

Mn 掺杂 SiC 基稀磁半导体薄膜的结构和磁性研究

孙现科, 周小东, 周思华, 王少辉, 蒋卫华, 孙春梅

(周口师范学院 物理与机电工程学院, 河南 周口 466001)

摘要: 目的 从原子水平探究 Mn 掺杂 SiC 薄膜的磁性起源。方法 采用射频磁控溅射技术制备不同掺杂浓度的 Mn 掺杂 SiC 薄膜, 并采用 X 射线衍射技术、X 光电子能谱、同步辐射 X 射线近边吸收精细结构技术、物理性质测试系统对薄膜的结构、组分和磁性能进行研究。结果 晶体结构和成分分析表明, 1200 °C 退火后的薄膜形成了 3C-SiC 晶体结构, 且随着 Mn 掺杂浓度的增加, 3C-SiC 晶体的特征峰向低角度移动。在 Mn 掺杂浓度(以原子数分数计)为 3%, 5%, 7% 的薄膜中, 掺杂的 Mn 原子以 Mn^{2+} 的形式存在; 而在 9% Mn 掺杂的 SiC 薄膜中, 则有第二相化合物 Mn_4Si_7 形成。局域结构分析表明, 薄膜中均不存在 Mn 金属团簇和氧化物, 在 3%, 5% 和 7% Mn 掺杂的薄膜中, 掺杂的 Mn 原子主要以代替 C 位的形式进入 3C-SiC 晶格中, 而在 9% Mn 掺杂的薄膜中, 掺杂的 Mn 原子以 C 替位形式和 Mn_4Si_7 共存。磁性测试表明, 制备的 Mn 掺杂 SiC 薄膜具有室温铁磁性, 且饱和磁化强度随着 Mn 掺杂浓度的提高而增加。结论 薄膜的室温铁磁性是本征的, 磁性来源与掺杂的 Mn 原子以 Mn^{2+} 取代 SiC 晶格中 C 位后导致的缺陷有关, 符合缺陷导致的束缚磁极子机制。

关键词: 磁控溅射; SiC; Mn 掺杂; 铁磁性; 缺陷

中图分类号: TG174.444; O472

文献标识码: A

文章编号: 1001-3660(2015)07-0045-05

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2015.07.009

Investigation of Structure and Magnetic Properties of Mn-doped SiC Dilute Magnetic Semiconductors

SUN Xian-ke, ZHOU Xiao-dong, ZHOU Si-hua, WANG Shao-hui, JIANG Wei-hua, SUN Chun-mei

(School of Physics and Electromechanical Engineering, Zhoukou Normal University, Zhoukou 466001, China)

ABSTRACT: **Objective** To investigate the magnetic origin of Mn-doped SiC films from the atom level. **Methods** The films of Mn-doped SiC were fabricated by radio frequency-magnetron sputtering. The structure, components and magnetic properties of films were investigated by X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), X-ray absorption fine structure (XAFS)

收稿日期: 2015-04-07; 修订日期: 2015-05-07

Received: 2015-04-07; Revised: 2015-05-07

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(11405280); 河南省教育厅科学技术研究重点项目(14B140021); 周口师范学院博士科研启动经费资助项目(zksybscx201210)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (11405280); Education Department of Henan (14B140021); Startup Foundation for Doctors of Zhoukou Normal University (zksybscx201210)

作者简介: 孙现科(1979—), 男, 河南人, 博士, 讲师, 主要从事功能半导体表面改性方面的研究。

Biography: SUN Xian-ke (1979—), Male, from Henan, Ph. D., Lecture, Research focus: semiconductor surface modification.

通讯作者: 周小东(1982—), 男, 河南人, 博士, 主要从事离子注入及离子束材料改性。

Corresponding author: ZHOU Xiao-dong (1982—), Male, from Henan, Ph. D., Research focus: ion implantation and ion beam modification of materials.

and physical property measuring system (PPMS), respectively. **Results** The analysis of crystal structure and composition showed that the structure of 3C-SiC was formed in the films after 1200 °C anneal, and with the increasing of Mn content, the characteristic peaks of 3C-SiC moved to lower angle. In 3%, 5% and 7% Mn-doped SiC films, the doping Mn atoms existed in the form of Mn^{2+} ions, but in 9% Mn-doped SiC film, the second phase of compound Mn_4Si_7 appeared. The study of local structure of films showed that there were no Mn clusters or Mn-related oxides. The doped Mn atoms existed in the form of substitution for C sites in 3C-SiC lattice in 3%, 5% and 7% Mn-doped SiC films, and in 9% Mn-doped SiC film there was a coexistence of C substitution and compound Mn_4Si_7 . The magnetic measurement by PPMS showed that the Mn-doped SiC films were ferromagnetic at room temperature, and the saturation magnetization increased with the increasing of Mn content. **Conclusion** The magnetism of films is intrinsic and relevant to the defects caused by Mn in the form of Mn^{2+} substituted for C in 3C-SiC lattice and is accorded with the bound magnetic polarons (BMP) mechanism accused by defects.

