

宽带 II- VI 族磁性半导体的铁磁特性研究

张吉英 李炳生 申德振 吕有明 姚彬 赵东旭 张振中 李炳辉 范希武

(中国科学院 长春光学精密机械与物理研究所 激发态物理重点实验室, 吉林 长春 130033)

【摘要】自旋电子学是凝聚磁学与微电子学的桥梁, 从而将磁器件与微电子器件联系起来, 而半导体自旋电子学是在自旋电子学基础上发展起来的一门新兴学科。近年来, 由于磁性半导体的铁磁特性及磁光特性的研究迅速发展, 使半导体自旋电子学的研究成为自旋电子学领域的一个重要分支, 它着重于以磁性半导体为基本材料的新型电子器件的研究。本文主要介绍宽带 - 族半导体铁磁特性的研究进展及一些初步的研究工作。

关键词: 宽带 - 族磁性半导体; 磁隧穿结; 铁磁特性

中图分类号: TN 304.7

Ferromagnetic Properties in - Wide Band Gap Diluted Magnetic Semiconductors

ZHANG Ji-ying LI Bing-sheng SHEN De-zhen LÜ You-ming YAO Bin ZHAO Dong-xu

ZHANG Zhen-zhong LI Bing-hui FAN Xi-wu

(Key Laboratory of Excited State Processes, Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics,
Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China)

Abstract: Spintronics developed in recent years is a new research field for studying and opening up some novel transport properties of spin-polarized electrons and new devices. A brief description of its research and applications is given, especially for that of the wide band gap - magnetic semiconductors.

Keywords: wide band gap - diluted semiconductors; tunneling properties; ferromagnetic properties

1 引言

磁性半导体(稀磁或半磁半导体)所具有的铁磁特性在最近几年才得到进一步证实。20世纪80年代就有人在 ZnMnSe 和 CdMnTe 宽带 - 族稀磁半导体材料上观测到铁磁现象, 但由于其居里温度

太低(低于 2 K), 使这方面的研究受到阻碍。20世纪 90 年代后, 日本物理学家首先对 InMnAs 和 GaMnAs 稀磁半导体铁磁特性开展了研究, 并在 1998 年成功使 GaMnAs 的居里温度提高至 110 K^[1], 从而使磁性半导体研究得到迅速发展, 再一次激发了人们对磁性半导体材料铁磁特性的研究兴趣, 并开辟

* 国家自然科学基金资助项目: No 50402016, No 60501025; 国家重点基金资助项目: No 60336020。

了一门新兴的学科领域——半导体自旋电子学^[2]。与其他半导体合金一样，磁性半导体能通过控制磁性离子掺杂浓度来裁剪材料的带隙，特别是 ZnO 和 ZnSe 基宽带 - 族等磁性半导体可实现从紫外到红外波段调制的材料，从而为制备出集磁、光、电于一体的新型半导体电子器件奠定了物质基础。与此同时，对与其相关的磁异质结构：铁磁金属/半导体和磁性半导体/半导体（FeCo/ZnSe, Fe/GaAs, GaMnAs/GaAs）结构的隧穿磁电阻特性的研究再一次激发了人们的研究热潮，人们期望通过控制磁异质结中电子的自旋取向获得大磁电阻变化，从而制备出磁随机存储（MRAM）器件。MRAM 最主要的应用是作为存储元件，如计算机中的内存芯片。与目前计算机用的半导体内存芯片相比，它具有非易失性、灵敏度高和抗辐射性能好等优点。科学家们认为，不久的将来 MRAM 可能替代半导体 RAM 用于计算机内存，其应用前景诱人。本文主要介绍基于宽带 - 族半导体磁隧穿结及磁性半导体材料的主要进展及其一些初步的研究工作。

