

高质量稀磁半导体 (Ga, Mn)Sb 单晶薄膜分子束外延生长

祝梦遥 鲁军 马佳淋 李利霞 王海龙 潘东 赵建华

Molecular-beam epitaxy of high-quality diluted magnetic semiconductor (Ga, Mn)Sb single-crystalline films

Zhu Meng-Yao Lu Jun Ma Jia-Lin Li Li-Xia Wang Hai-Long Pan Dong Zhao Jian-Hua

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 077501 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.077501

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.077501>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphys.ac.cn/CN/Y2015/V64/I7>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

Cu 掺杂 ZnO 磁性能的实验与理论研究

Magnetic properties of the Cu-doped ZnO: experiments and theory

物理学报.2014, 63(15): 157502 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.157502>

热退火对 Mn 离子注入非故意掺杂 GaN 微结构、光学及磁学特性的影响

Influences of post-heat treatment on microstructures, optical and magnetic properties of unintentionally doped GaN epilayers implanted with Mn ions

物理学报.2014, 63(4): 047501 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.047501>

Fe, Co 共掺杂 ZnO 薄膜结构及发光特性研究

Crystal structures and optical properties of (Fe, Co)-codoped ZnO thin films

物理学报.2013, 62(2): 027501 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.027501>

固相反应法制备的 $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 磁性能的研究

Magnetic properties of $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ by solid-state reaction

物理学报.2012, 61(15): 157503 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.157503>

Fe 掺杂对溶胶凝胶法制备的 ZnO: Ni 薄膜结构及发光特性的影响

Effects of Fe doping on the crystal structures and photoluminescences of ZnO: Ni thin films prepared by sol-gel method

物理学报.2012, 61(13): 137502 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.137502>

高质量稀磁半导体 (Ga, Mn)Sb 单晶薄膜 分子束外延生长*

祝梦遥 鲁军[†] 马佳淋 李利霞 王海龙 潘东 赵建华[‡]

(中国科学院半导体研究所半导体超晶格国家重点实验室, 北京 100083)

(2014年10月7日收到; 2014年11月18日收到修改稿)

理论预言窄禁带稀磁半导体 (Ga,Mn)Sb 及其异质结构可能存在量子反常霍尔效应等新奇特性, 近年来受到了特别关注. 但是, 由于 (Ga,Mn)Sb 薄膜生长窗口窄, 纯相 (Ga,Mn)Sb 薄膜制备比较困难, 迄今关于这类材料的研究报道为数不多. 本文采用低温分子束外延的方法, 通过优化生长条件, 成功制备出厚度为 10 nm, Mn 含量在 0.016 至 0.039 之间的多组 (Ga,Mn)Sb 薄膜样品. 生长过程中反射式高能电子衍射原位监测和磁性测量都表明没有 MnSb 等杂相的偏析, 同时原子力显微镜图像表明其表面形貌平滑, 粗糙度小. 通过生长后退火处理, (Ga,Mn)Sb 薄膜的最高居里温度达到 30 K. 此外, 本文研究了霍尔电阻和薄膜电阻随磁场的变化关系, 在低温下观测到明显的反常霍尔效应.

关键词: 稀磁半导体, 磁学性质, 输运性质, 分子束外延

PACS: 75.50.Pp, 75.70.Ak, 75.47.-m, 81.15.Hi

DOI: 10.7498/aps.64.077501

1 引言

在现代信息技术中, 半导体材料和磁性材料同时占据着举足轻重的地位——半导体器件例如集成电路、发光二极管等在处理和传输信息时利用和操作的是电子的电荷自由度, 而磁性元件包括磁传感器、磁头等则利用了电子的自旋自由度来记录存储信息. 半导体自旋电子学的兴起则是要改变这种信息处理方式, 期望同时操作半导体中的电子自旋和电荷两个自由度来进行信息的加工处理和存储^[1]. 通过用少量磁性阳离子例如 Mn, Fe, Co 等替代 II-VI 族、III-V 族等半导体中的部分非磁性阳离子而形成的稀磁半导体 (diluted magnetic semiconductor, DMS), 同时具有半导体及铁磁性材料两种特性, 是实现电子电荷及自旋自由度操作的理想材料体系, 受到人们广泛的关注, 成为半导体自旋电子学的研究热点之一^[2-5].