KEY WORDS: magnetron sputtering; SiC; Mn-doped; ferromagnetism; defect

随着现代信息技术的发展,大规模集成电路的尺寸越来越小,逐渐达到纳米量级,传统的电子工艺已经无法满足信息技术超高速、超宽带和超大工艺的发展要求,人们开始设想构造将磁、电集于一体的半导体器件材料,能够同时利用电子的自旋和自由度进行信息的加工处理和储存。稀磁半导体(DMS)因可以同时利用电子的电荷和自旋属性,受到人们的广泛关注。它是将 3d 过渡族或稀土族磁性金属(TM)离子引入到半导体材料中,使其同时具有电性能和磁性能的新型半导体材料。

SiC 是目前发展最为成熟的宽禁带半导体,p-型和 n-型掺杂都非常容易实现,并与成熟的 Si 半导体工艺容易兼容^[1-2]。SiC 是继 GaAs, InP 和 GaP 第二代半导体材料之后出现的第三代新型半导体材料,在高温、腐蚀、辐射的环境中,其性质不易发生变化,是制作高温高频、抗辐射、高密度集成的微电子器件的首选材料^[3-5]。可以预见,如果将 SiC 制备成优良的稀磁半导体材料,有望利用它制得多种磁-电-光于一体的多功能器件。

近年来, SiC 基稀磁半导体的实验探索已经在国际上悄然兴起,受到了各国研究者的密切关注。Theodoropoulou 等人^[6]在研究过渡金属元素 Fe, Mn, Ni 掺杂 p-型 6H-SiC 材料时,发现它们具有铁磁性,居里温度分别达到 250, 270, 50 K。Wang 等人^[7]在 4H-SiC 晶片表面沉积 Mn 掺杂的 SiC 薄膜时,获得了高于室温的铁磁性。至今,人们在一系列掺杂 SiC 稀磁半导体中实现了室温铁磁性,例如 Cr: SiC^[8], Fe: SiC^[9], Al: SiC^[10], V: SiC^[11]等。这些材料的成功制备,使得 SiC 作为自旋电子学器件材料具有良好的实际应用前景。与 ZnO, GaN 等体系的情况类似,有关掺杂 SiC 的磁性来源和居里温度 T_c 的高低存在很多争议。如 Theodoropoulou 等人^[6]在 Fe 注入的 SiC 中,没有发现

第二相,获得了约 250 K 的 T_c 。Strimberg 等人^[12]通过 Fe 离子注入 SiC 基片的方法获得了居里温度高达 400 K 的铁磁性,但铁磁性来源于第二相 Fe_3Si 的超顺磁作用,并认为 Fe 掺杂浓度控制在 3% (全文掺杂浓度以原子数分数计) 以内才能排除第二相的产生。中科院物理所陈小龙研究组^[13]在有杂质 Fe_3Si 存在的情况下,证实了 Fe 掺杂 SiC 存在着非 Fe_3Si 的铁磁性来源。因此, SiC 基稀磁半导体的铁磁性来源问题仍需深入探究。

目前, SiC 基稀磁半导体的研究还处于起步阶段,尽管很多文献都报道观察到了室温铁磁性,但在高质量样品的制备、铁磁性的来源和机理、TM 掺杂磁性离子的分布和电子自旋状态的表征等方面存在许多需要解决的问题。对于稀磁半导体,只有替位式磁性金属离子对电子自旋极化载流子才有贡献,这就需要控制好 TM 磁性元素掺杂浓度,以抑制第二相和磁性粒子团聚的生成。常规测试手段,如 XRD 和电子衍射等,灵敏度较低,很难测到少量的第二相,因此必须寻找一种更有效的方法来确定 SiC 稀磁半导体的铁磁性来源于哪种物相,以及掺杂磁性离子的取代位置(Si 替位、C 替位或间隙位置)等等。X 射线吸收精细结构谱(XAFS)能够精确给出复杂体系物质中某一原子的空间结构和电子结构。同步辐射 XAFS 将在测量稀磁半导体中磁性金属离子分布和自旋特性方面发挥重要的作用,这也将为探索稀磁半导体磁性起源提供重要依据。

