

电荷自旋注入机制分离的新型稀磁半导体*

邓正 赵侃 靳常青[†]

(中国科学院物理研究所 极端条件物理重点实验室 北京 100190)

2013-09-08收到

[†] email: jin@iphy.ac.cn

DOI: 10.7693/wl20131001

New types of diluted magnetic semiconductors with decoupled charge and spin doping

DENG Zheng ZHAO Kan JIN Chang-Qing[†]

(Key laboratory of extreme condition physics, Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics, and Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

摘要 兼具电荷属性和自旋特性的稀磁半导体将有可能突破 Moore 定律的瓶颈。文章介绍了作者实验室近年来发现和研究的电荷自旋注入机制分离的新型稀磁半导体, 目前这类新型稀磁半导体的铁磁转变温度可以与(Ga, Mn)As 相比拟, 并有望进一步实现室温铁磁。

关键词 稀磁半导体, 电荷自旋注入分离

Abstract Diluted magnetic semiconductors (DMSs) that combine both charge and spin quantum freedom are promising for developing new generation information technologies. We report our recent work on new types of DMSs with decoupled charge and spin doping. Their highest Curie temperature in the bulk form is comparable to that of typical (Ga, Mn)As, making room-temperature ferromagnetism within reach.

Keywords diluted magnetic semiconductor, decoupled charge and spin doping

1 引言

半导体科学和技术构成现代信息社会的基础, 信息处理与存储需求的迅猛增长亟需能够突破 Moore 定律瓶颈的新型信息载体。电子具有电荷和自旋两种重要的量子属性, 传统半导体只应用了电荷属性。向制作和研发工艺成熟的半导体中注入自旋, 形成兼具电荷属性和自旋特性的稀磁半导体, 成为解决这个关键问题的最可能的突破口。

20 世纪 60 年代, 人们在 Cr 基尖晶石材料和 Eu 基硫族化合物中发现了磁性与半导体性共生的现象^[1]。如图 1 所示, 这些半导体的每个单胞都

含有磁性元素, 故被称为浓缩磁性半导体。这类材料最大的问题是很难制备高质量的薄膜, 而且无法与现有半导体技术兼容。真正意义上的稀磁半导体研究是从 II-VI 族基半导体开始的^[2], 微量掺杂的+2 价磁性离子(见图 1(c))只引入了局域磁矩, 却不提供载流子, 所以材料的电性很难被影响或者说被调控, 这限制了材料的实际应用。

从上世纪 90 年代开始, 利用低温分子束外延技术(LT-MBE)生长的 III-V 族(In, Mn)As 和(Ga, Mn)As, 掀起了稀磁半导体研究的热潮^[3-5]。在这类材料中, 磁矩和载流子均由同一种掺杂元素 Mn 提供, 即自旋和电荷天然一体, 这种“捆绑”在一定程度上方便了材料的制备。而且 III-V 族半导体已经在光电器件、高频器件等方面得到了广泛

*自然科学基金委员会和科技部(11220101003、2013CB921703、91122035)资助项目

的应用，它们与 III-V 族稀磁半导体构成的器件可能拥有丰富的磁、光、电耦合现象，所以 III-V 族稀磁半导体得到了广泛关注。稀磁半导体的实际应用需要高于室温的居里温度(T_c)，中国科学院半导体研究所的科研团队在这个领域做出了突出的贡献，他们两次突破(Ga, Mn)As 的最高居里温度^[6, 7]。

然而 III-V 族稀磁半导体也存在一些难以克服的问题。以(Ga, Mn)As 为例，材料中电荷与自旋的“捆绑”效应严重制约了材料电性和磁性的调控维度，导致无法直接进行电子掺杂，也就无法构成半导体器件的基本单元 p-n 结。另外，(Ga, Mn)As 稀磁半导体研制工艺苛刻，高浓度的自旋注入只能在处于非化学平衡的薄膜材料上实现，体材料的缺失限制了材料的宏观物性表征，导致(Ga, Mn)As 的磁性起源和机制依然存有较大争议。因此，实现自旋和电荷注入机制的分离成为稀磁半导体材料设计和研制的重大挑战。

LiZnAs 和 GaAs 有着相近的晶体结构，电子能带计算表明，二者带隙接近，具有可类比的半导体属性^[8]。它与本研究组在 2008 年发现的“111”型铁基超导体 LiFeAs^[9]有着相类同的元素组成。成熟的样品制备方法和物性表征手段保障了新型稀磁半导体 Li(Zn, Mn)As 研究的顺利进行。LiZnAs 与 GaAs 的不同之处在于，在 Zn^{2+} 位掺杂 Mn^{2+} 只引入自旋，而不提供额外的电荷，载流子的调控可通过调节 Li 含量来实现，这样半导体 Li(Zn, Mn)As 就实现了自旋和电荷注入机制的分离，为稀磁半导体的磁性和电性的分别调控提供了前提^[10]。Mn/Zn 等价掺杂使得化学平衡态下材料就能达到较高的掺杂浓度(可达 15% 以上)，

