

Mn⁺ 离子注入的 GaN 薄膜的光学性质及其磁性^{*}

李 杰 张 荣 修向前 卢佃清 俞慧强 顾书林 沈 波 郑有焯

(南京大学物理系, 南京 210093)

摘要: 利用离子注入法将磁性离子 Mn⁺ 注入到采用金属有机化学气相沉积法制备的 GaN 薄膜中, 获得了稀磁半导体 (Ga, Mn)N. 光致发光谱结果显示由于 Mn 的注入, 使 GaN 中常见的黄带发射被大大抑制. 在反射和吸收光谱中, 观察到锰引入的新吸收带, 分析表明该带是由电荷转移过程和锰引入能级 (价带顶上 310meV 处) 的吸收组成的. 透射光谱显示 (Ga, Mn) N 的光学带隙发生了红移, 计算表明该红移量为 30±5meV. 震动样品磁强计的测量结果证实了 Mn 掺杂的 GaN 样品在室温下具有铁磁性.

关键词: 稀磁半导体(DMS); GaN; Mn⁺; 铁磁性; 居里转变温度

PACC: 7855; 7500

中图分类号: TN 304. 2⁺ 3

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2003) 12-1276-04

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 基的 DMS, 尤其是 (Ga, Mn) N 更以其超过室温的居里转变温度^[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.

此前, Liu 等人利用 X 射线发射法 (PIXE) 对 (Ga, Mn) N 薄膜进行测量, 表明锰在 GaN 中主要是取代 Ga³⁺ 离子的晶格位置^[6]; Gebicki 等人的电子顺磁共振(EPR) 实验则证实了薄膜中存在 Mn²⁺ (d⁵) 离子构型^[7]. 然而, 由于重掺锰的 (Ga, Mn) N 薄膜较难获得, 且半导体中常用的电学测量方法所需要的金属-半导体接触在 (Ga, Mn) N 薄膜上也很难制备^[8]. 使得目前对于锰在 GaN 中的性质, 如引入

能级的位置、该能级是受主还是施主能级等知之甚少, 而这些性质对于磁光、磁电器件的制作非常重要, 对其性能也有很大的影响.

本文研究了用金属有机化学气相沉积法 (MOCVD) 生长的 GaN 外延层在注入 Mn⁺ 离子后的光学性质, 并通过震动样品磁强计 (VSM) 测量证实了重掺 Mn 的 GaN 薄膜在室温下具有铁磁性.

2 (Ga, Mn) N 薄膜的制备

实验中所采用的 GaN 样品是用传统的 MOCVD 在富氮条件下生长在 (0 0 0 1) 晶向的蓝宝石 (Al₂O₃) 衬底上的, 厚度约 1.5 μm. 在 150keV 的能量条件下, 将 Mn⁺ 磁性离子注入, 形成厚约 150nm 的掺 Mn 的 GaN 薄膜层. 注入后, 所有的样品在 900℃、NH₃ 气氛条件下退火 1 h. 表 1 中列出了四片样品在退火后的方块电阻、黄光发光 (YL) 强度和注入浓度等参量, 其中 A 为未掺锰的样品, B、C、D 是浓度分别为 4.4×10²⁰、1.1×10²¹、1.54×

^{*} 国家重点基础研究发展规划 (No. G2000068305), 国家高技术研究发展规划 (No. 2001AA311110), 国家自然科学基金 (批准号: 69976014, 60136020, 69987001) 和国家杰出青年基金 (No. 60025411) 资助项目

李 杰 男, 1978 年出生, 硕士研究生, 现从事高居里温度自旋半导体研究.

张 荣 男, 1964 年出生, 教授, 博士生导师, 现从事宽禁带半导体材料的生长和器件研究.

修向前 男, 1973 年出生, 博士, 副教授, 现从事宽禁带半导体材料的生长研究.

2002-12-18 收到, 2003-06-10 定稿

©2003 中国电子学会

10^{21} cm^{-3} 的重掺锰样品.