文中通过研究 Mn 掺杂 SiC 基 DMS 薄膜的晶体结构、局域结构和磁性能,探索稀磁半导体铁磁性的微观起源,从原子水平理解微结构和自旋相关磁、输运性能之间的关系,拟为实现操纵稀磁半导体的电子自旋状态提供理论和实验依据。

1 实验

1.1 薄膜沉积

采用共溅射方法制备 Mn 掺杂 SiC 稀磁半导体薄膜。将 3 mm×3 mm 的 Mn 片对称地排列在 SiC 靶上,通过改变金属片的数量调节掺 Mn 元素的浓度。Mn 片纯度为 99.999%,SiC 靶纯度为 99.99%。制备工艺参数为:保持衬底加热温度 200 °C,溅射时间 40 min,溅射功率 120 W,溅射气压 1.0 Pa。制备的薄膜在 1200 °C 真空退火 2 h,真空度为 2×10^{-5} Pa。

1.2 表征与测试

为了确定薄膜中 Mn 元素的掺杂浓度,采用日本 JOEL-6700F 型扫描电子显微镜配备的能谱仪(EDS)和英国 Themrmo 公司生产的 K-Alpha 型 X 光电子能谱仪(XPS)对薄膜的成分进行测试,结果显示,以 2, 4, 6, 8 片 Mn 片制备 Mn 掺杂 SiC 薄膜, Mn 掺杂浓度分别约为 3%, 5%, 7%, 9%。

采用日本理学 Rigaku Dmax2500 型 X 射线衍射仪(XRD)测试了薄膜的晶体结构,条件为:Cu 靶, $K\alpha$ 线, $\lambda = 0.1541$ nm。利用北京同步辐射中心 4W9A 束实验站的 XAFS 对薄膜中 Mn 原子的局域结构进行测试。在天津大学 Quanyum Design PPMS-9 物理性能测试仪上对薄膜样品的磁性能进行测试。

2 结果与讨论

2.1 薄膜结构

图 1 为室温(300 K)条件下,3%, 5%, 7%, 9% Mn 掺杂的 SiC 薄膜的 XRD 图谱。从图 1 可以看出,所有薄膜在 $2\theta = 35.7^\circ$ 的衍射峰对应于 3C-SiC(111)的特征峰,表明薄膜形成了 3C-SiC 结构。随着 Mn 掺杂浓度的增加,特征峰向低角度移动。这很可能是由于 Mn^{2+} 半径(0.083 nm)比 C 的共价半径(0.077 nm)大,而比 Si 的共价半径(0.111 nm)小,掺杂的 Mn 原子取代了 SiC 晶格的 C 位,使得 SiC(111)晶面的间距增大,导致(111)衍射峰向低角度偏移。当 Mn 掺杂浓度达到 9% 时,薄膜中出现第二相化合物 Mn_4Si_7 , 分别对应于(214), (117), (220), (222), (304) 衍射峰。另外,虽然在所有薄膜中均未检测到 Mn 金属团

簇和 Mn 氧化物衍射峰,但由于 XRD 的检测极限,并不能排除金属团簇和氧化物的存在,需进一步分析。

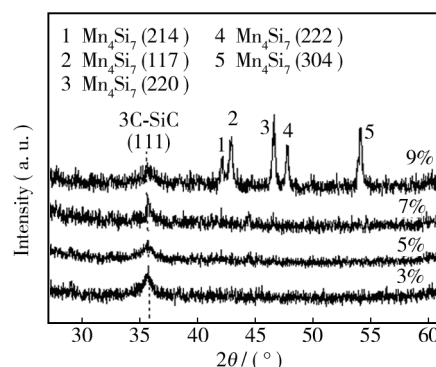


图 1 Mn 掺杂 SiC 薄膜的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD curves of Mn-doped SiC films examined at 300 K

