

文章编号: 1007 - 4252(2005)01 - 0015 - 04

Mn 注入 n 型 Ge 单晶的特性研究

刘力锋¹, 陈诺夫^{1,2}, 尹志岗¹, 杨 霏¹, 周剑平¹, 张富强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 100083)

摘要 采用离子能量为 100keV, 剂量为 $3 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$ 的离子注入技术, 室温下往 n 型 Ge (111) 单晶衬底注入 Mn^+ 离子, 注入后的样品进行 400°C 热处理。利用 X - 射线衍射法 (XRD) 和原子力显微镜 (AFM) 对注入后的样品进行了结构和形貌分析, 俄歇电子能谱法 (AES) 进行了组分分析, 交变梯度样品磁强计 (AGM) 进行了室温磁性测量。结果表明原位注入样品的结构是非晶的, 热处理后发生晶化现象。没有在样品中观察到新相形成。Mn 离子较深的注入进 Ge 衬底, 在 120 nm 处 Mn 原子百分比浓度达到最高为 8%。热处理后的样品表现出了室温铁磁特性。

关键词: 离子注入; 锗; 铁磁性; 稀磁半导体

中图分类号: TN304.7 **文献标识码**: A

Study of Mn - implanted n - type Ge

LIU Li - feng¹, CHEN Nuo - fu^{1,2}, YIN Zhi - gang¹,
YANG Fei¹, ZHOU Jian - ping¹, ZHANG Fu - qiang¹

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: Mn^+ ions were implanted into n - type Ge (111) single crystal at room temperature by ion implantation method with energy of 100keV and a dose of $3 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$. Subsequently annealing was performed at 400°C. Structural and morphological properties of samples were analyzed by X - ray diffraction measurements (XRD) and Atomic force microscopy (AFM). Compositional properties were studied by Auger electron spectroscopy (AES). Magnetic properties were investigated by Alternating gradient magnetometer (AGM) at room temperature. Results show that as - implanted sample is amorphous and after annealing the crystal structure of Ge is restored. There are no new phases found. Manganese ions are deeply implanted into germanium substrate and the highest manganese atomic concentration is 8% at the depth of 120nm. The annealed sample shows ferromagnetic behavior at room temperature.

Key words: ion implantation; germanium; ferromagnetism; diluted magnetic semiconductors

收稿日期: 2004 - 05 - 17; 修订日期: 2004 - 06 - 28

基金项目: 国家自然科学基金 G60176001 及 G60390072, 国家重大基础研究计划项目 G20000365 及 G2002CB311905

作者简介: 刘力锋(1977 -), 男, 河北元氏人, 在读博士, 从事磁性半导体材料研究(E - mail: lliu@red.semi.ac.cn).

1 引言

稀磁半导体 (Diluted Magnetic Semiconductors, 简称 DMSs) 结合了半导体的电荷输运特性和磁性材料的信息存贮特性, 是制备自旋电子器件和磁电子器件的重要材料。对于稀磁半导体材料的研究已经引起了人们很大的关注。目前研究最广泛理解最深入的稀磁半导体是 $A_{1-x}^{II}Mn_xB^{VI}$ 和 $A_{1-x}^{III}Mn_xB^V$, 其中 $A^{II}, B^{VI}, A^{III}, B^V$ 分别代表 II, VI, III, V 族元素, Mn 替代其中的 II, III 族元素^[1-4]。基于 Si 或 Ge 的稀磁半导体容易实现与当前半导体工业的集成而具有更广泛的实用价值^[5-7]。近几年来, 陆续报道了一些关于 Ge 基 DMSs 材料的研究结果。如 Park 等人报道了分子束外延法制备的 Mn_xGe_{1-x} 薄膜, 其居里温度与 Mn 浓度呈线性关系, 居里温度在 25 ~ 116K 范围内随 Mn 浓度的增加而升高^[7]。Sunglae Cho 等人报道了掺杂 Mn 浓度为 6wt% 的 Ge 单晶的铁磁特性, 居里温度达到了 285K^[8]。Franco D' Orazio 等人报道了 Mn 注入 Ge 单晶的磁特性, 发现了接近室温的磁滞现象^[9]。还有一种 Ge 的杂和结构 Ge: Mn 表现出了接近室温的铁磁特性和磁电阻现象, 认为是由于 Mn 相关的铁磁性第二相引起的^[10]。然而基于 Ge 的 DMSs 的研究还很不充分。本工作对 Mn 离子注入 n 型 Ge 单晶及热处理后的特性进行研究。

