

双能态 Cr⁺注入法制备 GaCrN 铁磁性薄膜*

姜丽娟[†] 王晓亮 刘 超 肖红领 王翠梅 冉军学 胡国新 李建平

(中国科学院半导体研究所 材料中心, 北京 100083)

摘要: 采用双能态 Cr⁺注入法结合样品的快速退火工艺, 在 MOCVD 外延生长的 n 型、非掺杂和 p 型 GaN 薄膜样品表面注入相同剂量的 Cr⁺, 得到了厚度约 200nm 的铁磁性 GaCrN 薄膜, 并用 XRD, SQUID 和 Hall 法对 3 种样品的微结构和磁性进行了测试分析. 实验发现: GaCrN 薄膜样品的饱和磁化强度与其初始载流子浓度的大小有关, n 型和 p 型 GaN 样品注入 Cr⁺ 后形成 GaCrN 薄膜的饱和磁化强度均显著大于非有意掺杂的样品.

关键词: 稀磁半导体; GaCrN; 离子注入; 铁磁性

PACC: 7550P; 6170T; 7560N

中图分类号: TN304.7

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2007)S0-0341-04

1 引言

稀磁半导体材料和基于它的自旋电子器件, 近年来受到了广泛关注, 而成为各国竞相开展研究的一个非常活跃的热点领域. 稀磁半导体材料将半导体性能和磁学性能融合于一体, 有可能研制出集成了磁、光、电三种特性并具有速度快、功耗低、集成度高和非易失性等特点的新型多功能自旋电子器件, 在量子计算、量子通讯等现代信息技术领域中有十分重要的应用前景. 当前研究工作的重点是寻找能在室温下实现对载流子(电子或空穴)的自旋注入、输运、控制和检测, 并能与现有半导体器件制造工艺相兼容的新型稀磁半导体材料, 这对研制实用化的自旋电子器件具有至关重要的意义. 因此, 稀磁半导体材料的铁磁性转变温度(居里温度 T_c)必须高于室温就成为了一个必要条件. 最近的理论和实验研究表明^[1-3]: 掺杂过渡族金属元素或稀土元素的 GaN 基材料是最有希望获得室温以上铁磁性的稀磁半导体材料, 并已取得了令人瞩目的研究成果.

在 GaN 基稀磁半导体系列材料之中, 掺 Cr 的 GaCrN 体系是继 GaMnN 之后又一种获得较广泛研究的新型 DMS 材料. 相比于早期报道最多的 GaMnN 薄膜, GaCrN 薄膜具有更加一致的高于室温的居里温度 T_c , 高温下更加稳定的铁磁晶相, 以及对材料制备工艺相对不太敏感的特性而被认为是一种较理想的自旋电子器件用稀磁半导体的候选材料. 部分有代表性的实验结果是: Park 等人^[4]用

高压固相反应法生长的掺杂 3% Cr 原子的 GaCrN 体单晶(大小 3mm × 3mm, 厚度 200~300 μm)的居里温度 $T_c = 280\text{K}$; Hashimoto 等人^[5]采用 ECR-MBE 工艺在蓝宝石衬底上制备的 GaCrN 薄膜的居里温度 $T_c > 400\text{K}$; Liu 等人^[6]用 MBE 工艺在 6H-SiC 和蓝宝石衬底上制备的 GaCrN 薄膜的铁磁性一直持续到 900K, 室温下样品的电子浓度达到 $1.4 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$, Hall 迁移率为 $0.06 \text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$; Haider 等人^[7]用 RF-MBE 工艺在蓝宝石衬底上制备的 GaCrN 薄膜的居里温度 $T_c > 300\text{K}$; Lee 等人^[8]在 MOCVD 工艺制备的 Mg 掺杂 p 型 GaN 薄膜上注入 Cr⁺, 并作 700°C 快速退火处理得到的 GaCrN 薄膜的居里温度 $T_c > 300\text{K}$. 由此可见, 尽管样品制备方法各不相同, GaCrN 薄膜的居里温度都普遍高于室温, 且 n 型、p 型、高阻样品皆有, 但其铁磁交换机制却迄今为止没有令人满意的理论解释.

