

# 低能离子束方法制备 Mn-Si 薄膜\*

刘力锋<sup>1</sup> 陈诺夫<sup>1,2</sup> 柴春林<sup>1</sup> 杨少延<sup>1</sup> 刘志凯<sup>1</sup>

(1 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)

(2 中国科学院力学研究所 国家微重力实验室, 北京 100083)

**摘要:** 采用低能离子束技术, 获得了 Mn 组分渐变的 Mn-Si 薄膜. 利用俄歇电子能谱法分析了样品的组分特性, X 射线衍射法和原子力显微镜法分析了样品的结构和形貌特性. 测试结果表明, 300℃ 下制备的样品 Mn 离子的注入深度要比室温下制备的样品深. 室温下制备的 Mn-Si 薄膜结构呈非晶态. 300℃ 下制备的 Mn-Si 薄膜发生晶化现象, 没有新相形成, 成功制备了 Mn-Si 固溶体薄膜.

**关键词:** 低能离子束; 硅; 锰; X 射线衍射

**PACC:** 8115J; 7340L

**中图分类号:** TN304.7      **文献标识码:** A      **文章编号:** 0253-4177(2005)S0-0094-04

## 1 引言

磁性半导体结合了半导体的电荷输运特性以及磁体的信息存储特性, 是制备自旋电子器件和磁电子器件的重要材料. 对于磁性半导体的研究主要集中在 III-V 族和 II-VI 族化合物半导体<sup>[1,2]</sup>. Si 材料是当前半导体工业的基础, 因此基于 Si 的磁性半导体材料的研究具有很大的应用价值. 然而, 由于磁性过渡族金属杂质在 Si 中的平衡固溶度很低, 且容易和 Si 反应形成过渡金属硅化物, Si 基磁性半导体的制备非常困难. 为了获得高的掺杂磁性离子浓度, 必须采用非平衡生长技术才能实现. 已经利用激光熔蒸的分子束外延法(LAMBE)<sup>[3]</sup>和气源分子束外延法(GSMBE)<sup>[4]</sup>制备了掺杂磁性过渡族金属元素 Mn 浓度达到百分之几的 Si 基稀磁半导体. 最近报道了利用真空蒸发方法制备的单相  $Mn_xSi_{1-x}$  ( $x=0.07$ ) 薄膜<sup>[5]</sup>表现出铁磁特性, 居里温度达到了 210K.

低能离子束技术是一种非平衡生长方法, 可准确控制离子的能量和种类, 是一种非常有效的掺杂技术. 本文报道利用低能离子束法将 Mn 离子注入 Si 单晶, 获得了 Mn-Si 薄膜.

## 2 材料制备

实验设备采用具有质量分离的低能离子束系统. 该设备具有高真空度, 低沉积速率, 利用磁质量分析器提纯, 可以使离子达到同位素纯等优点. 设备基本性能参数为: 靶室静态真空度为  $5.3 \times 10^{-8}$  Pa; 靶室动态真空度为  $1.2 \times 10^{-5}$  Pa; 离子能量为 0~1000eV(连续可调); 可分选原子量为 1~207(H~Pb); 衬底温度为 300~1073K. 样品衬底为 n 型 (001)Si 单晶, 电阻率约为  $2 \sim 4 \Omega \cdot \text{cm}$ , 为除去衬底表面的污物、重金属离子和氧化物, 实验前对 Si 衬底进行清洗和腐蚀. 清洗按照去离子水、无水乙醇、丙酮、四氯化碳的顺序进行超声清洗 10min, 再按相反的顺序超声清洗 10min. 然后在 10% 的 HF 稀溶液中腐蚀 30s 后取出. 将清洗腐蚀好的 Si 单晶片通过机械手送入真空室, 生长前对 Si 片在 800℃ 下加热 30min, 进一步去除表面的氧化层. 样品 1 生长时衬底温度为室温, 样品 2 的生长温度为 300℃, 离子能量均为 1000eV, 离子剂量均为  $7.5 \times 10^{17} \text{cm}^{-2}$ , 生长过程中离子束流约为 180 $\mu$ A.

\* 国家自然科学基金(批准号: 60176001 和 60390072), 国家重大基础研究发展计划(批准号: G20000365 和 G2002CB311905)资助项目

刘力锋 男, 1977 年出年, 博士研究生, 从事磁性半导体材料方面的研究工作.

