

闪锌矿结构 CrAs 薄膜在不同过渡层 InGaAs 和 GaAs 上的分子束外延生长、结构及磁性*

毕京锋¹ 赵建华^{1,†} 邓加军^{1,2} 郑玉宏¹ 王玮竹¹ 李树深¹

(1 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)

(2 中国科技大学物理系, 合肥 230026)

摘要: 利用低温分子束外延技术分别在 InGaAs 和 GaAs 缓冲层上进行了 CrAs 薄膜的生长. 截面高分辨透射电子显微镜图像表明, 两种过渡层上生长的 CrAs 薄膜都保持着闪锌矿结构. 利用超导量子干涉仪测量得到的残余磁矩和温度的关系曲线证明了两种过渡层上生长的 CrAs 薄膜的居里温度均高于 400K. 闪锌矿结构 CrAs 薄膜在不同缓冲层上的成功生长将可能拓宽这类具有室温铁磁性新型半金属薄膜在未来半导体自旋电子学领域的应用.

关键词: 半金属; 室温铁磁性; 分子束外延

PACC: 7500; 7550D; 8115N

中图分类号: TN304.2*3

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2007)S0-0204-04

1 引言

现代信息技术利用半导体中电子电荷自由度进行信息处理, 利用磁性材料中电子自旋自由度进行信息存储, 二者是分开进行的. 半导体自旋电子学的研究宗旨就是利用半导体中电子自旋自由度, 或者同时利用电子自旋和电荷两种自由度来进行信息的加工处理和存储. 半金属铁磁体是实现半导体自旋电子学研究目的的一种重要材料. 自从 1983 年 Groot 等人^[1]首次在 NiMnSb 化合物中发现了半金属铁磁性以来, 关于半金属的研究引起了广泛的关注. 半金属铁磁体在费米能附近电子能带结构的一种自旋态(多数态)是金属性的, 而另一种自旋态(少数态)是半导体性的. 自旋极化率的定义是:

$$P = \frac{D_{\uparrow} - D_{\downarrow}}{D_{\uparrow} + D_{\downarrow}} \quad (1)$$

式中 D_{σ} 表示费米能附近自旋- δ 带的态密度^[2], 因此半金属能够提供 100% 的自旋极化率, 是一种非常有前途的半导体自旋电子学材料, 可以应用于磁性隧道结的电极和半导体自旋注入源等许多方面^[3]. 迄今为止人们已经通过实验在 NiMnSb, CrO₂, Fe₃O₄ 和 LaSrMnO₃ 等化合物中观察到了半金属性质, 但是这些半金属材料与半导体在结构、电导方面的失配以及表面的非半金属性等问题限制了它们的实际应用. 最近, 第一原理计算预言了一种新

型的半金属材料, 它们由过渡族金属元素和 V 或 VI 族元素构成, 具有闪锌矿结构, 与通常的 III-V 或 II-IV 族半导体材料有很好的兼容性. 实验上已经成功地制备出闪锌矿结构的 CrAs, CrSb 和 MnAs 等^[5~13]. Akinaga 等人^[6]首先在 GaAs 衬底上外延生长出闪锌矿结构的 CrAs(zb-CrAs)薄膜, 并且观察到了室温铁磁性, 但是由于他们不能给出 CrAs 薄膜具有闪锌矿结构的充分证据, 致使人们对这种材料的室温铁磁性的来源产生怀疑^[8]. 最近我们制备出了高质量的 zb-CrAs 薄膜, 通过结构和磁性质研究证明了 zb-CrAs 薄膜确实具有室温铁磁性, 澄清了近年来关于 CrAs 化合物室温铁磁性来源的争议^[9]. 目前关于 zb-CrAs 薄膜的生长基本上是在 GaAs 缓冲层上进行的, 我们知道, 随着 In 组分和厚度的改变, InGaAs 作为量子阱可以具有很大的选择性, 在器件结构中有着广泛的应用, 并且也有理论计算预言 InGaAs 能更好地将 zb-CrAs 薄膜与现有半导体有机结合起来^[14]. 本文在前期工作的基础上, 选择 InGaAs 作为缓冲层, 利用低温分子束外延的方法制备了 zb-CrAs 薄膜, 并与在 GaAs 缓冲层上生长的 zb-CrAs 薄膜进行了比较.

