

# 室温和 350°C 下注 Mn 的 GaAs/AlGaAs 超晶格的磁学性质\*

王春华 陈涌海 王占国

(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)

**摘要:** 通过室温和 350°C 注 Mn 后热退火, 在 GaAs/AlGaAs 超晶格中引入了不同的亚微米磁性颗粒. 利用原子力显微镜、能量散射 X 射线谱、X 射线衍射和交变梯度磁强计研究了该颗粒膜材料的结构和磁学性质. 通过比较这些颗粒的饱和磁化强度、剩余磁化强度、矫顽力和剩磁比, 发现 350°C 注 Mn 的样品含有 MnGa 和 MnAs 两种磁性颗粒, 而室温注 Mn 的样品主要含有 MnAs 颗粒.

**关键词:** 离子注入; 磁性颗粒; 半导体

**PACC:** 7500; 8115

**中图分类号:** TN304.2'3

**文献标识码:** A

**文章编号:** 0253-4177(2004)10-1253-05

## 1 引言

把磁性和半导体结合在一起, 以便在同一种材料中完成信息处理和存储, 已经引起了人们极大的兴趣. 有很多种方法可以实现这种结合. 在半导体上生长的异质外延铁磁性薄膜具有室温铁磁性<sup>[1]</sup>, 例如在 GaAs 上生长 MnGa 膜或 MnAs 膜<sup>[2-4]</sup>. 但是这种外延膜的缺点是很难在它上面再生长 GaAs 层, 因此限制了它的应用<sup>[5]</sup>. 稀磁半导体(DMS)是另一种实现这种结合的方法<sup>[6]</sup>. 它们能够和半导体匹配<sup>[7]</sup>, 但是其居里温度非常低<sup>[8]</sup>, 例如, 目前 GaMnAs 稀磁半导体的居里温度最高只能达到 150K<sup>[9]</sup>. 在半导体中引入铁磁性的结构是一种很好的方法<sup>[10-12]</sup>, 它具有室温铁磁性和与半导体匹配的双重优点. 包含 MnAs 或 MnGa 亚微米颗粒的 GaAs 是一种这样的材料, 它已经显示了磁阻和磁光效应, 有可能用来制造新型器件<sup>[13-15]</sup>. 目前有两种方法制备这种富含 MnAs 或 MnGa 团簇的 GaMnAs 颗粒膜材料, 即对低温分子束外延(LT-MBE)生长的 GaMnAs 进行退火<sup>[13,15-17]</sup>, 以及将 Mn 离子

注入到 GaAs 中然后进行热退火<sup>[18-21]</sup>. 相对来说, 后一种方法对设备要求比较简单, 并且能够结合掩膜进行选区注入, 因此已有很多相关的研究. 但到目前为止, 大量的研究集中在室温注 Mn 的 GaAs 体材料. 本文研究了室温和 350°C 下注 Mn 的 GaAs/AlGaAs 超晶格的结构性质和室温下的磁学性质, 发现离子注入温度对磁性颗粒的形成有重要影响. 采用超晶格结构的目的是想观察空穴的量子限制效应对磁性的贡献<sup>[9,22]</sup>, 但预计在低温才可能观察到这种贡献. 在室温下, 铁磁性主要来自于磁性颗粒, 与空穴自旋无关, 所以超晶格结构无明显作用.

## 2 实验

我们制备了两种结构的超晶格材料. 在半绝缘 (001) GaAs 衬底上相继生长 100nm 厚的 GaAs 缓冲层和 50nm 厚的 Al<sub>0.31</sub>Ga<sub>0.69</sub>As 层. 然后生长 10 个周期的 GaAs(10nm)/Al<sub>0.31</sub>Ga<sub>0.69</sub>As(10nm) 超晶格, 最后覆盖 30nm 厚的 GaAs 层. 这是第一种结构, 用 A 表示. 第二种结构中的超晶格为 20 个周期的 GaAs(5nm)/Al<sub>0.31</sub>Ga<sub>0.69</sub>As(5nm), 其他部分与

\* 国家自然科学基金(批准号: 90201007)及国家重点基础研究发展规划(批准号: G20000683)资助项目

王春华 男, 1980 年出生, 硕士研究生. 主要从事半导体材料方面的研究.

