

铁磁/半导体异质结材料 MnSb/Si 的物理气相沉积生长

彭长涛^{1,3} 陈诺夫^{1,2} 张富强¹ 林兰英¹

(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)

(3 北京科技大学材料科学与工程学院, 北京 100083)

摘要: 采用一种新的生长铁磁/半导体异质结材料的方法——物理气相沉积方法生长了一种铁磁/半导体异质结材料 MnSb/Si. 对所获得的样品进行特征 X 射线能谱分析表明 Mn 和 Sb 在 Si 衬底上的沉积速率相近, 它们的原子百分数之比接近 1:1. X 射线衍射分析发现薄膜中形成了 MnSb 相, 样品在室温下测出磁滞回线也从侧面验证了存在 MnSb 相. 用原子力显微镜对样品的表面进行观察, 发现 MnSb 呈有规则形状的小晶粒状, 晶粒大小比较均匀, 尺寸大多数在 500nm 左右.

关键词: 铁磁/半导体异质结; 物理气相沉积; MnSb

PACC: 8115

中图分类号: TN304.054

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2003)05-0494-05

1 引言

磁性材料和半导体材料是两种应用非常广泛的功能材料, 但是这两种材料的物理性质有很大区别, 因此它们发展成为两个独立的学科和技术领域. 近年来, 人们一直致力于这两种材料的融合以开发出新型功能材料. 经过多年的研究探索, 现在有两类这种新型材料得到了人们的普遍重视: 一类是稀磁半导体材料; 另一类是铁磁/半导体异质结材料. 这些材料都具有一些特殊的物理性质, 如巨(负)磁阻效应、巨法拉第旋转效应等, 由此人们看到了它们非常广泛的应用前景.

由于磁性元素在半导体中的溶解度太小, 给稀磁半导体材料的生长造成很大的困难, 并且使得其居里温度过低, 难以达到室温铁磁性, 所以稀磁半导体材料的发展受到了一定的限制. 这就让铁磁/半导体异质结材料的发展走到了前面. 目前文献报道了很多有关铁磁/半导体异质结材料生长及其性质的研究, 如 Fe/GaAs^[1]、MnAs/GaAs^[2,3]、MnSb/

GaAs^[4-11]、MnAs/Si^[12]、MnSb/Si^[13]等. 铁磁/半导体异质结材料的器件应用研究也进行得比较深入, 如其在自旋极化场效应晶体管^[14]、自旋阀晶体管^[15]和自旋过滤器^[16]上的应用. 为了使这类新型的功能材料能在实际中广泛应用, 很多研究工作者正在开展这方面的工作.

2 材料生长

铁磁/半导体异质结材料的主要问题是在材料生长上, 即如何在半导体衬底上生长一层理想的铁磁性材料膜. 随着技术的飞速进步, 一些先进的材料生长技术相继诞生, 特别是分子束外延(MBE)技术的出现, 使一些过去很难生长出来的材料现在都可获得. 这得益于分子束外延技术优越的生长环境(真空度高达 1.33×10^{-8} Pa)和可对各种生长条件进行实时精确控制(各源炉的温度、束流和衬底温度均可精确控制并且可通过高能电子衍射来实时监控材料生长情况). 铁磁/半导体异质结材料的研究也因此得到蓬勃发展, 现在大多数相关文献中使用的生长

方法都是分子束外延。

分子束外延技术非常适合于科学研究,因为它能生长出研究者所设计的材料,并且质量有可靠保证。但是它的设备昂贵,材料生长成本高,这些对材料的广泛应用和发展有一定的限制。本文旨在探讨用一种较简便的生长方法——物理气相沉积方法生长一种铁磁/半导体异质结材料——MnSb/Si。半导体衬底选用 Si 是因为它是当今的主流半导体材料,广泛应用于集成电路和各种器件中。铁磁性薄膜选用 MnSb 是因为人们已发现它与半导体材料结合有特殊效应(如磁开关效应^[6]等),并且对它的物理性质已比较熟悉,其多种物理性质及相关数据可在文献中找到,如晶格类型及其常数(Ni-As 型, $a = 0.4128\text{nm}$, $c = 0.5789\text{nm}$)^[17]、居里温度($T_c = 585\text{K}$)^[4, 18]、易磁化方向(沿 a 轴)^[4, 17]等。