表 1 未掺杂和掺 Mn GaN 样品的方块电阻和黄光发光强度
Table 1 Resistivity and YL intensity of undoped and Mn doped samples

样品名称	体浓度 / cm^{-3}	百分比浓度 /%	方块电阻 / $(\Omega \cdot \square^{-1})$	$I_{\text{YL}}/I_{\text{BE}}$
A	—	—	30.0	361.00
B	4.4×10^{20}	2	> 1000	4.56
C	1.1×10^{21}	5	> 1000	3.38
D	1.54×10^{21}	7	> 1000	2.31

3 结果与分析

3.1 样品光学性质

图 1(a)、(b) 分别为以 Xe 灯的 300nm 线为激发光源, 室温下测量的样品 A、B 的归一化光致发光谱和光致发光谱上 YL 峰值强度与带边发光强度之比随注锰浓度的变化曲线. GaN 中的 YL 是指以 2.2~2.3eV 为中心的宽谱发光带. 目前认为 YL 的产生与镓空位 (V_{Ga}) 和镓空位-氧氮位 ($V_{\text{Ga}}\text{-O}_N$) 复合缺陷能级有关, 而该缺陷能级的浓度随费米能级 (E_F) 位置的降低而迅速下降, 使得 YL 只能在 n 型 GaN 中被观测到^[9, 10].

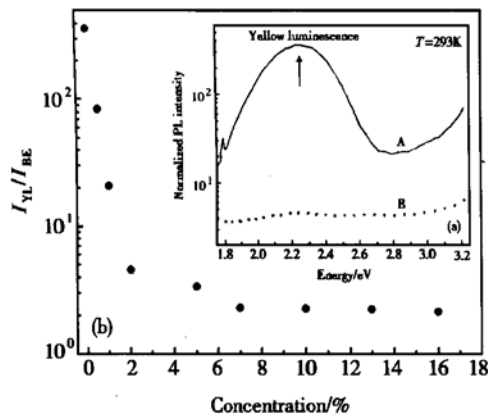


图 1 (a) 样品 A、B 的归一化光致发光谱 ($\lambda_{\text{ex}} = 300\text{nm}$), (b) 黄带发射峰值强度与带边发射强度之比随注锰浓度的变化关系

Fig. 1 (a) Normalized PL spectra of samples A and B with $\lambda_{\text{ex}} = 300\text{nm}$; (b) Ratio of YL to bandgap emission dependence of the manganese concentration

图 1(a) 中, 样品 A 的光致发光谱上出现了明显的 YL, 表明掺锰前样品是 n 型的; 而样品 B 的谱线上 YL 不明显. 同样地, 从图 1(b) 中可以看到, 样品的 YL 随注锰浓度的增加迅速减小, 并趋于消失, 这

表明锰在 GaN 中可能形成受主能级, 从而降低了 E_F 的位置, 使 GaN 中常见的黄光发射被大大抑制了.

图 2 是室温下测量的样品 A、B、C、D 的反射光谱曲线(谱线上的干涉条纹是由于 GaN 的膜厚有限造成的). 由图可见, 样品 A 仅出现了位于 3.4eV 处的 GaN 本征吸收带, 而掺锰样品的谱线上还形成了一个极小值在 3.0eV 附近的线形不对称的新吸收带, 其绝对强度随注锰浓度的增加而逐渐加强. 这表明锰的注入在 GaN 中引入了新的吸收过程. 作为类比, 我们也给出了同样条件下测得的透射光谱, 如图 3 所示. 从图上可以看出, GaN 的本征吸收边在注入 Mn^{2+} 离子后发生了红移.