2003-10-21 收到, 2004-02-20 定稿

©2004 中国电子学会

第一种相同,用 B 表示. 另外还选取了一组半绝缘 (001) GaAs 材料进行对比研究, 这组样品用 C 表示. 每组样品选取两个, 分别在室温和 350°C 下注 Mn, 注入能量为 400keV, 注入剂量为  $2 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$ . 室温注 Mn 的样品用 1 表示, 350°C 注 Mn 的样品用 2 表示. 这样, A2 就表示具有第一种结构并在 350°C 下注 Mn 的样品. 然后样品在 N<sub>2</sub> 气氛中进行快速热退火, 超晶格样品在 760°C 退火 10s, SI-GaAs 样品在 700°C 退火 10s. 退火过程中样品表面用另一块 GaAs 片覆盖, 以减少样品表面 As 的挥发.

### 3 结构性质

首先用原子力显微镜 (AFM) 观察了样品的表面形貌, 图 1 显示了几个典型的表面形貌. 可以看到, 在室温注 Mn 样品的表面上有一些较大的白块, 它们的形状不规则. 这些较大的白块可能是由小颗

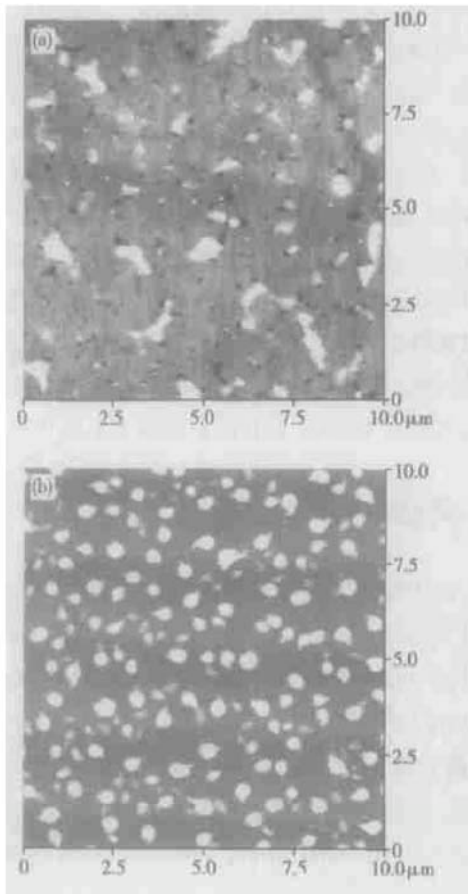


图 1 A1(a) 和 A2(b) 样品表面的原子力显微图像 ( $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$ )

Fig. 1 AFM images on the surface of samples A1 (a) and A2(b) ( $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$ )

粒聚集在一起而形成的. 这些小的颗粒平均直径约为 40nm, 平均高度为 10nm. 在 350°C 注 Mn 的样品 A2 表面也有一些突出的颗粒, 但与室温注 Mn 样品 A1 相比, 它们的尺寸和高度都较大. 根据其尺寸和高度, 可以把它们分为两种, 其中大颗粒的平均直径约为 400nm, 平均高度为 100nm; 小颗粒的平均直径约为 150nm, 平均高度为 20nm. 根据 Shi 等人 AFM 和透射电镜 (TEM) 对比研究的结果, 表面上的这些颗粒是薄膜中的微晶穿透了表面的一部分<sup>[10]</sup>. 因此, 表面形貌上的差异反映了内部颗粒的差异.

我们还测量了单个颗粒中和颗粒外的能量色散 X 射线 (EDX) 谱, 电子束直径为 20nm. 表 1 显示了所得结果, 可以看到 Mn 确实集中在颗粒中. 实验中, 电子束能量为 10keV, 电子的穿透深度为 800nm, 大于颗粒尺寸, 因此 EDX 信号包含了来自衬底原子的信息. 所以我们不能从原子百分比确定颗粒的化学组分.

表 1 A2 和 B2 样品表面颗粒中和颗粒外的原子百分比

Table 1 Atom percentage in and outside precipitate in samples A2 and B2

样品	位置	Ga/at%	As/at%	Al/at%	Mn/at%
A2	颗粒中	38.99	39.96	4.91	16.14
	颗粒外	41.67	50.78	7.55	0
B2	颗粒中	43.70	38.94	2.52	14.84
	颗粒外	41.78	51.45	6.77	0

我们采用 X 射线衍射 (XRD) 研究样品的成分. 图 2 为样品 A1 的 XRD 谱. 图中 28.6° 和 66.2° 处的两个比较高的峰分别对应 GaAs 的 (002) 和 (004) 面, 而 43.6° 和 59.3° 处的两个峰对应于 Mn<sub>3</sub>As. 峰 1 和峰 2 对应于 Mn 的氧化物. 对于 350°C 注 Mn 的样品, 则很少观察到与 MnAs 相关的峰. 这说明在室