2 材料制备

实验采用高能离子注入设备将 Mn^+ 离子注入到 Ge 单晶衬底。所用衬底为 n 型 Ge(111) 单晶衬底

片, 电阻率约为 $10 - 20\Omega \cdot cm$ 。在实验之前对 Ge 衬底进行清洗和腐蚀以除去衬底表面的污物、重金属离子和氧化物。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。最后在 $H_2O_2 : HF : H_2O = 1 : 1 : 4$ 腐蚀液中再腐蚀 2min。将清洗腐蚀好的 Ge 单晶片送入真空室 (真空度 $< 1 \times 10^{-5} Pa$)。样品生长时衬底温度为室温, 离子能量为 100keV, 离子剂量为 $3 \times 10^{16} cm^{-2}$, 注入过程中离子束流为 $\sim 150\mu A$ 。注入后的部分样品在氮气气氛下进行 400°C 热处理, 时间为 1h。为了防止样品生长面 Mn 元素的挥发, 热处理时将一个抛光后的 Ge 片置于样品上方, 不让生长面暴露在外。原位注入的样品称为样品 1, 热处理后的样品称为样品 2。

3 测试与分析

3.1 组分分析

采用型号为 PHI-610/SAM 的俄歇电子能谱仪对样品表面和沿深度方向的成分变化情况进行了 AES 测试, 结果如图 1(a) (b)。AES 谱测试表明样品 2 表面含有元素 Mn、Ge、C 和 O。C 和 O 的浓度在样品表面是非常高的。而且 C 的浓度随样品深度的增加而迅速减少。C 的存在是由于样品取出生长室后表面被沾污造成的。O 的浓度随样品深度增加变化较缓慢。这可能是由于衬底表面的氧原子随 Mn 离子注入过程而掺入了样品内部。从图 1(b)可以看出, Mn 离子较深的注入了 Ge 衬底, 在样品 120nm

