电化学 C-V 法研究磁性 GaMnSb/GaSb 单晶的载流子浓度纵向分布

张秀兰^① 张富强^① 宋书林^① 陈诺夫^{①②} 王占国^① 胡文瑞^② 林兰英^{①②}

(^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.
E-mail: zhxl@red.semi.ac.cn)

摘要 采用电化学 C-V 方法和 Tiron 电解液研究了 GaMnSb/GaSb 单晶载流子浓度的纵向分布, 所得结果与 Hall 测量结果和 X 射线衍射分析结果一致. 研究结果表明 GaMnSb 单晶中的 Mn 原子替代了 GaSb 中部分 Ga 原子的位置, 并在 GaSb 中形成了浅受主能级.

关键词 电化学 C-V 磁性半导体 GaMnSb

稀磁半导体(DMS)是一种半导体基的固溶体, 是由过渡族金属或稀土元素替代半导体中的部分原子所形成. 由于稀磁半导体兼具半导体与磁体两种特性, 目前受到科学界和工业界的重视. 过去, 对稀磁半导体的研究主要集中在 II-VI 族半导体材料, 如 CdMnTe. 由于 III-V 族半导体材料在微电子和光电子器件应用方面的重要性, 以及 III-V 基稀磁半导体在低温下所表现出的铁磁性^[1-5], 对 III-V 基稀磁半导体的研究越来越受到人们的重视. 其中, 研究较多的 III-V 基稀磁半导体有: InMnAs^[6-8], GaMnSb^[9,10] 和 GaMnAs^[11-14]. GaMnAs 的一个显著特点是它的居里温度依赖于 Mn 的组分^[4]. 当 Mn 的组分为 7% 时, 居里温度达到最高值 110 K, 而当 Mn 的组分偏离 7% 时, 居里温度会降低^[14]. 显然, 检测稀磁半导体中磁性元素(如 Mn)的浓度对于研究稀磁半导体的性质是非常重要的.

对于闪锌矿结构的 GaMnSb 单晶, Mn 原子替代了 GaSb 中的部分 Ga 原子, 起受主作用. 所以, GaMnSb 中空穴的浓度应与 Mn 的组分成正比. 目前为止, 关于稀磁半导体载流子浓度分布的研究尚未见报道. 本文报道采用电化学 C-V(ECC-V)方法研究 GaMnSb/GaSb 单晶载流子浓度纵向分布的结果.

1 实验

被检测的闪锌矿结构磁性 GaMnSb 单晶用低能离子束外延系统制备. 该系统具有质量分析功能, 可以把生长元素提纯到同位素水平. 首先, 将具有 1 keV 能量的 Mn 离子注入未有意掺杂的 P 型 GaSb 晶片中, 晶片的晶向为 [001], 注入时晶片加热到

200℃. 然后, 再将 100 eV 的 Mn 离子淀积到晶片的表面, 形成 5 nm 厚的薄膜. 在离子注入和淀积完成后, 将样品置于 Ar 气氛中, 在 400℃ 温度下退火 30 min. GaSb 表面淀积的 Mn 膜可以阻止注入到 GaSb 中的 Mn 离子在退火过程中外扩散, 并可以使晶片表面下具有较高的 Mn 组分. 退火后, 用稀磷酸 H₃PO₄:H₂O = 1:10 (体积比)将样品表面的 Mn 膜腐蚀掉.

采用 Bio-Rad PN4300PC 电化学 C-V 测试仪检测 GaMnSb/GaSb 单晶的载流子浓度纵向分布. 用 Tiron 电解液^[15]作为腐蚀液和一个电极, 晶片背面为另一电极. 通过测量半导体/电解液界面形成的肖特基势垒的微分电容, 获得载流子浓度的信息. 同时, 在半导体/电解液界面处发生阳极腐蚀反应, 将样品表面向下剥离, 从而获得载流子浓度的纵向分布.

2 结果与讨论

图 1 所示的是典型的 GaMnSb/GaSb 单晶载流子浓度的纵向分布. 在接近样品表面处载流子浓度约为 $1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, 在 70 nm 的深度内载流子浓度迅速降低到 $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. 之后, 载流子浓度缓慢降低, 在 4 μm 深处降为 $9 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. 这种变化是由 Mn 离子注入及 Mn 原子在退火过程中的扩散造成的. 载流子的导电类型为 P 型, 说明 Mn 在 GaMnSb 中起受主作用.

采用同样方法检测了非故意掺杂的 P 型 GaSb 晶片载流子浓度的纵向分布, 结果如图 2 所示. 在测量的深度内载流子浓度为 $2.9 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, 而且分布均匀. 为了比较, 对相同样品用 Hall 方法进行了测量, 得到的载流子浓度为 $1.7 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. 可见, 2 种方法

<https://engine.scichina.com/doi/10.1360/csb2002-47-17-1299>

的测试结果非常接近. 因为用 Hall 方法不能检测载流子浓度的纵向分布, 所以电化学 C-V 方法是目前检测 GaMnSb/GaSb 单晶载流子浓度纵向分布的惟一方法.

图 1 GaMnSb/GaSb 单晶载流子浓度的纵向分布曲线

比较图 1 和 2 可知, Mn 离子注入后又经退火处理的样品在 4 μm 深处的载流子浓度仍高于衬底的浓度. 这说明 Mn 元素在 GaSb 中的扩散深度超过了 4 μm.