能较容易地制备成体材料，这为包括中子散射在内的多种宏观物性表征提供了条件。然而 Li(Zn, Mn)As 的 T_c 仍然较低，最高铁磁转变温度仅为 50 K，明显低于(Ga, Mn)As 体系。探索居里温度高于室温的稀磁半导体材料，既是半导体自旋电子学研究的一个热点，也是实际应用的需要。我们进一步研究发现了新型稀磁体(Ba, K)(Zn, Mn)₂As₂，这一体系的铁磁转变温度达到了 180 K^[11]，经过进一步的材料优化， T_c 成功提高到了 200 K^[12]。

2 几种自旋电荷注入机制分离的新型稀磁半导体

本文介绍的新型稀磁半导体分别为“111”型 Li(Zn, Mn)As^[10]、Li(Zn, Mn)P^[13]，“122”型(Ba, K)(Zn, Mn)₂As₂^[11]和“1111”型(La, Ca)(Zn, Mn)SbO^[14]。它们的化学组成与铁基超导体的“111”型 LiFeAs，“122”型 BaFe₂As₂ 以及“1111”型 LaFeAsO 非常接近，并与对应的铁基体系有着相似或相同的晶体结构，因此这里将它们做了相同命名。

2.1 “111”型 Li(Zn, Mn)As 和 Li(Zn, Mn)P

LiZnAs 和我们先前发现的“111”型铁基超导体 LiFeAs^[9]具有相类同的元素组成，Li(Zn, Mn)As 和(Ga, Mn)As 有着相近的晶体结构^[10]，GaAs 和 LiZnAs 同属立方晶系，空间群均为 F-43m。晶胞中 Ga 和 Zn 处于等效的位置，分别与周围的 4 个 As 构成[GaAs₄]或[ZnAs₄]四面体配位，LiZnAs 中的另一个阳离子 Li⁺则占据了与[ZnAs₄]相邻四面体的中心(如图 2(a)所示)。另外，GaAs 和 LiZnAs 均为直接带隙半导体，能隙宽度接近(LiZnAs 为 1.61 eV，GaAs 为 1.52 eV)，而且能带结构也相近^[8, 15]。

在材料合成工艺上，我们结合高压合成技术有效控制了高温下 Li

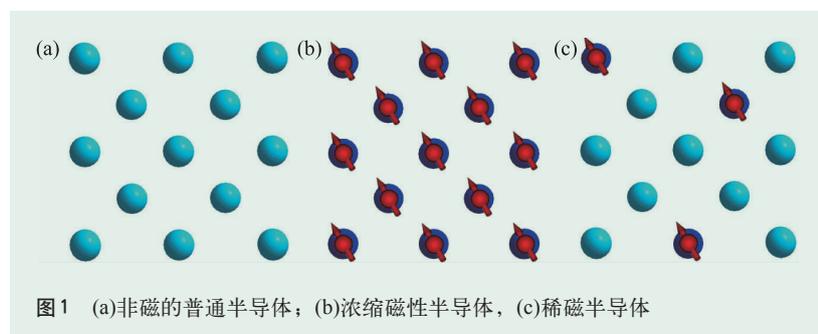
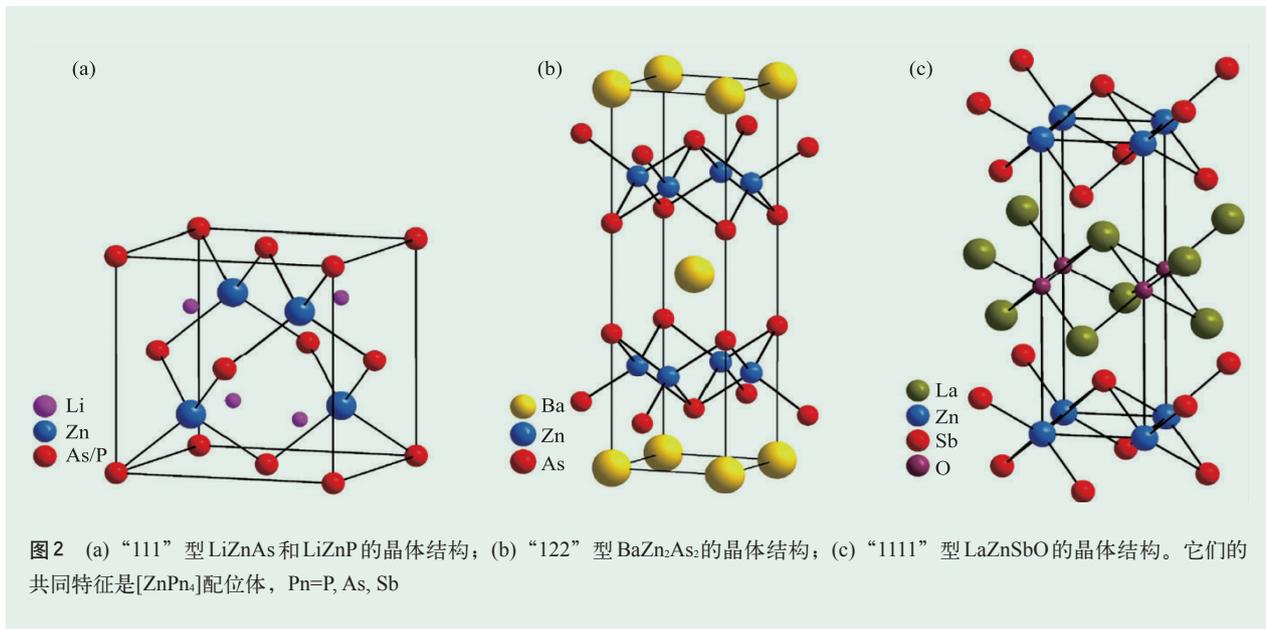