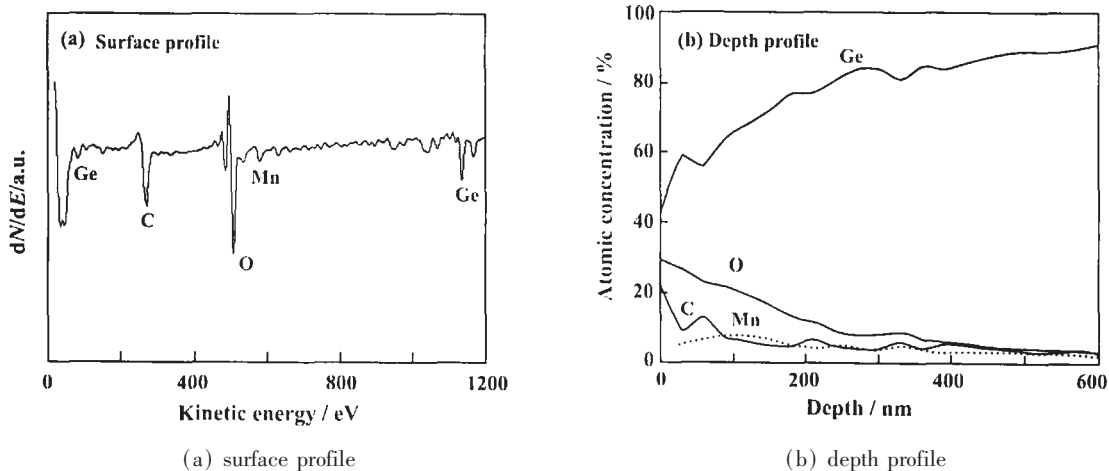


Fig. 1 Auger electron spectroscopy of sample 2

图 1 样品 2 的 AES 成分分析图

深度处 Mn 原子百分比浓度达到最高为 8at%。120nm 后 Mn 浓度随深度增加而减少。在分析深度范围内发现 Ge 和 Mn 的相对浓度并没有单调增加或下降, 这表明在样品 2 中存在 Mn 原子的偏聚现象。

3.2 结构和形貌分析

为观察 Mn 注入 Ge 后样品中的相结构, 采用日本 Rigaku 公司的 X 射线衍射仪, 使用 CuK α 辐射, 对样品进行了 XRD 测试。图 2 中 (a), (b) 分别是样品 1 和样品 2 的 XRD 结果图。在图 2 (a) 中只观察到 Ge (111) 的衍射峰, 在图 2 (b) 出现了 Ge 的 (220) 和 (311) 衍射峰。这一结果表明样品 1 经过大剂量 Mn 离子注入后晶体表层被破坏而呈非晶态。在 400 $^{\circ}$ C 热处理后, 被破坏的晶体表层恢复了晶格结构, 发生晶化现象。

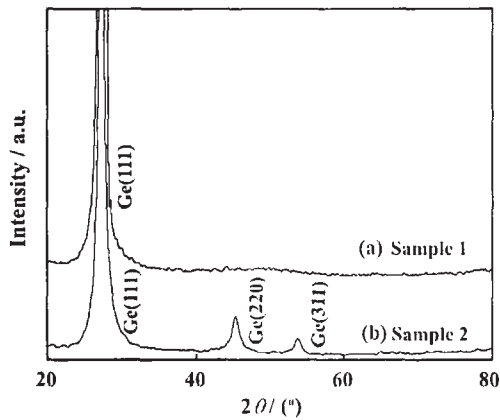


Fig. 2 XRD patterns of samples
图 2 样品的 XRD 谱

AFM 法是一种非破坏性获取样品表面图象信息的检测方法。样品表面的 AFM 形貌观察结果示于图 3。图 3 (a), (b) 分别是样品 1 和样品 2 的 AFM 形貌图。从图中可看出 样品 1 和样品 2 的表面形貌有很大的差异。样品 2 表面有明显的均匀分布的岛状特征, 而样品 1 表面则比较平坦, 没有明显岛状特征。AFM 结果表明了样品 1 是非晶态的, 样品 2 呈晶态结构。这与 XRD 结果是一致的。

3.3 磁性分析

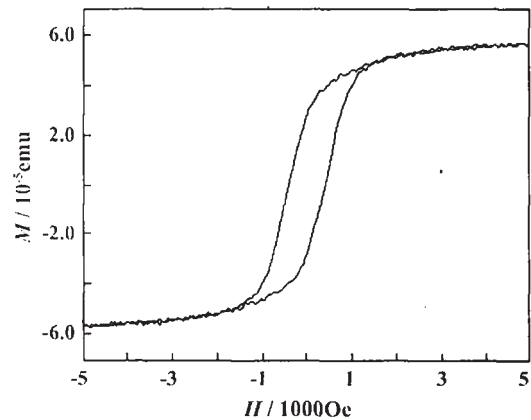


Fig. 4 Ferromagnetic hysteresis loop of sample 2 measured by Alternating gradient magnetometer
图 4 AGM 测量的样品 2 的铁磁性磁滞回线图

利用型号为 Model 2900 MicroMagTM 的 AGM 对样品在室温下进行了磁性测量。测量时磁场强度平行于样品表面。磁性测量结果表明经热处理后的样品 2 表现出室温铁磁特性, 而原位注入的样品 1 没