图 2 为 300 K 下测得的 7% Mn 掺杂 SiC 的 Mn2p XPS 谱图。众所周知,如要研究薄膜中 Mn 元素化学价态,不但要分析 $Mn2p_{1/2}$ 和 $2p_{3/2}$ 结合能峰所在的位置,而且要研究这两个结合能峰之间的差值(Δ)。已经有研究报道^[14-15],对于 Mn 金属,其 $Mn2p_{3/2}$ 结合能峰位在 638.7 eV,与 $Mn2p_{1/2}$ 结合能峰位的差值 $\Delta = 11.05$ eV,而对于 MnO 和 MnO_2 ,其 $Mn2p_{3/2}$ 结合能峰位分别在 640.1, 641.6 eV,与 $Mn2p_{1/2}$ 结合能峰位的差值分别为 11.5, 11.7 eV。薄膜样品中的 $Mn2p_{3/2}$ 结合能峰位在 640.18 eV, $Mn2p_{1/2}$ 和 $2p_{3/2}$ 结合能差 $\Delta = 11.39$ eV,因此可以认为,1200 °C 退火的薄膜中的 Mn 元素以 Mn^{2+} 形式存在。

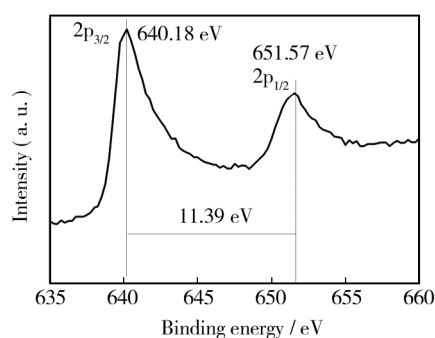


图 2 7% Mn 掺杂 SiC 薄膜的 Mn2p XPS 谱图

Fig. 2 Mn2p XPS curves of 7% Mn doped SiC films

为了进一步确定 Mn 原子在薄膜中的存在形式,采用 XAFS 研究薄膜中 Mn 原子的局域结构,利用 FEFF 9.0 软件包对不同掺杂浓度的 Mn 掺杂 SiC 薄膜进行 Mn 的 K 边归一化,获得 X 射线扩展吸收精细结构(EXAFS)测试谱,如图 3 所示。图 3 同时给出了 Mn 金属、MnO 及 Mn_4Si_7 标样的 K 边 EXAFS 谱图。

从图3中可以看出,3%和7% Mn 掺杂 SiC 薄膜在 0.162 nm 和 0.265 nm 存在两个强峰,分别对应于 Mn 原子的第一壳层和第二壳层,明显不同于 Mn(0.227, 0.362 nm), MnO(0.178, 0.277 nm) 及 Mn_4Si_7 (0.183, 0.245 nm),这说明在 Mn 掺杂浓度为 3%, 5%, 7% 的薄膜中,不存在金属 Mn 团簇、MnO 和 Mn_4Si_7 。而对于 Mn 掺杂浓度为 9% 的薄膜,在 0.178 nm 和 0.242 nm 存在两个强峰,其谱线特征明显不同于 Mn, MnO, 3% 和 7% Mn 掺杂 SiC 薄膜,但与 Mn_4Si_7 的两个强峰(0.183, 0.245 nm)非常相似。为了精确确定 Mn 原子在薄膜中的存在形式,采用 Mn 取代 3C-SiC 晶格 C 位的理论模型对实验谱进行拟合,拟合结果如虚线所示。从拟合结果来看, Mn 掺杂浓度为 3% 和 7% 的薄膜拟合结果良好,说明在这两种薄膜中, Mn 原子主要以取代 3C-SiC 晶格 C 位的形式存在;而 Mn 掺杂浓度为 9% 的薄膜与 Mn_4Si_7 相比,在 0.178 nm 和 0.242 nm 处略有宽化,这是 Mn 取代 3C-SiC 的 C 位和 Mn_4Si_7 两种谱线综合作用的结果,说明在该薄膜中, Mn 一部分以替位 C 的形式存在,而另一部分则形成了 Mn_4Si_7 化合物。

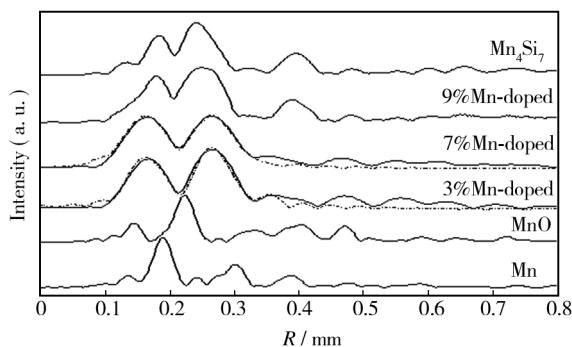


图3 Mn 掺杂 SiC 薄膜及标样的 Mn K 边 EXAFS 谱图

Fig. 3 The Mn K-edge curves of EXAFS spectra of Mn-doped SiC films, Mn, MnO and Mn_4Si_7 films