2 铁磁金属/半导体隧穿结研究

巨磁电阻（GMR）效应打开了微电子学（磁电子学）的大门，并已得到广泛的应用和发展。1994 年，人们在室温下观测到铁磁金属/绝缘体/铁磁金属的夹层结构中的磁电阻值（MR）高达 16%^[3]。这一结果使铁磁金属/半导体磁异质结研究有了新的进展，再次激起人们对铁磁金属/半导体隧穿结的研究热潮。由此，将铁磁和半导体结合起来，使构成新一类器件成为可能。但是科学家们也指出了这类结构所存在的问题：首先是铁磁金属和半导体两种材料通常存在明显的晶格失配，导致生长界面差，使铁磁金属中的极化电子到达生长界面时引起极化反转；其次是金属/半导体结构存在明显的电学失配，从而影响器件的整体性能。因此，在这类隧穿结中能否实现极化电子向半导体中注入，能否获得高注入效率等问题随之而来。为解决这些问题，有关自

旋发光二极管（spin-LED）、自旋共振隧穿二极管（spin-RTD）及自旋场效应晶体管（spin-FET）等原型器件的研究结果相继得到报道。图 1 给出了一个自旋 LED 的结构及其发光光谱^[4]。它是由一个普通的 GaAlAs pn 结和一层 Fe 膜构成，GaAlAs pn 结的发光层为 GaAs 量子阱，Fe 膜生长在 n 型 GaAlAs 层上，与 GaAs 构成一个肖特基垒，Fe 膜作为极化电子源。当对二极管施加正常偏压时，铁层中在费密面附近的电子被极化，并穿过肖特基垒，注入到 GaAs 量子阱中，与价带非极化的空穴复合发光。若在光路中加入一个 1/4 波片，检测到的 GaAs 量子阱的发光就不再是一个非极化光，即它的左偏和右偏极化光的发光强度发生了变化，而且从图 1 (b) 可以看出，随施加电场或磁场的增加，右偏光强度被调制到很小。这一结果表明，Fe 层中极化电子完全可以注入到半导体中，而且经计算注入效率可达 30%。图 2 给出了 ZnMnSe 磁性半导体作为极化电子源与普通 GaAlAs LED 构成的极化发光^[5]。它与图 1 的差别在于电子极化源不同，前者的极化源是金属 Fe 层，而后者是磁性半导体（需施加一个较大的磁场），见图 2 (a)。由图 2 (b) 可看出，利用磁

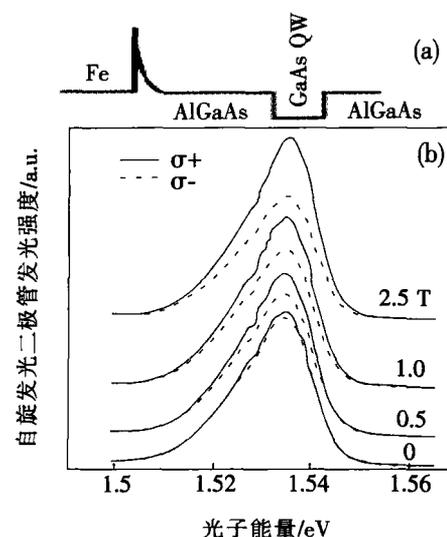


图 1 自旋极化的光发射二极管。(a)构成肖特基垒和 LED 结构的能量示意图；(b) $T=4.5\text{ K}$ 时，在施加磁场下二极管的极化发光谱。

性半导体 ZnMnSe 作为电子极化层, 也可获得二极管的极化发光, 其注入效率在 240 K 时可达 30%。Fiederling R 等人^[6]在利用 BeMnZnSe 磁性半导体作为电子极化层与 AlGaAs LED 构成的器件上, 在室温下得到了高达 90% 的注入效率。以上结果进一步证实了极化电子向半导体中实现有效隧穿在理论和实验上的正确性。