本文介绍了我们在 MOCVD 外延生长 GaN 薄膜的基础上, 用双能态 Cr⁺注入法制备具有室温铁磁性的 GaCrN 薄膜样品的研究结果, 并且比较了不同导电类型的 GaN 薄膜在注入 Cr⁺ 后所制备样品的磁学特性.

2 实验

实验采用 $\phi 50\text{mm}$ 的 c 面蓝宝石材料为衬底, 以三甲基镓(TMGa)和氨气(NH₃)分别作为 Ga 源和 N 源, 以硅烷(SiH₄)和二茂镁(CP₂Mg)分别作为 n 型和 p 型掺杂源, 以高纯 H₂ 和 N₂ 为工艺载气,

* 中国科学院知识创新工程重要方向(批准号:KGXC2-SW-107-1), 国家自然科学基金(批准号:60606002), 国家重点基础研究发展规划(批准号:2002CB311903, 2006CB604905, 513270605)资助项目

[†] 通信作者. Email: ljjiang@red.semi.ac.cn

2006-11-22 收到, 2006-12-13 定稿

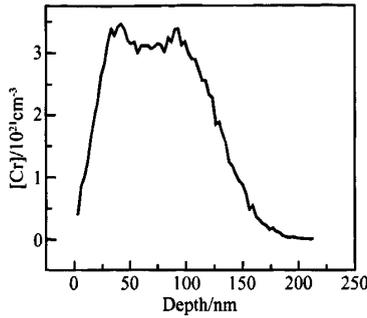


图 1 SRIM 软件模拟计算 Cr^+ 注入样品的结果
Fig.1 SRIM depth profile of Cr implanted into GaN

用 MOCVD 系统在蓝宝石衬底 (0001) 面上、温度 1050°C 下分别外延生长 $3\mu\text{m}$ 厚的 n 型、p 型和非有意掺杂的 GaN 薄膜, 作为 Cr^+ 离子注入的实验样品. Hall 测量显示 n 型 GaN 薄膜的电子浓度为 $4 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$, p 型 GaN 薄膜的空穴浓度为 $2 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ (p 型 GaN 薄膜样品需先在 N_2 气氛中 950°C 下快速退火 4min 以激活受主杂质), 非有意掺杂 GaN 薄膜的电子浓度为 $3.8 \times 10^{14} \text{cm}^{-3}$. 为保证注入 Cr^+ 在 GaN 薄膜中的均匀分布, 本实验采用了双能态离子注入法, 注入能量/剂量分别为 $75\text{keV}/9 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$ 和 $200\text{keV}/3 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$. 图 1 是用 SRIM 软件模拟注入实验的结果图, 可见注入深度约 180nm, Cr^+ 浓度在 20~120nm 范围内基本保持在 $\sim 10^{21} \text{cm}^{-3}$. 实验设备是国产 LC-4 型高能离子注入机, n 型、p 型和非掺杂的 3 块 GaN 薄膜样品在室温下被同时注入相同剂量的 Cr^+ , 之后在 N_2 气氛中 900°C 下对样品进行快速退火 5min, 以便消除高能离子注入引起样品的晶格损伤. 用 D/max-RB 型 X 射线衍射仪、卢瑟福背散射谱仪、Hall 测量仪和 MPMS XL-7 型超导量子干涉磁强计 (SQUID) 对样品的晶体结构和磁学性能进行了研究.

3 结果与讨论

图 2 是 n 型 GaN 薄膜注入 Cr^+ 后所制备 GaCrN 样品的 XRD 衍射图谱. 图中仅有六方晶相 GaN(0002), (0004) 晶面的衍射峰和蓝宝石衬底 (0006) 晶面的衍射峰, 在仪器分辨率范围内没有发现 Cr-N 和 Cr-Ga 的化合物或合金如 CrN , Cr_2N , CrGa_4 等晶相的衍射峰, 说明该样品在 Cr^+ 注入和退火过程中没有产生可能出现的第二晶相. 对退火后样品的卢瑟福背散射 (RBS) 沟道谱和随机谱的对比分析表明, 注入样品中的 Cr^+ 大部分位于 GaN 晶格的格点位置. 由于 XRD 对基体中纳米团簇的相

分析不敏感, 不排除该样品中有 Cr-N, Cr-Ga 或 Cr-Cr 等纳米团簇存在的可能性.