本文所用的生长方法是利用现有设备自己摸索出来的,至今未见有文献报道用类似的方法生长铁磁/半导体异质结材料。其基本原理非常简单,就是把源置于真空下加热升华,然后让其蒸气在衬底上沉积生长,一定时间后即可得到所需的材料。这与分子束外延的生长原理非常相似,而本文所用生长方法的简便之处在于将两个升华源和衬底都一并放在一个石英管中。石英管一端封闭,置于高真空环境里(真空度在 10^{-4}Pa 数量级上)被加热炉加热。由于两种源(Mn 和 Sb)的升华难易情况相差较大,所以加热炉应该在石英管的长度方向形成一个温度梯度。当两个源在石英管中的位置和升华温度确定后,它们在衬底上沉积的相对量与沉积速率由衬底所在石英管中的位置来决定。所以只要在试验中摸索出各源合适的升华温度及它们与衬底在石英管中应放的位置,就可生长出所需的材料。本文中 Mn 源和 Sb 源的升华温度分别是 900°C 和 400°C 。

早在 1998 年 Tatsuoka 等人^[13]用热壁外延法(hot-wall epitaxy)生长过 MnSb/Si,但其 MnSb 在 Si 上是呈分散不规则岛状分布,这样的材料显然离实用还相差太远。本文所用生长方法较热壁外延法还要简单,且生长出的材料质量更好,所以其发展前景是很可观的。

3 材料样品分析

首先对样品进行了扫描电镜的特征 X 射线能谱分析,经过系统自动计算各元素所占百分比的结

果如表 1 所示。测出大量的 Si 是因为 Si 上只是长了一层很薄的膜,电子束(加速电压为 20kV)已经击穿了这层薄膜,并在 Si 中扩散,激发出大量 Si 的特征 X 射线。Mn 和 Sb 的原子百分比很接近,它们的比值接近所需要的 1:1,这说明合适的生长条件已基本找到,下一步只需在此基础上做一些细致的改进,以求获得质量更佳的材料。

表 1 特征 X 射线能谱分析各元素所占百分比的计算结果

Table 1 Results of characteristic X-ray energy spectrum analysis to weight and atom percent of each element

元 素	质量百分比/%	原子百分比/%
Mn	3.11	1.71
Sb	6.20	1.54
Si	90.69	96.75

本文还对样品进行了 X 射线衍射分析。开始按一般的实验条件做衍射分析时,未能测到薄膜的任何衍射信号,只得到衬底 Si 的衍射峰,这是薄膜太薄的缘故。后来采用加大 X 射线激发功率,更换单色器的办法在 2θ 为 $30^\circ \sim 45^\circ$ 之间获得了几个非衬底产生的衍射峰(这样做也造成了衍射峰的半高宽增宽和噪音的增大)。与样品中可能存在的物相的衍射峰对照,发现这些衍射峰与 Mn 的氧化物和 MnSb 的某些衍射峰十分吻合,具体对照结果如图 1 所示。样品中出现 Mn 的氧化物是正常的,因为 Mn 极易被氧化。样品的表面也确实有黄褐色。MnSb 衍射峰的出现说明 Mn 和 Sb 一起沉积的同时会化合形成 MnSb,即能得到所需的铁磁性化合物。