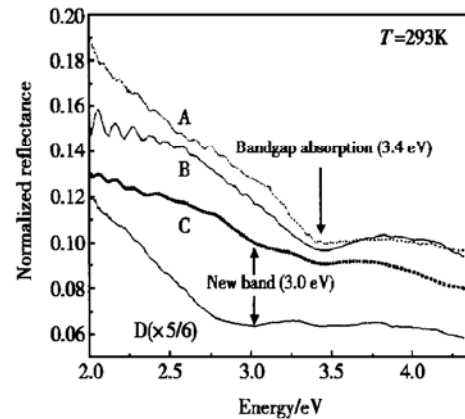


图 2 未掺杂和掺 Mn 浓度不同的 GaN 样品的反射光谱 (浓度参见表 1)

Fig. 2 Reflection spectra of undoped, and a series of Mn-doped samples listed in Table 1

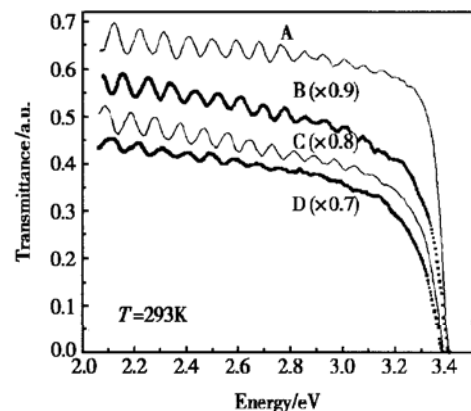


图 3 未掺杂和掺 Mn 浓度不同的 GaN 样品的透射光谱 (浓度参见表 1)

Fig. 3 Transmittance spectra of undoped and a series of Mn-doped samples listed in Table 1

图 4(a) 给出了根据变换关系^[11]从透射、反射谱得到的样品 A、D 的吸收系数 α 随入射光能量的变化曲线. 由图可见, 样品 D 的吸收系数曲线形成了一个从 2.7~3.3eV 的新吸收带; 并且根据吸收系数公式 $\alpha^2 \propto (h\nu - E_{\text{opt}})$, 其中 E_{opt} 为样品的光学带隙, 可计算出其 E_{opt} 红移了 $30 \pm 5 \text{ meV}$. 图 4(b) 中实线和虚线分别给出了锰引入的吸收 $\Delta\alpha$ 随入射光能量的变化曲线和对 $\Delta\alpha$ 分峰拟合的结果, 其中 $\Delta\alpha$ 是根据 Lucovsky 公式^[12]将样品 D 扣除本征吸收后得到的吸收系数. 由拟合结果可以看出 $\Delta\alpha$ 是由两个吸收峰组成的, 分别位于 3.26eV 和 3.08eV. 前者是锰离子参与的电荷转移过程($\text{VB}-4\text{A}_1$) 引起的吸收峰, 其中 4A_1 是锰离子的 4G 激发态在六角晶场下的分裂态^[13, 14]; 而后者则是由锰的受主态 $\text{A}[\text{d}^4 \text{ core} + \text{e}(\text{紧束缚的电子}) \rightarrow \text{MnGa}^2(\text{d}^5)]$ 与导带间的跃迁形成的, 该能级位于价带顶上 310meV 处. 这一结果比利用参考真空能级的束缚能法(VRBE)^[15]计算得到的能级位置(350meV)略低, 这可能与离子注入对表面的影响以及掺锰 GaN 价带顶相对真空能级位置的改变有关.

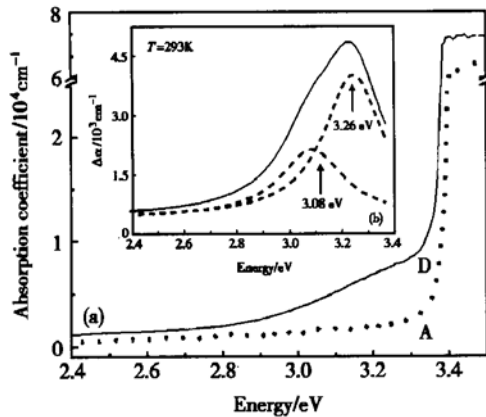


图 4 (a) 样品 A、D 的吸收系数曲线; (b) 锰相关的吸收系数 $\Delta\alpha$ 曲线及对其分峰拟合的结果(分别如实线和虚线所示)

