

稀磁半导体——自旋和电荷的桥梁^{*}

常 凯[†] 夏建白

(中国科学院半导体研究所 超晶格和微结构国家重点实验室 北京 100083)

摘 要 稀磁半导体可能同时利用载流子的自旋和电荷自由度构造将磁、电集于一体的半导体器件. 尤其是铁磁半导体材料的出现带动了半导体自旋电子学的发展. 室温铁磁半导体材料的制备, 半导体材料中有效的自旋注入, 以及自旋在半导体结构中输运和操作已成为目前半导体自旋电子学领域中的热门课题. 稀磁半导体呈现出强烈的自旋相关的光学性质和输运性质, 这些效应为人们制备半导体自旋电子学器件提供了物理基础.

关键词 半导体物理, 自旋电子学, 综述, 稀磁半导体

Diluted magnetic semiconductors——bridging spin and charge

CHANG Kai[†] XIA Jian-Bai

(National Key Laboratory for Superlattice and Microstructure, Institute of Semiconductor, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China)

Abstract Diluted magnetic semiconductors could be used to construct magnetic and electronic device that utilize simultaneously the spin and charge degrees of freedom of carrier. Recent research on ferromagnetic semiconductors has stimulates the development of spintronics. The fabrication of room-temperature ferromagnetic semiconductors, high-efficiency spin injection, and spin manipulation and transport in semiconductors have attracted considerable interest in the past few years. Diluted magnetic semiconductors exhibit strong spin-dependent optical and transport properties, and these effects provide a physical basis for semiconductor spintronics devices.

Key words semiconductor physics, spintronics, review, diluted magnetic semiconductor

1 引言

现代信息技术实现了信息的存储和处理, 信息的存储是利用了磁性材料的磁矩, 而信息的处理则依靠半导体芯片中载流子的电荷运动得以实现. 长期以来, 人们有一个自然的想法: 能否构造将磁、电集于一体的半导体器件. 同时利用自旋和电荷自由度最为成功的电子器件是由多层铁磁金属膜制备的磁盘读写头, 而几乎所有的半导体器件都是利用载流子的电荷来完成其功能的. 这是因为通常半导体材料如硅、砷化镓等都是非磁性材料的缘故. 能否将 Si, GaAs 这些半导体材料变成磁性材料呢? 长期以来, 人们试图将少量的磁性原子掺入非磁性半导体材料中, 期待得到磁性半导体材料, 制备出集磁、

光、电于一体的, 低功耗的新型半导体电子器件^[1].

2 稀磁半导体研究的历史与现状

稀磁半导体的研究可以上溯到 20 世纪的 60 年代, 前苏联和波兰科学家研究了磁性半导体材料中的光学和电学特性. 当时所研究的磁性半导体材料大多是天然的矿石, 居里温度在 100K 以下, 其导电特性接近绝缘体. 第二次研究热潮开始于 20 世纪的 80 年代, Chang L. I (张立纲) 小组首次成功地采用分子束外延 (MBE) 的方法制备出 ZnMnSe, CdMnTe

^{*} 国家自然科学基金(批准号 90301007)、国家重点基础研究发展计划(批准号 6001CB3095)、中国科学院百人计划资助项目
2003-12-30 收到初稿, 2004-02-26 修回

[†] 通讯联系人. E-mail: kchang@red.semi.ac.cn

等 II - VI 族稀磁半导体材料. Dietl T, Furdyna J K 等小组在稀磁半导体光学性质方面做了大量的研究工作,这使得稀磁半导体重新成为研究热点^[2]. 由于材料样品的生长质量的问题,早期的研究主要集中在光学性质方面. 人们发现了许多奇特的低温磁光性质,如巨 Zeeman 效应,巨 Faraday 旋转等等. 经过十多年的研究,人们逐渐弄清了稀磁半导体磁光性质的物理机制. 但由于 II - VI 族稀磁半导体的磁学性质主要有局域磁矩之间的反铁磁超交换相互作用决定,因此随着温度和磁离子浓度的变化而呈现出顺磁、自旋玻璃和反铁磁的行为. 部分 II - VI 族稀磁半导体出现铁磁性,但使物理学家苦恼的是其居里温度很低(通常低于 2K). 这使得这些奇特的磁光性质在室温下都消失殆尽.