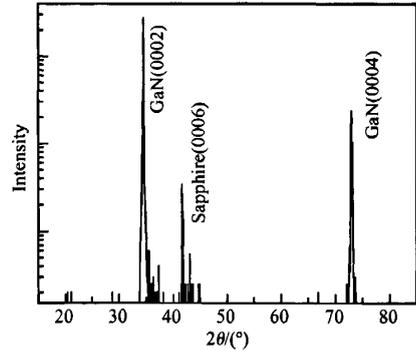


图 2 n-GaN 离子注入 Cr 后的 X 射线衍射分析结果
Fig.2 X-ray diffraction pattern of Cr-implanted n-GaN

图 3 是用 MPMS XL-7 型超导量子干涉磁强计 (SQUID) 在 10 和 300K 下测试 3 种样品的 $M-H$ 磁化曲线. 测试时外加磁场的方向平行于样品的表面, 图中 GaCrN 薄膜的磁化强度数据均已扣除了蓝宝石衬底和 GaN 层的抗磁信号. 从图中可以看出, 在温度 10 和 300K 下 3 种样品都显示出相类似的磁滞回线特征, 即在室温下样品的铁磁性仍然存在 (居里温度 $T_c > 300\text{K}$), 在 300K 下所有样品的饱和磁化强度均小于在 10K 下的对应值. 其中在 300K 下 n 型、p 型和非掺杂样品的矫顽力 H_c 分别为 75, 125 和 100Oe, 饱和磁化强度 M_s 分别为 12.6, 18.5 和 5.5emu/g. 在 300K 下样品的矫顽力大小随样品中空穴浓度的增加而增大, 而饱和磁化强度与样品注入 Cr^+ 前的初始载流子浓度大小密切相关, p 型和 n 型样品的饱和磁化强度都显著大于非有意掺杂样品的饱和磁化强度, 但 3 种导电类型的 GaN 样品在注入 Cr^+ 后又都呈现高阻特性. 很显然, GaCrN 薄膜样品的磁学性能与载流子类型和浓度之间有着十分复杂的关系.

常规 Hall 测试 (用 In 做接触电极) 表明, 本文制备的 3 种 GaCrN 薄膜样品均呈现高阻特性, 未能测定出载流子浓度和迁移率的大小. 众所周知, 材料在离子注入后晶格中常会产生大量的辐照缺陷, 高温退火处理也不可能完全恢复样品的晶格损伤, 晶格中存在的间隙离子和各种缺陷必然会导致载流子无序散射的增强, 使样品的载流子迁移率明显减小. 另外, 注入样品的 Cr^+ 取代 GaN 晶格中的 Ga 位而形成深受主杂质, 有可能结合一些 GaN 的本征缺陷如 N 空位而形成深载流子陷阱, 也是样品阻值增大的重要因素^[9]. 由于注入 Cr^+ 在 GaN 薄膜纵向分布上的不均匀性, 样品中可能产生复杂的平行导

