

Cd_{0.96}Zn_{0.04}S/Cd_{0.97}Mn_{0.03}S/Cd_{0.96}Zn_{0.04}S 多层 纳米线中 s-d 交换作用的研究

陈佩赓¹⁾ 鲁家导¹⁾ 郭文安¹⁾ 李永良²⁾ 高有辉^{1)†}

1)(北京师范大学物理系, 北京 100875)

2)(北京师范大学分析测试中心, 北京 100875)

(2014年4月25日收到; 2014年5月22日收到修改稿)

以氧化铝纳米孔为模板, 采用直流电化学沉积的方法制备了 Cd_{0.96}Zn_{0.04}S/Cd_{0.97}Mn_{0.03}S/Cd_{0.96}Zn_{0.04}S 量子阱纳米线阵列, 并系统研究了该纳米线阵列在不同温度和不同磁场下的电学输运特性. 随着外磁场的变化, 样品表现出共振传输特性. 通过量子阱理论对实验现象进行了分析, 直接得到了稀磁层 Cd_{0.97}Mn_{0.03}S 中 s-d 交换作用常数 $N_0\alpha$ 的定量结果. 研究发现该交换作用常数随温度具有 $e^{-\frac{1}{T}}$ 的变化趋势.

关键词: Cd_{0.96}Zn_{0.04}S/Cd_{0.97}Mn_{0.03}S/Cd_{0.96}Zn_{0.04}S 量子阱纳米线, 共振传输, s-d 交换作用

PACS: 73.40.-c, 73.63.-b, 73.61.Ga, 73.63.Nm

DOI: 10.7498/aps.63.187302

1 引言

用顺磁性离子部分替代半导体中的阳离子来实现半导体中的自旋掺杂, 在不影响晶格结构类型和能带结构的基础上来调节材料的 g 因子, 从而可以通过改变外界温度和磁场来改变材料的自旋输运特性^[1-3], 这对于自旋电子学及其纳米器件中的电子自旋调控具有十分重要的意义. 早在 20 世纪 90 年代, 自旋掺杂异质结构就已经被用来研究自旋过滤输运^[4], 即通过磁场改变自旋掺杂的势垒的高度来选择性地过滤掉自旋向上的电子而得到自旋极化电流. 目前, 人们仍致力于探索研究纳米结构在信息存储和自旋电子学领域中的应用^[5,6].

由于掺杂离子与半导体的载流子之间的交换作用, 导致了自旋掺杂半导体具有许多奇异的磁学和磁光特性^[7-9]. 这种交换作用包括两种形式: 一是 s-d 交换作用 ($N_0\alpha$), 即掺杂离子和导带间的相互作用; 另一个是 p-d 交换作用 ($N_0\beta$), 即掺杂离子和价带间的相互作用; 其中 $N_0\alpha$ 决定了塞曼分裂的大小, 它是关系到纳米结构自旋输运特性的重要参

数. 许多测试^[10-13] 只是通过测量 ($N_0\alpha - N_0\beta$), 分别推导出的 $N_0\alpha$ 和 $N_0\beta$, 这些结果还存在一定的争议. 近来, 吴孔平等^[14] 通过制备并计算 Mn, N 共掺杂 ZnO 薄膜证实了 p-d 交换作用的存在. Fainbalt 等^[15] 通过结合重空穴和轻空穴激子转变独立测量了 $N_0\alpha$ 和 $N_0\beta$. Lu 等^[16] 通过自旋翻转拉曼散射在 CdCrSe 和 CdVSe 单晶中得到了 $N_0\alpha$. 由于 $N_0\alpha$ 与导带密切相关, 因此通过输运性质应该可以直接测量. 本文设计了 CdZnS/CdMnS/CdZnS 量子阱纳米线, 通过观察其共振传输现象观测了 CdMnS 层中的 s-d 交换作用常数. 文中采用氧化铝纳米孔 (AAO) 模板直流沉积的纳米线, 是为了避免薄膜或块体材料在制作电学测试样品时带来的缺陷的影响, 而且在纳米线的制备过程中, 量子阱的结构参数可以很容易通过改变 Mn 和 Zn 的掺杂浓度来控制.

