

· 成果简介 ·

氧化物稀磁半导体的本征铁磁性及其应用

全志勇 齐世飞 范九萍 江凤仙 李小丽 许小红*

(山西师范大学化学与材料科学学院,磁性分子与磁信息材料教育部重点实验室,临汾 041004)

[关键词] 氧化物稀磁半导体; 非补偿 p-n 共掺; 自旋注入; 磁电阻效应

DOI:10.16262/j.cnki.1000-8217.2015.04.012

电子具有电荷和自旋两个重要属性,传统的半导体器件仅利用了电子的电荷属性,稀磁半导体材料可以同时利用电子的电荷和自旋属性,成为未来半导体自旋电子器件的关键材料之一。人们期望通过对稀磁半导体材料的研究获得具有非易失、多功能、超高速和低功耗等特性的半导体自旋器件,这对材料和信息技术领域都将是一场质的革命。从上世纪 80 年代末 90 年代初,人们就开始关注 Mn 掺杂 III-V 族稀磁半导体材料,如(In, Mn)As 和(Ga, Mn)As 等^[1,2],并设计出以其为基的半导体自旋相关概念型器件,如自旋发光二极管,自旋场效应晶体管等^[3,4]。然而在过去的几十年中,稀磁半导体材料并没有得到广泛应用,其中一个主要原因是其居里温度(T_C)低于室温。所以,探索 T_C 高于室温,且具有原子尺度均匀替代掺杂的本征稀磁半导体成为半导体自旋电子学领域的一个难点和热点^[5]。宽禁带氧化物稀磁半导体由于具有高于室温的 T_C 和自旋与载流子分离调控的特性而受到人们广泛关注^[6-9],但这些材料仍然存在一些科学问题需要解决,主要有如何获得稳定的本征氧化物稀磁半导体,如何有效提高半导体自旋注入效率,室温铁磁性的来源和产生机制需要进一步探索,自旋在半导体结构中的运输、寿命和光、电等方法对自旋的操控还不是很清楚,以及以氧化物稀磁半导体为基的自旋电子器件原型还有待于人们去设计和研制等。因此,开展氧化物稀磁半导体本征铁磁性和自旋注入效率与运输特性的研究、磁性产生机制的探索以及初步应用模型的设计等非常必要,这将为推动稀磁半导体器件化提供重要的实验依据和单元雏形。

1 非补偿 p-n 共掺氧化物稀磁半导体薄膜的本征铁磁性

一般来说,过渡金属元素在氧化物半导体中的溶解度较小,容易形成磁性金属原子团簇或第二相杂质,因此制备本征氧化物稀磁半导体具有很大的挑战性。人们尝试不同的氧化物材料和掺杂方法来研究稀磁半导体的本征磁性,但都很难排除磁性原子团簇和第二相杂质的影响^[10]。

项目组采用非补偿 p-n 共掺的方法研究了氧化物稀磁半导体,有效克服了磁性原子团簇和第二相杂质的形成,为制备具有本征铁磁性的稀磁半导体材料开辟了新的途径。根据热力学理论,由于 p-n 离子对之间存在库仑引力,这使掺杂离子在宿主半导体中形成能较低,从而有效增加了其在半导体中的热力学溶解度和稳定性。从动力学角度分析,非平衡生长时,p-n 对之间的库仑引力有利于掺杂离子越过形成势垒,也有利于其在宿主半导体中从间隙位置进入替代位置,从而增加了掺入离子在替代位的浓度。可见,利用非补偿 p-n 共掺可以增大掺杂离子在宿主半导体中的热力学和动力学溶解度,有效阻止过渡金属离子的团聚和化合,形成均相稀磁半导体^[11-13]。以 ZnO 薄膜为例,以 Mn 为 p 型掺杂剂,Ga, Cr 和 Fe 为 n 型掺杂剂对 ZnO 进行非补偿 p-n 共掺,可以得到均匀单相结构的本征 ZnO 稀磁半导体。图 1(a)为 Mn/Ga 共掺 ZnO 薄膜的高分辨透射电镜图,没有发现任何团簇和第二相杂质。由于掺杂均匀性和替代位离子浓度的提高使其铁磁性得到明显加强,如图 1(b)所示^[13]。非补偿 p-n 共掺的另一个优点是可以通过控制掺入 p 型和 n 型掺

收稿日期:2015-04-19;修回日期:2015-05-21

* 通信作者,Email:xuxh@dns.sxnu.edu.cn

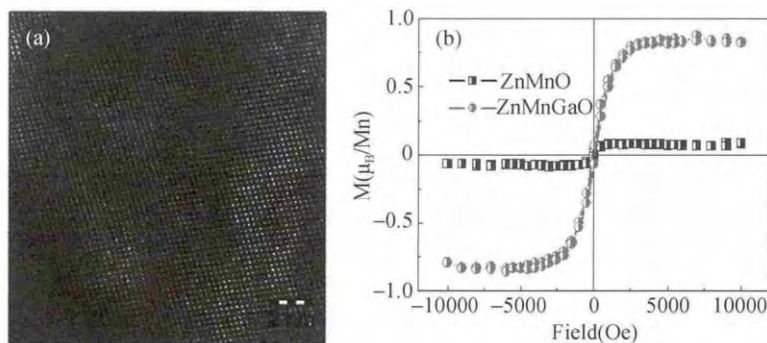


图1 (a) Mn/Ga 共掺杂 ZnO 薄膜的高分辨透射电镜图; (b) 相同条件下沉积的 Mn 掺杂 ZnO 和 Mn/Ga 共掺杂 ZnO 薄膜室温磁滞回线图^[13]