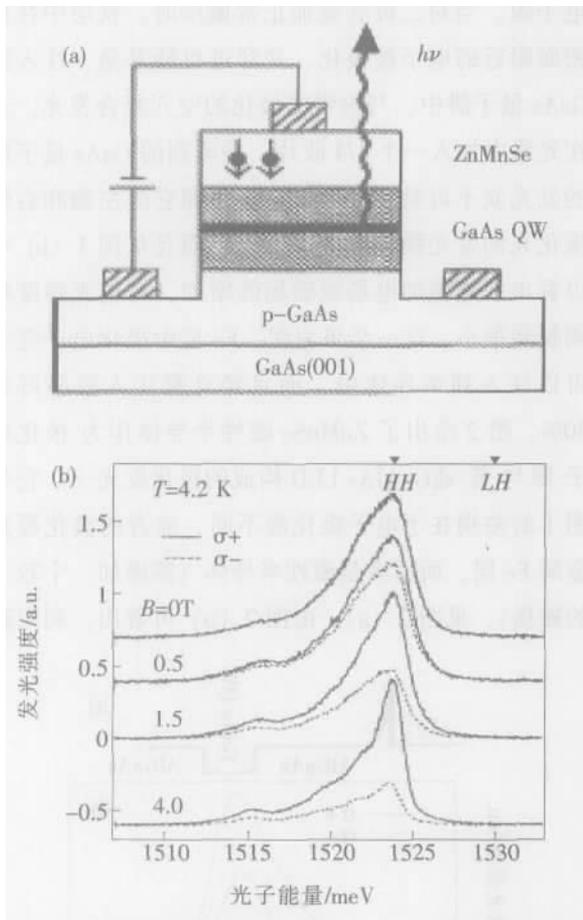


图 2 自旋极化的光发射二极管。(a) 为结构示意图; (b) 为二极管的极化发光 (顶层是 n 型稀磁半导体 ZnMnSe, 由此注入自旋极化电子)。

上述研究结果促使人们对各类铁磁/半导体隧穿结, 如 Fe/GaAs, Fe/Si(Ge)和 Fe/ZnSe 等的生长制备及特性开展了研究。2001 年, Gustavsson F 等人^[7]用分子束外延(MBE)法在 GaAs 衬底上生长了 FeCo/ZnSe/Fe 磁隧穿结 (MTJs), 并在 10 K 下, 在该隧穿结中获得了高达 16% 的 MR, 如图 3 所示。该异质结构的

特点是在 GaAs 衬底上外延 Fe 层时, 同时加入少量的金属 Co, 形成 FeCo 合金, 从而改善了 FeCo 与 GaAs 的晶格匹配和界面生长质量。目前, 这类铁磁/半导体隧穿结的居里温度还很低, 其界面质量仍是一大障碍, 因此寻求一种晶格匹配的铁磁/半导体材料或探索具有铁磁性质的半导体材料具有重要意义。

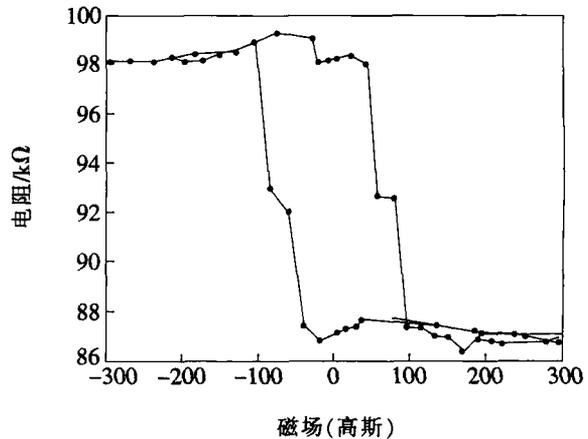


图 3 FeCo/ZnSe/Fe 隧穿结磁电阻随磁场的变化曲线, 在 10 K, 10 mV 下获得的 MR 值为 16%。

3 磁离子掺杂的 ZnO 磁性半导体的铁磁特性

ZnO 是一种性能优良的宽带 - 族半导体材料, 具有直接带隙, 带隙宽度为 3.32 eV。因此, 它被视为继 GaN 之后又一种具有广泛应用前景的紫外光电材料。此外, 它也是一种重要的磁性半导体材料, 可作为透明铁磁电极, 用途广泛。自 2000 年 Dietl T 和 Ohno H 等人^[8]从理论上计算了在掺杂 5% Mn 的 p 型 ZnMnO 材料中可实现室温铁磁性以来, 关于磁离子 M (Mn, Fe, Co, Ni, Gd 等) 掺杂 ZnO 的材料制备及特性研究的报道接踵而来, 也取得了很大进展。Han 等人^[9]采用固态反应方法制备了掺 Cu 的 ZnFeCuO 磁性半导体材料, 他们认为 Cu 在 ZnFeCuO 中既充当受主, 又对 ZnFeCuO 中 Fe 离子的交换起到媒介作用, 从而提高了该材料的铁磁特性并持续到高温 550 K。为进一步说明其铁磁特性, 文中还给出了样品的磁电阻测量结果, 如图 4 所示。