InMnAs(1992 年)^[3]和 GaMnAs(1996 年)^[4]铁磁半导体的出现又使得一度沉寂的稀磁半导体领域重新活跃起来. 稀磁半导体材料的研究又掀起新一轮研究热潮,它不但重新激活了人们对磁性半导体材料的研究兴趣,而且带动了一门新兴的学科领域——半导体自旋电子学的发展^[1]. GaMnAs 居里温度达到 110K(最近的实验报道为 160K). Dietl 采用平均场近似从理论上预言了几种可能达到室温的铁磁半导体材料,如 GaN, ZnO 等(见图 1). 国际上已有许多实验小组报道了 GaMnN 的居里温度可达 800—900°C^[5]. 但人们对 GaMnN 材料的铁磁性来源尚存疑问,最近日本 NEC 实验室 Ando 小组的实验声称 GaMnN 铁磁性来自 X 射线衍射尚未确定的结构^[6]. 该小组最近报道一种新的室温 II - VI 族铁磁半导体 ZnCrTe,其居里温度已达 400K^[6]. 在传统的 II - VI 族顺磁半导体研究方面,由于近年来样品迁移率的提高,更多的研究兴趣已转移到二维电子气结构的输运性质方面. 其光学性质的研究侧重于研究自旋的弛豫过程和稀磁半导体低维结构(量子线和量子点).

目前人们已经在实验室中制备出自旋电子学的部分原型器件,如自旋场发射晶体管、自旋发光二极管、自旋隧穿器件等. 但这些器件目前只能在低温下工作,部分器件甚至需要施加磁场,这些较为苛刻的条件成为半导体自旋电子器件的应用的障碍. 因此如何把铁磁金属和半导体材料在未来的集成电路中结合起来,如何制备室温铁磁半导体材料,如何有效地将自旋注入到半导体材料中,以及自旋在半导体结构中输运、寿命和自旋的操作已成为目前半导体自旋电子学领域中的热门课题. 这些问题对于半导

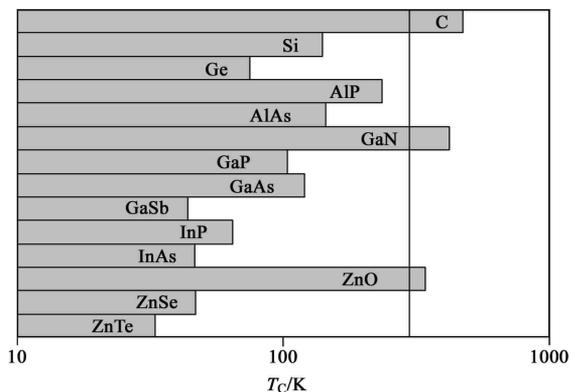


图 1 理论预测的部分半导体材料的居里温度

体自旋电子器件的应用和固态量子计算的实现具有十分重要的意义.

3 稀磁半导体光学、输运和磁学特性

稀磁半导体呈现出强烈的自旋相关的光学性质和输运性质,如巨 Zeeman 效应、巨 Faraday 旋转、自旋共振隧穿和自旋 Hall 效应等. 这些效应为人们制备半导体自旋电子学器件提供了物理基础.

巨 Zeeman 效应是指由载流子和磁离子之间的 sp - d 交换相互作用引起的电子和空穴的巨大的自旋劈裂效应^[2]. 在通常的半导体材料中,自旋劈裂大约在 1—2meV 左右. 而在稀磁半导体材料中,激子的自旋劈裂在强磁场下($B = 5T$)可达 100meV. 巨大的自旋劈裂被用来剪裁稀磁半导体微结构的光学和输运性质. 人们发现这类结构中存在磁场和温度导致的 I 型 - II 型的转变^[7]. 在平行磁场下,在双量子阱和多量子阱中,我们发现了“磁 Stark 效应”,平行磁场将激子的基态移到有限动量处,由于不能同时满足能量 - 动量守恒的要求,激子成为长寿命的“暗激子”. 并且运动的基态激子在洛伦兹力的作用下,出现空间分离的磁激子^[8]. 这种效应和众所周知的电 Stark 效应物理机制完全不同.

稀磁半导体中 sp - d 交换相互作用强度如何随维度和尺寸变化是人们关心的物理问题,同时它也牵涉到未来自旋纳米电子器件的应用前景. 最近德国 Würzburg 大学和美国 Notre Dame 大学采用 MBE 成功地生长出 II - VI 族稀磁半导体量子点结构^[9]. 稀磁半导体量子点的光荧光实验发现,巨 Zeeman 效应会随着半导体纳米结构的尺寸减小而减小,这意味着 sp - d 交换相互作用强度随尺寸的减小而下降. 低温下其发光峰的位置与温度的依赖关系也与

非磁半导体量子点有很大的不同. 我们的理论研究与实验吻合较好(见图 2), 且发现可以通过外磁场调节稀磁半导体量子点中激子的 g 因子, 适当的磁场可使之为零^[10]. 目前稀磁半导体量子点中自旋涨落效应对量子点磁光性质的影响仍然有待于进一步研究.