2 实验部分

通过二次阳极氧化制备 AAO 模板^[17], 然后除掉 AAO 模板背面的铝基底和阻挡层, 并镀上一层

† 通讯作者. E-mail: ygao@bnu.edu.cn

金膜作为沉积和电学测试时的电极. 在含有 CdCl_2 ($0.054 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), ZnCl_2 ($0.001 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)/ MnCl_2 ($0.005 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), S ($0.19 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 的 DMSO 溶液中沉积得到 $\text{CdZnS}/\text{CdMnS}/\text{CdZnS}$ 量子阱纳米线, 沉积温度为 120°C . 其中 CdZnS 的沉积电压为 6 V , 沉积时间为 15 min ; CdMnS 的沉积电压为 8 V , 沉积时间为 1 min . 实验中测得纳米线的生长速度为 $1.6 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$. 将得到的纳米线阵列在 500°C 的条件下退火 1 h . 根据扫描电镜能谱分析得到纳米线的化学成分分别是 $\text{Cd}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{S}$ (CZS) 和 $\text{Cd}_{0.97}\text{Mn}_{0.03}\text{S}$ (CMS). 最后在含有纳米线阵列的 AAO 模板的正面镀上一层金膜作为电学测试的电极. 用扫描电镜 (SEM)、透射电镜 (TEM) 和高分辨电镜 (HRTEM) 表征了纳米线的微观形貌结构; 利用超导量子干涉仪 (SQUID) 和综合物性测试系统 (PPMS) 分别研究了纳米线的磁学性质和纳米线阵

列的输运性质.

3 结果与讨论

CZS/CMS/CZS 纳米线的微观形貌图像如图 1 所示. 图 1(a) 为含有纳米线阵列的 AAO 的截面的 SEM 图像, 图中上端金膜与纳米线的剥离是为了便于 SEM 观察, 用 NaOH 溶液去除纳米线间的 AIO 所导致的. 在电学测试时, 纳米线阵列两端与两面的金膜接触良好. 由图可见, 纳米线生长是连续的. 从纳米线阵列的俯视图来看 (如图 1(b) 所示), 纳米线已经从纳米孔生长出来, 足以保证顶端与金膜电极良好接触. 纳米线阵列呈六角长程序. 纳米线之间的距离为 80 nm ; 直径约为 60 nm , AAO 模板中纳米线的密度约为 $1.2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$. 图 1(c) 是完全去除 AIO 后纳米线的 SEM 图像, 插

