

CHẾ TẠO VÀ TÍNH CHẤT VẬT LÝ CỦA CÁC MÀNG MỎNG BÁN DẪN TỪ $Al_{1-x}Cr_xN$

PHẠM HỒNG QUANG

I. MỞ ĐẦU

Các vật liệu bán dẫn từ pha loãng (DMSs - Diluted Magnetic Semiconductors), tức là các chất bán dẫn có nồng độ loãng các tạp từ tính, đang thu hút sự quan tâm của các nhà nghiên cứu trên thế giới. Khả năng ứng dụng to lớn của các vật liệu này để chế tạo các linh kiện điện tử từ (spintronic) dựa trên cơ sở sự tồn tại đồng thời cả hai tính chất bán dẫn và tính chất từ trong một vật liệu [1, 2]. Ngoài ra, người ta còn khai thác các tính chất quang trong một số vật liệu DMSs. Nhiều nghiên cứu đã từng tập trung vào DMSs trên cơ sở bán dẫn loại II-VI như (CdMn)Te, (ZnCo)S [3]. Tuy nhiên những khó khăn trong việc tạo ra trạng thái sắt từ đã hạn chế khả năng ứng dụng của họ bán dẫn này. Họ bán dẫn loại III-V đã thể hiện sự ưu việt của nó trong vai trò bán dẫn nền cho các DMSs. Tuy nhiên, các vật liệu DMSs trên cơ sở nhóm III-V được nghiên cứu trước đây như (In,Mn)As và (Ga,Mn)N có tính sắt từ ở nhiệt độ khá thấp cỡ 100 K, không đáp ứng khả năng ứng dụng trong các linh kiện hoạt động ở nhiệt độ phòng [4, 5]. Công trình lý thuyết thực hiện bởi Dietl và cộng sự đã mang tính đột phá, chỉ ra khả năng tạo được các DMSs có tính sắt từ ở nhiệt độ phòng bằng cách pha tạp các nguyên tố từ (như các kim loại chuyển tiếp 3d: Fe, Co, Ni, Mn, Cr,...) vào vật liệu bán dẫn có độ rộng vùng cấm lớn [6].

AlN là một trong những hợp chất bán dẫn sắt từ III – V mà có độ rộng vùng cấm lớn cỡ 6,2 eV [7]. Các DMSs trên cơ sở bán dẫn nền AlN như $Al_{1-x}Mn_xN$, $Al_{1-x}Cr_xN$ được chờ đợi có tính sắt từ ở nhiệt độ trên nhiệt độ phòng. Ngoài ra, hợp chất AlN có nhiều tính chất quý báu như độ bền cơ học, tính dẫn nhiệt, độ ổn định hoá học, độ trong suốt trong vùng khả kiến và vùng hồng ngoại cao, hệ số giãn nở nhiệt thấp. Gần đây, một số nhóm nghiên cứu đã công bố việc quan sát thấy trạng thái sắt từ trong các DMSs trên cơ sở bán dẫn nền AlN được chế tạo bằng các phương pháp khác nhau. Ví dụ, nhóm S. G. Yang tạo được mẫu $Al_{1-x}Cr_xN$ có tính sắt từ ở nhiệt độ 340 K bằng phương pháp phun xạ xoay chiều [8], nhóm R. M. Frazier quan sát thấy trạng thái sắt từ ở nhiệt độ phòng trong mẫu $Al_{1-x}Mn_xN$ chế tạo bằng phương pháp epitaxy chùm phân tử [9]. Tuy nhiên, hiện nay tồn tại một tình trạng chung là giá trị từ độ bão hoà trong các mẫu còn khá nhỏ, tương ứng với việc chỉ có vài phần trăm nguyên tử tạp ở trạng thái sắt từ. Các nghiên cứu thực nghiệm trên loại vật liệu này đang được nhiều nhóm thực hiện theo hướng nâng cao phẩm chất mẫu để làm vật liệu cho linh kiện spintronic, tức là nâng cao hiệu quả hiệu ứng cảm trường của các tính chất chuyển. Về phương diện lý thuyết, việc tìm hiểu cơ chế từ tính là mục tiêu trọng tâm.