在 GaAs 和 InAs 等重要的 III-V 族半导体中, 由于磁性元素的平衡固溶度很低, 很难在平衡状态下实现高浓度的磁性原子掺杂^[6], 这一情况长期以来制约了 III-V 族稀磁半导体的研究进展. 随着低温分子束外延技术 (LT-MBE) 的发展, 这一问题才得到了很好的解决. 1989 年, Munekata 等利用 LT-MBE 技术成功制备出 Mn 含量高达 18% 的 (In,Mn)As 样品, 并且观测到了铁磁性的存在^[7]. 1996 年 Ohno 等又利用该技术制备出 (Ga,Mn)As 稀磁半导体, 居里温度也较 (In,Mn)As 薄膜有所提高, 达到 60 K^[8]. 多年来, 经过各国科研工作者的不懈努力, (Ga,Mn)As 的最高居里温度已达到 200 K^[9], 但仍低于室温, 不能满足商品化器件生产与日常使用的需求.

与 (Ga,Mn)As 相比, (Ga,Mn)Sb 薄膜及其异质结构具有显著的不同特点, 有着潜在的应用前景. 一方面, 在 (Ga,Mn)As 中, Mn 原子占据 Ga 原子的晶格位置形成受主杂质并引入一个空穴, 其结

* 国家重点科学研究发展计划项目 (批准号: 2015CB921503) 和国家自然科学基金重点项目 (批准号: 61334006) 资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: lujun@semi.ac.cn

[‡] 通信作者. E-mail: jhzhao@red.semi.ac.cn

合能为 113 meV^[10]; 而在 (Ga,Mn)Sb 中, 其结合能只有 18 meV^[11], 因此 (Ga,Mn)Sb 薄膜更容易表现出金属性特征. 另一方面, InAs/GaSb 异质结构成了 II 型能带结构, 最近的理论工作预言 Mn 掺杂的 InAs/GaSb 异质结是研究量子反常霍尔效应的又一理想载体^[12], 同时可以作为自旋极化源和构建光致铁磁性器件等多种新型器件^[13], 而制备出高质量的 (Ga, Mn)Sb 薄膜是实现器件功能及理论构想的前提基础.

本文利用分子束外延设备 (VG80) 在 GaAs 单晶衬底上生长出了一系列具有不同 Mn 含量的高质量 (Ga, Mn)Sb 单晶薄膜. 生长过程中反射式高能电子衍射 (reflection high-energy electron diffraction, RHEED) 图像显示出清晰明亮的条纹, 没有第二相迹象. 我们进一步研究了 (Ga, Mn)Sb 薄膜的磁性质与磁输运性质, 最高居里温度可达到 30 K.

2 实验过程

利用分子束外延设备 (VG80), 我们在 GaAs (001) 衬底上制备了一系列不同 Mn 含量的 (Ga, Mn)Sb 薄膜, 样品结构为 (Ga, Mn)Sb/GaSb/Al_{0.8}Ga_{0.2}Sb/AlSb/GaAs/GaAs(001) 衬底, 如图 1 所示. 首先在 580 °C 脱氧后的 GaAs 衬底上外延生长 100 nm 的 GaAs 缓冲层, 使其表面平滑, 生长温度为 560 °C. 由于 GaSb 与 GaAs 的晶格失配较大 (~7%), 直接在 GaAs 表面上外延生长 (Ga, Mn)Sb 将会导致三维岛状生长, 薄膜质量很差, 因此我们在衬底温度为 500 °C 时继续生长 GaSb(10 nm)/Al_{0.8}Ga_{0.2}Sb(200 nm)/AlSb(30 nm) 作为中间应力缓冲过渡层, 得到平滑的 GaSb 表面.

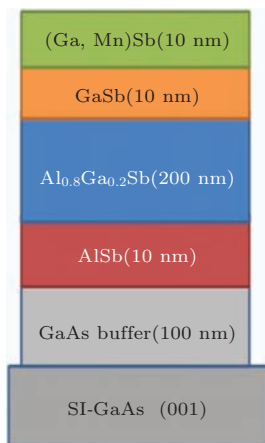


图 1 样品结构示意图

由于高温下 (Ga, Mn)Sb 非常容易生成 MnSb 第二相^[14–16], 我们采用低温 (230 °C) 分子束外延技术, 在 GaSb 表面外延生长厚度为 10 nm、不同 Mn 含量的 (Ga, Mn)Sb 薄膜, 生长过程中 Sb/Ga 束流比控制在约 3:1. 五个样品的名义 Mn 含量由测得的 Mn/(Mn+Ga) 的束流比决定, 分别为 0.016, 0.021, 0.023, 0.03 和 0.039. 薄膜外延生长过程通过 RHEED 原位监测, 其中低温 (Ga,Mn)Sb 薄膜的外延生长过程中观察到了与常规 GaSb 外延过程一致的 (1 × 3) 条状再构图样, 说明生长模式为二维层状生长, 表面形貌良好.