电沟道层,采用常规 Hall 法不能准确测定本实验样品 GaCrN 薄层的载流子浓度。

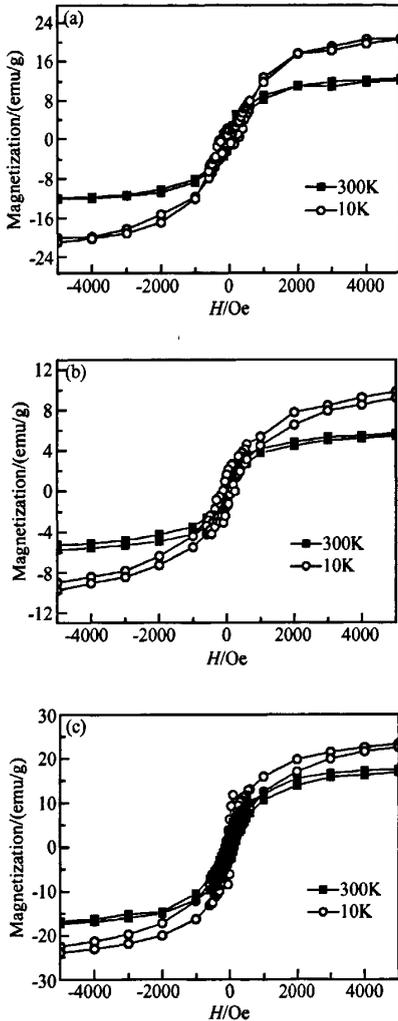


图3 n型(a)、非掺杂(b)和p型(c)GaN样品注入Cr离子后在10和300K下的磁化曲线

Fig. 3 Magnetization loops obtained for Cr-implanted n-GaN (a), undoped-GaN (b), and p-GaN (c) at 10 and 300K

在 Ga-Cr-N 三元体系中,除了 GaCrN 固溶体外还可能存在 Cr-N, Cr-Ga 组成的二元化合物或合金晶相。其中 CrN 是反铁磁性的,奈尔温度为 273K^[10]或 283K^[11]。CrGa₄ 表现为 Pauli 顺磁性,磁化系数很小^[12]。Cr₂N 的磁性迄今研究较少,有人认为它是铁磁性杂质,但其居里温度未知,Liu 等人^[6]用分子束外延法制备的 Cr-N 单晶外延膜样品在 10~900K 温度范围内的磁性测量中都未显示出磁滞回线,其主要成份既是 Cr₂N(占 99.8%)和 CrN(占 0.2%),且磁信号强度也比 GaCrN 外延膜低 1~2

个数量级。因此,本文样品的室温铁磁性应该是源于 GaCrN 自身的铁磁交换作用。值得一提的是,本文样品是经过 900℃ 高温退火后再进行样品结构和磁性分析的,说明 GaCrN 薄膜具有十分稳定的晶相和铁磁性,而不像 GaMnN 薄膜在经过 500℃ 以上温度退火后便容易出现第二相和丧失铁磁性^[13],显然,GaCrN 薄膜是一种较理想的自旋电子器件用稀磁半导体的候选材料。

由样品的饱和磁化强度可以计算出 10K 温度下 n 型、p 型和非掺杂 GaCrN 样品中单个 Cr 原子的有效磁矩分别为 0.21, 0.22 和 0.10 μ_B ,而处于 GaN 晶格中替位上的 Cr 原子一般呈 Cr³⁺ 状态,其本征磁矩为 3 μ_B ,即上述样品中对应磁活性的 Cr 原子比率分别为 7.0%, 7.3% 和 3.3%,都明显小于用分子束外延工艺制备的 GaCrN 单晶外延薄膜中磁活性 Cr 原子的比率。这可能与离子注入法制备的样品中处于非晶格替位上的 Cr 原子比率和缺陷密度都相对较高有关;另外,局部高浓度 Cr⁺ 形成的 Cr-N-Cr 网络结构呈现的反铁磁性状态^[14]也是上述现象的可能原因之一。

4 结论

在 MOCVD 工艺制备的 n 型、p 型和非掺杂 GaN 薄膜中,用双能态 Cr⁺ 注入法制备出了室温铁磁性的 GaCrN 薄膜样品。3 种样品在 300K 下都具有明显的磁滞回线,n 型、p 型和非掺杂样品在 300K 下的矫顽力 H_c 分别为 75, 125 和 100Oe,饱和磁化强度 M_s 分别为 12.6, 18.5 和 5.5emu/g。XRD 检测没有发现样品中有第二相形成,常规 Hall 测量显示样品呈高阻特性,但未测定出样品的载流子浓度和迁移率大小。样品的铁磁性源于 GaCrN 薄膜本身的铁磁交换作用,其饱和磁化强度与样品的初始载流子浓度大小有关。n 型和 p 型 GaN 样品注入 Cr 离子后形成 GaCrN 薄膜的磁化强度均显著大于非有意掺杂的样品,但具体的铁磁性耦合机理尚不清楚,还有待今后的进一步研究。