Bài báo này trình bày những kết quả thực nghiệm mà nhóm nghiên cứu tại bộ môn Vật lý Nhiệt độ thấp đã thu được trên hệ mẫu $Al_{1-x}Cr_xN$ lần đầu tiên được chế tạo bằng phương pháp phun xạ một chiều, với sự cộng tác của Phòng thí nghiệm Vật lý ứng dụng, Trường Đại học Tổng hợp quốc gia Chungbuk (Hàn Quốc).

II. CHẾ TẠO MẪU

Các mẫu $Al_{1-x}Cr_xN$, với x là tỉ lệ nguyên tử Cr thay thế cho Al được chế tạo bằng phương pháp phun xạ catốt một chiều trong môi trường hoạt, ở đây là khí nitơ (DC reactive sputtering).

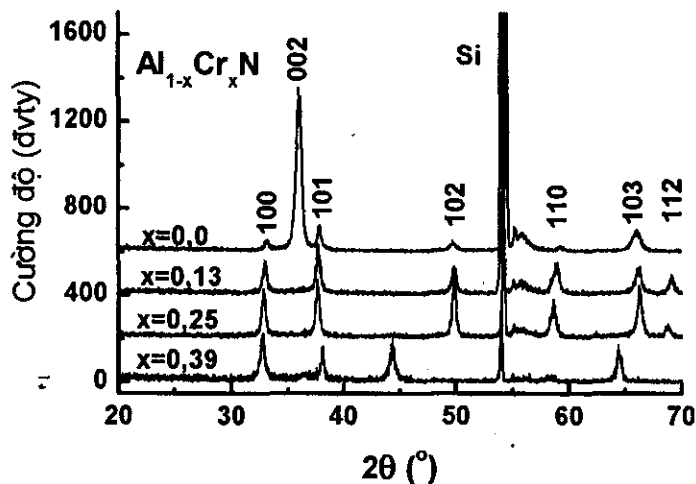
Các mẫu được chế tạo trên các đế khác nhau như đế silic đơn tinh thể (100), đế saphia nhằm thực hiện các phép đo khác nhau. Các đế được làm sạch lần lượt trong trichloroethylene, axeton và ethanol bằng siêu âm trong thời gian 5 phút cho mỗi loại, sau đó được thổi khô bằng khí nitơ. Bia (target) là một đĩa Al có độ tinh khiết cao (cỡ 99,999 %) với đường kính 3 inch và một số mẫu Cr vuông có kích thước 5 mm × 5 mm được đặt đối xứng nhau trên bề mặt của đĩa Al. Chân không xấp xỉ 5×10^{-7} Torr. Điều kiện chế tạo được tối ưu và cố định như sau: áp suất ban đầu của hỗn hợp khí Ar và N₂ (67 %Ar và 33 %N₂) là 6 mTorr. Hàm lượng Cr được điều khiển bằng việc thay đổi số mẫu Cr trên bia AlN. Nhiệt độ đế trong quá trình phun xạ là 400°C. Thế một chiều là 240 V, dòng một chiều là 330 mA. Trước khi bắt đầu quá trình phun xạ, một quá trình tiền phun xạ được thực hiện trong vòng 15 phút nhằm làm sạch bề mặt bia. Tất cả các màng mỏng đều đồng nhất và bám dính hoàn toàn trên các đế.

Nồng độ Cr của mẫu xác định bằng phổ tán sắc năng lượng (EDS) là $x = 0,00, 0,13, 0,18, 0,25$ và $0,39$, tương ứng với số mẫu Cr là 0, 2, 3, 4 và 6.

III. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

1. Cấu trúc tinh thể

Cấu trúc tinh thể của mẫu được khảo sát bằng phép đo nhiễu xạ tia X (XRD) trên các mẫu đế Si đơn tinh thể (100) theo phương pháp góc tới nhỏ với bước sóng Cu-K α . Giảm đồ tia X của các mẫu trình bày trong hình 1 cho thấy rằng các mẫu với nồng độ $x \leq 0,25$ là đơn pha với cấu trúc AlN lục giác, trong khi đó mẫu với $x = 0,39$ có pha thứ hai là Cr. Hằng số mạng được tính từ số liệu XRD là $a = 3,136$ Å, $c = 4,958$ Å cho mẫu $x = 0,13$ và $a = 3,153$ Å, $c = 4,942$ Å cho mẫu $x = 0,25$. Điều này có nghĩa là việc đưa Cr vào mạng AlN đã làm tăng trục a nhưng lại làm giảm trục c của mạng tinh thể AlN (đối với AlN, $a = 3,114$ Å, $c = 4,986$ Å). Sự thay đổi tương đối của cường độ các đỉnh nhiễu xạ XRD còn cho thấy hiện tượng pha tạp Cr làm thay đổi hướng kết tinh ưu tiên.

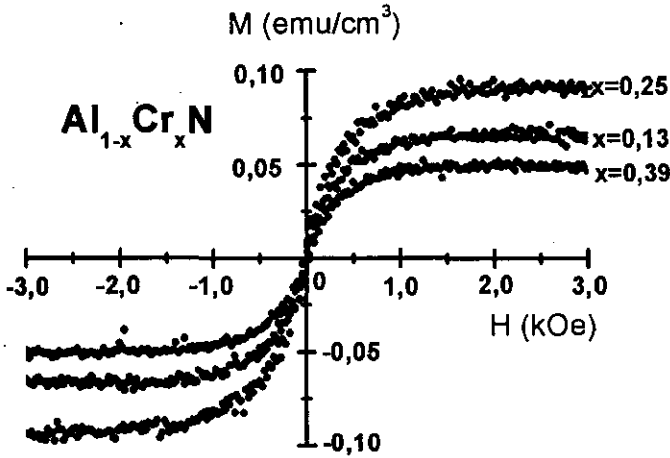


Hình 1. Giảm đồ Ronghen của các màng mỏng Al_{1-x}Cr_xN ($x = 0,0, 0,13, 0,25$ and $0,39$) chế tạo trên đế Si

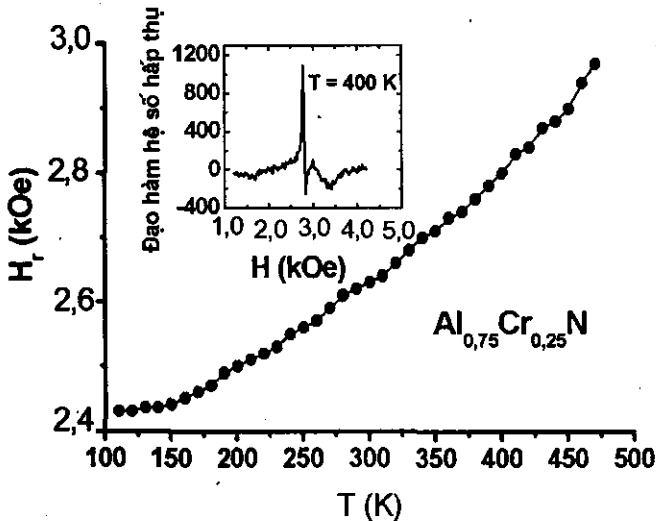
2. Tính chất từ

Từ độ của các mẫu được đo bằng từ kế gradient xoay chiều (AGM) tại nhiệt độ phòng. Hình 2 trình bày từ độ như một hàm của từ trường ngoài đặt song song với mặt mẫu. Chúng ta thấy rõ đó là đường cong từ trễ đặc trưng của chất sắt từ. Giá trị từ độ bão hoà M_s là 0,067,