2 实验

利用 V80MARKI 低温分子束外延系统在半绝缘 GaAs(001)衬底上分别使用 InGaAs 和 GaAs 缓

* 国家自然科学基金(批准号:10334030,10425419,60521001), 国家重点基础研究专项基金(批准号:2001CB3095)资助项目

† 通信作者. Email: jhzhao@red.semi.ac.cn

2006-11-29 收到

冲层进行了 CrAs 薄膜的外延生长. 在整个生长过程中, 利用反射式高能电子衍射仪 (RHEED) 原位观察样品生长表面的重构, 使用钨-铼合金热电偶测量衬底温度. 利用场发射高分辨透射电子显微镜 (JEM-2010F) 对样品的微观结构进行了分析. 利用超导量子干涉仪 (SQUID) 测试了样品的磁性.

在生长过程中, 首先在衬底温度为 560°C 时生长厚度为 300nm 的 GaAs 缓冲层, RHEED 图像显示生长平滑层结束后表面为 (2×4) 重构. 之后, 衬底温度降至 500°C 生长 100nm 的 InGaAs 缓冲层, In 组分的浓度是 15%. 生长完成后进行降温, 当温度降至 400°C 时要将 As 源炉的挡板关掉, 以防大量的 As 在表面富集. 当衬底温度稳定于 250°C 时, 将 Cr 和 As 源挡板同时打开, 开始 CrAs 外延层的生长 (Cr 源炉的温度为 1340°C), 此时 As/Cr 的束流比大约是 400. 就以上的生长参数而言, Cr 的束流密度是 $6 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, 生长速率为每 10s 一个原子层. 作为对比, 我们也用同样的参数直接在 GaAs 缓冲层上生长了 CrAs 薄膜. 我们将生长在 InGaAs 缓冲层上的样品命名为样品 A, 生长于 GaAs 上的样品命名为样品 B. 在 CrAs 薄膜生长过程中, RHEED 条纹由亮逐渐变暗, 直至完全消失, 到整个生长完成后没有出现任何的奇异点. 这表明 CrAs 层的生长阶段没有超过其临界厚度, 没有第二相出现.

3 结果与讨论

为了研究 CrAs 薄膜的微结构特征, 我们观察了样品截面高分辨透射电子显微图像 (HRTEM). 图 1(a) 和 2(a) 分别示出了样品 A 和 B 的 HRTEM 照片, 从图中可以看到生长在 $\text{In}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{As}$ 和 GaAs 缓冲层上的 CrAs 薄膜都是闪锌矿结构, zb-CrAs 薄膜与两种缓冲层外延状况良好. 我们可以通过色差分辨出生长在 $\text{In}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{As}$ 和 GaAs 缓冲层上的 CrAs 薄膜的厚度分别是 10 个原子层 (ML) 和 9 个 ML. 虽然采用同样的生长条件外延在 $\text{In}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{As}$ 和 GaAs 缓冲层上的 CrAs 薄膜都保持着闪锌矿结构, 但是生长在 GaAs 缓冲层上的 CrAs 薄膜的晶体质量要优于生长在 $\text{In}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{As}$ 缓冲层上的 zb-CrAs 薄膜质量. 从图 2(a) 中示出的 zb-CrAs 薄膜中几乎看不到任何缺陷, 但是图 1(a) 中的 zb-CrAs 薄膜却可以看到明显的缺陷存在. 这些缺陷起源于 InGaAs 和 zb-CrAs 界面处, 似乎是由于两者晶格常数的失配导致的应变造成的. 利用 Vegard 定理, 可以推算出 $\text{In}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{As}$ 的晶格常数大约是 0.5714nm, 以此数值和其他研究人员理论计算的闪锌矿结构 CrAs 的晶格常数 0.58nm 比