图 4 (a) 是 $Zn_{0.94}Fe_{0.05}Cu_{0.01}O$ 在零磁场下的电阻率随温度变化的曲线, 随温度增加呈现出典型的半导体行为。图 4 (b) 是样品的磁电阻随温度的变化。在低温 5~10 K 时, 呈现出很大的 MR 值, 当温度增至 20 K 时, MR 值明显下降, 但仍能观测到约为 8% 的 MR。当温度升至 100 K 时, MR 变为零, 表明该样品的居里温度 < 100 K。磁电阻是反应磁性材料在某一温度下, 在施加磁场由零到某一值时, 材料的磁电阻变化值, 因此通过 MR 的变化可获得该材料的居里温度。人们研究铁磁材料通常最关心的参数之一就是其居里温度。2005 年, Theodoropoulou N 等人^[10]采用磁控溅射法在 Al_2O_3 和 MgO 衬底上制备了 $ZnMnO$ 薄膜, 研究了 Mn 浓度不同时 $ZnMnO$ 的铁磁特性。图 5 是 Mn 组份为 0.06 时 $Zn_{0.94}Mn_{0.06}O$ 薄膜的

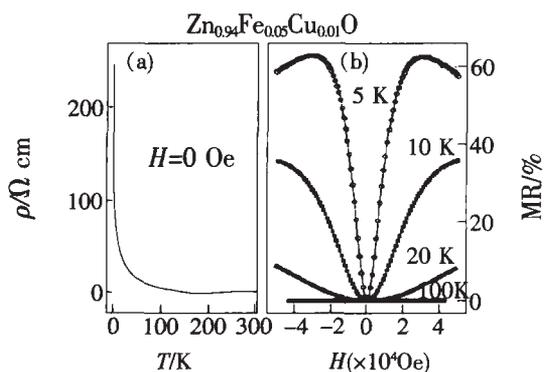


图 4 $Zn_{0.94}Fe_{0.05}Cu_{0.01}O$ 样品的输运特性。(a)零磁场下电阻率随温度变化曲线;(b)在低温下 MR 有明显的变化值, 100 K 时, MR 降为零。

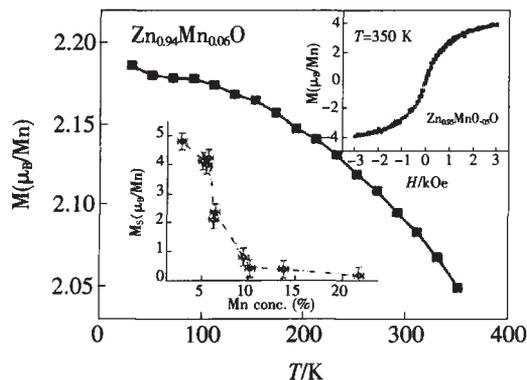


图 5 $Zn_{0.94}Mn_{0.06}O$ 薄膜样品的铁磁特性可持续至 350 K。右上插图为 $x_{Mn}=0.05$ 时样品在 350 K 的磁滞回线;左下图给出 $x_{Mn}=0.026$ 时, $ZnMnO$ 中磁矩最大为 4.8 个玻尔磁子/Mn 离子。