0,096, 0,053 emu/cm³ lần lượt cho các mẫu x = 0,13, 0,25, 0,39. Giá trị M_s của mẫu x = 0,25 hoàn toàn trùng với giá trị quan sát được bởi Yang [8] trên mẫu có cùng thành phần. Giá trị của M_s cho thấy chỉ có một tỉ lệ nhỏ các nguyên tử Cr (cỡ 2%) có trật tự sắt từ. Chúng tôi cho rằng giá trị M_s của mẫu x = 0,39 còn nhỏ hơn của hai mẫu có nồng độ Cr thấp hơn liên quan đến tình trạng không đơn pha của mẫu này. Như vậy, giá trị từ độ không chỉ phụ thuộc nồng độ Cr mà còn phụ thuộc rất nhiều vào chất lượng của mẫu, có nghĩa là phụ thuộc vào công nghệ chế tạo mẫu. Như đã nói ở trên, vấn đề này cũng đặt ra cho các nhà lí thuyết bài toán tìm hiểu rõ hơn cơ chế từ tính trong loại vật liệu này.



Hình 2. Từ độ của các màng mỏng Al_{1-x}Cr_xN (x = 0,13; 0,25 và 0,39) như một hàm của từ trường ngoài tại nhiệt độ phòng



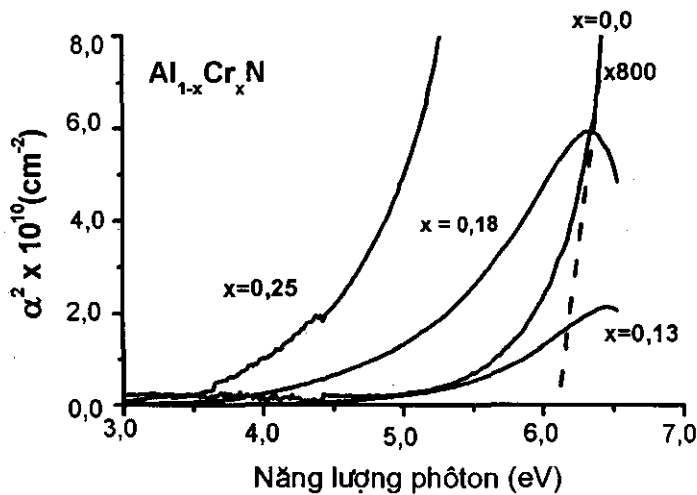
Hình 3. Sự phụ thuộc nhiệt độ của từ trường cộng hưởng H_r của mẫu Al_{0,75}Cr_{0,25}N. Hình phụ là một ví dụ về phổ FMR dưới dạng đạo hàm của hệ số hấp thụ theo từ trường ngoài, đo tại tần số 9,2 GHz và tại nhiệt độ 400 K

Để có bằng chứng về sự tồn tại trạng thái sắt từ ở nhiệt độ cao hơn 340 K, giới hạn nhiệt độ Curie được công bố bởi Yang [8], phép đo cộng hưởng sắt từ (FMR) đã được thực hiện trên mẫu $x = 0,25$ với tần số 9,2 GHz, trong dải nhiệt độ từ 100 K đến 470 K. Hình 3 trình bày sự phụ thuộc nhiệt độ của trường cộng hưởng H_r (là từ trường ngoài khi xảy ra cộng hưởng). Hình phụ của hình 3 là một ví dụ về phổ của đạo hàm hệ số hấp thụ tại nhiệt độ 400 K.

Tín hiệu cộng hưởng sắt từ rất nhỏ do giá trị nhỏ của từ độ. Trong chất sắt từ, sự tách mức Zeeman gây bởi cả từ trường ngoài và trường phân tử của trật tự sắt từ. Do đó, theo chiều nhiệt độ tăng, trường phân tử giảm làm cho từ trường cộng hưởng tăng. Nhìn vào xu thế chưa bão hoà của H_r tại 470 K, ta có thể đoán nhận nhiệt độ Curie của mẫu này vượt khá xa giá trị 470 K.