2.2 薄膜的磁性能

图4为300 K时,不同掺杂浓度的 Mn 掺杂 SiC 薄膜的 $M-H$ 曲线。从图4a可以看出,所有薄膜在较低场时具有明显的矫顽力和磁滞行为;从图4b可以看出,在较高场时具有磁化饱和态,说明在室温时,薄膜是具有铁磁性的。另外,随着 Mn 掺杂浓度从 3% 增加到 9%,对应的薄膜饱和磁化强度从 3.05 emu/cm³ 增加到 12.90 emu/cm³。

从前面的结构成分分析得知,薄膜中不存在 Mn 金属团簇,可以排除 Mn 单质团簇对铁磁性的贡献,而在所有的 Mn-Si 和 Mn-C 化合物中,只有 Mn_4Si_7 和

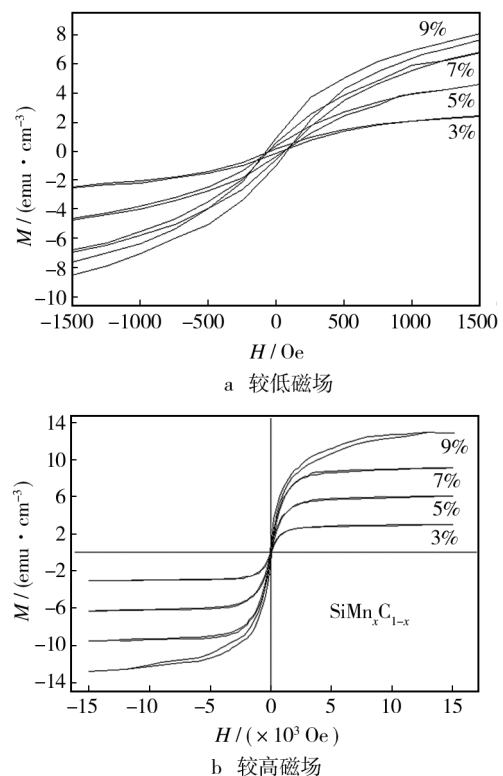


图4 300 K 时不同掺杂浓度的 Mn 掺杂 SiC 薄膜的 $M-H$ 曲线
Fig. 4 $M-H$ curves of Mn-doped SiC films at different doping concentrations examined at 300 K

MnSi 是铁磁性的,居里温度分别为 120, 47 K^[16-17],故第二相化合物 Mn_4Si_7 在 300 K 时对薄膜的铁磁性是没有贡献的。因此,薄膜的磁性应源于薄膜的本征磁性。最近有报道指出,缺陷会导致铁磁性,理论计算也表明 Mn 取代 SiC 晶格的 C 位或 Si 位会产生净磁矩^[18-19]。在制备薄膜的溅射和高温退火过程中,薄膜产生了大量的缺陷,这些缺陷导致了薄膜的室温铁磁性。在 Mn 掺杂浓度为 3%, 5% 和 7% 的薄膜中, Mn 以替位的形式存在,产生缺陷导致铁磁性;而在 Mn 掺杂浓度为 9% 的薄膜中,一部分 Mn 以替位的形式存在,另一部分以 Mn-Si 化合物的形式存在,在对薄膜铁磁性的贡献中,前者起主导作用。综合来说,室温下观测到的薄膜中的铁磁性是 Mn 掺杂导致的本征铁磁性。

3 结论

1) 通过磁控溅射技术制备 Mn 掺杂 SiC 薄膜,薄膜经 1200 °C 退火后,形成了 3C-SiC 结构,且薄膜中不存在 Mn 金属团簇和氧化物。XPS 分析表明,在 Mn 掺杂浓度 3%, 5% 和 7% 的薄膜中, Mn 原子以 Mn^{2+} 的

形式存在。

2) 在 Mn 掺杂浓度 3%、5% 和 7% 的薄膜中, Mn 原子以替位 3C-SiC 晶格 C 位的形式存在。在 Mn 掺杂浓度为 9% 的薄膜中, 一部分 Mn 原子以替位 SiC 晶格 C 位的形式存在, 另一部分则形成 Mn_4Si_7 化合物。磁性测试结果表明, 1200 °C 退火后的薄膜具有本征的室温铁磁性, 且薄膜的饱和磁化强度随着 Mn 掺杂浓度的提高而增加。薄膜的磁性与 Mn^{2+} 取代 SiC 晶格中 C 位导致的缺陷有关。