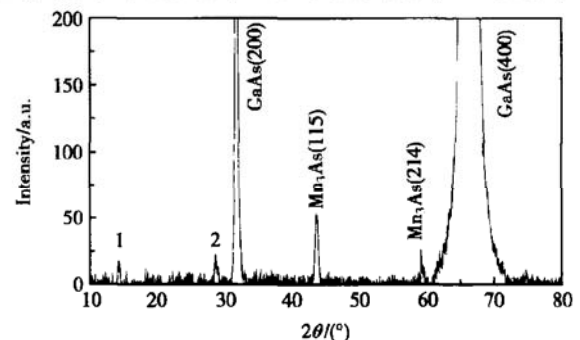


图 2 室温下样品 A1 的 XRD 谱

Fig. 2 XRD spectrum of sample A1 measured at RT

温注 Mn 的样品中含有较多的 MnAs 成分.

#### 4 磁学性质与讨论

我们用交变梯度磁强计测试了样品在室温下的磁学性质. 图 3 显示了两个典型的磁滞回线. 样品 B1 的磁滞回线是光滑的, 而样品 B2 的磁滞回线呈阶梯形状, 这表明它包含两种铁磁性颗粒. 为了判定这两种颗粒的成分, 必须知道它的磁学参数例如饱和磁化强度 ( $M_s$ ), 剩余磁化强度 ( $M_r$ ), 矫顽力 ( $H_c$ ) 和剩磁比 ( $S_q$ ).

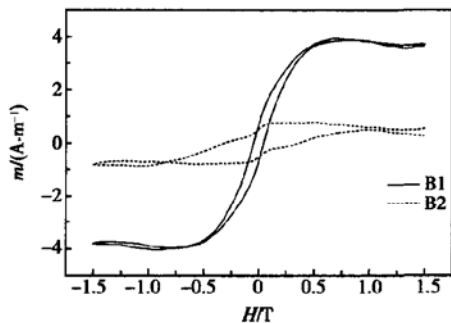


图 3 室温下磁场平行于样品表面时 B1 和 B2 的磁滞回线  
Fig. 3 Magnetization curves of sample B1 and B2 with field in plane at RT

对于样品 B2, 其磁滞回线是阶梯状, 这些磁性参数不能从磁滞回线中直接读出, 但可以通过高斯曲线拟合法把它们提取出来. 在图 4(a) 中可以看到, 样品 B1 的磁滞回线下降支的微分曲线可以用一个高斯峰拟合. 对于样品 B2, 它的磁滞回线下降支的微分曲线包含两个峰, 我们用两个高斯峰来拟合它. 如图 4(b) 所示, 图中实线是原始的微分曲线, 虚线是两个高斯峰及其叠加, 可以看到拟合曲线和实验曲线吻合得比较好.

根据高斯曲线的形状, 可以得到这些磁学参数. 例如, 高斯峰在  $x$  轴上对应的位置等于矫顽力, 高斯曲线和  $x$  轴之间的面积是饱和磁化强度的两倍, 而两直线  $x = -H_c$  (在上升支中取  $x = H_c$ ),  $x = 0$  与高斯曲线和  $x$  轴所包含区域的面积等于剩余磁化强度. 这种方法的正确性可以从样品 A1 中得到验证, 因为样品 A1 的这些磁性参数可以从图中直接读出. 例如, 通过拟合得出的 B1 样品的饱和磁化强度, 剩余磁化强度, 矫顽力分别为  $7.5 \times 10^{-9} \text{ A} \cdot \text{m}^2$ ,  $1.2 \times 10^{-9} \text{ A} \cdot \text{m}^2$  和 0.048T; 而从 B1 的磁滞回线