3. Độ rộng vùng cấm

Độ rộng vùng cấm E_g là một thông số quan trọng của chất bán dẫn. Phép đo hấp thụ quang học UV đã được thực hiện trên các mẫu chế tạo trên đế saphia. Hình 4 là đồ thị bình phương hệ số hấp thụ α phụ thuộc năng lượng photon $h\nu$ của các mẫu $Al_{1-x}Cr_xN$.

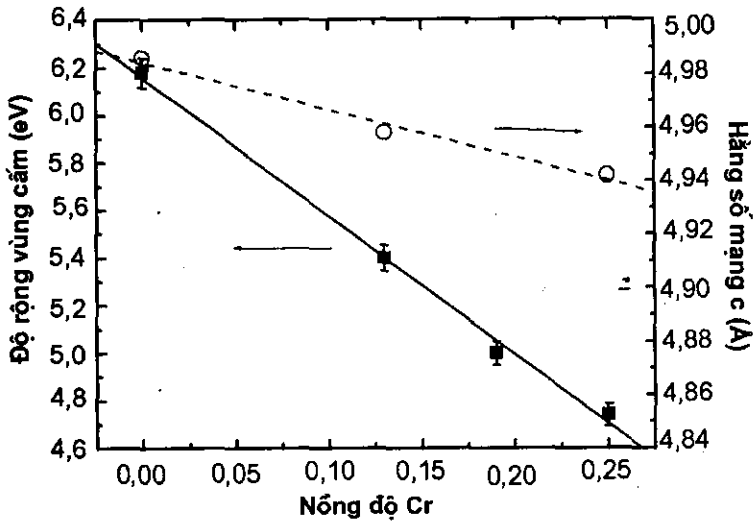


Hình 4. Đồ thị bình phương hệ số hấp thụ quang học phụ thuộc năng lượng photon của các mẫu $Al_{1-x}Cr_xN$ ($x = 0,0 - 0,25$). Đường nét đứt thể hiện phương pháp xác định độ rộng vùng cấm E_g bằng cách ngoại suy về 0 phần tuyến tính của đồ thị

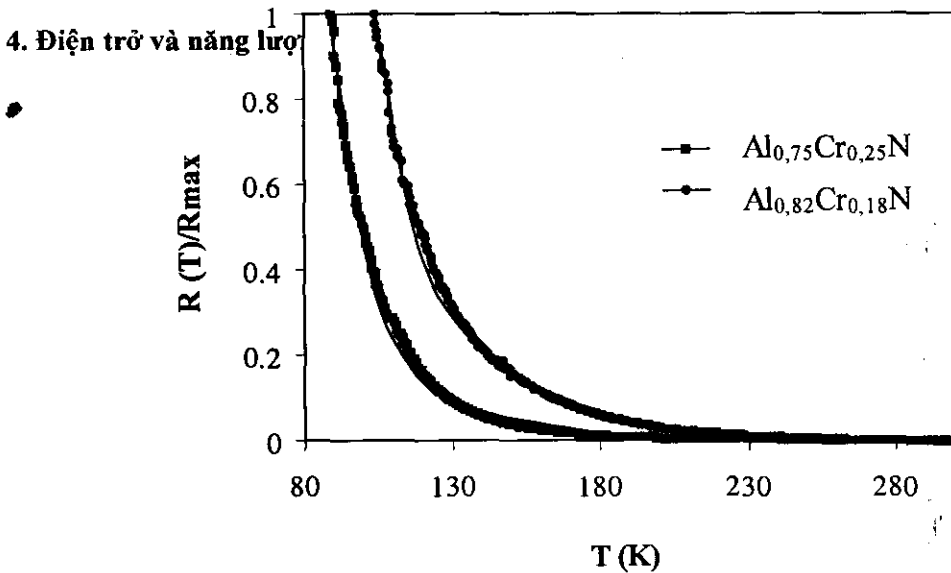
Hệ số hấp thụ của mẫu không pha tạp rất nhỏ so với mẫu pha tạp. Độ rộng vùng cấm được xác định bằng cách ngoại suy về 0 phần tuyến tính của đường $\alpha^2(h\nu)$. Sự thay đổi của E_g theo nồng độ Cr được thể hiện trong hình 5. Nhận thấy rằng E_g giảm khá tuyến tính theo nồng độ Cr tăng. Đáng chú ý là giá trị $E_g = 6,2$ eV của mẫu AlN mà chúng tôi đo được hoàn toàn phù hợp với kết quả của các tác giả khác.