图1 (a)非磁的普通半导体；(b)浓缩磁性半导体，(c)稀磁半导体



元素的挥发，保证了Li含量的精确调控。我们测量了不同Li含量的LiZnAs的电输运性质，发现LiZnAs的载流子浓度和电导行为均随Li含量的改变发生明显的变化。Li_{1.0}ZnAs是优良的半导体，霍尔效应测量表明，载流子浓度仅为10¹⁷ cm⁻³；减少Li含量时，载流子浓度增加到10¹⁸ cm⁻³，样品电阻率也随之减小；然而仅略微增加Li含量至1.067，载流子浓度就骤然增加到10²⁰ cm⁻³，电阻率减小100倍，材料也由半导体电导行为转变为金属电导行为。这说明，通过调控Li的含量，我们能很容易地调控LiZnAs的电性。

通过磁化率测量我们发现，LiZnAs母体材料是抗磁性的，Li含量≤1的Li(Zn, Mn)As样品表现为顺磁性，说明没有足够的载流子作为媒介时，局域自旋无法形成长程序，不能产生铁磁性；Li含量>1的Li(Zn, Mn)As样品则表现出铁磁性，并且随着Mn浓度的增加，居里温度也逐渐增加。如图3(a)所示，3% Mn掺杂的Li_{1.1}(Zn, Mn)As可具有接近每个Mn²⁺离子3个Bohr磁子(μ_B)的饱和磁矩(Mn²⁺高自旋态的最大饱和磁矩为5个Bohr磁子)，继续增加Mn的浓度至15%，居里温度可达50 K。图3(b)是样品磁滞回线的测量结果，不难发现Li(ZnMn)As的矫顽力很小，仅为30 Oe左右，这为瞄准应用的低场调控自旋和电荷提供了可能。

反常霍尔效应(anomalous Hall effect, AHE)是铁磁半导体的重要表征，它提供了载流子与局域磁矩耦合的证据^[16, 17]。如图3(c)所示，在居里温度以下，可以观察到Li(Zn, Mn)As的反常霍尔效应。为了得到Li(Zn, Mn)As体系铁磁性的直接证据，我们对样品进行了μSR实验。实验结果显示，进入铁磁态后，Li(Zn, Mn)As中的所有的局域自旋长程有序排列，也就证明铁磁性是Li(Zn, Mn)As的本征属性^[10]。

LiZnP与本研究组发现的“111”型铁基超导新组元LiFeP^[18]的化学组分相近，与LiZnAs的晶体结构相同，同为直接带隙半导体(禁带宽度为2.04 eV)^[19]。理论研究表明，在通常情况下，稀磁半导体中载流子自旋与局域自旋间的交换积分(J_{p-d})会随着半导体能隙的增大和晶格参数的减小而增加^[17]，更大的交换积分也意味着更高的居里温度，据此，我们预期Li(Zn, Mn)P拥有比Li(Zn, Mn)As更高的 T_c 。

通过对一系列Li(Zn, Mn)P样品的研究，我们在这个体系中，同样实现了电荷与自旋注入机制的分离，在固定Li含量的条件下， T_c 随Mn含量的增加而持续增加^[13]。3% Mn浓度掺杂的Li(Zn, Mn)P具有接近2 μ_B/Mn的饱和磁矩，同时材料具有很小的矫顽力(~ 50 Oe)，这为低场调