参考文献

- [1] Dietl T, Ohno H, Matsukura F, et al. Zener model description of ferromagnetism in zinc-blende magnetic semiconductors. *Science*, 2000, 287: 1019
- [2] Sato K, Katayama-Yoshida H. First principles materials design for semiconductor spintronics. *Semicond Sci Technol*, 2002, 17: 367
- [3] Wang Q, Sun Q, Jena P, et al. *ab initio* study of ferromagnetism in Ga_{1-x}Cr_xN thin films. *Phys Rev B*, 2005, 72: 045435
- [4] Park S E, Lee H J, Cho Y C, et al. Room-temperature ferromagnetism in Cr-doped GaN single crystals. *Appl Phys Lett*, 2002, 80: 4187

- [5] Hashimoto M, Zhou Y K, Kanamura M, et al. MBE growth and properties of GaCrN. *Solid State Commun*, 2002, 122, 37
- [6] Liu H X, Wu S Y, Singh R K, et al. Observation of ferromagnetism above 900K in Cr-GaN and Cr-AlN. *Appl Phys Lett*, 2004, 85, 4076
- [7] Haider M B, Yang R, Al-Brithen H, et al. Room temperature ferromagnetism in CrGaN: Dependence on growth conditions in RF N-plasma molecular beam epitaxy. *J Cryst Growth*, 2005, 285, 300
- [8] Lee J S, Lim J D, Khim Z G, et al. Magnetic and structural properties of Co, Cr, V ion-implanted GaN. *J Appl Phys*, 2003, 93, 4512
- [9] Polyakov A Y, Smirnov N B, Govorkov A V, et al. Electrical and optical properties of Cr and Fe implanted n-GaN. *J Appl Phys*, 2003, 93, 5388
- [10] Corliss L M, Elliott N, Hastings J M. Antiferromagnetic structure of CrN. *Phys Rev*, 1960, 117, 929
- [11] Suzuki K, Kaneko T, Yoshida H, et al. Synthesis of the compound CrN by DC reactive sputtering. *J Alloys Compounds*, 1998, 280, 294
- [12] Haussermann U, Viklund P, Bostrom M, et al. Bonding and physical properties of Hume-Rothery compounds with the PtHg₄ structure. *Phys Rev B*, 2001, 63, 125118
- [13] Thaler G T, Frazier R M, Abernathy C R, et al. Growth and thermal stability of Ga_{1-x}Cr_xN films. *Appl Phys Lett*, 2005, 86, 131901
- [14] Kim J J, Makino H, Sakurai M, et al. Structure and magnetic properties of Cr-doped GaN. *J Vac Sci Technol B*, 2005, 23, 1308

Ferromagnetic GaCrN Films Fabricated by Dual-Energy Implantation of Cr⁺*

Jiang Lijuan[†], Wang Xiaoliang, Liu Chao, Xiao Hongling, Wang Cuimei,
Ran Junxue, Hu Guoxin, and Li Jianping

(*Institute of Semiconductors, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China*)

Abstract: GaCrN ferromagnetic films with a thickness of 200nm are successfully prepared by Cr⁺ implantation at two energies into n-GaN, p-GaN, and unintentionally doped GaN epilayers grown on sapphire substrates by MOCVD, followed by a short anneal to remove implantation damage. Powder X-ray diffraction is carried out to investigate the phase composition of the films. Magnetic properties determined from SQUID indicate a connection between the saturation magnetization and the initial carrier concentration of the samples, as in our experiment, post-implanted n-GaN and p-GaN show much stronger magnetization than that of unintentionally doped GaN samples.

Key words: diluted magnetic semiconductor; GaCrN; ion implantation; ferromagnetism

PACC: 7550P; 6170T; 7560N

Article ID: 0253-4177(2007)S0-0341-04

* Project supported by the Knowledge Innovation Engineering of Chinese Academy of Sciences (No. KG CX2-SW-107-1), the National Natural Science Foundation of China (No. 60606002), and the State Key Development Program for Basic research of china (Nos. 2002CB311903, 2006CB604905, 513270605)

[†] Corresponding author. Email: ljjiang@red.semi.ac.cn

Received 22 November 2006, revised manuscript received 13 December 2006