Chúng tôi cho rằng độ rộng vùng cấm xác định bằng phương pháp hấp thụ quang học trên đây liên quan đến sự chuyển dời của điện tử từ đỉnh vùng tạp (tạo bởi sự lai hoá của các quỹ đạo p-d) lên đáy vùng dẫn. Độ rộng vùng tạp được mở rộng khi tăng nồng độ Cr, kết quả là làm hẹp độ rộng vùng cấm. Cũng có thể giải thích một cách đơn giản sự giảm của E_g theo nồng độ Cr là kết quả của sự trộn lẫn giữa chất bán dẫn AlN và chất bán dẫn CrN mà độ rộng vùng cấm được xác định bởi Gall và cộng sự là 0,7 eV [10]. Cách giải thích thứ nhất của chúng tôi tương tự với Hashimoto và cộng sự cho kết quả quan sát được về độ rộng vùng cấm của các mẫu GaCrN [11]. Một công trình lí thuyết công bố bởi Sato và cộng sự về cấu trúc vùng của GaN pha tạp Mn cũng

cho thấy sự mở rộng của vùng tạp do sự phủ nhau của hàm sóng Mn-d khi nồng độ Mn tăng lên [12]. Trong các mẫu của chúng tôi, một sự lai hoá p-d mạnh là điều có thể dự đoán do nồng độ Cr lớn.



Hình 5. Độ rộng vùng cấm và hằng số mạng của trục c như một hàm của nồng độ Cr của các mẫu $Al_{1-x}Cr_xN$ ($x = 0,0 - 0,25$)



Hình 6. Sự phụ thuộc nhiệt độ của điện trở của các mẫu $Al_{0,75}Cr_{0,25}N$ và mẫu $Al_{0,82}Cr_{0,18}N$ trong dải nhiệt độ từ 77 K đến 300 K

Hình 6 là sự phụ thuộc nhiệt độ của điện trở của các mẫu $Al_{0,75}Cr_{0,25}N$ và mẫu $Al_{0,82}Cr_{0,18}N$ thu được bằng phương pháp đo điện trở bốn mũi dò trong dải nhiệt độ từ 77 K đến 300 K. Ta thấy rõ các đường cong này mang đặc trưng của chất bán dẫn. Phép đo điện trở cũng được thực hiện trên mẫu không pha tạp, kết quả là màng mỏng AlN là một chất cách điện trong toàn dải nhiệt độ khảo sát. Nguyên nhân là AlN có độ rộng vùng cấm rất lớn, 6,2 eV, như chúng tôi đã đo được. Như vậy việc pha tạp Cr đã làm cho $Al_{1-x}Cr_xN$ trở thành một bán dẫn tạp. Chúng tôi đã

tiến hành xác định loại hạt tải bằng phép đo Hall nhưng chưa thành công do điện trở của mẫu quá lớn. Cho đến nay, chưa có thông báo nào về loại hạt tải trong vật liệu AlCrN. S. J. Peaton thông báo các mẫu AlMnN đơn pha là bán dẫn loại p [13].