Fig. 4 (a) Absorption coefficient of sample A and D; (b) $\Delta\alpha$, the Mn related absorption coefficient and the fitted results (as described by solid and dot lines)

3.2 磁性研究

使用振动样品磁强计在室温下测出了(Ga, Mn)N 的磁滞回线, 结果如图 5 所示. 在重掺 Mn ($1.54 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$) 的 GaN 样品 D 中, 当外场为 0.6T 时, 样品达到其饱和磁化强度, 约 6×10^{-4}

emu, 而其矫顽力约为 120e. 饱和磁化强度和矫顽力的存在, 有力地证实了 Mn 掺杂的 GaN 样品具备了室温下的铁磁性. 由于掺锰 III-V 族半导体薄膜的铁磁性是由空穴传递的间接交换作用(RKKY)产生的^[16], 而 n 型和高度补偿的薄膜则表现为顺磁和反铁磁性^[3, 17], 因此, 文中(Ga, Mn)N 薄膜铁磁性的出现证实了我们关于 Mn 在 GaN 中为受主型杂质的推断.

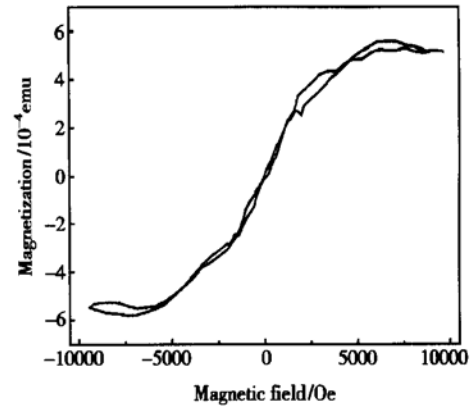


图 5 样品 D 的磁滞回线 $T = 290\text{K}$

Fig. 5 Hysteresis loop of sample D measured at 290K

4 结论

本文采用离子注入法制备了 III 族氮化物基的稀磁半导体(Ga, Mn)N. 研究结果表明, Mn 在 GaN 中形成了受主能级, 使 GaN 中常见的黄带发射被大大抑制了; 在反射光谱中观察到一个位于 3.0eV 附近的新吸收带; 从吸收系数谱中分析得出 Mn 形成的受主能级在价带顶上 310meV 处, 并且(Ga, Mn)N 的光学带隙发生了 $30 \pm 5 \text{ meV}$ 的红移; 振动样品磁强计实验还证实了 Mn 掺杂的 GaN 样品在室温下具有铁磁性, 即其居里转变温度在室温以上.

参考文献

- [1] Shen A, Ohno H, Matsukura F, et al. Superlattice and multi-layer structures based on ferromagnetic semiconductor (Ga, Mn)As. *Physica B*, 1998, 249~251: 809
- [2] Diet T, Cibert J, Kossacki P, et al. Ferromagnetism induced by free carriers in p-type structures of diluted magnetic semiconductors. *Physica E*, 2000, 7: 967
- [3] Ohno H. Ferromagnetism and heterostructures of III-V magnetic semiconductors. *Physica E*, 2000, 6: 702
- [4] Ang W, Chang Y, Guo X, et al. Optical and magnetic properties of advanced diluted magnetic semiconductor Cd_{1-x}

