

# 低能离子束沉积制备 GaAs : Gd 的研究\*

宋书林<sup>1</sup> 陈诺夫<sup>1,2</sup> 周剑平<sup>1</sup> 尹志岗<sup>1</sup> 李艳丽<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 100080)

**摘要:** 对室温条件下用低能离子束沉积得到的 GaAs : Gd 样品, 借助 X 射线衍射(XRD) 和高分辨 X 射线衍射(HR-XRD) 进行了结构分析, 结果表明没有出现新的衍射峰, 并且摇摆曲线的形状与 Gd 的注入计量密切相关. 运用 X 光电子能谱仪对比分析了 Gd 注入后, 衬底中主要元素 Ga2p 和 As3d 的化学位移, 以及不同计量的样品中注入的 Gd4d 芯能级束缚能的变化, 并分析了铁磁性产生的可能原因.

**关键词:** GaAs : Gd; X 射线衍射; X 光电子能谱

**PACC:** 2550B; 7310; 7450

**中图分类号:** TN304.7      **文献标识码:** A      **文章编号:** 0253-4177(2004)12-1658-04

## 1 引言

III-V 族半导体具有良好的电学和光学性质, 因而被广泛应用于高速电子器件和光电器件中, 但 these 半导体器件中载流子的自旋自由度并没有得到充分利用. 另一方面, 具备半导体性质和磁性材料特性的稀磁半导体材料(DMS) 为量子计算机和非易失性存储器件等的研制提供了可能<sup>[1,2]</sup>.

自 Ohno 等人首次通过低温分子束外延法(LT-MBE) 成功制备 Ga<sub>0.953</sub>Mn<sub>0.047</sub>As ( $T_c = 110\text{K}$ ) 材料<sup>[3]</sup>, 对这一领域的探索引起广大研究者的浓厚兴趣<sup>[4,5]</sup>. 研究者采取改变材料生长过程中的参数、掺杂过渡族金属离子的种类和进行退火等方式来提高材料的铁磁性转变温度. 而采用分子束外延生长方式会导致 As 的过量引入, 减弱离子间铁磁性交换作用从而限制了居里温度的提高<sup>[6]</sup>. 稀土元素中半满的 f 壳层使其拥有良好的磁学性质, 如 Gd 的自旋磁矩为  $7.9\mu_B$ . 通过对采用低能离子束沉积方式在 GaAs 中首次引入 Gd 形成的 GaAs : Gd 薄膜开展研究, 将会为进一步了解磁性半导体的性质提供更多的内容.

## 2 实验

所采用的低能双离子束沉积(mass analyzed low energy dual ion beam deposit, IBD) 设备, 具有高真空度, 并可利用磁质量分析器的离子质量分析功能, 对其他工艺不易实现的难提纯、难化合、易氧化的特殊材料进行提纯, 使离子纯度达到同位素纯等优点. 本台设备的结构和工作原理参见文献[7], 其基本性能参数为: 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 30 ~ 1500eV (连续可调); 可分选原子量为 1~ 207(H-Pb); 衬底温度的变化范围是 300~ 1073K.

所用衬底为半绝缘 GaAs(100) 单晶片, 除去衬底表面的污物、重金属离子和氧化物后, 经过清洗和腐蚀后的衬底<sup>[8]</sup>, 通过机械手送入真空室(真空度优于  $1 \times 10^{-6}$  Pa). 离子由 Bernas 源电离产生, 经过加速电压引出, 通过质量分析器得到所需的离子, 再减速到 1000eV 聚焦使 Gd 离子浅注入到 GaAs 衬底中. 室温条件下注入离子的剂量分别为  $8.0 \times 10^{16}$  cm<sup>-2</sup> (样品 A)、 $1.6 \times 10^{17}$  cm<sup>-2</sup> (样品 B) 和  $3.2 \times 10^{17}$  cm<sup>-2</sup> (样品 C), 注入过程中离子束流大小为 20~

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

宋书林 男, 1976 年出生, 博士研究生, 从事磁性半导体的制备及性质研究工作. Email: slsong@red.semi.ac.cn

陈诺夫 男, 1959 年出生, 教授, 博士生导师, 主要从事化合物半导体材料、磁性半导体材料以及微重力环境半导体材料的制备及性质研究工作.