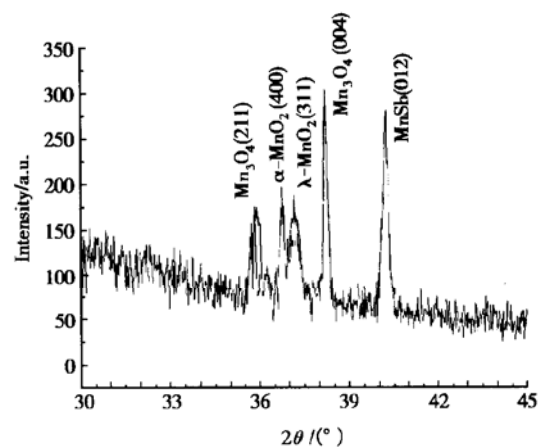


图 1 样品的 X 射线衍射谱

Fig. 1 X-ray diffraction spectrum of a sample

对于铁磁/半导体异质结材料, 半导体衬底表面薄膜材料的铁磁性至关重要. 本文用振动样品磁强计对样品的磁性进行分析, 在室温下测出了它的磁滞回线, 如图 2 所示(为突出显示回线, 图中加了一个配图). 这说明样品具有室温铁磁性. 由于在室温下 Mn 及其氧化物是反铁磁性的, 而 Si 衬底和 Sb 金属本身是抗磁性的, 所以样品的室温铁磁性肯定是由薄膜中的 MnSb 化合物产生的. 这也就从侧面验证了 MnSb 相的存在. 图 2 显示了样品的磁化强度随外加磁场的增强而不断增大, 直到外加磁场达到 $1.5 \times 10^6 \text{ A/m}$ 还未饱和, 这可能是由于样品上的铁磁性薄膜是一层多晶薄膜, 各晶粒的取向不一致, 它们的磁化过程相互影响而造成的结果.

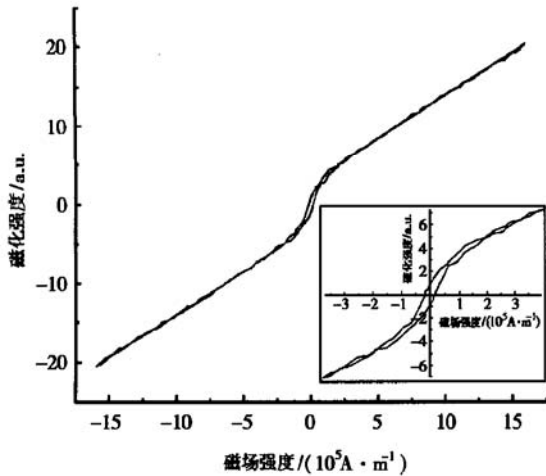


图 2 样品在室温下测得的磁滞回线

Fig. 2 Hysteresis loop of the sample at room temperature

本文还用原子力显微镜对样品进行了表面形貌分析. 图 3(a) 是较低放大倍数的 $20\mu\text{m} \times 20\mu\text{m}$ AFM 形貌图, 图 3(b) 是较高放大倍数的 $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ AFM 形貌图. 由两图可以看出, 表面确实是一层多晶薄膜, 在图 3(b) 中能更清楚地看到一个形状规则的小晶粒, 各晶粒的大小也比较均匀, 尺寸大多是在 500nm 左右.

综合上述分析可看出, 本文已成功地在 Si 衬底上生长了一层比较均匀的铁磁性 MnSb 细晶薄膜.

4 讨论

前面已提到, 铁磁/半导体异质结材料的主要问题是材料生长上, 要在半导体衬底上生长一层均

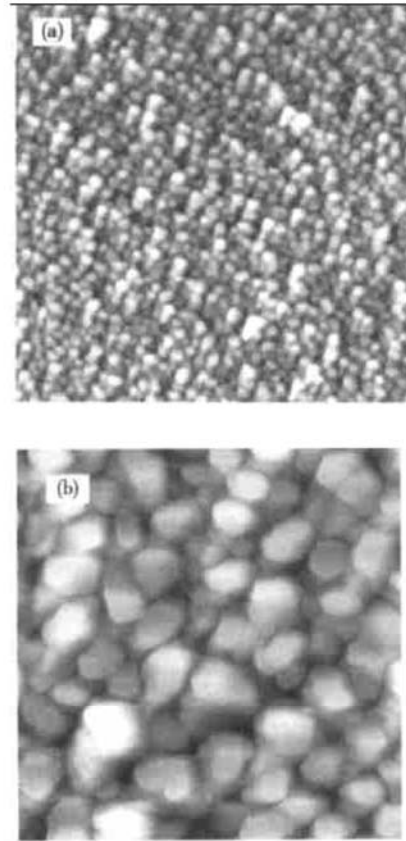


图 3 样品在原子力显微镜下观察到的表面形貌图 (a) $20\mu\text{m} \times 20\mu\text{m}$; (b) $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$