2004-11-05 收到, 2004-12-16 定稿

### 3 测试与分析

#### 3.1 组分分析

对样品进行 AES 测试,分析样品表面和沿深度方向的成分变化情况. AES 测试的仪器型号为 PHI-610/SAM. 表面 AES 谱(未示出)表明两个样品表面都含有元素 Mn, Si, C 和 O. 图 1(a), (b) 分别是样品 1 和样品 2 的 AES 深度成分分析图. 从图 1 可看出, C 和 O 仅存在于样品近表面, 它们都随深度增加迅速下降. C 是样品取出生长室后表面被沾污造成的, O 是由于样品取出生长室后被氧化引入的. 从样品 1 的深度成分图可知, Mn 的原子百分比

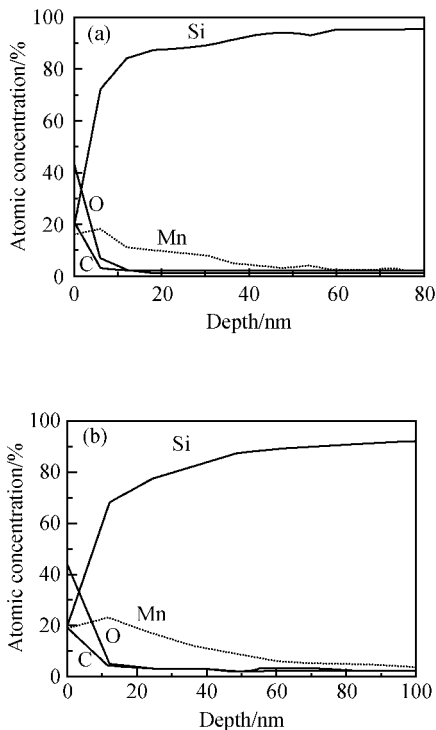


图 1 样品的 AES 深度成分分析图 (a) 样品 1; (b) 样品 2  
Fig. 1 AES depth profiles for sample 1 (a) and sample 2 (b)

在 6nm 处达到最大值 18%, 随深度增加逐渐减小, 在 60nm 后基本保持不变, 这是因为 60nm 后 Mn 含量已经很低超出了 AES 的测量精度范围. 样品 2 中 Mn 的原子百分比在 12nm 处达到最大值 23%, 然后随深度增加逐渐下降, 在深度约为 80nm 后基本保持不变. 两种样品均为 Mn 组分渐变的 Mn-Si 薄膜, 但它们中 Mn 离子的注入深度不同, 样品 2 中 Mn 离子注入得更深. 样品 1 的衬底温度为室温, 样

品 2 的衬底温度为 300°C, 两个样品中注入的 Mn 离子浓度和能量都一样. 这表明衬底温度对 Mn 的注入深度产生影响. 衬底温度越高, Mn 在样品中的注入深度越深. 从 Mn 的深度分析结果还可看出样品 1 中 Mn 的原子百分含量在深度分布上产生波动, 而样品 2 中 Mn 的原子百分含量在达到最高值后单调下降. 这一结果表明在室温注入的样品中存在局部的 Mn 偏聚现象, 加温注入则有利于消除这一现象.

#### 3.2 结构和形貌分析

在 Mn-Si 的二元相图中有很多相结构, 包括  $Mn_5Si_3$ ,  $MnSi$ ,  $Mn_{15}Si_{26}$ ,  $Mn_{27}Si_{47}$  以及 Mn 和 Si 的固溶相等. 为分析 Mn 注入 Si 后样品中的相结构, 对样品进行了 XRD 测试, 采用设备是日本 Rigaku 公司的 X 射线衍射仪, 采用  $CuK\alpha$  辐射. 图 2 是样品 1 和样品 2 的 XRD 图. 从图 2 中发现, 样品 1 中除了 Si(001) 的衬底峰外没有其他衍射峰. 样品 2 中除 Si(001) 的衬底峰外还出现了 Si(002) 消光峰. 样品 1 是室温下向 Si 单晶中注入 Mn 获得的, 大剂量的 Mn 注入破坏了 Si 的晶格结构而形成非晶的 Si-Mn 合金. 当衬底温度由室温提高为 300°C 时, 注入引起的晶格损伤发生自恢复现象, 使制备的样品晶化. 晶化过程中在大量 Mn 离子的参与下引入了大量的缺陷, 致使晶格结构不满足消光条件, 出现 Si(002) 消光峰<sup>[6]</sup>. 样品 2 中没有发现任何新相如 Mn 以及 Mn 的硅化物等的衍射峰. 因此认为样品 2 形成的是 Mn-Si 固溶体薄膜结构.

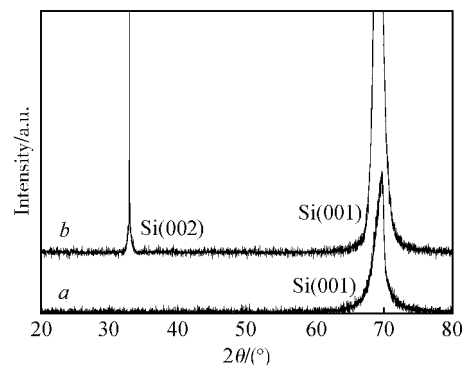


图 2 样品的 XRD 谱 曲线 a: 样品 1; b: 样品 2  
Fig. 2 X-ray diffraction spectra for sample 1 (curve a) and sample 2 (curve b)

AFM 法是一种非破坏性获取样品表面图象信息的检测方法, 可以快速方便地给出样品的二维和

三维表面形貌图. 我们对两个样品进行了 AFM 形貌观察. 图 3(a),(b)分别是样品 1 和样品 2 的三维 AFM 形貌图. 可看出两个样品的表面形貌有很大差异. 样品 1 的表面比较平坦没有明显的特征, 而样品 2 表面则呈岛状结构. 这一结果也进一步表明衬底温度为室温时制备的样品是非晶态的, 衬底温度为  $300^{\circ}\text{C}$  时制备的样品则发生晶化现象.