图 2 GaSb 单晶载流子浓度的纵向分布曲线

由 X 射线衍射测量得知, Mn 原子替代 GaSb 中部分 Ga 原子使 GaSb 的晶格膨胀, 如图 3 所示. 图 3 中的 A 点对应于 $\text{Mn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ 中最大的晶格膨胀. 根据物理模型^[16,17], 可以计算出对应于最大晶格膨胀的 Mn 组分为 $x = 0.09$. 因此, $\text{Mn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ 中 Mn 的组分由接近表面处的 $x = 0.09$ 向体内逐渐减少, 一直降低到 $x = 0$.

综上所述, 可知: GaMnSb 单晶中的大部分 Mn 原子替代了 Ga 原子的位置, 形成浅受主能级.

图 3 GaMnSb/GaSb 单晶 X 射线衍射曲线

3 结论

采用电化学 C-V 方法研究了 GaMnSb/GaSb 单晶载流子浓度的纵向分布. 接近 GaMnSb/GaSb 样品表面处载流子浓度为 $1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, 在 70 nm 深度以内迅速降低到 $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, 然后缓慢下降到 $9 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, 这些变化主要是由 Mn 离子注入以及 Mn 原子在退火过程中的扩散造成的. 通过与 Hall 和 X 射线衍射方法比较, 得知采用电化学 C-V 方法测量得到的载流子浓度纵向分布的结果是比较可靠的. GaMnSb 中的大部分 Mn 原子替代了 Ga 原子的位置, 形成浅受主能级.

致谢 本工作为科学技术部攀登预研(批准号: PAN95-YU-34)、国家重大基础研究计划(批准号: G20000683, G20000365)和国家自然科学基金(批准号: 60176001)资助项目.

参 考 文 献

1 Ohno H, Munekata H, Penny T, et al. Magnetotransport properties of p-type (In, Mn)As diluted magnetic III-V semiconductors. *Phys Rev Lett*, 1992, 68(17): 2664~2667

2 Oiwa A, Endo A, Katsumoto S, et al. Magnetic and transport properties of the ferromagnetic semiconductor heterostructures (In, Mn)As/ (Ga, Al)Sb. *Phys Rev*, 1999, B59(8): 5826~5831

3 Oiwa A, Katsumoto S, Endo A, et al. Giant negative magnetoresistance of (Ga, Mn)As/GaAs in the vicinity of a metal-insulator transition. *Phys Status Solidi*, 1998, B205(1): 167~171

4 Matsukura F, Ohno H, Shen A, et al. Transport properties and origin of ferromagnetism in (Ga, Mn)As. *Phys Rev*, 1998, B57 (4): R2037~2040

5 Ohno H. Properties of ferromagnetic III-V semiconductors. *J Magnetism and Magnetic Materials*, 1999, 200(1-3): 110 ~ 129

6 Munekata H, Zaslavsky A, Fumagalli P, et al. Preparation of (In, Mn)As/(Ga, Al)Sb magnetic semiconductor heterostructures and their ferromagnetic characteristics. *Appl Phys Lett*, 1993, 63(21):

2929 ~ 2931

7 Shen A, Matsukura F, Sugawara Y, et al. Epitaxy and properties of InMnAs/AlGaSb diluted magnetic III - V semiconductor heterostructures. *Appl Surface Science*, 1997, 113-114: 183~188

8 Guo S P, Shen A, Matsukura F, et al. InAs and (In, Mn)As nanostructures grown on GaAs(100) (211)B and (311)B substrates. *J Cryst Growth*, 1999, 201-202: 684~688

9 Matsukura F, Abe E, Ohno H. Magnetotransport properties of (Ga, Mn)Sb. *J Appl Phys*, 2000, 87(9): 6442~6444

10 Adhikari T, Basu S. Electrical properties of gallium manganese antimonide: a new diluted magnetic semiconductor. *Jpn J Appl Phys*, 1994, 33(8): 4581~4582

11 Hayashi T, Tanaka M, Nishinaga T, et al. (Ga Mn)As: GaAs-based III - V diluted magnetic semiconductors grown by molecular beam epitaxy. *J Cryst Growth*, 1997, 175-176: 1063~1068

12 Shen A, Matsukura F, Guo S P, et al. Low-temperature molecular beam epitaxial growth of GaAs and (Ga, Mn)As. *J Cryst Growth*, 1999, 201-202: 679 ~ 683

13 Hayashia T, Tanaka M, Asamitsu A. Tunneling magnetoresistance of a GaMnAs-based double barrier ferromagnetic tunnel junction. *J Appl Phys*, 2000, 87(9): 4673~4675

14 Ohno H, Matsukura F, Omiya T, et al. Spin-dependent tunneling and properties of ferromagnetic (Ga, Mn) As. *J Appl Phys*, 1999, 85(8): 4277~4282

15 Ambridge T, Stevenson J L, Redstall R M. Applications of electrochemical methods for semiconductor characterization. *J Electrochem Soc*, 1980, 127(1): 222~228

16 Chen N F, Wang Y T, He H J, et al. Effects of point defects on lattice parameters of semiconductors. *Phys Rev*, 1996, B54(12): 8516 ~ 8521

17 陈诺夫, 修慧欣, 杨君玲, 等. 用 X 射线双晶衍射方法测定 GaMsAs 组分. *科学通报*, 2001, 46(24): 2035~2038

(2002-05-16 收稿, 2002-06-24 收修改稿)