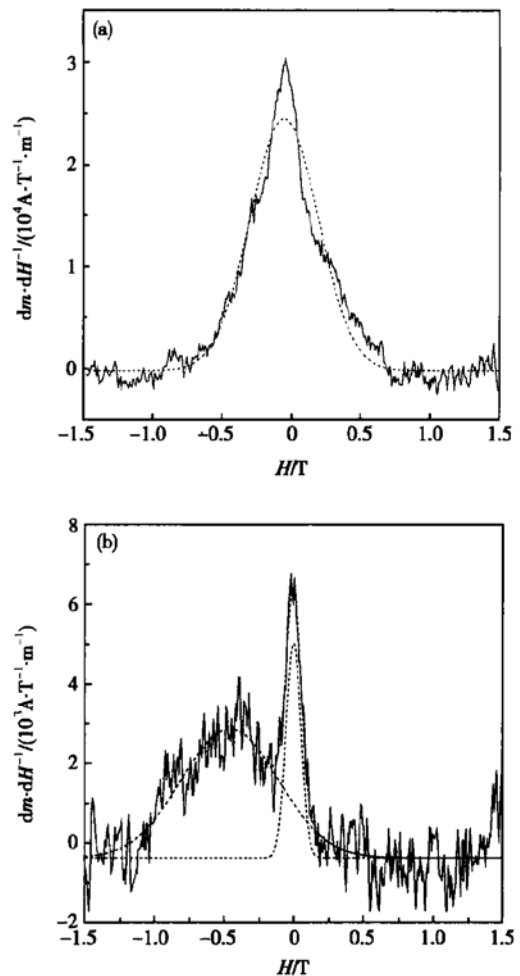


图 4 用高斯峰拟合样品 B1(a) 和 B2(b) 磁滞回线下降支的微分曲线

Fig. 4 Simulated differential curves for the descending branch of magnetic hysteresis loop of samples B1 (a) and B2 (b) by Gauss peaks

中读出来的值分别为  $7.7 \times 10^{-9} \text{ A} \cdot \text{m}^2$ ,  $1.4 \times 10^{-9} \text{ A} \cdot \text{m}^2$  和 0.042T, 在误差允许的范围内, 可以认为这种方法是正确的.

对所有样品的磁滞回线进行拟合, 得出的磁学参数显示在表 2 中. 每条磁滞回线包括两支, 即上升支和下降支, 我们取两支中的平均值作为某一参数的最终值.

矫顽力是铁磁性材料的固有性质. 从它的值可以判断出颗粒的成分. 当然, 某种铁磁性物质的矫顽力不是完全固定的, 它受很多因素的影响, 尤其是对于铁磁性粒子, 矫顽力受尺寸影响很大. Shi 等人通过 Mn 离子注入然后进行热退火研究了 GaAs 中的 MnGa 颗粒的性质, 他们发现 MnGa 的直径约为

200nm,  $H_c$  约为  $0.5T^{[10]}$ . De Boeck 等人报道了 LT-MBE 生长的 GaMnAs 经过退火形成了 MnAs, 直径从 25~30nm,  $H_c$  大约为  $0.0131T^{[13]}$ . Wellman 等人报道通过在低温生长的 GaAs 中注 Mn 形成了 MnAs 微晶, 直径范围为 10~50nm,  $H_c$  范围为  $0.001\sim 0.009T^{[18]}$ . 他们也研究了不同注入剂量、退火温度和时间对材料磁性的影响. 总的说来, MnGa 颗粒直径通常较大, 为 180~400nm, 矫顽力为  $0.1\sim 0.5T$ , 而 MnAs 颗粒直径较小, 为 10~50nm, 矫顽力为  $0.001\sim 0.034T$ . 从表 2 中看到, 350°C 注 Mn 样品中的两种颗粒的矫顽力分别为  $0.45\sim 0.6T$  和  $0.0065\sim 0.02T$ , 它们差别较大, 超出了由粒子尺寸大小引起的差异范围, 因此可以判定它们分别为 MnGa 和 MnAs. 而室温注 Mn 样品中的颗粒为 MnAs.

表 2 六个样品的磁性参数

Table 2 Magnetic parameters of six samples

Sample	$H_c/T$	$M_s/10^{-9}(A \cdot m^2)$	$M_r/10^{-9}(A \cdot m^2)$	$S_q$
A1	0.018	6.8	0.67	0.1
B1	0.042	8.6	1.2	0.14
C1	0.0127	1.88	0.13	0.07
A2	0.6006	1.1	1.1	1
	0.0139	0.72	0.09	0.13
B2	0.452	1.08	0.92	0.85
	0.0065	0.39	0.03	0.08
C2	0.591	0.77	0.73	1
	0.0204	0.29	0.04	0.14

我们能还从剩磁比的值进一步确定以上结论. 理想情况下, 对于多晶各向同性材料, 如果是单轴晶体, 剩磁比等于 0.5, 如果是多轴晶体(三轴或四轴晶体), 剩磁比等于 0.832 或 0.866.  $\alpha$ -MnAs 是单轴晶体而 MnGa 是多轴晶体(三轴晶体或四轴晶体). 在表 2 中, 350°C 注 Mn 样品中的两种颗粒的剩磁比分别在 0.85~1 和 0.08~0.14 之间变化, 因此它们分别对应于 MnGa 和 MnAs 颗粒. 室温注 Mn 样品的剩磁比为 0.07~0.14, 对应于 MnAs 颗粒. 含 MnAs 颗粒的材料剩磁比小于 0.5, 可能是由于部分颗粒足够小以致显示了超顺磁性所致.