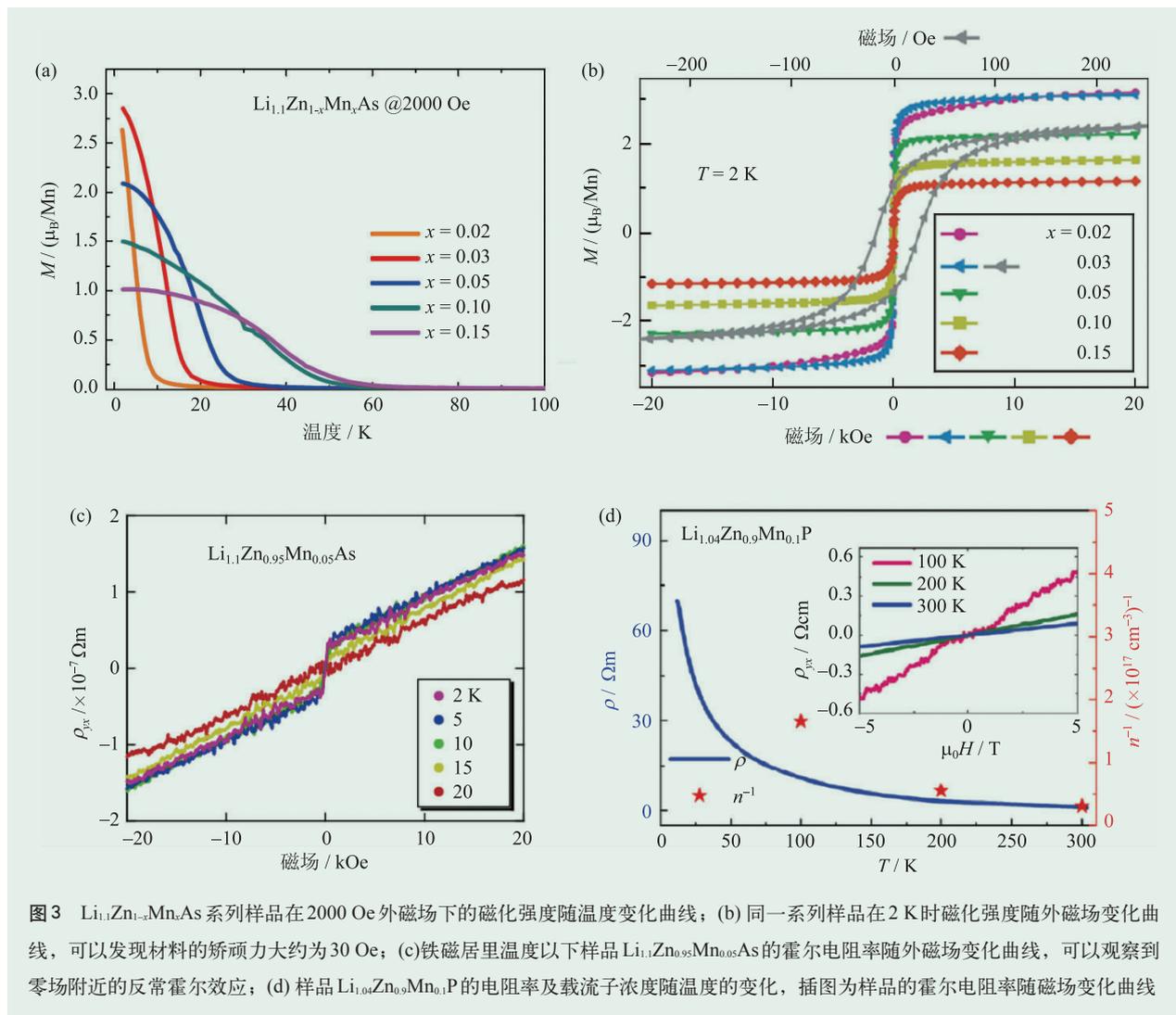


图3 $\text{Li}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Mn}_x\text{As}$ 系列样品在 2000 Oe 外磁场下的磁化强度随温度变化曲线；(b) 同一系列样品在 2 K 时磁化强度随外磁场变化曲线，可以发现材料的矫顽力大约为 30 Oe；(c) 铁磁居里温度以下样品 $\text{Li}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Mn}_x\text{As}$ 的霍尔电阻率随外磁场变化曲线，可以观察到零场附近的反常霍尔效应；(d) 样品 $\text{Li}_{1.04}\text{Zn}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{P}$ 的电阻率及载流子浓度随温度的变化，插图为样品的霍尔电阻率随磁场变化曲线

控自旋和电荷的潜在应用提供了可能。尽管 $\text{Li}(\text{Zn}, \text{Mn})$ 的 T_c 不高，约为 34 K，但是与居里温度相近的 $\text{Li}(\text{Zn}, \text{Mn})\text{As}$ 相比， $\text{Li}(\text{Zn}, \text{Mn})\text{P}$ 的载流子浓度低了 3 个数量级，如图 3(d) 所示，仅为 10^{17} cm^{-3} 。理论计算和实验都表明，增加载流子浓度有利于提升居里温度^[20]，因此， $\text{Li}(\text{Zn}, \text{Mn})\text{P}$ 的低载流子浓度预期了居里温度较大的提升空间。通过进一步的材料优化，很有希望能在 $\text{Li}(\text{Zn}, \text{Mn})\text{P}$ 中得到较高的居里温度。此外， $\text{Li}(\text{Zn}, \text{Mn})\text{P}$ 铁磁样品均表现出很好的半导体行为，这种极低载流子浓度诱导铁磁的现象与低掺杂的 $(\text{Ga}, \text{Mn})\text{As}$ 类似，再一次验证了金属绝缘体转变 (metal-insulator transition, MIT) 并非诱发铁磁有序的必要条件^[21]。另外，浙江大学宁凡