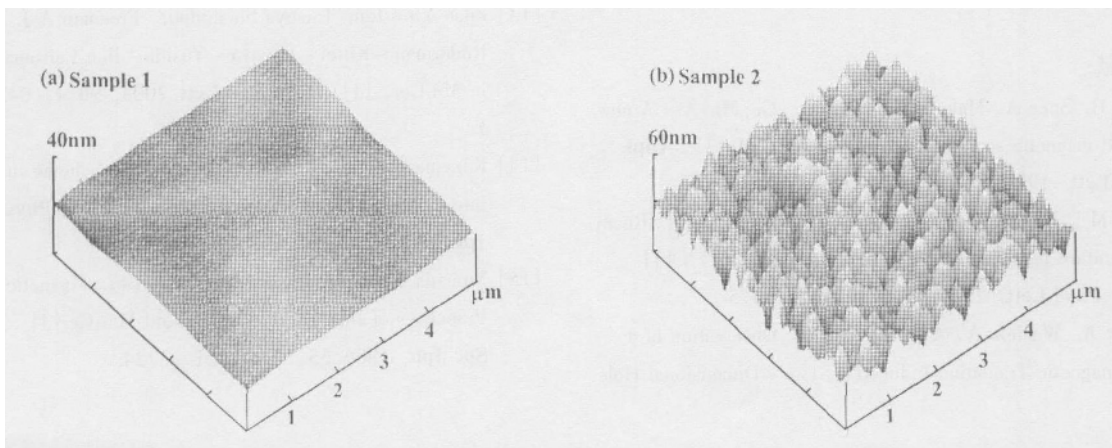


Fig. 3 AFM images of samples
图 3 样品的 AFM 图

有室温铁磁性。图 4 为样品 2 的室温磁滞回线。图中 Ge 的抗磁性贡献已经被扣除。样品 2 的饱和磁矩为 $M_s = 5.62 \times 10^{-5} \text{emu}$, 矫顽力为 $H_c = 408 \text{Oe}$ 。

纯锗是抗磁性的^[11], 金属 Mn 是反铁磁性的^[12]。Mn 基二元或三元氧化物绝大多数都是反铁磁的, 只有 Mn_3O_4 是铁磁性的, 居里温度为 42K, 远低于室温^[12]。因此 Mn_3O_4 不能引起样品 2 中的室温铁磁性。稀磁半导体 $\text{Mn}_x\text{Ge}_{1-x}$ 是铁磁性的。根据报道, $\text{Mn}_x\text{Ge}_{1-x}$ 的居里温度范围在 25K 到 285K^[7-8]。理论上预测的 $\text{Mn}_x\text{Ge}_{1-x}$ 居里温度高达 400 K^[13]。根据 XRD 结果, 样品 2 中没有新相形成。样品 2 在热处理后形成铁磁性的 $\text{Mn}_x\text{Ge}_{1-x}$ 结构可能是样品 2 表现室温铁磁性的原因。此外, 研究中 Mn 的剂量超出了 Mn 在 Ge 中的平衡固溶度, 在 AES 深度成分分析中观察到了样品 2 中有 Mn 的局部凝聚现象。因此, 在样品 2 中有可能形成与 Mn 相关的室温铁磁性簇^[14,15], 如 Mn_5Ge_3 和 $\text{Mn}_{11}\text{Ge}_8$ 。但根据现在的研究结果还不能完全确定样品 2 表现室温铁磁性的起因, 仍然需要进一步的研究。

4 结论

对 Mn 注入 n 型 Ge 单晶的特性进行了研究。发现原位注入样品的结构是非晶态的, 经 400°C 热处理后晶化。在原位注入样品和热处理后的样品中都没有观察到新相形成。热处理样品的 AES 深度分析表明 Mn 离子较深的注入进 Ge 衬底, 在 120 nm 深度处 Mn 原子百分比浓度达到最高, 其值为 8at%。热处理样品表现出了室温铁磁特性, 铁磁性的起因仍需要进一步研究。