40  $\mu$ A.

### 3 结果与分析

运用 X 射线衍射(XRD)和高分辨 X 射线衍射(HR-XRD)分析了样品的结构变化特点,并借助于 X 光电子能谱仪(XPS)对比分析了注入样品中主要元素化学位移的规律.样品中元素的分布规律和磁性分析结果已经另文发表<sup>[9]</sup>,其中一个样品在室温条件下具有铁磁性,但有待于进一步深入分析.

#### 3.1 结构分析

运用日本理学(Rigaku)公司的转靶 X 射线衍射仪(D/max-2400),采用  $\theta$ - $2\theta$  联动扫描模式在  $10^\circ \sim 90^\circ$  范围内进行扫描.分析结果显示除了 GaAs 衬底的(002)和(004)衍射峰,没有其他的衍射峰出现,表明样品中没有生成其他二元化合物的新相.

运用高分辨 X 射线衍射仪可以进一步分析元素注入后晶格常数的变化特点,借助于 Philips X'pert-MRD 设备对样品的(004)峰采用  $\omega$ - $2\theta$  扫描模式进行了分析.从图 1 摇摆曲线的形状可以看出两个特点:一是所有样品在(004)峰的低端方向有一个连续分布的突起,但并没有与(004)峰完全分离开来.未注入样品的(004)峰是对称分布的,注入样品的这一特点说明注入的 Gd 离子造成了晶格膨胀;另外一个特点是突起的形状不同,随着元素 Gd 注入计量的增加突起变得更为平缓.根据元素在样品内部深度分析结果,注入元素 Gd 在样品中的分布是一个渐变的过程<sup>[9]</sup>,相同注入能量条件下,大剂量注入使得元素的分布变化更为连续,这与元素注入后摇摆曲线的衬底(004)峰一侧突起变化的特点一致.

#### 3.2 化学位移分析

X 光电子能谱(XPS)可以对样品表面,以及通过采用一定能量的氩离子束对样品进行剥离来详细分析样品内部的化学组份和结构特点.为了减少被污染的表面实验结果的影响,所有样品都使用 2keV 的 Ar 离子源进行了三分钟的轰击.分析设备型号为 VG MK-II 型 X 光电子能谱仪,以 Al K $\alpha$  作激发源,实验结果采用 C1s 峰进行标定.