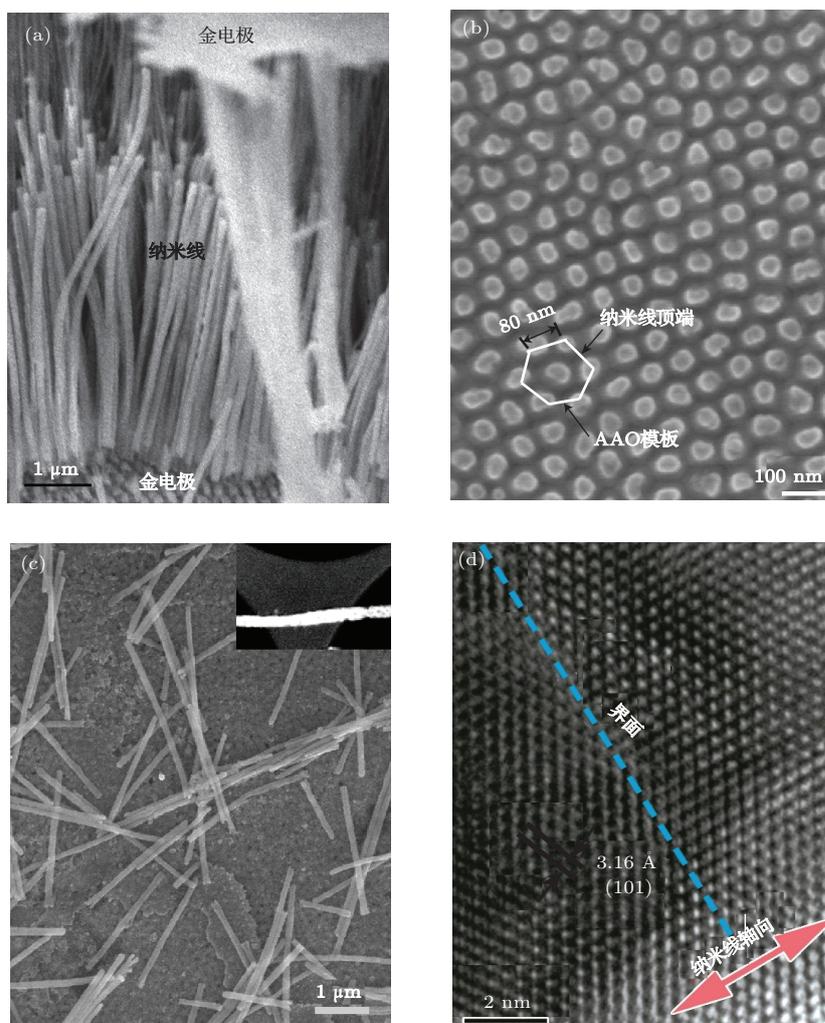


图 1 CZS/CMS/CZS 纳米线的形貌 (a) 含有 CZS/CMS/CZS 纳米线阵列的 AAO 侧面 SEM 图像; (b) 含有 CZS/CMS/CZS 纳米线阵列的 AAO 表面图像; (c) 分散的 CZS/CMS/CZS 多层量子阱纳米线 SEM 图像, 插图是 HADDF 图像; (d) 纳米线的高分辨图像; 蓝色虚线是 CZS/CMS 的界面, 箭头是纳米线的生长方向

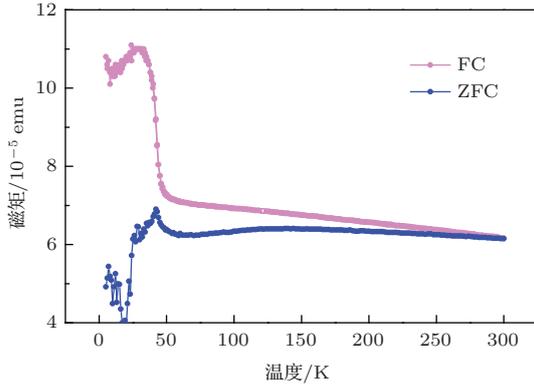


图2 (网刊彩色) 在外加磁场为500 Oe下测得的CMS纳米线的ZFC/FC曲线

图是HADDF图像. 从HADDF图像可以看出, 纳米线中没有Mn(Zn)富集的区域, 说明沉积过程中没有Mn和Zn的硫化物生成, 纳米线表面光滑且生长比较致密, 没有明显的结构缺陷图. 1(d)是单根纳米线的高分辨图像, 从图中可见纳米线是纤锌矿结构, 晶向[102]与纳米线轴向平行, 在CZS/CMS界面处(图中虚线处)无明显缺陷.

图2是CMS纳米线的ZFC/FC曲线. 测试中外加磁场是500 Oe, 温度在5 K和300 K之间. 由图可见ZFC曲线在 $T = 50$ K有一个尖峰, 而FC曲线有一骤降, 这说明在低温下具有铁磁性, 而在高温时样品具有顺磁性. 铁磁性主要是来自掺杂离子 Mn^{2+} 与CdS的载流子之间的s-d交换作用, 为了研究s-d交换作用, 本文制作了CZS(1400 nm)/CMS(96 nm)/CZS(1400 nm)量子阱纳米线并研究了其电学特性.

图3为CZS (1400 nm)/CMS (96 nm)/CZS (1400 nm)量子阱纳米线在10 K (图3(a))和50 K (图3(b))下的电导变化曲线.

图3(a)中的插图是实验测试的简单示意图, 用两电极法测试; 图3(b)中的插图是样品的不同自旋态随磁场变化的示意图. 由图3可知, 当外加磁场超过某个临界值时电导率仍具有明显的振荡特性. 振荡周期分别是2.5 T (10 K)和2.0 T (50 K), 并且振荡周期随温度升高而降低, 振荡强度随电压和温度的增大而减少, 但是振荡周期随外加电场的变化却不明显. CZS和CMS都是直接带隙型半导体, 根据UV可见光吸收谱, 得到它们的能隙分别为2.601 eV和2.591 eV, 这样在CZS/CMS/CZS异质结构纳米线中形成了一个量子阱结构, 量子阱的深度为 $V_0 = 5$ meV. 图3所示的震荡传输特性就可以用量子阱模型^[18]来解释.