参考文献:

- [1] Ohno H, Shen A, Matsukura F, *et al.* (Ga, Mn)As: A new diluted magnetic semiconductor based on GaAs[J]. **Appl Phys Lett**, 1996, **69**(3): 363 – 365.
- [2] Reed M L, El – Masry N A, Stadelmaier H H, *et al.* Room temperature ferromagnetic properties of (Ga, Mn)N [J]. **Appl Phys Lett**, 2001, **79**(21): 3473 – 3475.
- [3] Haury A, Wasiela A, Arnault A, *et al.* Observation of a Ferromagnetic Transition Induced by Two – Dimensional Hole Gas in Modulation – Doped CdMnTe Quantum Wells[J]. **Phys Rev Lett**, 1997, **79**(3 – 21): 511 – 514.
- [4] Liu X, Bindley U, Sasaki Y, *et al.* Optical properties of epitaxial ZnMnTe and ZnMgTe films for a wide range of alloy compositions[J]. **J Appl Phys**, 2002, **91**(5): 2859 – 2865.
- [5] Hiroshi Nakayama, Hitoshi Ohtab, Erkin Kulatovc. Growth and properties of super – doped Si : Mn for spin – photonics [J]. **Physica B**, 2001, 302 – 303: 419 – 424.
- [6] Stroppa A, Picozzi S, Continenza A, *et al.* Electronic structure and ferromagnetism of Mn – doped group – IV semiconductors[J]. **Phys Rev B**, 2003, **68**: 155203 – 155211.
- [7] Park Y D, Hanbicki A T, Erwin S C, *et al.* A Group – IV Ferromagnetic Semiconductor: Mn_xGe_{1-x}[J]. **Science**, 2002, **295**(25): 651 – 654.
- [8] Sunglae Cho, Sungyoul Choi, Soon Cheol Hong, *et al.* Ferromagnetism in Mn – doped Ge[J]. **Phys Rev B**, 2002, **66**: 033303 – 033305.
- [9] Franco D’Orazio, Franco Lucari, Maurizio Passacantando, *et al.* Magneto-optical Study of Mn Ions Implanted in Ge[J]. **IEEE Tran Magn**, 2002, **38**(5): 2856 – 2858.
- [10] Park Y D, Wilson A, Hanbicki A T, *et al.* Magnet – oresistance of Mn: Ge ferromagnetic nanoclusters in a diluted magnetic semiconductor matrix[J]. **Appl Phys Lett**, 2001, **78**(18): 2739 – 2741.
- [11] Sungyoul Choi, Soon Cheol Hong, Sunglae Cho, *et al.* Ferromagnetism in Cr – doped Ge[J]. **Appl Phys Lett**, 2002, **81**(19): 3606 – 3608.
- [12] Norton D P, Pearton S J, Hebard A F, *et al.* Ferro – magnetism in Mn – implanted ZnO: Sn single crystals[J]. **Appl Phys Lett**, 2003, **82**(2): 239 – 241.
- [13] Zhao Yu – Jun, Tatsuya Shishidou, Freeman A J. Ruderman – Kittel – Kasuya – Yosida – like Ferromagnetism in Mn_xGe_{1-x}[J]. **Phys Rev Lett**, 2003, **90**(4): 047204 – 1.
- [14] Kanematsu K. Covalent Bond and Spin Scheme in the Intermetallic Compound with B82 Type[J]. **J Phys Soc Jpn**, 1962, **17**(1): 85 – 93.
- [15] Yamada N, Maeda K, Usami Y, *et al.* Magnetic Properties of Intermetallic Compound Mn₁₁Ge₈[J]. **J Phys Soc Jpn**, 1986, **55**(11): 3721 – 3724.