由此看出, 350°C 注 Mn 和室温注 Mn 样品中形成了不同的微晶. 有几个因素可能导致这种差异: 350°C 注 Mn 比室温注 Mn 样品的晶体质量好, 缺陷较少, 所以成核中心少, Mn 离子迁移较快, 有助于形成较大的颗粒; 另外, 高的退火温度导致较多的 As 挥发从而使样品富含 Ga; 结果导致 350°C 注 Mn

样品中较大的 MnGa 颗粒的形成.

从表 2 还可以看到, 350°C 注 Mn 样品要比室温注 Mn 样品的饱和磁化强度小几倍. Tanaka 测量的 MnAs 体材料的饱和磁化强度为  $(6\sim 7) \times 10^5 A/m$ , 而 MnGa 体材料的饱和磁化强度仅为  $(2.25\sim 2.70) \times 10^5 A/m^{[2-4]}$ . 因此容易理解包含 MnGa 和 MnAs 两种颗粒的 350°C 注 Mn 样品比仅包含 MnAs 颗粒的室温注 Mn 样品的饱和磁化强度小. 当然, 也有另外一种可能, 就是由于 Mn 离子的逃逸, 350°C 下实际注入 Mn 离子的数目没有达到标称的数值.

以上讨论的室温铁磁性主要来自于磁性颗粒, 因此超晶格结构对空穴的量子限制作用不会显示出来, 超晶格样品和半绝缘体材料样品没有明显的区别. 预计在低温下, 可以观察到量子限制效应对空穴与 Mn 离子自旋相互作用的影响, 这方面的工作正在进行.

## 5 结论

在不同温度下进行 Mn 离子注入然后进行热退火, 在 GaAs/AlGaAs 超晶格中引入了不同的亚微米磁性颗粒. 通过原子力显微镜, 发现不同温度注 Mn 的样品表面形貌上存在差别. 在 XRD 谱发现了  $Mn_3As$  的峰. 交变梯度磁强计测试表明, 350°C 注 Mn 样品的磁滞回线具有阶梯形状. 通过比较它们的饱和磁化强度、剩余磁化强度、矫顽力和剩磁比, 我们认为 350°C 注 Mn 的样品含有 MnGa 和 MnAs 两种颗粒, 而室温注 Mn 的样品主要含有 MnAs 颗粒. 说明注入温度对磁性颗粒膜的形成有重要影响.

## 参考文献

- [1] Prinz G A. Hybrid ferromagnetic-semiconductor structures. Science, 1990, 250: 1092
- [2] Tanaka M, Harbison J P, De Boeck J, et al. Epitaxial growth of ferromagnetic ultrathin MnGa films with perpendicular magnetization on GaAs. Appl Phys Lett, 1993, 62: 1565
- [3] Tanaka M, Harbison J P, Park M C, et al. Epitaxial orientation and magnetic properties of MnAs thin films grown on (001) GaAs: Template effects. Appl Phys Lett, 1994, 65: 1964
- [4] Tanaka M, Harbison J P, Park M C, et al. Epitaxial ferromagnetic MnAs thin films grown by molecular-beam epitaxy on GaAs: Structure and magnetic properties. J Appl Phys, 1994, 76: 6278
- [5] Tanaka M, Saito K, Nishinaga T. Epitaxial MnAs/GaAs/MnAs trilayer magnetic heterostructures. Appl Phys Lett,