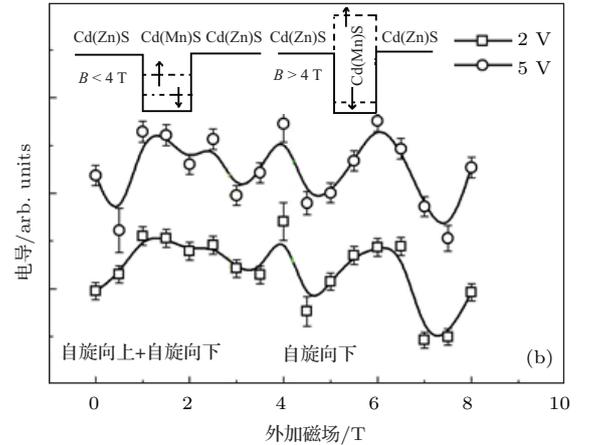
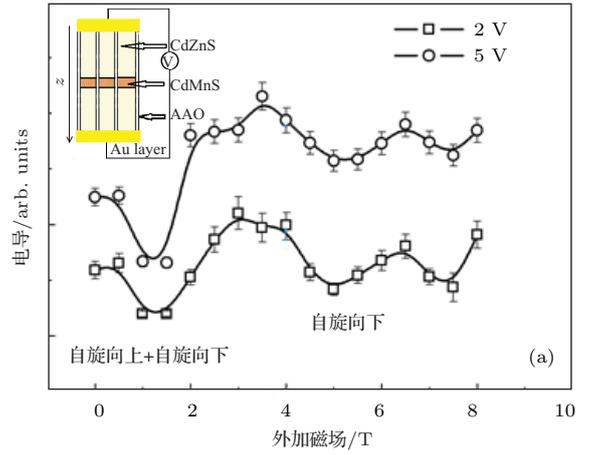


图3 10 K(a)和50 K(b)下与磁场相关的纳米线的电导率曲线 (a)中插图是两电极法测试的电路示意图; (b)中的插图是在不同磁场下量子阱中不同的自旋态的示意图

不考虑电子散射的情况下, 异质纳米线中的电流密度可以由下式给出:

$$J_{\text{all}} = J_{\uparrow} + J_{\downarrow} = \frac{e^2 B}{4\pi^2 \hbar^2 c} \int_0^{E_F - \frac{\hbar \omega_c}{2}} [T_{\uparrow}(E_Z, B) + T_{\downarrow}(E_Z, B)] (n_{\text{max}} + 1) dE_Z, \quad (1)$$

式中的下标代表电子的自旋取向; E_F 是费米能级; $E_Z = \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m_e^*}$ 是电子的动能; m_e^* 是电子的有效质量;

量子数 $n_{\text{max}} = \text{int}\left(\frac{E_F - E_Z}{\hbar \omega_c} - \frac{1}{2}\right)$, $\omega_c = \frac{eB}{m_e^* c}$ 是回旋频率; $T_{\uparrow/\downarrow}$ 为两种自旋电子在该量子阱中的透射率, 电子的运输情况可以用电子的透射率来表示. 由于s-d交换作用在外加磁场时自旋向上和自旋向下的电子能态会发生巨塞曼分裂, 因此在计算透射率时分两种情况讨论.

首先, 当磁场比较小时, 塞曼分裂的能量 $\Delta E/2 \leq V_0$, 自旋向上和向下电子的能态都处

于势阱中, 其势阱深度分别为 $E_{\uparrow} = V_0 + \frac{\Delta E}{2}$ 和 $E_{\downarrow} = V_0 - \frac{\Delta E}{2}$ 对应的透射率为

$$T_{\uparrow(\downarrow)}(E_Z, B) = \left[1 + \frac{\sin^2 \left[\sqrt{\frac{2m_e^*(E_{\uparrow(\downarrow)} + E_Z)}{\hbar^2}} L \right]}{4 \left(\frac{E_Z}{E_{\uparrow(\downarrow)}} \right) \left(\frac{E_Z}{E_{\uparrow(\downarrow)}} + 1 \right)} \right]^{-1}, \quad (2)$$

式中 L 是 CMS 的层的宽度. 在这种情形下透过势阱的电子是两种自旋电子的总和, 总透射率为 $T_{\text{all}} = (T_{\uparrow} + T_{\downarrow})/2$.

其次, 当磁场强度较大时, 自旋向上的能态由势阱变为势垒, 且势垒随磁场越来越高, 自旋向上的电子的透射率趋于零被过滤掉, 自旋向下的电子一直处于势阱中, 透射系数形式与 (2) 式相同, 此时总的透射率 $T_{\text{all}} = T_{\downarrow}$. $N_0\alpha$ 是电子 s-d 交换作用常数, 塞曼分裂能量 $\Delta E = xN_0\alpha\langle S_z \rangle$ 与 $N_0\alpha$ 成正比, 因此对 $N_0\alpha$ 可由电学输运直接测量得到.