龙研究组利用核磁共振实验证实了 $\text{Li}(\text{Zn}, \text{Mn})\text{P}$ 中的铁磁来源于 Mn 磁矩的长程有序排列^[22]。

2.2 “122”型 $(\text{Ba}, \text{K})(\text{Zn}, \text{Mn})_2\text{As}_2$

我们在 $\text{Li}(\text{Zn}, \text{Mn})\text{As}$ 和 $\text{Li}(\text{Zn}, \text{Mn})\text{P}$ 中实现了电荷与自旋注入和调控的分离，但是目前它们的居里温度都还远低于室温，这也驱使我们寻找 T_c 更高的新型稀磁半导体材料。通过进一步的探索和研究，我们在 $(\text{Ba}, \text{K})(\text{Zn}, \text{Mn})_2\text{As}_2$ 这一体系中得到了高达 200 K 的铁磁居里温度^[11]。

半导体 BaZn_2As_2 具有和“122”铁基超导体一样的四方 ThCr_2Si_2 结构，其中 $[\text{ZnAs}_4]$ 四面体构成结构的主体 (见图 2(b))，通过在 Ba^{2+} 位掺杂 K^+ 控

制裁流子，在 Zn^{2+} 位掺杂 Mn^{2+} 引入自旋，同样可以实现电荷与自旋的分别注入和调控^[11]。这里需

要强调， $BaZn_2As_2$ 的稳定相为六方结构，我们运用高压高温合成技术以及 Ba 位和 Zn 位的掺杂形成和稳定了具有“122”结构的 $BaZn_2As_2$ 。

磁化率测量表明， $(Ba, K)(Zn, Mn)_2As_2$ 的磁性同时受载流子浓度(K 含量)和局域磁矩浓度(Mn 含量)的影响，这与 $Li(Zn, Mn)As$ 和 $Li(Zn, Mn)P$ 类似。固定 K 的含量时，材料的铁磁居里温度随 Mn 浓度的增加而增加；固定 Mn 的浓度，随着 K 含量的增加，样品的居里温度也不断提高，当 K 的含量到达 30 % 时， T_c 接近饱和。图 4(a) 是 $(Ba_{1-x}K_x)(Zn_{0.9}Mn_{0.1})_2As_2$ 在 $x=0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3$ 时，在 500 Oe 下的零场冷(ZFC)和场冷(FC)磁化曲线，样品的居里温度分别 5 K, 40 K, 90 K, 135 K, 170 K 和 180 K。图 4(b) 为同一系列样品的磁滞回线测量结果，非常明显的磁滞显示了材料的铁磁性，另外也可以发现体系中饱和磁矩最大的是 $Ba_{0.7}K_{0.3}(Zn_{0.9}Mn_{0.1})_2As_2$ ，每个 Mn 离子接近 $1.3 \mu_B$ 。需要强调的是，居里温度以下 $(Ba, K)(Zn, Mn)_2As_2$ 在相当宽的温度范围内具有较小的矫顽力 (≤ 100 Oe)，为将来在低场条件下调控自旋和电荷的潜在应用提供了可能。

K 含量对样品的电阻率也有较大的影响，样品的 K 含量越高，电阻率越低。对于结构相同仅掺杂量略微变化的一系列样品，可以认为载流子的迁移率几乎相同，那么电阻率的减小就意味着载流子浓度的增加。所以增加 K 的含量可以提高载流子浓度，进而提高 T_c ，这也符合 Zener 模型的计算结果^[20]。霍尔效应测量显示了在居里温度以下，样品 $(Ba_{0.85}K_{0.15})(Zn_{0.9}Mn_{0.1})_2As_2$ 表现出反常霍尔效应(图 4(c))，这与 μSR 实验共同证实铁磁性是样品的本征属性^[11]。

通过提高载流子的浓度， $(Ba, K)(Zn, Mn)_2As_2$ 体系的铁磁居里温度可以进一步提高到 200 K^[12]。这使我们相信通过材料优化的手段，体系的居里温度还能够得到提高。