3 结果和讨论

图 2 示出了生长温度为 230 °C 时、厚度为 10 nm 不同组分的 (Ga, Mn)Sb (0.016 ≤ x ≤ 0.039) 薄膜的原子力显微图像 (Atomic Force Microscope, AFM). 结合表面粗糙度数据并与其他研究组高温下生长 (Ga, Mn)Sb 有明显 MnSb 第二相的 AFM 图像^[14] 相对比可以看出, 我们生长的五个样品均不存在明显偏析, 薄膜质量良好, 大部分薄膜表面粗糙度在 0.2 nm 左右, 只有 Mn 含量为 0.039 的样品表面粗糙度略高些 (0.7 nm), 这与生长过程中 RHEED 原位监测到明显的 (1 × 3) 条状表面再构是一致的.

图 3 给出了原位生长的不同 Mn 含量的 (Ga, Mn)Sb 薄膜剩余磁化强度与温度的关系曲线, 从测量结果我们可以看出, 较低的 Mn 含量时 ($x < 0.023$), 居里温度随着 Mn 含量的增加而增大, 而在 Mn 含量较高 ($x > 0.023$) 时, 居里温度并没有一直上升, 而是呈下降趋势. 这可能是由于随着 Mn 掺杂浓度的继续提高, 更多的 Mn 原子进入了间隙位, 而间隙位的 Mn 原子不仅是双施主杂质补偿了空穴, 同时还可能与替代位 Mn 原子形成反铁磁耦合从而降低有效 Mn 含量, 导致了居里温度的下降.

低温环境下生长的 (Ga, Mn)Sb 薄膜, 难以避免地存在着大量的缺陷, 其中一种最重要的缺陷是 Mn 间隙原子. 间隙位 Mn 原子是施主原子, 提供的电子补偿了替代位 Mn 原子提供的部分空穴, 削弱了其磁性. 此外, 间隙位 Mn 原子磁矩容易与替代位 Mn 原子提供的局域磁矩形成反铁磁耦合, 也会降低其磁矩. 低温退火可以使 Mn 间隙原子扩散到样品表面, 与空气中的氧或氮反应生成 Mn 的钝化物, 减少了对替代位 Mn 提供的空穴的补偿, 并降低