Fig. 3 Images of topography of the sample observed by AFM (a) $20\mu\text{m} \times 20\mu\text{m}$; (b) $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$

匀的单晶铁磁性薄膜非常困难, 即使是用分子束外延技术也不容易做到, 如 Akinaga 等人^[10]在 GaAs 上生长了一层非常平整的 MnSb 薄膜, 但在电镜下观察还是看见 MnSb 薄膜有轻微的多晶性. 其他的生长方法更是难以做到, 至今还未见有文献报道除用分子束外延以外的生长方法成功地在半导体衬底上生长一层单晶的铁磁性薄膜. Low 等人^[7,8]生长 MnSb/GaAs, 以及文献[13]生长 MnSb/Si 都是用热壁外延法生长的, 它们长出的是分散团簇状的.

但这种材料并不是非要长成单晶薄膜才有实际应用价值. Mizuguchi^[5,9]和 Akinaga^[6]等人用分子束外延生长 MnSb/GaAs 时, 特意用硫钝化技术处理 GaAs 衬底, 让 MnSb 在其表面形成多晶薄膜, 在原子力显微镜下看呈微颗粒状, 它们的 AFM 形貌图与本文中样品的 AFM 形貌图非常相似, 晶粒大小的均匀性也很接近. 这些研究发现其同样有一些特殊性质, 如巨(负)磁阻效应、磁圆振二向色性等. 1997 年 IBM 公司在硬盘的读取磁头上应用巨(负)

磁阻材料就使硬盘容量从 1G 可提高到 20G, 产生了每年 10 亿美元的经济效益^[19]. 所以在半导体衬底上生长一层均匀的细晶薄膜是很有应用价值的, 只要深入进行相应的器件研究, 这种材料必将在实际中得到更为广泛的应用.

本文的方法适用于生长多晶薄膜, 即使薄膜是多元的, 也可以将所有组分元素同时沉积在衬底上, 并且合成所需要的化合物. 各组分元素的相对量比率是可控的. 与 MBE 相比, 该生长方法的设备与工艺简单, 比较容易实现, 且材料生长成本低, 对这种材料的产业化很有帮助. 其改进空间也很大, 还可能找到更合适的生长条件, 或加装某些实时监控装置来及时调整生长条件, 这样生长出来的材料质量将会进一步提高.

5 结论

本文用一种新的生长铁磁/半导体异质结材料的方法——物理气相沉积方法生长了一种铁磁/半导体异质结材料——MnSb/Si. MnSb 呈有规则形状的小晶粒状, 晶粒尺寸多数在 500nm 左右. 该生长方法的基本原理与分子束外延非常相似, 但它的设备与工艺比较简单, 材料生长成本低, 并且改进的空间还很大, 所以它是一种有实际应用意义和发展前景的生长方法.

致谢 本文的特征 X 射线能谱分析是在北京科技大学王连伟的帮助下完成的, 振动样品磁强计的测量是在北京科技大学包小倩、张茂才的帮助下完成的, 在此对他们表示衷心的感谢!