2.3 “1111”型 $(La, Ca)(Zn, Mn)SbO$

$LaZnSbO$ 是具有 $ZrCuSiAs$ 型结构的半导

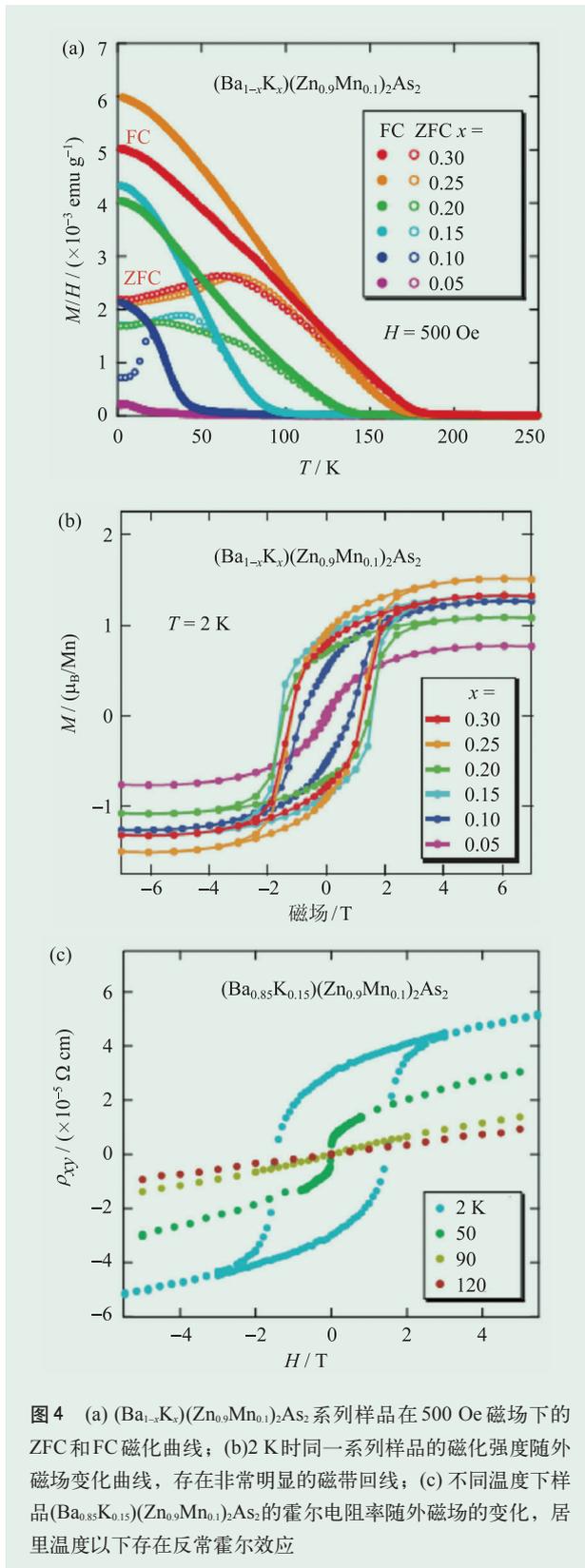


图 4 (a) $(Ba_{1-x}K_x)(Zn_{0.9}Mn_{0.1})_2As_2$ 系列样品在 500 Oe 磁场下的 ZFC 和 FC 磁化曲线；(b) 2 K 时同一系列样品的磁化强度随外磁场变化曲线，存在非常明显的磁滞回线；(c) 不同温度下样品 $(Ba_{0.85}K_{0.15})(Zn_{0.9}Mn_{0.1})_2As_2$ 的霍尔电阻率随外磁场的变化，居里温度以下存在反常霍尔效应

体,如图2(c)所示,它的主体结构仍然是 $[\text{ZnSb}_4]$ 四面体构成的ZnSb层,本课题组研究生韩伟等人发现利用 La^{3+} 位上的 Ca^{2+} 掺杂和 Zn^{2+} 位上的 Mn^{2+} 掺杂同样能实现电荷与自旋注入的分离。图5(a)是 $(\text{La}_{0.95}\text{Ca}_{0.05})(\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{SbO}$,当 $x = 0.05, 0.075, 0.10, 0.125$ 和 0.15 时,磁化强度随温度变化曲线,可以观察到 T_c 随Mn含量的增加而持续上升,最高铁磁居里温度达到了40 K。图5(b)是 $(\text{La}_{0.95}\text{Ca}_{0.05})(\text{Zn}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})\text{SbO}$ 的磁化强度随外磁场变化曲线,样品的 T_c 约为27 K。在 T_c 以上,样品为顺磁态,其磁化强度随外磁场线性变化;在 T_c 以下,其磁化强度在很小的外磁场下迅速增加并饱和,这是铁磁材料自发磁化的表征。图5(c)显示的是样品 $(\text{La}_{0.95}\text{Ca}_{0.05})(\text{Zn}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})\text{SbO}$ 处于铁磁态和顺磁态时霍尔电阻随外磁场变化曲线,测得载流子浓度达到 10^{20} cm^{-3} ,并且 T_c 以下的反常霍尔效应证实了铁磁性是材料的本征属性^[14]。

与 $(\text{La}, \text{Ca})(\text{Zn}, \text{Mn})\text{SbO}$ 同时开展研究的还有 $(\text{La}, \text{Ba})(\text{Zn}, \text{Mn})\text{AsO}$ 稀磁半导体的研究。此项工作由浙江大学宁凡龙研究组完成,材料的铁磁居里温度同样也达到40 K,并且 μSR 实验证实铁磁性是块体样品的本征属性^[23]。