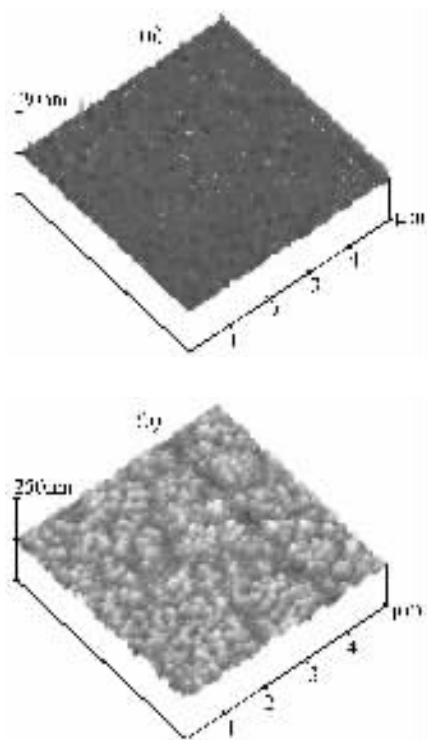


图 3 样品的 AFM 图 (a)样品 1;(b)样品 2

Fig. 3 Atomic force microscopy morphologies of sample 1 (a) and sample 2 (b)

## 4 结论

利用低能离子束技术, 以离子能量  $1000\text{eV}$ , 剂量为  $7.5 \times 10^{17} \text{cm}^{-2}$  向  $\text{n-Si}(001)$  单晶衬底注入 Mn 离子, 衬底温度为室温时制备了非晶态 Mn-Si 合金薄膜. 衬底温度为  $300^{\circ}\text{C}$  时样品发生晶化, 形成了 Mn-Si 固溶体薄膜.

## 参考文献

- [ 1 ] Ohno H, Shen A, Matsukura F, et al. (Ga, Mn)As: a new diluted magnetic semiconductor based on GaAs. *Appl Phys Lett*, 1996, 69:363
- [ 2 ] Haury A, Wasiela A, Arnoult A, et al. Observation of a ferromagnetic transition induced by two-dimensional hole gas in modulation-doped CdMnTe quantum wells. *Phys Rev Lett*, 1997, 79:511
- [ 3 ] Abe S, Nakasima Y, Okubo S, et al. Auger electron spectroscopy of super-doped Si: Mn thin films. *Appl Surf Sci*, 1999, 142:537
- [ 4 ] Nakayama H, Ohtab H, Kulatov E. Growth and properties of super-doped Si: Mn for spin-photonics. *Phys B*, 2001, 302/303:419
- [ 5 ] Kim H M, Kim N M, Park C S, et al. Growth of ferromagnetic semiconducting Si: Mn film by vacuum evaporation method. *Chem Mater*, 2003, 15:3964
- [ 6 ] Yokota T, Fujimura N, Morinaga Y, et al. Detailed structural analysis of Ce doped Si thin films. *Phys E*, 2001, 10:237

# Mn-Si Films Fabricated by Low Energy Ion Beam Deposition \*

Liu Lifeng<sup>1</sup>, Chen Nuofu<sup>1,2</sup>, Chai Chunlin<sup>1</sup>, Yang Shaoyan<sup>1</sup>, and Liu Zhikai<sup>1</sup>

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

(2 *National Laboratory of Micro-Gravity, Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China*)

**Abstract:** Manganese content gradually variational Mn-Si film is fabricated by low energy ion beam deposition method. The compositional properties of samples are studied by Auger electron spectroscopy. The structure and surface morphologies of samples are analyzed by X-ray diffraction and atomic force microscopy, respectively. Measurements show that manganese ions reach deeper in the sample grown at 300°C than one grown at room temperature, the structure of which is amorphous. The structure of the sample grown at 300°C is crystallized. There is no new phase except silicon in the sample grown at 300°C and indicates that Mn-Si solid solution film is obtained.

**Key words:** low energy ion beam; silicon; manganese; X-ray diffraction

**PACC:** 8115J; 7340L

**Article ID:** 0253-4177(2005)S0-0094-04

---

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China(Nos. 60176001,60390072) and the State Key Development Program for Basic Research of China(Nos. 20000365,2002CB311905)

Liu Lifeng male, was born in 1977, PhD candidate. His research activities mainly include magnetic semiconductor materials. Email: lfliu@red.semi.ac.cn

Received 5 November 2004, revised manuscript received 16 Dember 2004

©2005 Chinese Institute of Electronics