磁化曲线。随着温度的升高, 磁矩明显减小, 但当温度升至 350 K 时磁矩仍表现为存在, 此时测得 $ZnMnO$ 薄膜 (Mn 组份 0.026 时) 样品的饱和磁矩可达 $4.8 \mu_B/Mn$, 几乎与 3d 带中半填满的二价 Mn 离子 (Mn^{2+}) 的磁矩 $5 \mu_B/Mn$ 相等。随 Mn 组份 x_{Mn} 的增加, $ZnMnO$ 磁矩下降, 这可能与 Mn 原子增多引起反铁磁交换作用增强有关。此外, 为了进一步说明图 5 中获得的 $ZnMnO$ 具有室温铁磁性, 文中还给出了样品的反常霍尔效应测量结果, 如图 6 所示。反常霍尔效应是表征材料在某一温度下, 在一个很弱的磁场下材料能很快被磁化并达到饱和, 之后, 随磁场增加呈线性变化, 从而可判断出材料的居里温度。图 6 给出的是 250 K 下 $Zn_{0.95}Mn_{0.05}O$ 薄膜的霍尔电阻 ($R_{H||}$) 与施加磁场 (H) 的关系曲线。由图可知, 在零磁场附近, $R_{H||}$ 随施加磁场的非线性变化显示的很勉强, 虽然文中说有变化, 但很不明显, 因此很难判断出材料在 250 K 下是否有铁磁性。

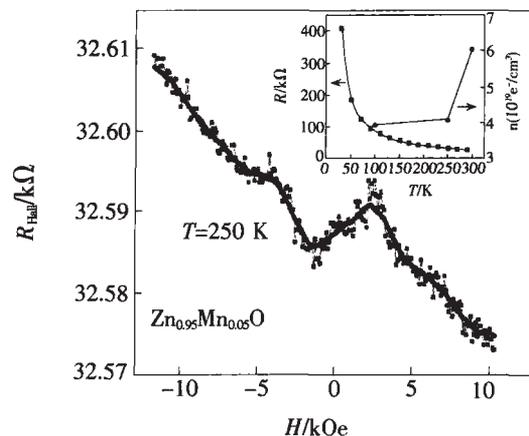


图 6 生长在 MgO 衬底上的 $Zn_{0.95}Mn_{0.05}O$ 薄膜样品在 250 K 时的 $R_{H||}$ 随磁场变化的曲线。

ZnO 通常呈 n 型导电, 故实现 p 型掺杂很困难, 至今仍未有大的突破。若能在 n 型 ZnO 中掺入磁离子, 实现其铁磁性将具有重要意义, 它可避免 p 型 ZnO 掺杂的困难。最近, Ueda K 等人^[11]采用脉冲激光分子束外延 (PL-MBE) 技术在 Al_2O_3 衬底上制备了 n 型掺杂 Co 的 $ZnCoO$ 薄膜, 并观测到室温铁磁性, 如图 7 所示。其中, 图 7 (a) 给出了不同 Co

掺杂浓度的 ZnCoO 样品的磁化强度 (M) 随温度变化的曲线, 当 Co 掺杂浓度 $x_{Co}=0.15$ 时, 样品的磁矩明显高于其他浓度, 而且能延续至室温。由图 7 (b) 可以看出 $x_{Co}=0.15$ 的样品与其他浓度相比仍具有很高的磁矩。根据目前报道, Co 在 ZnO 中的掺杂浓度已接近 50%, 但人们只在 $x_{Co}=0.15$ 浓度附近得到 ZnCoO 薄膜的铁磁性并能持续到室温, 也就是说 ZnCoO 的铁磁性与 Co 的掺杂浓度并不是线性关系, 其原因尚不清楚。