3 展望

综上所述,与经典的 $(\text{Ga}, \text{Mn})\text{As}$ 相比,新型稀磁半导体均实现了自旋、电荷的分别注入与调控,这为稀磁半导体材料的探索提供了新的方向。更为重要的是,目前这些材料的最高 T_c 已经可以与 $(\text{Ga}, \text{Mn})\text{As}$ 相比拟,我们相信,通过材料优化的手段,新型稀磁半导体材料能够实现室温铁磁,从而拥有广阔的应用前景。

能够方便地制备体材料是上述新型稀磁半导体的另一个特点。这为 μSR 、核磁共振及中子散射等实验提供了便利,这些实验手段能够提供的材料微观磁结构和磁动力学方面信息对研究稀磁半导体的铁磁机理至关重要。同时,通过元素替换或掺杂,可以得到多种结构相同或相近的功能材料。如图6所示,用Fe或Mn替

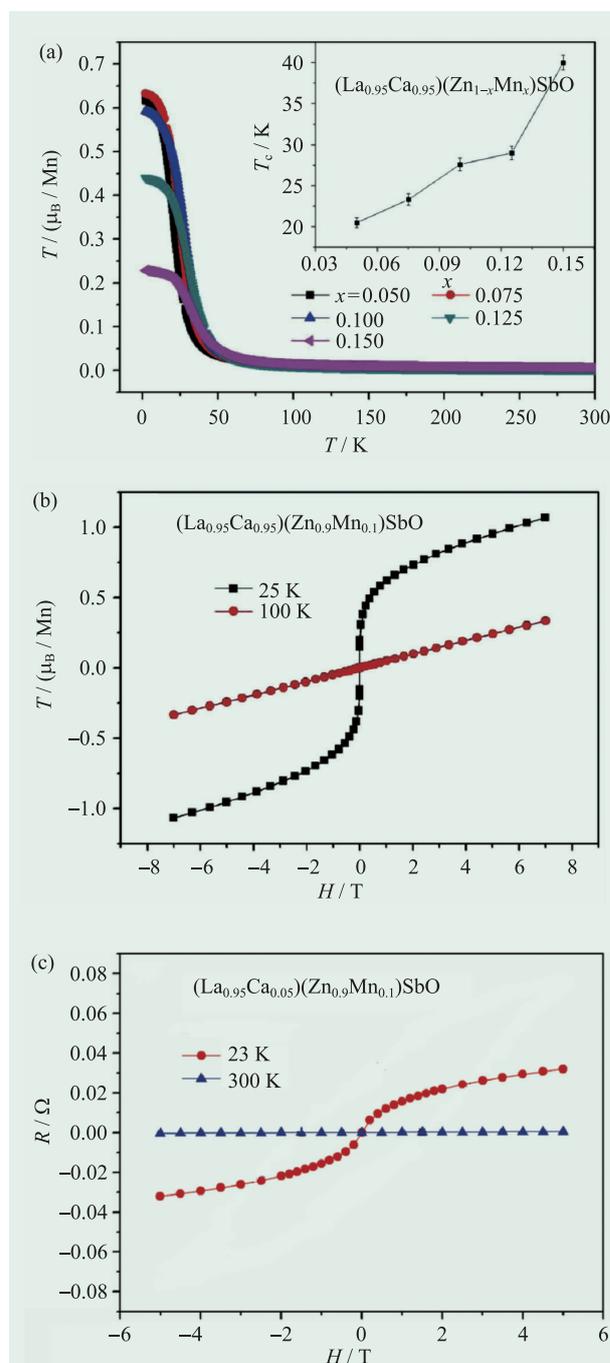
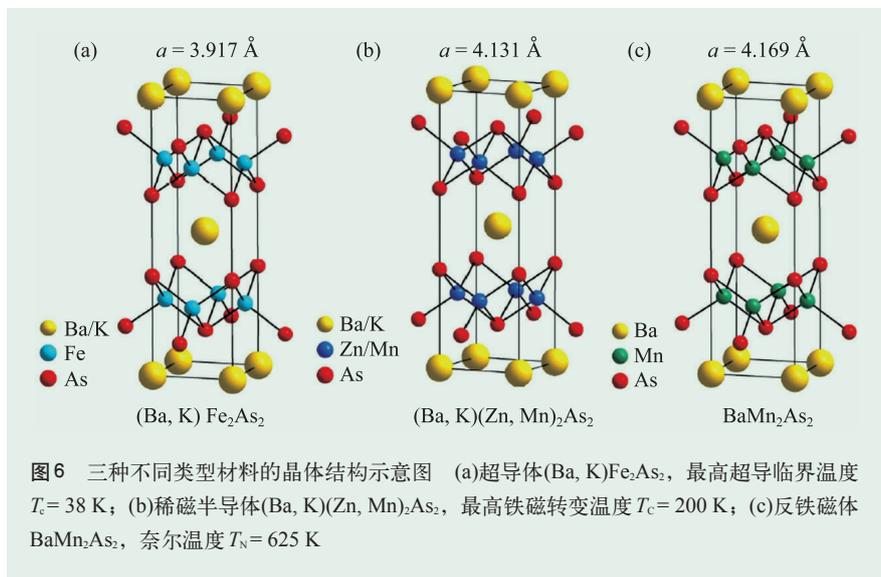