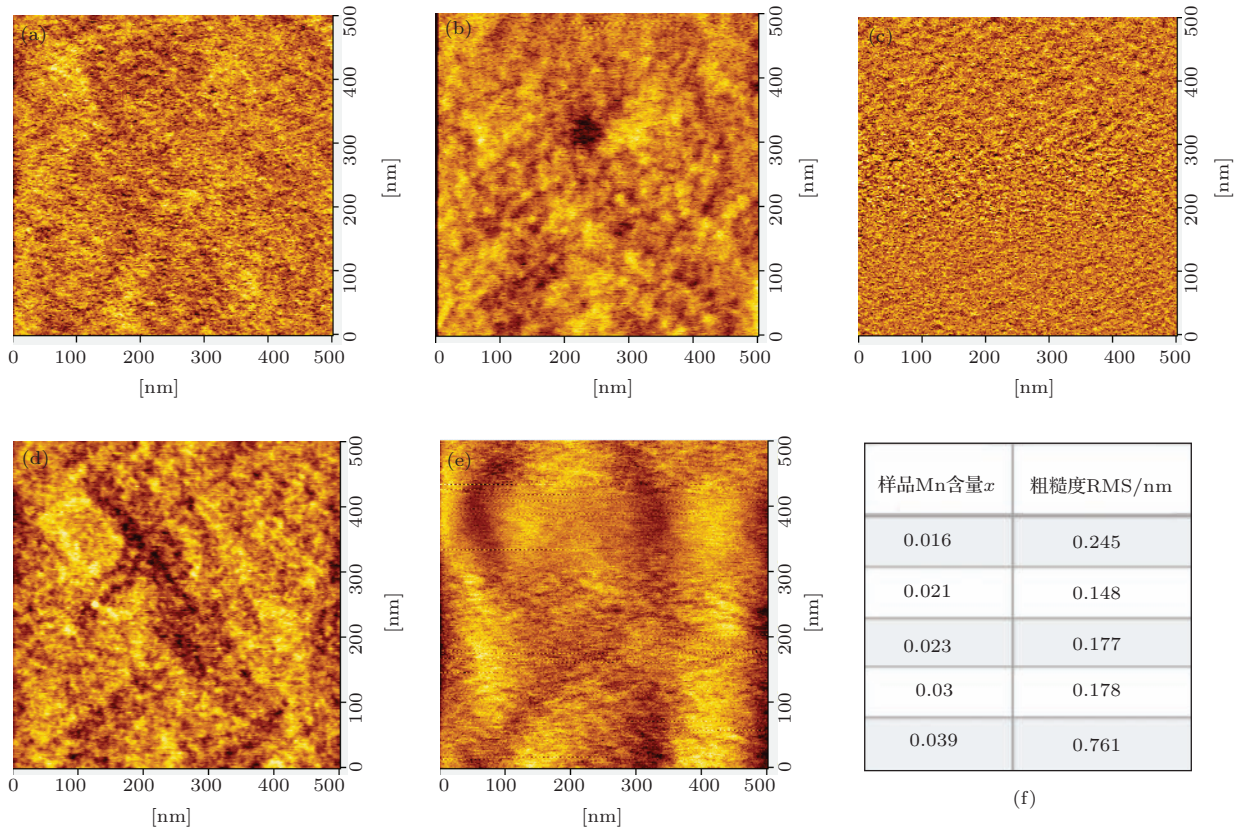


图2 不同 Mn 含量的 (Ga,Mn)Sb 薄膜 AFM 图像 (a) $x = 0.016$; (b) $x = 0.021$; (c) $x = 0.023$; (d) $x = 0.03$; (e) $x = 0.039$; (f) 不同样品粗糙度与 Mn 含量的对应关系

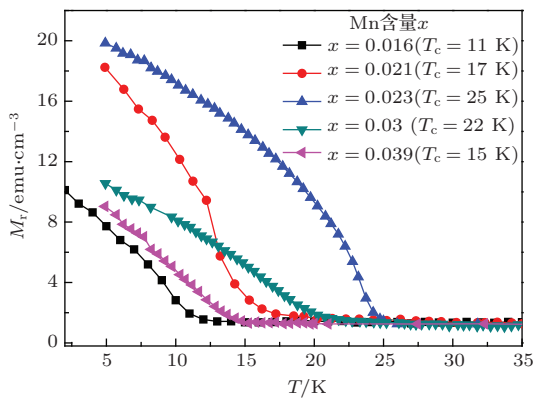


图3 不同 Mn 含量的 (Ga, Mn)Sb 薄膜剩余磁矩与温度的关系

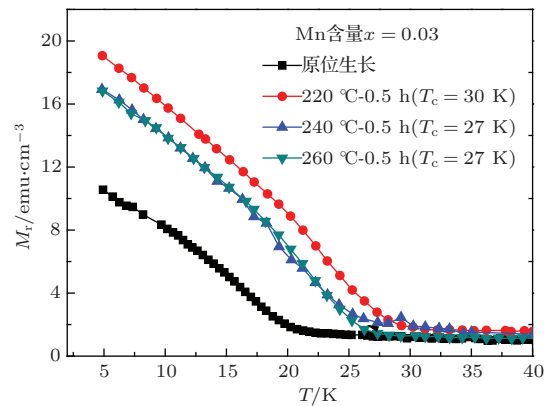


图4 (Ga, Mn)Sb 薄膜 ($x = 0.03$) 在原位和不同退火条件下的剩余磁矩与温度的关系

了其替代位 Mn 形成反铁磁耦合的可能性, 从而使样品的磁化强度增强, 并且提高其居里温度. 图 4 给出了不同退火温度下 Mn 含量为 0.03 的 (Ga, Mn)Sb 样品的 M_r - T 曲线, 从中可以看出, 在 220 °C 经过 0.5 h 的退火处理后, 样品居里温度与残余磁矩都得到明显提升, 其中最高的居里温度达到了 30 K, 高于 Ohno 研究组曾经得到的最高居里温度 25 K^[16].