不同元素内壳层芯能级上的电子束缚能对局域电荷环境非常敏感,因而可以通过 XPS 峰的移动来了解 Gd 注入前后主要元素的化学位移,以及不同

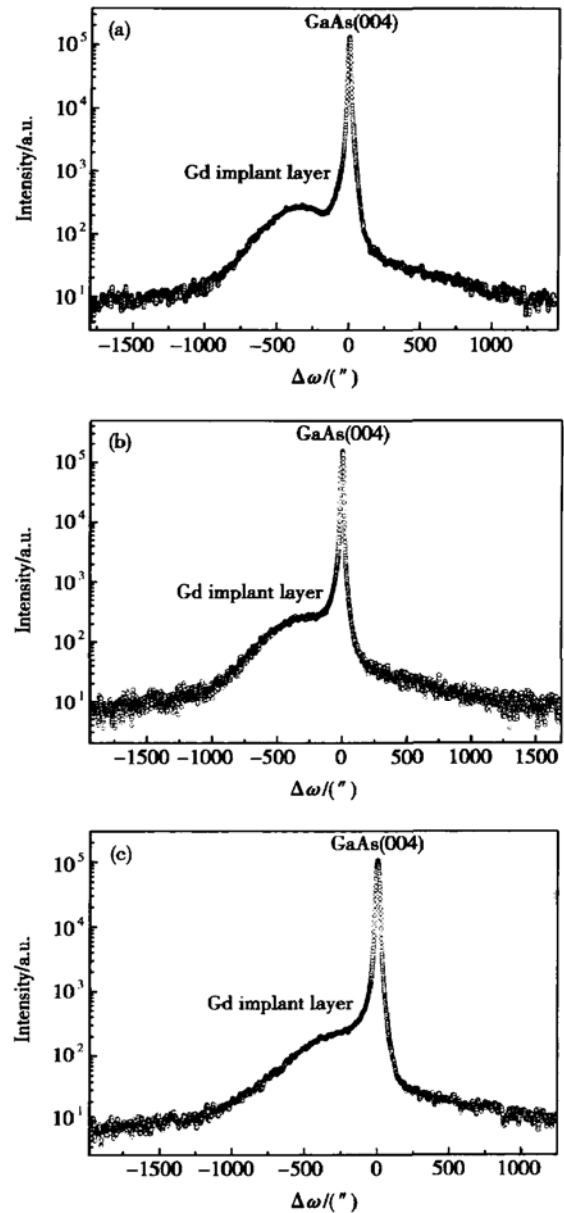


图 1 样品(004)峰摇摆曲线 (a)样品 A; (b)样品 B; (c)样品 C  
Fig. 1 GaAs (004) X-ray rocking curves for sample A (a), sample B (b), and sample C (c)

注入元素剂量样品中元素化学位移的特点.并且 XPS 信号受元素间相对含量影响较大,因而本文将着重分析样品 A 和未注入的 GaAs 衬底中 Ga2p 和 As3d 芯能级电子束缚能的变化特点;另外两个样品的 Ga2p 和 As3d 的 XPS 信号比较弱,本文重点对样品 B 和 C 中 Gd4d 芯能级电子束缚能的变化特点进行了分析.

图 2 是 Ga2p 的 XPS 谱,为了便于比较已经把背底扣除.从图中可以看出,Gd 注入后 Ga2p 芯能

级电子的束缚能减小. 与此相反, As3d 芯能级电子的束缚能增大(如图 3 所示), 并且其 XPS 峰的半高宽(FWHM)从 1.5eV 增加到 1.8eV. 说明元素 Gd 注入到 GaAs 衬底后, 引起了 Ga2p 和 As3d 芯能级电子束缚能改变, 产生了化学位移.

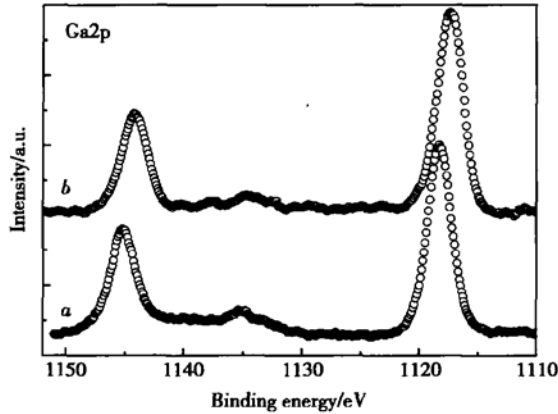


图 2 Ga2p XPS 谱(经过扣除背底)的对比 曲线 a: 未注入的 GaAs 衬底; b: 样品 A

Fig. 2 Ga2p XPS spectra after Shirley background subtraction Curve a: Unimplanted GaAs substrate; b: Sample A

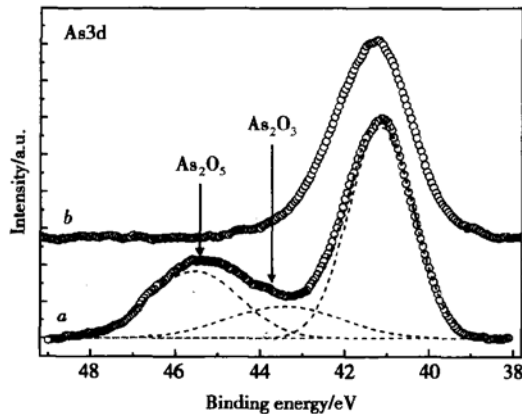


图 3 As3d XPS 谱(经过扣除背底)的对比 曲线 a: 未注入的 GaAs 衬底; b: 样品 A

Fig. 3 As3d XPS spectra after Shirley background subtraction Curve a: Unimplanted GaAs substrate; b: Sample A

未注入的 GaAs 衬底 As3d 芯能级电子束缚能的另外一个特点是在束缚能为 45.5eV 处有一个宽化额外峰. 这是由于暴露于空气中的 GaAs 衬底容易在表面形成 As 的氧化物  $As_2O_5$  和  $As_2O_3$ , 所得的结论与前人的实验结果一致<sup>[10]</sup>, 这一个峰运用相关软件进行高斯拟合, 可定性说明对应于  $As_2O_5$  和

$As_2O_3$  的两个峰. 样品 A 中 As 的 XPS 谱并没有出现相关氧化物的谱峰, 表明进行实验之前经过清洗和腐蚀的 GaAs 衬底可以有效地除去这些相关的表面污染.