Sự phụ thuộc nhiệt độ của điện trở tuân theo hàm số $R(T) = R_0 \exp(E_a/k_B T)$ đặc trưng của một vật liệu bán dẫn. Thừa số $\exp(E_a/k_B T)$ là hàm Boltzmann xác định số các hạt tải được tạo thành do sự ion hoá tại nhiệt độ T. Ở đây, E_a là năng lượng kích hoạt hay còn được gọi là năng lượng ion hoá. Bằng cách làm khớp đường cong $R(T)$, chúng tôi đã thu được giá trị năng lượng kích hoạt E_a cỡ bằng 60 mV trong cả hai mẫu $x = 0,18$ và $0,25$. Ta nhận thấy rằng, giá trị 60 meV rất lớn hơn giá trị năng lượng nhiệt tại nhiệt độ phòng là $k_B T = 26$ meV, có nghĩa là chỉ có một lượng nhỏ nguyên tử Cr đã bị ion hoá để tạo ra các hạt tải. Điều này giải thích vì sao các mẫu đều có điện trở rất lớn.

IV. KẾT LUẬN

Bằng phương pháp phún xạ ca tốc một chiều, với chế độ công nghệ thích hợp, chúng tôi đã chế tạo thành công các mẫu màng mỏng bán dẫn từ $Al_{1-x}Cr_xN$, cụ thể là tính sắt từ được quan sát thấy cho tới nhiệt độ 470 K và tính dẫn thể hiện đặc trưng bán dẫn. Nồng độ Cr ảnh hưởng rõ lên các đặc trưng về cấu trúc tinh thể, tính chất từ và độ rộng vùng cấm.

Để có thể sử dụng loại vật liệu này chế tạo các linh kiện điện tử từ, các vấn đề cần giải quyết là nâng cao giá trị từ độ và giảm điện trở của mẫu.

Lời cảm ơn. Công trình này được sự hỗ trợ của đề tài QG. 06. 03.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. H. Ohno - Science **281** (1998) 951.
2. H. Ohno, D. Chiba, F. Matsukura, T. Omiya, E. Abe, T. Dietl, Y. Ohno, and K. Ohtani - Nature (London) **408** (2000) 944.
3. T. Dietl - Magnetic semiconductor, in T. S. Moss (Ed.), Handbook of Semiconductor, Vol **3B**, North-Holland, Amsterdam, 1994.
4. H. Ohno, H. Munekata, T. Penny, S von Molnar and L. L. Chang - Phys. Rev. Lett. **68** (1992) 2664.
5. X. Liv. Y. Sakaki and J. K. Furdyna - Appl. Phys. Lett. **79** (2001) 2414.
6. T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, D. Ferrand - Science **287** (2000) 1019.
7. F. Hasegawa, T. Takahashi, K. Kubo, Y. Nannichi - Jpn. Appl. Phys. **26** (1987) 1555.
8. S.G. Yang, A.B. Pakhomov, S.T. Hung, and C.Y. Wong - Appl. Phys. Lett. **81** (2002) 2418.
9. R. Frazier, G. Thaler, M. Overberg, B. Gila, C. R. Abernathy, and S.J. Pearton - Appl. Phys. Lett. **83** (2003) .
10. Gall, C.S. Shin, R.T. Haasch, I. Petrov, and J. E. Greene - J. Appl. Phys. **91** (2002) 5882.
11. M. Hashimoto, Y. K. Zhou, M. Kanamura, H. Katayama-Yoshida, and H. Ahashi - J. Crystal Growth **251** (2003) 327.
12. K. Sato and H. Katayama-Yoshida - Jpn. J. Appl. Phys. **40** (2001) 485.
13. S. J. Pearton, C. R. Abernathy, G. T. Thaler, R. M. Frazier, D. P. Norton, F. Ren, Y. D. Park, J. M. Buyanova, W. M. Chen and A. F. Hebard - J. Phys. Condens. Matter **16** (2004) R209-R245.