参考文献

- [1] YUEN C, YU S F, LAU S P, et al. Fabrication of n-ZnO: Al/p-SiC (4H) Heterojunction Light-emitting Diodes by Filtered Cathodic Vacuum Arc Technique[J]. Applied Physics Letters, 2005, 86(24): 241111—241113.
- [2] ALAMRI H, LOW I M. Mechanical Properties and Water Absorption Behaviour of Recycled Cellulose Fibre Reinforced Epoxy Composites [J]. Polymer Testing, 2012, 31(5): 620—628.
- [3] NAGAHISA Y, HARADA Y, TOKUMITSU E. Unipolar Behavior in Graphene-channel Field-effect-transistors with n-Type Doped SiC Source/Drain Regions[J]. Applied Physics Letters, 2013, 103(22): 223503.
- [4] MAHAJAN S, ROKADE M V, ALI S T, et al. Investigation of Micropipe and Defects in Molten KOH Etching of 6H n-Silicon Carbide (SiC) Single Crystal[J]. Materials Letters, 2013, 101: 72—75.
- [5] CHO H, LEERUNGNAWARAT P, HAYS D C, et al. Ultra-deep, Low-damage Dry Etching of SiC[J]. Applied Physics Letters, 2000, 76(6): 739—741.
- [6] THEODOROPOULOU N, HEBARD A F, CHU S N G, et al. Magnetic Properties of Fe- and Mn-implanted SiC[J]. Electrochemical and Solid-state Letters, 2001, 4(12): G119—G121.
- [7] WANG W, TAKANO F, OFUCHI H, et al. Local Structural, Magnetic and Magneto-optical Properties of Mn-doped SiC Films Prepared on a 3C-SiC (001) Wafer[J]. New Journal of Physics, 2008, 10(5): 055006.
- [8] JIN C G, WU X M, ZHUGE L J, et al. Electric and Magnetic Properties of Cr-doped SiC Films Grown by Dual Ion Beam Sputtering Deposition [J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2008, 41(3): 035005.
- [9] KUMAR M, CHANDRA R, GOYAT M S, et al. Structural and Magnetic Properties of Pulsed Laser Deposited Fe-SiC Thin Films[J]. Thin Solid Films, 2015, 579: 64—67.
- [10] SONG B, BAO H, LI H, et al. Observation of Glassy Ferromagnetism in Al-doped 4H-SiC[J]. Journal of the American Chemical Society, 2009, 131(4): 1376—1377.
- [11] LIN S, CHEN Z, LIANG P, et al. Room-temperature Ferromagnetism of Vanadium-doped 6H-SiC[J]. Chemical Physics Letters, 2010, 496(1): 56—58.
- [12] STROMBERG F, KEUNE W, CHEN X, et al. The Origin of Ferromagnetism in Fe Ion-implanted Semiconducting 6H-polytype Silicon Carbide[J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 2006, 18(43): 9881.
- [13] SONG B, JIAN J K, LI H, et al. New Experimental Evidence for Origin of Ferromagnetism Ordering in Fe-doped SiC [J]. Physica B: Condensed Matter, 2008, 403(17): 2897—2901.
- [14] YANG L W, WU X L, HUANG G S, et al. In situ Synthesis of Mn-doped ZnO Multilayer Nanostructures and Mn-related Raman Vibration[J]. Journal of Applied Physics, 2005, 97(1): 014308.
- [15] OKABAYASHI J, ONO K, MIZUGUCHI M, et al. X-ray Absorption Spectroscopy of Transition-metal Doped Diluted Magnetic Semiconductors $\text{Zn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}$ [J]. Journal of Applied Physics, 2004, 95(7): 3573—3575.
- [16] HAM M H, LEE J W, MOON K J, et al. Single-crystalline Ferromagnetic Mn_4Si_7 Nanowires[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2009, 113(19): 8143—8146.
- [17] HAUSER J J. Amorphous Concentrated Spin-glasses: MnX ($\text{X}=\text{Ge}, \text{C}, \text{Si-Te}$) [J]. Physical Review B, 1980, 22(5): 2554.
- [18] KOPNOV G, VAGER Z, NAAMAN R. New Magnetic Properties of Silicon/Silicon Oxide Interfaces [J]. Advanced Materials, 2007, 19(7): 925—928.
- [19] TIAN Y, ZHENG H W, LIU X Y, et al. Microstructure and Magnetic Properties of Mn-doped 3C-SiC Nanowires [J]. Materials Letters, 2012, 76: 219—221.