为了进一步分析注入元素 Gd 在不同注入剂量样品中化学位移的变化特点, 选择了对比分析样品 B 和样品 C 中 Gd4d 芯能级电子束缚能的变化, 从图 4 可以看出 Gd4d 的 XPS 谱的形状和位置都发生了改变.

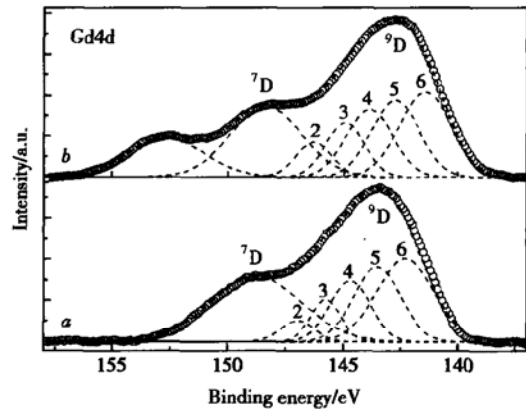


图 4 Gd4d XPS 谱(经过扣除背底)的对比,  $^9D$  态被拟合为 5 个高斯峰 曲线 a: 样品 B; b: 样品 C

Fig. 4 Gd4d XPS spectra after Shirley background subtraction  $^9D$  peaks are fitted up to five Gaussian lineshapes. Curve a: Sample B; b: Sample C

根据光谱学的相关内容, 由于受到选择定则的限制, 元素钆由基态  $^8S$  向  $^6f$  跃迁, 只能跃迁到  $^7D$  和  $^9D$  两个终态. 通过 L-S 耦合进行计算, 得到 7 个能谱峰<sup>[11]</sup>, 运用高斯函数对  $^9D$  拟合成 5 个峰, 尽管这些峰是由内部结构特点所决定的, 但峰的相对强度和位置仍然会受化学环境的影响. 样品 B 中各个峰相对于  $J=6$  的位移分别是 1.2, 2.4, 3.5, 4.7 和 6.5eV; 样品 C 中各个峰相对于  $J=6$  的位移分别是 1.3, 2.5, 3.5, 4.9 和 6.9eV, 得到的这些拟合的位移数值与文献中报道的结果基本相同<sup>[11]</sup>, 另外一个特点就是  $^7D$  的两个峰没有区分开. 样品 C 的注入剂量大, 在束缚能的高端方向出现了一个新的峰, 与金属 Gd 和化合物  $GdIn_3$  的 XPS 谱峰相类似<sup>[12]</sup>, 这一特点表明注入剂量越大, 表面沉积的 Gd 就越多, Gd4d 的芯能级电子束缚能呈现金属 Gd 的芯能级电子束缚能特点, 同时 Gd4d 的 XPS 谱向束缚能的低能端偏移. 结合磁性分析的结果, 铁磁性的出现很

可能与样品中形成的 Gd 团簇有关。

## 4 结论

室温条件下运用低能离子束沉积设备, 对半绝缘的 GaAs(100) 单晶衬底进行不同计量 Gd 的低能注入, X 射线分析没有发现新相衍射峰的存在, 对(004) 峰进行摇摆分析发现所有样品在低端方向都有一个连续的突起, 表明元素 Gd 的掺入引起了晶格的膨胀。主要元素的 X 光电子能谱分析结果表明, 与未注入的 GaAs 衬底相比 Ga2p 和 As3d 的 XPS 峰都发生了明显的化学位移, 并且 Gd4d 的 XPS 峰会随着注入计量的增大而呈现出 Gd 的金属化合物的特点, 这与样品表面元素的俄歇分析结果所得到 Gd 的相对含量随计量而增加的规律相一致。