- 1999, 74: 64
- [ 6 ] 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
- [ 7 ] Hayashi T, Tanaka M, Seto K, et al. III-V based magnetic (GaMnAs)/nonmagnetic (AlAs) semiconductor superlattices. *Appl Phys Lett*, 1997, 71: 1825
- [ 8 ] Matsukura F, Ohno H, Shen A, et al. Transport properties and origin of ferromagnetism in (Ga, Mn)As. *Phys Rev B*, 1998, 57: R2037
- [ 9 ] Ku K C, Potashnik S J, Wang R F, et al. Highly enhanced Curie temperature in low-temperature annealed [Ga, Mn]As epilayers. *Appl Phys Lett*, 2003, 82: 2302
- [ 10 ] Shi Jing, Kikkawa J M, Proksch R, et al. Assembly of submicrometre ferromagnets in gallium arsenide semiconductors. *Nature*, 1995, 377: 707
- [ 11 ] Shi Jing, Gider S, Babcock K, et al. Magnetic clusters in molecular beams, metals, and semiconductors. *Science*, 1996, 271: 937
- [ 12 ] Shi Jing, Awschalon D D, Petroff P M, et al. Assembly and imaging of submicron ferromagnets in GaAs. *J Appl Phys*, 1997, 81: 4331
- [ 13 ] De Boeck J, Oesterholt R, Van Esch A, et al. Nanometer-scale magnetic MnAs particles in GaAs grown by molecular beam epitaxy. *Appl Phys Lett*, 1996, 68: 2744
- [ 14 ] Shimizu H, Miyamura M, Tanaka M. Enhanced magneto-optical effect in a GaAs/MnAs nanoscale hybrid structure combined with GaAs/AlAs distributed Bragg reflectors. *J Vac Sci Technol B*, 2000, 18: 2063
- [ 15 ] Akinaga H, De Boeck J, Borghs G, et al. Negative magnetoresistance in GaAs with magnetic MnAs nanoclusters. *Appl Phys Lett*, 1998, 72: 3368
- [ 16 ] Akinaga H, Miyanishi S, Tanaka K, et al. Magneto-optical properties and the potential application of GaAs with magnetic MnAs nanoclusters. *Appl Phys Lett*, 2000, 76: 97
- [ 17 ] Tanaka M, Shimizu H, Miyamura M. Enhancement of magneto-optical effect in a GaAs/MnAs hybrid nanostructure sandwiched by GaAs/AlAs distributed Bragg reflectors: epitaxial semiconductor-based magneto-phonic crystal. *J Cryst Growth*, 2001, 227: 839
- [ 18 ] Wellmann P J, Garcia J M, Feng J L, et al. Formation of nanoscale ferromagnetic MnAs crystallites in low-temperature grown GaAs. *Appl Phys Lett*, 1997, 71: 2532
- [ 19 ] Ando K, Chiba A, Tanoue H. Uniaxial magnetic anisotropy of submicron MnAs ferromagnets in GaAs semiconductors. *Appl Phys Lett*, 1998, 73: 387
- [ 20 ] Wellmann P J, Garcia J M, Feng J L, et al. Giant magnetoresistance in a low-temperature GaAs/MnAs nanoscale ferromagnet hybrid structure. *Appl Phys Lett*, 1998, 73: 3291
- [ 21 ] Yuldashev S U, Shon Y, Kwon Y H, et al. Enhanced positive magnetoresistance effect in GaAs with nanoscale magnetic clusters. *J Appl Phys*, 2001, 90: 3004
- [ 22 ] Lee Byoung-hak, Jungwirth T, Macdonald A H. Theory of ferromagnetism in diluted magnetic semiconductor quantum wells. *Phys Rev B*, 2000, 61: 15606

## Ferromagnetism of GaAs/AlGaAs Superlattice Implanted with Mn at Room Temperatures and 350°C\*

Wang Chunhua, Chen Yonghai and Wang Zhanguo

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

**Abstract:** Different submicron ferromagnets are fabricated into GaAs/AlGaAs superlattice through ion implantation at room temperature and 350°C followed by subsequent thermal annealing. The structural and magnetic properties of the granular film are studied by atomic force microscope, energy dispersion X-ray spectrum, X-ray diffraction, and alternating gradient magnetometer. By comparing their saturation magnetization, remanence magnetization, coercivity, and remanence ratio, it is confirmed that the MnGa and MnAs precipitates are formed in the 350°C implanted samples whereas only MnAs precipitates are formed in the samples implanted at room temperature.

**Key words:** ion implantation; magnetic precipitates; semiconductor

**PACC:** 7500; 8115

**Article ID:** 0253-4177(2004)10-1253-05

\* Project supported by National Natural Science Foundation of China(No. 90201007), and State Key Development Program for Basic Research of China(No. G20000683)

Wang Chunhua male, was born in 1980, master candidate. He is engaged in research on semiconductor materials.

Received 21 October 2003, revised manuscript received 20 February 2004

©2004 The Chinese Institute of Electronics