic Al_2O_3 Mn samples are prepared with the multi-energy ion implantation method by an ion beam implantation system. A new diffraction peak is observed near the Al_2O_3 , which corresponds to a new unknown phase or to the solid solution phase of Al_2O_3 Mn. Magnetic hysteresis-loops of all Al_2O_3 Mn samples are obtained at room temperature. This indicates that all samples are ferromagnetic at room-temperature.

Key words : ferromagnetism; X-ray diffraction; ion implantation method

PACC : 7500; 2852F; 2925C

Article ID : 0253-4177(2005)12-2390-06

† Corresponding author. Tel : +86-10-82304566 Email :nfchen@red.semi.ac.cn

Received 25 May 2005