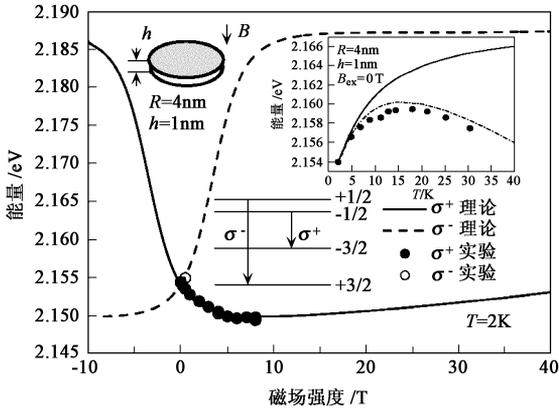


图2 稀磁半导体量子点的磁光性质

采用圆偏振抽运光照射半导体材料, 当一束线偏振的探测光透过材料后其偏振面会发生偏转, 透射光偏振面的偏转角称为 Faraday 角(反射光称为 Kerr 角). 当材料是稀磁半导体时, 偏转角要比非磁性半导体材料大 1—2 数量级. 该现象被称为巨 Faraday 旋转(见图 3). 这是因为线偏振的光可分解为两支等幅的圆偏振光, 由于圆偏振抽运光在稀磁半导体材料中激发特定自旋取向的电子空穴对, 因此两支圆偏振光的折射率不同, 传播的速度也不同. 故透射光的偏振面发生偏转. Faraday 旋转是探测材料中载流子自旋极化程度和弛豫过程的有力工具. 加州大学(UCSB) Awschalom 小组采用时间分辨的 Faraday 旋转实验在半导体结构中发现了许多有趣的现象. 在实验中他们沿着平行于样品表面的方向施加恒定磁场(voigt geometry), 圆偏振抽运光所激发的电子和空穴的自旋与磁场垂直, 这样电子和空穴便可以围绕外场做 Larmor 进动, 便可以从 Faraday 角随时间变化的规律来研究载流子和磁离子自旋的弛豫和输运, 以及如何用外电场、外磁场和光场来操纵自旋^[11].

近年来稀磁半导体材料在磁场下的输运性质有大量的研究, 主要研究的是稀磁半导体结的隧穿和霍尔效应. 隧穿输运方面主要是研究通过磁性半导体结的自旋注入. 自旋注入是实现半导体材料自旋电子器件的首要问题, 尤其是如何实现在室温下半