较, zb-CrAs 和 InGaAs 之间的晶格失配要比 zb-CrAs 和 GaAs 之间的晶格失配小, 在 $\text{In}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{As}$ 缓冲层上应该更容易获得高质量的 zb-CrAs 薄膜. 这种现象说明晶格失配度不是影响 zb-CrAs 薄膜质量的唯一因素, 束流强度、生长温度和生长速度等都可能影响 zb-CrAs 薄膜的质量. 要想在 $\text{In}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{As}$ 缓冲层上获得高质量的 zb-CrAs 薄膜, 还应该进一步优化生长条件.

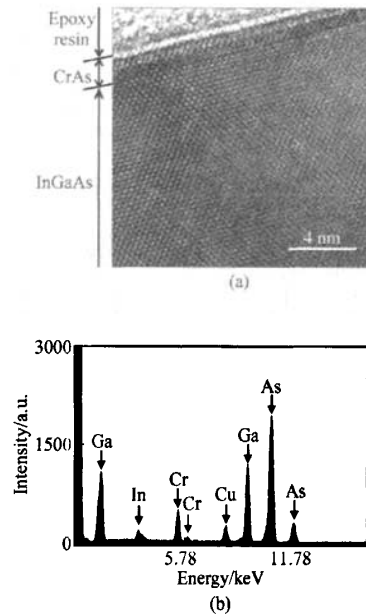


图 1 样品 A 的高分辨透射电镜照片 (a) 和能量色散谱 (b)
Fig. 1 High-resolution cross-sectional transmission electron micrograph of sample A (a) and energy dispersive spectroscopy of the part next to the epoxy resin for sample A (b)

在进行高分辨透射电镜实验的同时, 我们利用能量色散谱 (EDS) 分析确定了所关心区域的元素构成, 也就是证明存在色差的区域确实是 CrAs 薄膜层. 图 1(b) 和图 2(b) 分别是样品 A 和 B 的能量色散谱. 谱图中出现了 Ga, Cr, As 和 Cu 等元素峰, Cu 元素峰来源于样品支撑环. 此外, 图 1(b) 中出现了 In 元素, 其来自于 InGaAs 缓冲层, 这是因为 EDS 的探测区域半径在 5nm 左右, 超过了 CrAs 外延层的厚度 (大约 3nm).

图 3 是在温度为 300K 且磁场方向平行于样品表面的条件下样品 A 和 B 的磁化强度与磁场强度的关系曲线. 来自 GaAs 衬底和 InGaAs 缓冲层的抗磁性贡献均被减掉. 300K 时清晰的磁滞回线表明, 两个样品的居里温度 (T_c) 都超过了室温. 图 3 的左边插图是磁滞回线在零磁场附近的放大, 曲线

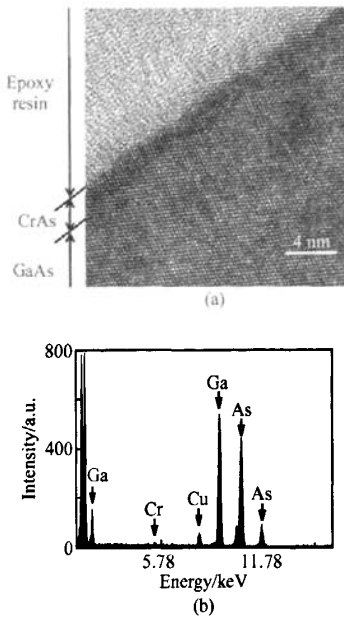


图 2 样品 B 的高分辨透射电镜照片(a)和能量色散谱(b)
Fig. 2 High-resolution cross-sectional transmission electron micrograph of sample B (a) and energy dispersive spectroscopy of the part next to the epoxy resin for sample B (b)