参考文献

- [1] Chye Y, Huard V, White M E, et al. Properties of Fe/GaAs (001) hybrid structure grown by molecular-beam epitaxy. *Appl Phys Lett*, 2002, 80(3): 449
- [2] 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(22): 3291
- [3] Schippan F, Behme G, Däweritz L, et al. Magnetic structure of epitaxially grown MnAs on GaAs(001). *J Appl Phys*, 2000, 88(5): 2766
- [4] Manago T, Miyanishi S, Akinaga H, et al. Schottky barrier height of MnSb(0001)/GaAs(111)B contacts: Influence of interface structure. *J Appl Phys*, 2000, 88(4): 2043
- [5] Mizuguchi M, Akinaga H, Ono K, et al. Crystallographic and magneto-optical studies of nanoscaled MnSb dots grown on GaAs. *Appl Phys Lett*, 2000, 76(13): 1743
- [6] Akinaga H, Mizuguchi M, Ono K, et al. Room-temperature thousandfold magnetoresistance change in MnSb granular films: Magnetoresistive switch effect. *Appl Phys Lett*, 2000, 76(3): 357
- [7] Low B L, Ong C K, Han G C, et al. Morphology and magnetic analysis of MnSb films grown by hot-wall epitaxy. *J Appl Phys*, 1998, 84(2): 973
- [8] Low B L, Ong C K, Lin J, et al. Structure and magnetization of MnSb thin films deposited at different substrate temperatures. *J Appl Phys*, 1999, 85(10): 7340
- [9] Mizuguchi M, Akinaga H, Ono K, et al. Fabrication and magnetotransport properties of nanoscaled MnSb dots. *J Appl Phys*, 2000, 87(9): 5639
- [10] Akinaga H, Miyanishi S, Van Roy W, et al. Structure and magnetic properties of epitaxial (0001) MnSb thin films grown on (111)B GaAs: Influence of interface quality. *Appl Phys Lett*, 1997, 70(18): 2472
- [11] Akinaga H, Suzuki Y, Tanaka K, et al. Crystal-orientation dependence on magnetic circular dichroism spectra of MnSb epitaxial film. *Appl Phys Lett*, 1995, 67(1): 141
- [12] Akeura K, Tanaka M, Nishinaga T, et al. Epitaxial ferromagnetic MnAs thin films grown on Si(001): The effect of substrate annealing. *J Appl Phys*, 1996, 79(8): 4957
- [13] Tatsuoka H, Isaji K, Sugiura K, et al. Interfacial reaction and defect microstructure of epitaxial MnSb/Si(111) grown by hot-wall epitaxy. *J Appl Phys*, 1998, 83(10): 5504
- [14] Datta S, Das B. Electronic analog of the electro-optic modulator. *Appl Phys Lett*, 1990, 56(7): 665
- [15] Oestreich M, Hübner J, Hägele D, et al. Spin injection into semiconductors. *Appl Phys Lett*, 1999, 74(9): 1251
- [16] Monsma D J, Vlutters R, Lodder J C. Room temperature-operating spin-valve transistors formed by vacuum bonding. *Science*, 1998, 281: 407
- [17] Akinaga H, Miyanishi S, Van Roy W, et al. Influence of GaAs (001) surface termination on the in-plane magnetic anisotropies of MnSb epitaxial films. *Appl Phys Lett*, 1998, 73(22): 3285
- [18] Abe E, Matsukura F, Yasuda H, et al. Molecular beam epitaxy of III-V diluted magnetic semiconductors (Ga, Mn)Sb. *Physica E*, 2000, 7: 981
- [19] Prinz G A. Magnetoelectronics. *Science*, 1998, 282: 1660

Physical Vapor Deposition Growth of Ferromagnet/Semiconductor Heterostructure Material——MnSb/Si

Peng Changtao^{1,3}, Chen Nuofu^{1,2}, Zhang Fuqiang¹ and Lin Lanying¹

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

(2 *National Laboratory of Micro-Gravity, Institute of Mechanics, The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China*)

(3 *School of Materials Science and Engineering, Beijing University of Science and Technology, Beijing 100083, China*)

Abstract: A new method for growing ferromagnet/semiconductor hybrid structure——physical vapor deposition is applied to prepare MnSb/Si. Characteristic X-ray energy spectrum analysis of a sample prepared by the method shows the depositing rate of Mn is close to that of Sb since the ratio of their atomic percent is nearly 1 : 1. MnSb is found in the film by X-ray diffraction analysis, and hysteresis loop of the sample also proves the existence of MnSb in the film. By atomic force microscopy (AFM), it is found that a formation of MnSb of serried well-distributed micro-grains with regular shape, most of them are about 500nm, successfully grown on the substrate Si. Since the apparatus and process are simple and the growth cost is low, it is a practical and economical method.

Key words: ferromagnet/semiconductor heterostructure; physical vapor deposition; MnSb

PACC: 8115

Article ID: 0253-4177(2003)05-0494-05