为进一步了解 (Ga, Mn)Sb 薄膜的磁性质, 我

们研究了不同 Mn 含量样品退火后的磁矩与外加磁场的关系曲线, 超导量子干涉仪磁强计在 5 K 时测量得到的磁滞回线如图 5(a) 所示. 我们发现所有样品都呈现出明显的垂直磁各向异性特征, 在低 Mn 掺杂 ($x < 0.03$) 下, 样品的饱和磁矩随 Mn 掺杂浓度增加而逐渐增强, 而在高 Mn 掺杂时 ($x > 0.03$), 样品的饱和磁矩反而随之下降, 这与样品居里温度的变化趋势是相一致的. 图 5(b) 给出了名义 Mn 含量为 0.023 的 (Ga, Mn)Sb 薄膜样品

在不同外加磁场方向下的磁滞回线, 我们可以更进一步看到样品的易磁化轴沿着 [001] 方向, 而 [110] 方向为非易磁化轴方向. 这是由于 AlGaSb 的晶格参数大于 (Ga, Mn)Sb 的晶格参数, (Ga, Mn)Sb 在 AlGaSb 缓冲层上受到面内张应变的结果. 图 5 (c) 给出了 Mn 含量为 0.03 的 (Ga, Mn)Sb 薄膜在不同温度下磁场沿着 [001] 方向时的磁滞回线, 低温下可以看到完好的磁滞回线, 磁场达到 5000 Oe (1 Oe = 79.5775 A/m) 时样品的磁矩趋于饱和, 5 K 时的矫顽力约为 400 Oe, 而在温度远高于居里温度时, 样品的磁滞回线消失, 表现出明显的顺磁性.

我们在多个特定的温度下测量分析了 (Ga, Mn)Sb 薄膜的磁输运性质, 结果如图 6 所示, 其中

磁场方向垂直于样品表面. 图 6 (a) 中示出了 Mn 含量为 $x = 0.023$ 的 (Ga, Mn)Sb 薄膜的霍尔电阻随磁场的变化曲线. 对于磁稀半导体, 霍尔电阻可以表达为

$$R_{\text{Hall}} = (R_0/t)B + (R_s/t)M_{\perp},$$

其中, 第一项和第二项分别对应正常霍尔电阻和反常霍尔电阻, R_0 为正常霍尔系数, R_s 为反常霍尔系数, t 为薄膜厚度, B 和 M_{\perp} 分别对应外磁场和样品磁化强度的垂直分量大小. 当温度低于 30 K 时, 能够观察到明显的反常霍尔效应 (图 6 (b)). 在低温高场条件下, M_{\perp} 容易达到饱和, 曲线的斜率由正常霍尔项中 R_0/t 决定, 通过拟合高场下曲线的斜率