与 x 轴的交点代表着样品矫顽力, 样品 A 的矫顽力大约是 100 Oe, 略低于样品 B 的 180 Oe. 产生这样差距的原因可能是样品的晶体质量和应力分布状况的不同. 图 3 的右插图是从 5 K 到 400 K 残余磁矩与温度的关系曲线, 表明两样品的居里温度均超过了 400 K (SQUID 最大测量温度), 两条曲线基本重合说明了两样品有类似的磁化行为. 如果假设 zb-CrAs 化合物中每个 Cr 原子的有效磁矩为 $3\mu_B$ (玻尔磁子), 朗德因子取 $g = 2$ 的话, 每一个 zb-CrAs 原子层的磁化强度大约是 $2.2 \times 10^{-10} \text{ Tm}$. 基于以上的假设以及两个样品在 5 K 时的饱和磁化强度 $23.06 \times 10^{-10} \text{ Tm}$ (样品 A), $18.67 \times 10^{-10} \text{ Tm}$ (样品 B), 我们可以计算得到两样品的厚度分别为 10 ML (样品 A) 和 9 ML (样品 B). 这个厚度与我们从生长参数推断出的及 HRTEM 照片中看到的厚度值一致.

热力学稳定的 Cr-As 化合物是 MnP 和 Cu_2Sb 型晶体结构. MnP 型 CrAs 从螺旋磁性向顺磁性转变温度为 265 K^[15,16]; Cr_2As 是反铁磁性, 其尼尔温度为 393 K^[17], 以上结构在室温下都不具有铁磁性^[18]. 在以前的实验中我们已经在闪锌矿结构和发生变形的 zb-CrAs 中观察到了室温铁磁性^[9], 因此虽然生长于 InGaAs 缓冲层上的 zb-CrAs 薄膜存在

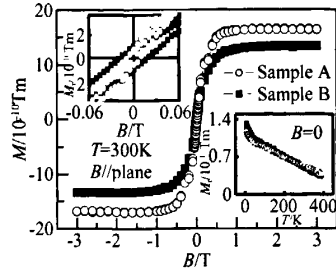


图 3 在 300 K 时, 样品 A 和 B 的磁化强度和磁场强度的关系曲线. 磁场方向平行于样品表面; 左插图是 300 K 时, 磁滞回线在零场附近的放大; 右插图是零磁场下, 残余磁矩与温度的关系曲线.

Fig. 3 Magnetic field dependence of magnetization of sample A (circles) and sample B (square) at 300 K under magnetic field parallel to the sample surface. The left inset is an enlargement of hysteresis loops around zero magnetic field at 300 K. The right inset shows the temperature dependence of remanent magnetization of sample A and sample B under zero magnetic field.

着缺陷, 但这并没有显著地影响到样品 A 的铁磁性. InGaAs 缓冲层上 zb-CrAs 薄膜的成功外延可能会拓宽其在半导体自旋电子学领域的研究和应用.

4 结论

我们利用分子束外延方法分别在 InGaAs 和 GaAs 缓冲层上生长出 CrAs 薄膜, 并且对样品的结构和磁性进行了表征. HRTEM 图像表明, 两种过渡层上生长的 CrAs 薄膜都保持着闪锌矿结构. 磁性测量得到的残余磁矩与温度的关系曲线证明了两种过渡层上生长的 CrAs 薄膜的居里温度均高于 400 K.