- $\text{Mn}_x\text{In}_{2-x}\text{Te}_4$. Chinese Journal of Semiconductors, 2002, 23: 1561 [安卫军, 常永勤, 郭喜平, 等. 新型稀磁半导体 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{In}_2\text{Te}_4$ 的光学和磁学性能. 半导体学报, 2002, 23: 1561]
- [5] Prinz G A. Magnetoelectronics application. J Magn Mater, 1999, 200: 57
- [6] Liu C, Alves E, Ramos A R, et al. Lattice location and annealing behavior of Mn implanted GaN. Nucl Instrum Methods Phys Rev B, 2002, 191: 544
- [7] Gebicki W, Adamowicz L, Strzeszewski J, et al. Raman scattering study of gallium nitride heavily doped with manganese. Mater Sci Eng, 2001, B82: 182
- [8] Xu X L, Shi C S. Defects and impurities in GaN. Progress in Phys, 2001, 21: 1 [许小亮, 施朝淑. GaN 中的缺陷与杂质. 物理学进展, 2001, 21: 1]
- [9] Shon Y, Kwon Y H, Kim D Y, et al. Magnetic characteristic of Mn^+ Ion implanted GaN Epilayer. Jpn J Appl Phys, 2001, 40: 5304
- [10] Neugebauer J, Van de Walle C G. Gallium vacancies and the yellow luminescence in GaN. Appl Phys Lett, 1996, 69: 503
- [11] Yu G, Wang G, Ishikawa H, et al. Optical properties of wurtzite structure GaN on sapphire around fundamental absorption edge (0.78~4.77eV) by spectroscopic ellipsometry and the optical method. Appl Phys Lett, 1997, 70: 3210
- [12] Lucovsky G. On the photoionization of deep impurity centers in semiconductors. Solid State Commun, 1965, 3: 299
- [13] Heitz R, Maxim P, Eckey L, et al. Excited states of Fe^{3+} in GaN. Phys Rev, 1997, B55: 4382
- [14] Korotkov R Y, Gegie J M, Han B, et al. Optical study of GaN: Mn co-doped with Mg grown by metal organic vapor phase epitaxy. Physica B, 2001, 308: 18
- [15] Caldas M J, Fazzio A, Zunger A. A universal trend in the binding energies of deep impurities in semiconductors. Appl Phys Lett, 1984, 45: 671
- [16] Animalu A O E. Intermediate quantum theory of crystalline solids. Englewood Cliffs: Prentice-Hall, 1977
- [17] Shoon Y, Kwon Y H, Kang T W. Optical characteristics of Mn^+ -ion-implanted GaN epilayers. J Cryst Growth, 2002, 245: 193

Optical Characteristics and Magnetism of Mn^+ -Ion-Implanted MOCVD-GaN Film*

Li Jie, Zhang Rong, Xiu Xiangqian, Lu Dianqing, Yu Huiqiang, Gu Shulin,
Sheng Bo and Zheng Youdou

(Department of Physics, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

Abstract: (Ga, Mn) N films are prepared by Mn^+ ion implanted into GaN epilayers grown by metal organic chemical vapor deposition (MOCVD). The properties of (Ga, Mn) N films are studied by optical and magnetic measurements. The photoluminescence results show that the yellow luminescence is greatly decreased in heavily Mn-doped GaN films. A new absorption band formed in the reflectance spectra and absorption coefficient spectra indicates the charge transfer and conduction band-Mn acceptor level transition process. Furthermore a $30 \pm 5 \text{ meV}$ redshift is observed in Mn-doped samples. Vibrating sample magnetometer (VSM) results prove that heavily Mn-doped GaN films have the ferromagnetic properties at room temperature.

Key words: diluted magnetic semiconductor; GaN; Mn^+ ; ferromagnetism; Curie conversion temperature

PACC: 7855; 7500

Article ID: 0253-4177(2003)12-1276-04

* Project supported by State Key Development for Basic Research of China (No. G2000068305), National High Technology Research and Development of China (No. 2001AA311110), National Natural Science Foundation of China (Nos. 69976014, 60136020, 69987001), and Distinguished Young Scientist (No. 60025411)

Li Jie male, was born in 1978, master, engaged in the research on high Curie temperature spin semiconductors.

Zhang Rong male, was born in 1964, professor, engaged in wide bandgap semiconductor materials and devices.

Xiu Xiangqiang male, was born in 1973, doctor, associate professor, engaged in wide bandgap semiconductor material growth.

Received 18 December 2002, revised manuscript received 10 June 2003

©2003 The Chinese Institute of Electronics