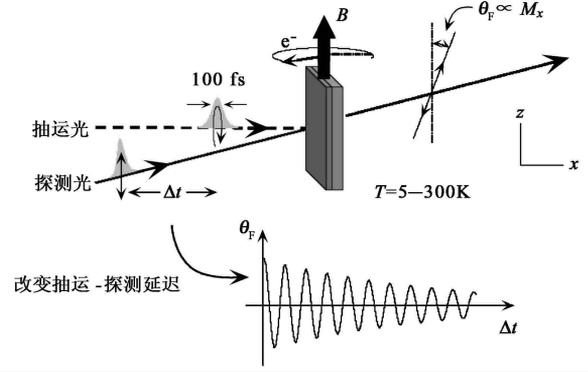


图3 时间分辨 Faraday 旋转示意图

导体材料中自旋注入是目前大家十分关注的问题. 实验上人们采用不同的方法, 目前大致有两类途径: 一类是通过铁磁金属和半导体界面注入; 另一类是通过稀磁半导体结隧穿注入. 目前前者实验上注入所产生的自旋极化率大约在 2% 左右^[12]. Schmidt 指出, 较低的极化率来自铁磁金属与半导体材料的电导率的失配^[13]. 但这方面近来人们利用在铁磁金属和半导体之间的肖特基势垒的隧穿实现了室温自旋注入, 注入电子的极化度为 30%^[14]. 通过 II - VI 族顺磁半导体隧穿结的电子自旋极化率在低温、强磁场下可达 90% 以上. 而通过铁磁半导体结的极化率也可达到 15% 左右^[15](见图 4). 区别是顺磁半导体结需在低温下施加强磁场. 低温、强磁场的条件对于半导体自旋电子学的器件的实用是巨大的障碍. 铁磁半导体结隧穿无须施加磁场(或强磁场), 且可以在较高的温度下实现. 从平均场近似的图像来理解, 隧穿势垒的高度对自旋取向不同的电子不同, 从而造成不同自旋取向的电子隧穿几率不同. Egues^[16]采用相干输运的方法研究了通过顺磁的半导体隧穿结的输运, 发现随着稀磁半导体垒宽的增加, 电子的隧穿极化率在低磁场下会迅速增加, 并在强磁场下饱和至 100%. 我们改进了磁隧穿的电导的计算公式, 重新研究了单、双垒结构的隧穿磁阻, 发现对单垒结构隧穿磁阻, 不同的结构(S/DMS/S 或 DMS/S/DMS) 呈现出非常不同的特征, 对双垒结构隧穿磁阻的振荡呈现出有趣的拍频现象^[17]. 对于在稀磁半导体超晶格扩散区的输运, 我们采用玻尔兹曼方程研究了纵向磁输运, 发现在低场下出现正磁阻, 我们将其来源归因于能带效应^[17]. 对低维结构(量子线和量子点) 的输运我们也做了初步的研究^[18]. 但单粒子相干输运的物理图像过于简单, 因而人们对于它是否能定量地描述真实的物理过程存有疑问. 在计算中,

人们对 $sp-d$ 交换作用采用了平均场近似,这等同于忽略了自旋翻转散射机制.这些散射机制如何随垒厚、无序和界面等因素变化,目前人们尚不清楚.我们还研究了稀磁二维电子气特性,发现低极化的体系通过适当的设计可以出现很大的极化电流¹⁾.

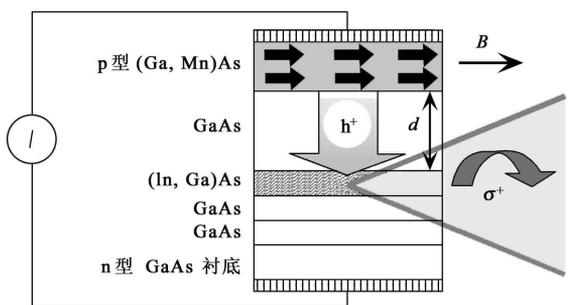


图4 稀磁半导体隧穿结构示意图

在输运性质方面,人们还在铁磁半导体中发现了反常霍尔效应(或自旋霍尔效应)和各向异性磁阻.稀磁半导体材料中的霍尔电阻 R_{Hall} 等于正常霍尔电阻项和反常霍尔电阻项之和,即 $R_{\text{Hall}} = R_0/dB + R_s/dM_{\perp}$, R_0 和 R_s 分别为正常和反常的霍尔系数, d 为薄膜的厚度, M_{\perp} 为垂直于样品表面的磁化强度分量.反常霍尔效应引起人们理论研究的兴趣^[19],基于 side-jump 散射机制的理论计算表明,当载流子浓度下降时,霍尔电导会增加^[20].但实验结果表明,反常霍尔效应中 side-jump 和 skewing 散射均有贡献^[21].反常霍尔效应给我们提供关于磁性半导体薄膜载流子自旋极化和散射机制的信息.通常稀磁半导体材料的磁化强度相当小,由于反常霍尔效应灵敏度较高,因此可间接反映磁化强度的大小,甚至确定居里温度.由反常霍尔效应确定的居里温度与直接测量磁矩的实验结果很好地吻合.铁磁半导体 GaMnAs 薄膜的电阻与温度的依赖关系是:在低温下,随温度升高而上升,在居里温度以上,则随温度上升而下降,在居里温度处,出现最大.这种行为可以较好地利用自旋-无序散射来解释.在临界居里温度处,磁矩热涨落效应导致散射增强,出现电阻极大的情形.我们研究了顺磁半导体二维电子气的纵向磁阻和霍尔电阻,理论结果与实验吻合较好(见图5),并计入了自旋轨道效应,发现可以通过电场来调节磁阻和自旋极化^[2].