总之, 在过渡族元素 (M) 掺杂的 ZnMO 磁性

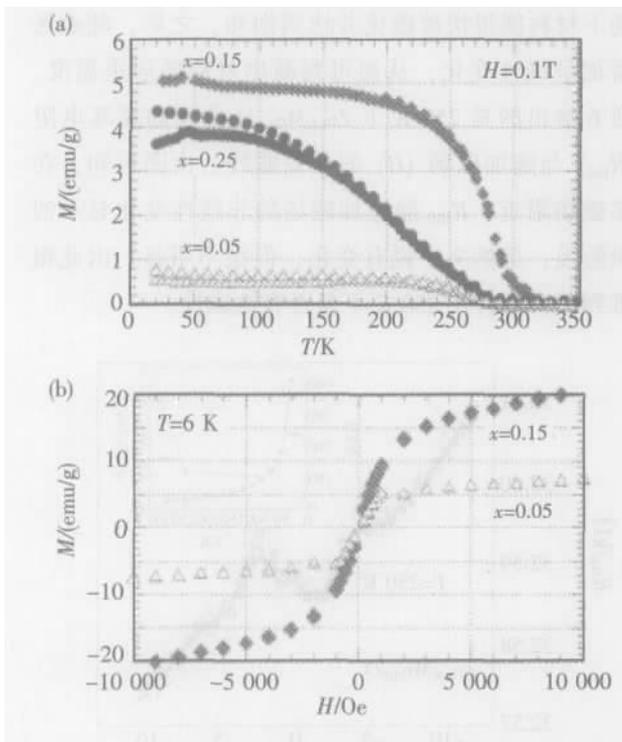


图 7 (a) $Zn_{1-x}Co_xO$ 薄膜样品磁化强度随温度变化曲线; (b) 在 6 K 下的磁化曲线。

半导体中, 铁磁特性的研究已取得了很大进展, 但目前对 ZnMO 铁磁特性的来源还存在很大的争议, 比如还不能排除 Fe, Co, Ni, Mn 等杂质在 ZnO 中所形成的团簇、微结构和其他二次相等。目前, 仅采用 X 射线衍射 (XRD)、反射高能电子衍射 (RHEED)、透射电子显微镜 (TEM) 以及磁性测量手段难以证明铁磁性的来源。因此利用磁圆振二相色性 (MCD)、克尔测量以及电学方法, 如磁电阻效

应或反常霍尔效应测量等是目前人们公认的检测手段。Ohno H 等人^[12]在 1998 年报道的 GaMnAs 铁磁半导体薄膜居里温度达 110 K 的结果之所以能得到同行研究者的一致赞同, 就是因为他们除了进行磁学特性测量外, 还主要进行了严格的电输运特性, 如磁电阻效应和反常霍尔效应的测量。

4 研究结果

用金属有机化学气相沉积 (MOCVD) 法在 GaAs 衬底上生长制备了 FeSe 二元化合物材料^[12]。FeSe 是一种很好的铁磁材料, 居里温度高于 300 K。目前, 人们对它的研究还很少。此外, 通过调节 Fe/Se 的化学计量比, 可获得具有铁磁金属向铁磁半导体性质转变的 FeSe 材料, 而获得具有铁磁半导体性质的材料正是我们所寻求的。图 8 给出了用低压 MOCVD 法, 在 100 (GaAs) 衬底上生长的 FeSe 薄膜在室温下, 由振动样品磁强计 (VSM) 测得的不同温度下生长的 FeSe 样品的磁滞回线。图 8 (a) 中样品