### 参考文献

- [ 1 ] Prinz G. Magnetolectronics. *Science*, 1998, 282(27): 1660
- [ 2 ] Ohno H. Making nonmagnetic semiconductors ferromagnetic. *Science*, 1998, 281(14): 951
- [ 3 ] Ohno H, Shen A, Matsukara F, et al. (Ga, Mn)As: A new diluted magnetic semiconductor based on GaAs. *Appl Phys Lett*, 1996, 69(3): 363
- [ 4 ] Schmidt G, Molenkamp L W. Dilute magnetic semiconductors in spin-polarized electronics. *J Appl Phys*, 2001, 89(11): 7443
- [ 5 ] Ohno Y, Young D K, Beschoten B, et al. Electrical spin injection in a ferromagnetic semiconductor heterostructure. *Nature*, 1999, 402: 790
- [ 6 ] Sanvito S, Hill N A. Influence of the local As antisite distribution on ferromagnetism in (Ga, Mn)As. *Appl Phys Lett*, 2001, 78(22): 3493
- [ 7 ] Qin F G, Wang X M, Liu Z K, et al. Construction and applications of a dual mass-selected low-energy ion beam system. *Rev Sci Instrum*, 1991, 62: 2322
- [ 8 ] Yang J L, Chen N F, Liu Z K, et al. (Ga, Mn, As) compounds grown on semi-insulating GaAs with mass-analyzed low energy dual ion beam deposition. *J Cryst Growth*, 2002, 234(2/3): 359
- [ 9 ] Song Shulin, Chen Nuofu, Zhou Jianping, et al. (Ga, Gd, As) film growth on GaAs substrate by low energy ion beam deposit. *J Cryst Growth*, 2003, 260(3/4): 451
- [ 10 ] Wolan J T, Epling W S, Hoflund G B. Characterization study of GaAs(001) surfaces using ion scattering spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy. *J Appl Phys*, 1997, 81(9): 6160
- [ 11 ] Lademan W J, See A K, Klebanoff L E, et al. Multiplet structure in high-resolution and spin-resolved X-ray photoemission from gadolinium. *Phys Rev B*, 1996, 54(23): 17191
- [ 12 ] Szade J, Lachnitt J, Neumann M. High resolution Gd 4d photoemission from different intermetallic compounds. *Phys Rev B*, 1997, 55(3): 1430

## Study on GaAs : Gd Prepared by Low Energy Ion Beam Deposit\*

Song Shulin<sup>1</sup>, Chen Nuofu<sup>1,2</sup>, Zhou Jianping<sup>1</sup>, Yin Zhigang<sup>1</sup>,  
Li Yanli<sup>1</sup>, Yang Shaoyan<sup>1</sup> and Liu Zhikai<sup>1</sup>

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

(2 National Microgravity Laboratory, Institute of Mechanics, The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

**Abstract:** GaAs : Gd samples prepared at room temperature by low energy ion beam deposit are analyzed with X-ray diffraction and high-resolution X-ray diffraction. There is no new phase except the shape of rocking curves is in close relationship with Gd implant doses. Chemical shifts of Ga2p, As3d, and Gd4d core level are studied through the comparisons between different samples from results of the X-ray photoelectron spectra. The origin of ferromagnetism is also analyzed with XPS.

**Key words:** GaAs : Gd; X-ray diffraction; X-ray photoelectron spectra

**PACC:** 2550B; 7310; 7450

**Article ID:** 0253-4177(2004)12-1658-04

\* Project supported by National Natural Science Foundation of China(No. 60176001), Special Funds for Major State Basic Research Projects (Nos. G20000365 and G2002CB311905)

Song Shulin male, was born in 1976, PhD candidate. He is engaged in the research on preparation and characterization of magnetic semiconductors. Email: slsong@red.semi.ac.cn

Chen Nuofu male, was born in 1959, professor, advisor of PhD candidates. He is engaged in the research on preparation and characterization of compound semiconductors, magnetic semiconductors, and semiconductor materials growth under micro-gravity circumstance.

Received 25 December 2003, revised manuscript received 29 April 2004

©2004 The Chinese Institute of Electronics