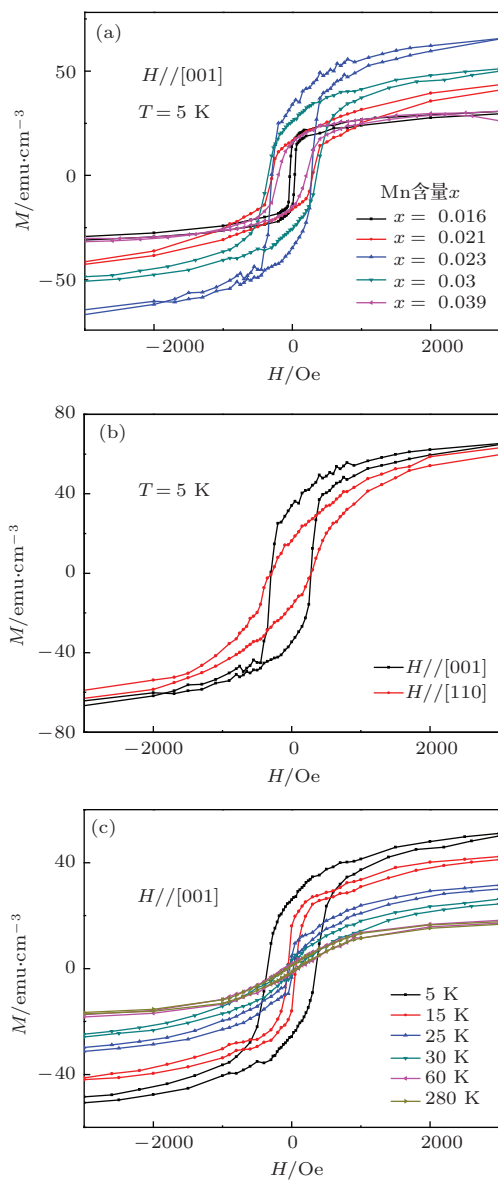


图 5 (网刊彩色) (a) 不同 Mn 含量样品在 $T = 5$ K 时的磁滞回线; (b) Mn 含量为 0.023 的样品在 $T = 5$ K 时沿不同方向的磁滞回线; (c) Mn 含量为 0.03 的样品在不同温度下的磁滞回线

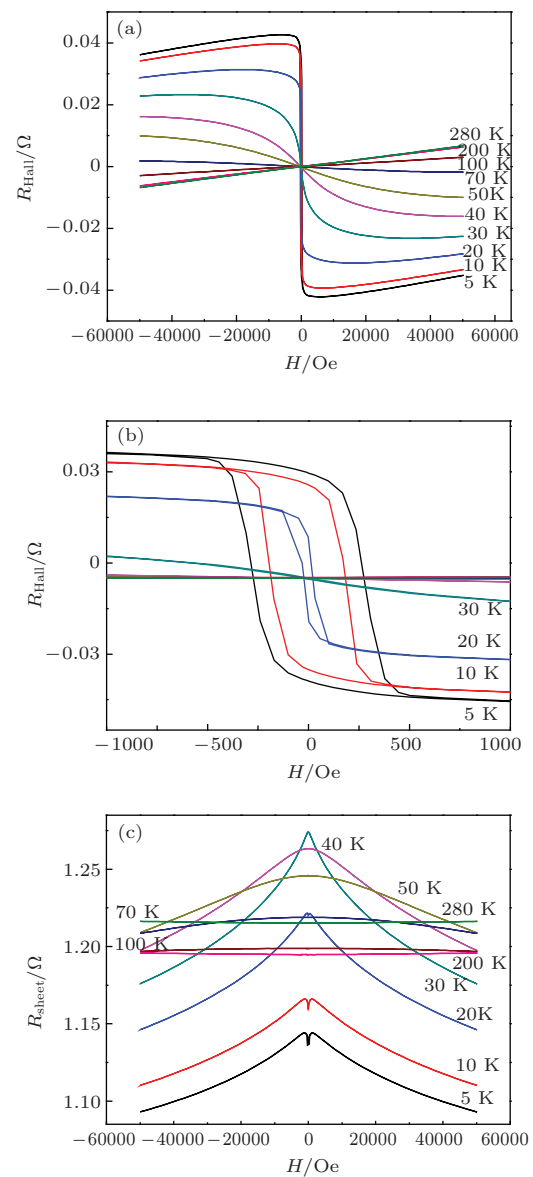


图 6 (网刊彩色) Mn 含量为 $x = 0.023$ 的 (Ga, Mn)Sb 薄膜的磁输运结果 (a) 霍尔电阻; (b) 低温低场下的霍尔电阻; (c) 薄膜电阻

我们得出 $T = 5$ K 时样品的载流子浓度为 $3.6 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, 载流子类型是空穴. 图 6(c) 中显示了不同温度时薄膜电阻 R_{Sheet} 随磁场的变化关系. 从图中可以看到低温低场下有明显的正磁阻效应, 并随着温度接近居里温度而减弱, 在超过居里温度后消失, 这可能来源于样品的各向异性磁电阻效应, 即样品电阻率随自身磁化强度和电流方向夹角改变而变化. 低温下当磁场强度增大时 (大于 2000 Oe), 薄膜电阻与磁场的关系呈现出负磁阻效应, 即随着磁场的增加, 电阻率随之降低. 这是由于外加磁场的存在, 使得 (Ga, Mn)Sb 材料中的自旋更加有序, 进而减少了与自旋相关的散射, 从而出现了负磁电阻效应.

4 结 论

我们采用低温分子束外延技术成功地制备出厚度 10 nm, Mn 含量在 0.016 至 0.039 之间的多组高质量 (Ga, Mn)Sb 单晶薄膜, 这些样品均系不含 MnSb 等磁杂相的纯相物质, 都表现出明显的垂直磁各向异性特征. 退火处理后, (Ga, Mn)Sb 磁性薄膜的居里温度最高达到 30 K. 此外, 我们研究了 (Ga, Mn)Sb 薄膜的霍尔电阻和薄膜电阻随磁场的变化关系, 在低温下观测到明显的反常霍尔效应.