如何提高铁磁半导体材料的居里温度则成为目前理论和实验物理学家共同关心的问题.实验发现 n 型稀磁半导体材料大多是顺磁材料,而 p 型稀磁

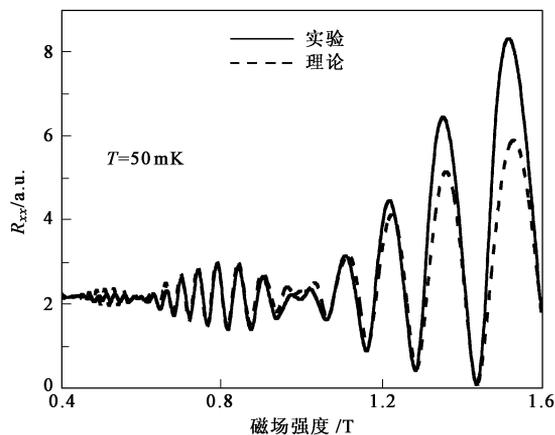


图5 稀磁半导体二维电子气的纵向磁阻

半导体则可能出现铁磁性.影响铁磁半导体的居里温度的因素较复杂,如载流子的浓度、磁离子浓度和分布、样品的生长温度等.例如最早的 p 型 InMnAs 材料的居里温度仅为 3.8K,但采用低温 MBE 生长模式后,居里温度可达 50K^[22].低温 MBE 生长会导致大量的反位(antisite)杂质,这时 Mn 离子不会提供空穴,反而提供电子,产生补偿效应,降低空穴的浓度,导致居里温度下降.通过适当退火处理的 GaMnAs 材料,可以提高样品质量,其居里温度也由最初的 110K 提高到 140K 左右^[23].目前稀磁半导体材料铁磁性起源还没有一个统一的理论来处理,存在较大的争议.早期的第一性原理计算表明,铁磁的基态具有较低的能量^[24].但人们对于在计算中采用的局域自旋密度泛函近似(LSDA)的有效性有疑问.该研究小组采用 LMTO 方法重新计算了 GaMnAs 的能带,发现铁磁态是半金属性质(half-metallic),且处在阴离子上的电子与 Mn 自旋之间的耦合是反铁磁关联^[25].其他研究者采用不同的方法和近似计算了 GaMnAs 的电子结构和磁学特性,获得了较为吻合的结果^[26],也有不一致的结论^[27].争论的焦点大致是超原胞的大小、LSDA 的有效性等等. Akai 基于 KKR 方法和 LSDA,并采用相干势近似描述无序效应,计算了无序的 InMnAs 材料的总能,发现基态能比无序态能量更低.基于他的计算, Akai^[28]认为铁磁性起源为双交换机制.由于第一性原理计算结果较复杂,不容易给出简明的物理图像,人们又尝试抽象出模型哈密顿量来描述铁磁半导体,即采用十分直观的有效质量近似描述空穴态, Kondo 型 p-d 交换作用项描述 Mn 离子与空穴之间耦合^[29].从第

1)读者如想了解详细情况,可与本文作者联系

2)读者如想了解详细情况,可与本文作者联系

一性原理计算得知,空穴和 Mn 磁矩之间是反铁磁耦合,耦合强度不同,研究小组给出的具体数值相差较大.在本征闪锌矿磁性半导体材料中主要的交换作用机制是超交换作用,它导致 Mn 磁矩之间的反铁磁关联.但如果存在高浓度的空穴,那么以空穴为媒介的 RKKY 机制导致的铁磁机制会克服超交换引起的反铁磁作用而形成铁磁半导体.在铁磁半导体 GaMnAs 中,空穴浓度是影响其铁磁性的重要因素.这里 RKKY 机制和 Zener 模型在平均场近似下是等价的,在超越平均场近似后两者有所差异.但是由上述理论给出的金属-绝缘体转变的临界空穴浓度($4 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$)与实验结果($7 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$)相差巨大.这里的原因可能是实际材料中存在自补偿效应的缘故. Dietl 基于平均场近似预言了可能出现的室温铁磁半导体材料^[30](见图 1).

4 结论

虽然近年来稀磁半导体材料和物理的研究取得了巨大的进展,但离真正的实用化的电子器件尚有很长的路要走.目前面临的主要问题是实验上如何在室温下实现自旋注入.考虑到将来半导体自旋电子器件的集成,室温铁磁半导体材料的制备便成为一个热门的课题.但从迄今为止的实验结果来看,室温铁磁半导体材料的前景还不十分明朗.与此同时,稀磁半导体材料中的电子结构、自旋输运、自旋退相干过程也是尚未弄清的基础物理问题.这些问题对于解决自旋注入、构造半导体自旋电子器件有十分重要的意义.总之,半导体自旋电子学领域是一个充满挑战和机遇的学科领域.