参考文献

- [1] Ohno H. Making nonmagnetic semiconductors ferromagnetic. *Science*, 1998, 281(14), 951
- [2] Ohno H. Properties of ferromagnetic III-V semiconductors. *J Magn Magn Mater*, 1999, 200, 110
- [3] De Groot R A, Mueller F M, van Engen P G, et al. New class of materials: half-metallic ferromagnets. *Phys Rev Lett*, 1983, 50(25), 2024
- [4] Pickett W E, Moodera J S. Half-metallic magnets. *Physics Today*, 2001, 54(5), 39
- [5] Ono K, Okabayashi J, Mizuguchi M, et al. Fabrication, magnetic properties, and electronic structures of nanoscale zinc-blende MnAs dots. *J Appl Phys*, 2002, 91(10), 8088
- [6] Akinaga H, Manago T, Shirai M. Material design of half-metallic zinc-blende CrAs and the synthesis by molecular-beam epitaxy. *Jpn J Appl Phys*, 2000, (39), 1118

- [7] Zhao J H, Matsukura F, Takamura K, et al. Room-temperature ferromagnetism in zincblende CrSb grown by molecular-beam epitaxy. *Appl Phys Lett*, 2001, 79(17):2776
- [8] Etgens V H, de Camargo P C, Eddrief M, et al. Structure of ferromagnetic CrAs epilayers grown on GaAs (001). *Phys Rev Lett*, 2004, 92(16):167205
- [9] Bi J F, Zhao J H, Deng J J, et al. Room-temperature ferromagnetism in zincblende and deformed CrAs thin films. *Appl Phys Lett*, 2006, 88(14):142509
- [10] Mizuguchi M, Akinaga H, Manago T, et al. Epitaxy growth of zinc-blende CrAs/GaAs multilayer. *J Appl Phys*, 2002, 91(10):7917
- [11] Akinaga H, Mizuguchi M. Zinc-blende CrAs/GaAs multilayers grown by molecular-beam epitaxy. *J Phys: Condens Matter*, 2004, 16(4):5549
- [12] Kim T W, Jeon H C, Kang T W, et al. Microstructural and magnetic properties of zinc-blende MnAs films with half metallic characteristics grown on GaAs (100) substrates. *Appl Phys Lett*, 2006, 88(2):021915
- [13] Deng J J, Zhao J H, Bi J F, et al. Growth of thicker zincblende CrSb layers by using (In,Ga)As buffer layers. *J Appl Phys*, 2006, 99(9):093902
- [14] Chioncel L, Katsnelson M I, de Wijs G A, et al. Tunable spin transport in CrAs; role of correlation effects. *Phys Rev B*, 2005, 71(8):085111
- [15] Boller H, Kallel A. First order crystallographic and magnetic phase transition in CrAs. *Solid State Commun*, 1971, 9(19):1699
- [16] Suzuki T, Ido H. Magnetic-nonmagnetic transition in CrAs and the related compounds. *J Appl Phys*, 1993, 73(10):5686
- [17] Watanabe H, Nakagawa Y, Sato K. On the neutron diffraction study of Cr₂As. *Jpn J Phys Soc*, 1965, 20(12):2244
- [18] Yuzuri M. On the magnetic properties of Cr₂As and Cu₂Sb. *Jpn J Phys Soc*, 1960, 15(11):2007

Growth, Structure and Magnetic Property of zb-CrAs Films on Different Buffers of InGaAs and GaAs*

Bi Jingfeng¹, Zhao Jianhua^{1,†}, Deng Jiajun^{1,2}, Zheng Yuhong¹,
Wang Weizhu¹ and Li Shushen¹

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

(2 Department of Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract: Zincblende CrAs thin films were grown on InGaAs and GaAs buffer layers by using low-temperature molecular beam epitaxy respectively. High-resolution cross-sectional transmission electron micrographs show that the CrAs thin films grown on both InGaAs and GaAs buffer layers keep zincblende. The curves of remanent magnetization versus temperature indicate that the room-temperature ferromagnetism exists in these two films.

Key words: half-metallic ferromagnet; room-temperature ferromagnetism; molecular-beam epitaxy

PACC: 7500; 7550D; 8115N

Article ID: 0253-4177(2007)S0-0204-04

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 10334030, 10425419, 60521001) and the Special Funds of National Key Basic Research Plan of China (No. G2001CB3095)

† Corresponding author. Email: jhzhao@red.semi.ac.cn

Received 29 November 2006