图5 (a)不同Mn含量 $(\text{La}_{0.95}\text{Ca}_{0.05})(\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{SbO}$ 的磁化强度随温度变化曲线, T_c 随着Mn的增加持续上升;(b)样品 $(\text{La}_{0.95}\text{Ca}_{0.05})(\text{Zn}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})\text{SbO}$ 在不同温度下的磁化强度随外磁场变化曲线, T_c 以下的自发磁化是铁磁材料的特性;(c)不同温度下 $(\text{La}_{0.95}\text{Ca}_{0.05})(\text{Zn}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})\text{SbO}$ 的霍尔电阻随外磁场变化曲线,居里温度以下同样能观察到反常霍尔效应

换 BaZn_2As_2 中的Zn元素,可以得到具有不同量子序的功能材料: BaFe_2As_2 超导体或 BaMn_2As_2 反铁磁体。它们均为四方 ThCr_2Si_2 结构,晶格失



配度均~5%, 易于研制多层结构。通过设计稀磁体、反铁磁体以及超导体等多种量子功能材料互相组合构成的异质结, 有望探索新的量子

有序效应, 为新的量子态应用提供基础。

致谢 特别感谢美国哥伦比亚大学物理系 Y. J. Uemura 教授的指导及其研究组成员 Lian Liu、T. Goko 等人在 μ SR 实验上的密切合作; 感谢中科院物理研究所课题组参与本项目的韩伟、陈碧娟、赵国强等研究生的贡献; 感谢清华大学物理系王亚愚教授在霍尔效应测量上的合作; 感谢浙江大学物理

系宁凡龙教授的合作; 感谢日本原子能事业团先进科学研究中心的前川通禎教授课题组在材料能带结构计算上的合作。

参考文献

- [1] Mauger A, Godart C. *Physics Reports*, 1986, 141:51
- [2] Furdyna J K. *Semiconductors and Semimetals*, 1988, 64: R29
- [3] Ohno H, Munekata H, Penney T *et al.* *Physical Review Letters*, 1992, 68:2664
- [4] Ohno H, Shen A, Matsukura F *et al.* *Applied Physics Letters*, 1996, 69:363
- [5] Ohno H. *Science*, 1998, 281: 951
- [6] Chen L, Yan S, Xu P F *et al.* *Applied Physics Letters*, 2009, 95: 182505
- [7] Chen L, Yang X, Yang F *et al.* *Nano Letters*, 2011, 11:2584
- [8] Masek J, Kudrnovský J, Máca F *et al.* *Physical Review Letters*, 2007, 98:067202
- [9] Wang X C, Liu Q Q, Lv Y X *et al.* *Solid State Communications*, 2008, 148:538
- [10] Deng Z, Jin C Q, Liu Q Q *et al.* *Nature Communications*, 2011, 2:422
- [11] Zhao K, Deng Z, Wang X C *et al.* *Nature Communications*, 2013, 4:1442
- [12] Zhao K *et al.* "122" Diluted Magnetic Semiconductor with Curie Temperature up to 200K, unpublished.
- [13] Deng Z, Zhao K, Gu B *et al.* *Physical Review B*, 2013, 88: 081203(R)
- [14] Han W, Zhao K, Wang X C *et al.* *Science China-Physics, Mechanics & Astronomy*, 2013, 56:1
- [15] Kuriyama K, Kato T, Kawada K. *Physical Review B*, 1994, 49:11452
- [16] 赵建华, 邓加军, 郑厚植. *物理学进展*, 2007, 27: 109; 常凯, 夏建白. *物理*, 2004, 33: 414
- [17] Jungwirth T, Sinova J, Masek J *et al.* *Reviews of Modern Physics*, 2006, 78:809
- [18] Deng Z, Wang X C, Liu Q Q *et al.* *EuroPhysics Letters*, 2009, 87:37004
- [19] Kuriyama K, Katoh T, Mineo N. *Journal of Crystal Growth*, 1991, 108:37
- [20] Dietl T, Ohno H, Matsukura F *et al.* *Science*, 2000, 287: 1019
- [21] Dunsiger S R, Carlo J P, Goko T *et al.* *Nature Materials*, 2010, 9:299
- [22] Ding C, Qin C, Man H. *et al.* *Physical Review B*, 2013, 88: 041108(R)
- [23] Ding C, Man H, Qin C *et al.* *Physical Review B*, 2013, 88: 041102(R)