参考文献

- [1] Wolf S A, Awschalom D D, Buhrman R A, Daughton J M, von Molnár S, Roukes M L, Chtchelkanova A Y, Treger D M 2001 *Science* **294** 1488
- [2] Žutić I, Fabian J, Das Sarma S 2004 *Reviews of Modern Physics* **76** 323
- [3] Dietl T, Ohno H 2014 *Reviews of Modern Physics* **86** 187
- [4] Wang H L, Chen L, Zhao J H 2013 *Science China Physics, Mechanics and Astronomy* **56** 99
- [5] He Z X, Zheng H Z, Huang X J, Wang H L, Zhao J H 2014 *Chin. Phys. B* **23** 77801
- [6] Woodbury D A, Blakemore J 1973 *Physical Review B* **8** 3803
- [7] MuneKata H, Ohno H, von Molnár S, Segmähler A, Chang L L, Esaki L 1989 *Physical Review Letters* **63** 1849
- [8] Ohno H, Shen A, Matsukura F, Oiwa A, Endo A, Katsumoto S, Iye Y 1996 *Applied Physics Letters* **69** 363
- [9] Chen L, Yang X, Yang F H, Zhao J H, Misuraca J, Xiong P, von Molnár S 2011 *Nano Letters* **11** 2584
- [10] Linnarsson M, Janz E, Monemar B, Kleverman M, Thilderkvist A 1997 *Physical Review B* **55** 6938
- [11] Georgitse E I, Gutsulyak L M, Ivanov-Omskii I I, Masterov V F, Smirnov V A, Shtel' makh K F 1992 *Soviet physics. Semiconductors* **26** 50
- [12] Koshihara S, Oiwa A, Hirasawa M, Katsumoto S, Iye Y, Urano C, Takagi H, MuneKata H 1997 *Physical Review Letters* **78** 4617
- [13] Vurgaftman I, Meyer J R 2004 *Physical Review B* **70** 115320
- [14] Abe E, Matsukura F, Yasuda H, Ohno Y, Ohno H 2000 *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* **7** 981
- [15] Lim W L, Wojtowicz T, Liu X, Dobrowolska M, Furdyna J K 2004 *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* **20** 346
- [16] Nishitani Y, Endo M, Matsukura F, Ohno H 2010 *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* **42** 2681

Molecular-beam epitaxy of high-quality diluted magnetic semiconductor (Ga, Mn)Sb single-crystalline films*

Zhu Meng-Yao Lu Jun[†] Ma Jia-Lin Li Li-Xia Wang Hai-Long
Pan Dong Zhao Jian-Hua[‡]

(State Key Laboratory of Superlattices and Microstructures, Institute of Semiconductors, Chinese Academy of Sciences,
Beijing 100083, China)

(Received 7 October 2014; revised manuscript received 18 November 2014)

Abstract

Diluted magnetic semiconductor (Ga, Mn)Sb and its related hetero-structures have attracted much attention in recent years since they are predicted to have some novel properties, such as the quantum anomalous Hall effect etc. However, it is not easy to grow high-quality (Ga, Mn)Sb films due to their narrow growth window. In this article, a series of 10 nm thick (Ga, Mn)Sb films with different Mn contents from 0.016 to 0.039 have been grown by molecular-beam epitaxy at low temperatures (~ 230 °C). The films have high crystalline quality as confirmed by *in situ* reflection high-energy electron diffraction and *ex situ* atomic force microscopy, and no MnSb phase could be observed. Curie temperature up to 30 K has been obtained in one (Ga, Mn)Sb film after post-growth thermal annealing. The magneto-resistance and anomalous Hall effect of this film have also been investigated at different temperatures.

Keywords: dilute magnetic semiconductor, magnetic properties, magneto-transport properties, molecular-beam epitaxy

PACS: 75.50.Pp, 75.70.Ak, 75.47.-m, 81.15.Hi

DOI: 10.7498/aps.64.077501

* Project supported by the National Basic Research Program of China(Grant No. 2015CB921503), and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61334006).

[†] Corresponding author. E-mail: lujun@semi.ac.cn

[‡] Corresponding author. E-mail: jhzhao@red.semi.ac.cn