通过 (1) 式我们得到自旋向上和自旋向下电子的输运电流密度和实验曲线如图 4 所示.

由图 4(a) 可知, 在低磁场下, 电流密度出现一个明显的振荡现象. 由于两种自旋电子对应的阱深不同, 其振荡周期和幅度都不同. 当外磁场继续增大时, 满足 $V_0 + \frac{\Delta E}{2} > 0$, 对于自旋向上的电子, 势阱变为势垒, 振荡现象消失. 通过加大外磁场, 使其超过 6 T, 可以使得势垒变大, 自旋向上的电子形成的电流将会呈指数衰减, 这就在多层纳米线中实现了自旋过滤. $V_0 + \frac{\Delta E}{2} = 0$ 时纳米线所处的磁场为临界磁场, 在 10 K 温度下, CdMS 纳米线的临界磁场 $B_c = 6$ T, 略大于实验中的观测值. 拟合中, $m_e^* = 0.16m_e$, $L = 96$ nm, $x = 0.03$. 图 4(b) 黑线是理论曲线, 红点是实验测到的数据, 由图可见实验与理论符合得较好, $N_0\alpha = 0.205$ eV.

在实验中得到了不同温度下的电流密度曲线, 通过拟合得到了不同温度下的 $N_0\alpha$, 如图 5 所示.

从图 5 可见, s-d 交换作用常数和温度具有 $e^{-1/T}$ 的变化趋势, 与温度和半导体电导率的关系相似, 这对于理解 s-d 交换作用的物理性质非常重要. s-d 交换作用是 Mn 离子的 3d 电子层和导带的交换作用, 由于电子自旋和 Mn 离子的耦合, 导致出现了铁磁序. 随着温度的升高, 导带中的电子密度变大, 这种交换作用变强. 然而当温度超过 CMS 的居里温度 $T = 50$ K 时, 由于热扰动破坏了

样品中的铁磁序, 使得理论与实验数据的拟合出现偏差.

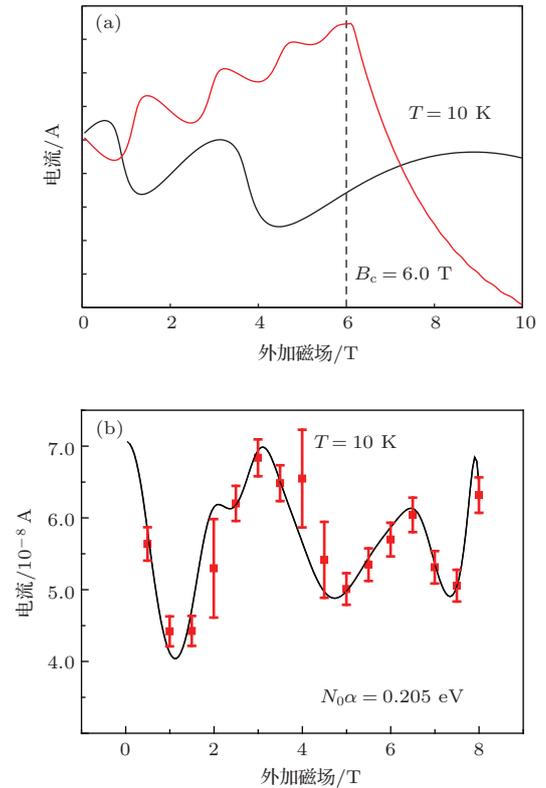


图 4 (网刊彩色) 用量子阱模型计算得到的 CZS/CMS/CZS (a) 量子阱纳米线自旋向上的电流 (红线) 和自旋向下的电流 (黑线) 的结果; (b) 实验得到的数据与用 (2) 式拟合的曲线; s-d 交换作用常数 $N_0\alpha$ 是 0.205 eV

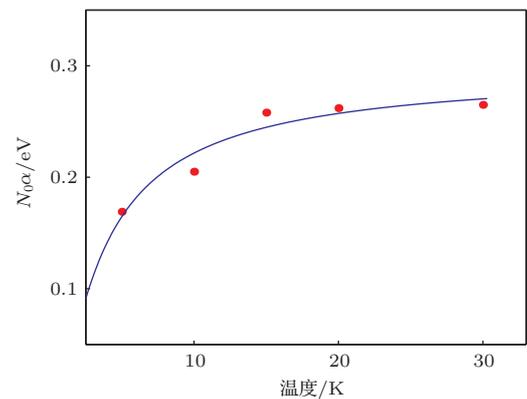


图 5 $N_0\alpha$ 随温度 T 的变化

4 结 论

本文利用直流电化学沉积的方法, 在 AAO 模板中设计沉积得到 CZS/CMS/CZS 量子阱纳米线, 并研究了纳米线阵列自旋相关的输运特性. 实验发现传输电流与外加磁场密切相关. 利用量子阱模型

解释了相关的实验现象. 通过拟合计算输运结果直接得到了 s-d 交换作用常数 $N_0\alpha$, $N_0\alpha$ 随温度具有 $e^{-1/T}$ 的变化趋势.