参 考 文 献

- [1] Prinz G A. Phys. Today, 1995, 48(4):58 ;Prinz G A. Science, 1998, 282 :1660
- [2] Furdyna J K. J. Appl. Phys., 1988, 64 :R29
- [3] Munekata H, Ohno H, von Molnár S *et al.* Phys. Rev. Lett., 1989, 63 :1849 ; Ohno H, Munekata H, Penney T *et al.* Phys. Rev. Lett., 1992, 68 :2664
- [4] Ohno H, Shen A, Matsukura F *et al.* Appl. Phys. Lett., 1996, 69 :363
- [5] Overberg M E *et al.* Appl. Phys. Lett., 2001, 79 :1312 ; Reed M L *et al.* Appl. Phys. Lett., 2001, 79 :3473 ; Theodoropoulou N *et al.* Appl. Phys. Lett., 2001, 78 :3475
- [6] Ando K. Appl. Phys. Lett., 2003, 82 :100 ; Saito H, Ando K. Phys. Rev. Lett., 2003, 90 :207202
- [7] Dai N, Luo H, Zhang F C *et al.* Phys. Rev. Lett., 1991, 67 :3824
- [8] Chang K, Wu H B, Xia J B *et al.* Appl. Phys. Lett., 2002, 78 :1788 ; Wu H B, Chang K, Xia J B. Phys. Rev. B, 2002, 65 :195204
- [9] Bacher G *et al.* Phys. Rev. B, 2000, 62 :R7767
- [10] Chang K, Xia J B. J. Phys. C, 2002, 14 :13661 ; Chang K, Xia J B, Peeters F M. Appl. Phys. Lett., 2003, 86 :2661
- [11] Wolf S A, Awschalom D D, Buhrman R A *et al.* Science, 2001, 294 :1488
- [12] Zhu H J, Ramsteiner M, Kostial H *et al.* Phys. Rev. Lett., 2001, 87 :016601 ; Hu C - M *et al.* Phys. Rev. B, 2001, 63 :125333
- [13] Schmidt G, Richter G, Grabs P *et al.* Phys. Rev. Lett., 2001, 87 :227
- [14] Hanbicki A T, Jonker B T, Itskos G *et al.* Appl. Phys. Lett., 2002, 80 :1240
- [15] Fiederling R, Keim M, Reuscher G *et al.* Nature, 1999, 402 :787 ; Ohno Y, Young D K, Benschoten B *et al.* Nature, 1999, 402 :790
- [16] Egues J C. Phys. Rev. Lett., 1998, 80 :4578
- [17] Chang K, Xia J B, Peeters F M. Phys. Rev. B, 2002, 65 :115209 ; Chang K, Xia J B, Peeters F M. Phys. Rev. B, 2002, 65 :155211
- [18] Chang K, Peeters F M. Phys. Rev. B, 2003, 68 :205320 ; Li S - S, Chang K, Xia J B *et al.* Phys. Rev. B, 2003, 68 :245306
- [19] Hirsch J E. Phys. Rev. Lett., 1999, 83 :1834 ; Zhang S. Phys. Rev. Lett., 2000, 85 :393
- [20] Jungwirth T, Niu Q, MacDonald A H. Phys. Rev. Lett., 2002, 88 :207208
- [21] Ohno H, Matkura F. Solid State Commun., 2001, 117 :179
- [22] Shen A, Matsukura F, Sugawara Y *et al.* Appl. Surf. Sci., 1997, 113/114 :183
- [23] Edmonds K W *et al.* Appl. Phys. Lett., 2002, 81 :4991
- [24] Shirai M, Ogawa T, Kitagawa I *et al.* J. Magn. Magn. Mater., 1998, 177—181 :1383
- [25] Ogawa T, Shirai M, Suzuki N *et al.* J. Magn. Magn. Mater., 1999, 196—197 :428
- [26] Zhao Y J, Geng W T, Park K T *et al.* Phys. Rev. B, 2001, 64 :035207
- [27] Sanvito S, Hill N A. Appl. Phys. Lett., 2001, 78 :3493
- [28] Akai H. Phys. Rev. Lett., 1998, 81 :3002
- [29] Jungwirth T, Atkinson W A, Lee B H *et al.* Phys. Rev. B, 1999, 59 :9818 ; Schliemann J, MacDonald A H. Phys. Rev. Lett., 2002, 88 :137201
- [30] Dietl T, Ohno H, Matsukura F *et al.* Science, 2000, 287 :1019