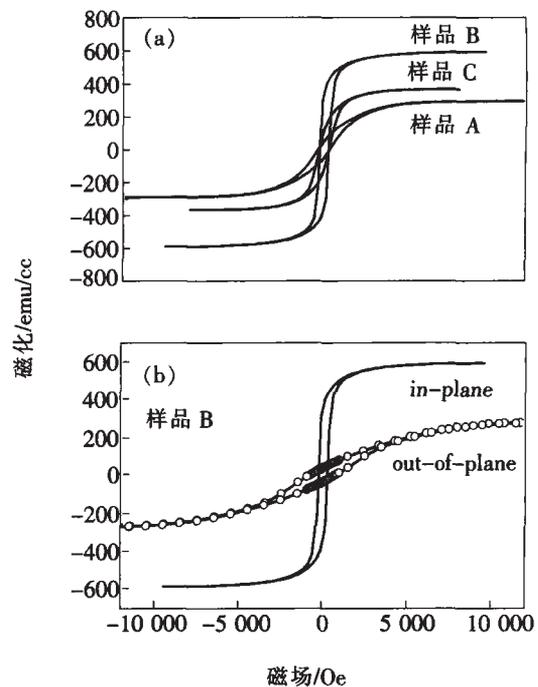


图 8 (a) 室温下 VSM 测量的不同温度生长的 FeSe 薄膜的 M-H 曲线; (b) 样品 B 具有磁各向异性, 易磁化方向为磁场平行于生长表面。

B (320) 具有最高的饱和磁化强度。由 VSM 测量 FeSe 薄膜具有磁各向异性, 易磁化方向为磁场平行与薄膜表面。此外, 利用磁圆振二向色性 (MCD) 测量了 FeSe 的带隙, 初步结果表明其带隙为 3.1 eV, 得到的 FeSe 可能是一种铁磁半导体材料。以上结果对进一步实现全半导体的 FeSe/ZnSe 隧穿结具有重要意义。

最近, 长春光机所也开展了 ZnFeS 和 CdFeS 等磁性半导体薄膜材料的生长研究工作, ZnFeS 中 Fe 的组份上限可达 0.22, 而 CdFeS 中 Fe 的组份上限可达 0.35, 现正对这些材料的磁光和铁磁特性进行研究。

参考文献:

- [1] Ohno H. Making nonmagnetic semiconductors ferromagnetic [J]. *Science*, 1998, 281: 951- 956.
- [2] CHANG K, XIA J B. Diluted magnetic semiconductors- bridging spin and charge [J]. *物理*, 2004, 33 (6): 414- 419.
- [3] Miyazaki T, Tezuka N. Giant magnetic tunneling effect in Fe/Al₂O₃/Fe junction [J]. *J. Magn Magn Mater*, 1995, 139: L231- L234.
- [4] Hanbicki A T, Jonker B T, Itskos G, et al. Efficient electrical spin injection from a magnetic metal/tunnel barrier contact into a semiconductor [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, 80(7): 1240- 1242.
- [5] Jonker B T, Park Y D, Bennett B R. Robust electrical spin injection into a semiconductor heterostructure [J]. *Phys. Rev. B*, 2000, 62 (12): 8180- 8183.
- [6] Fiederling R, Keim M, Reuscher G, et al. Injection and detection of a spin- polarized current in a light-emitting diode [J]. *Nature*, 1999, 402: 787- 789.
- [7] Gustavsson F, George J- M, Etgens V H, et al. Structural and transport properties of epitaxial Fe/ZnSe/FeCo magnetic tunnel junctions [J]. *Phys. Rev. B*, 2001, 64: 184422- 1- 184422- 6.
- [8] Dietl T, Ohno H, Matsukura F, et al. Zener model description of ferromagnetism in zinc- blende magnetic semiconductors [J]. *Science*, 2000, 287: 1019- 1022.
- [9] Han S- J, Song J W, Park C, et al. A key to room- temperature ferromagnetism in Fe- doped ZnO:Cu [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, 81(22): 4212- 4214.
- [10] Theodoropoulou N, Misra V, Philip J, et al. High temperature ferromagnetism in Zn_{1-x}Mn_xO semiconductor thin films [J]. *J. Magn Magn Mater*, In press, Corrected Proof, Available online 22, June, 2005.
- [11] Ueda K, Tabata H, Kawai T. Magnetic and electric properties of transition- metal- doped ZnO films [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, 79(7): 988- 990.
- [12] Feng Q J, Shen D Z, Zhang J Y, et al. High oriented FeSe thin film on GaAs (100) substrate prepared by low- pressure metal organic chemical vapor deposition [J]. *J. Magn. Magn. Mater*, 2004, 279: 435- 437.

5 结 语

宽带 - 族磁性半导体材料和物理研究已取得很大进展, 但仍面临很大的困难, 如怎样解决上隧穿结的中极化电子的注入效率, 提高居里温度等; 磁性半导体, 特别是磁性离子掺杂 M 的 ZnO 薄膜材料中, 还存在掺杂浓度低和生长重复性困难, 特别是如何判断 ZnMO 中铁磁性来源等都需要做大量细致的实验和物理研究工作。这对寻求一种性能好的铁磁半导体材料以及提高自旋电子器件的注入效率、居里温度有十分重要的意义。总之, 半导体自旋电子学是一个崭新的、充满希望和具有挑战性的科学领域。(No.7)