参考文献

- [1] Wang Y M, Ren J F, Yuan X B, Dou Z T, Hu G C 2012 *Chin. Phys. B* **21** 108508
- [2] Tian Y F, Hu S J, Yan S S, Mei L M 2013 *Chin. Phys. B* **23** 088505
- [3] Song H Z, Zhang P, Duan S Q, Zhao X G 2006 *Chin. Phys.* **15** 3019
- [4] Moodera J S, Hao X, Gibson G A, Meservey R 1988 *Phys. Rev. Lett.* **61** 637
- [5] Ohno H 2000 *Nature* **408** 944
- [6] Zutic I, Fabian J, Sarma S D 2004 *Rev. Mod. Phys.* **76** 323
- [7] Kossut J 2001 *J. Acta Phys. Pol. A* **100** 111
- [8] Furuya J K 1988 *J. Appl. Phys.* **64** 29
- [9] Awschalom D D, Samarth N 1999 *J. Magn. Magn. Mater.* **200** 130
- [10] Mac W, Khoi N T, Twardowski A, Gaj J A, Demianiuk M 1993 *Phys. Rev. Lett.* **71** 2327
- [11] Myers R C, Poggio M, Stern N P, Gossard A C, Awschalom D D 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 017204
- [12] Yu J H, Liu X, Kweon K E 2010 *Nat. Mater.* **9** 47
- [13] Vlaskin V A, Beaulac R, Gamelin D R 2009 *Nano Lett.* **9** 4376
- [14] Wu K P, Gu S L, Zhu S M, Huang Y R, Zhou M R 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 057503 (in Chinese) [吴孔平, 顾书林, 朱顺明, 黄友锐, 周孟然 2012 物理学报 **61** 057503]
- [15] Fainblat R, Frohleiks J, Muckel F, Yu J H, Yang J, Hyeon T, Bacher G 2012 *Nano Lett.* **12** 5311
- [16] Lu X, Moitkowski I, Rodriguez S, Ramdas A K, Alawadhi H, Pekarek T M 2012 *Phys. Rev. B* **86** 115213
- [17] Gao Y, Sun L, Chen P, Zhang W 2011 *Appl. Phys. A* **103** 97
- [18] Egues J C 1998 *Phys. Rev. Lett.* **80** 4578

Observation of s-d exchange interaction within $\text{Cd}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{S}/\text{Cd}_{0.97}\text{Mn}_{0.03}\text{S}/\text{Cd}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{S}$ multilayer nanowires

Chen Pei-Geng¹⁾ Lu Jia-Dao¹⁾ Guo Wen-An¹⁾ Li Yong-Liang²⁾ Gao You-Hui^{1)†}

1) (Department of Physics, Beijing Normal University, Beijing 100875, China)

2) (Analysis and Testing Center, Beijing Normal University, Beijing 100875, China)

(Received 25 April 2014; revised manuscript received 22 May 2014)

Abstract

Transport properties of $\text{Cd}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{S}/\text{Cd}_{0.97}\text{Mn}_{0.03}\text{S}/\text{Cd}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{S}$ multilayer nanowires, deposited in porous anodic aluminum oxide templates by DC electrochemical method, are studied. It is found that the transmission current oscillates against the applied magnetic field, even the thickness of the spin doping barrier is about 96 nm. s-d exchange constant N_0 is obtained from the resonant transmission measurement. A $e^{-\frac{1}{T}}$ temperature dependence of $N_0\alpha$ indicates the electrostatic interaction nature of the s-d exchange interaction.

Keywords: $\text{Cd}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{S}/\text{Cd}_{0.97}\text{Mn}_{0.03}\text{S}/\text{Cd}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{S}$ multilayer nanowires, resonant transmission, s-d exchange interaction

PACS: 73.40.-c, 73.63.-b, 73.61.Ga, 73.63.Nm

DOI: 10.7498/aps.63.187302

† Corresponding author. E-mail: ygao@bnu.edu.cn