杂剂的摩尔比有效调控其载流子类型和浓度, 在实现局域自旋的同时调节载流子浓度^[14,15]。所以, 非补偿 p-n 共掺的方法可以降低体系能量, 增加过渡金属元素的掺杂浓度, 实现氧化物稀磁半导体的本征铁磁性, 同时还可以调控体系的载流子浓度和磁性大小。

2 氧化物稀磁半导体中缺陷和载流子对磁性的贡献

自从 2000 年 Dietl 等预言 ZnO 基稀磁半导体的 T_C 可以达到室温以来, 人们已经通过各种实验方法在过渡金属掺杂的氧化物稀磁半导体中实现了 T_C 高于室温的铁磁性。然而, 对于稀磁半导体的铁磁性来源一直没有形成统一的认识, 存在较多的理论解释, 比如载流子诱导磁性理论^[16]、束缚磁极子理论^[7]以及电荷转移铁磁性理论^[17]等。在这些氧化物稀磁半导体磁性来源的理论解释中, 都分别涉及到材料的载流子浓度和缺陷。

项目组在结合氧化物稀磁半导体实验研究的基础上, 通过构建双磁极子模型, 计算了两个束缚磁极子间隔距离不同时的铁磁稳定化能, 如图 2 所示。氧空位缺陷是形成局域束缚磁极子必不可少的, 而

载流子则扮演着双重作用, 既能增强束缚磁极子的稳定性, 又能调控磁极子间产生长程铁磁相互作用。由此提出了载流子调控束缚磁极子间产生长程铁磁性的模型, 这个模型综合了载流子诱导和束缚磁极子模型的优点, 对进一步阐明氧化物稀磁半导体中磁性产生机制有一定贡献^[18-20]。

3 氧化物稀磁半导体的应用

自从发现具有室温铁磁性的氧化物稀磁半导体以来, 人们并没有仅停留在新材料的探索和磁性机制的理解上, 还初步设计了氧化物稀磁半导体的器件模型, 以促进其在自旋电子器件上的应用。隧道结是研究电子自旋极化、注入与运输的理想模型, 同时也可以磁性随机存储器、磁性传感器及逻辑器等器件上广泛应用。人们已经在氧化物稀磁半导体基隧道结中实现了较大的低温磁电阻效应, 并且通过优化稀磁半导体/势垒层界面以及提高势垒层结晶质量, 使隧道磁电阻效应一直保持到室温, 实现了室温下电子自旋注入。但由于非弹性隧穿电导的增强, 室温时有效自旋注入效率非常低^[21,22]。

项目组在氧化物稀磁半导体实验和理论研究基础上, 设计并制备出一种特殊“金属磁性纳米粒子

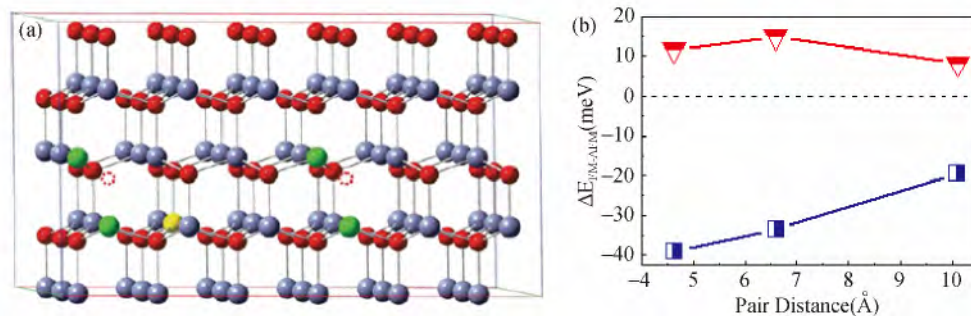


图2 (a) 两个束缚磁极子分布示意图; (b) 不同间距时计算得到的有(正方形)和没有(三角形)载流子掺杂时的铁磁性稳定能^[18]

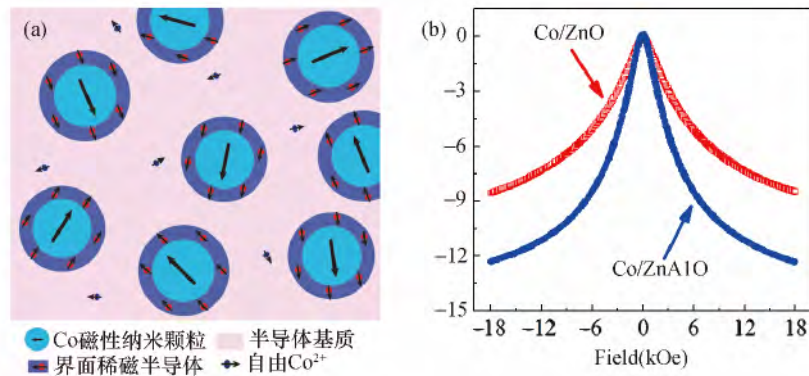


图3 (a) 磁性金属/半导体复合薄膜结构示意图,包括金属磁性纳米颗粒、界面稀磁半导体和半导体基质;(b) 磁性金属/半导体复合薄膜的室温磁电阻曲线^[23]

核”与“稀磁半导体壳”的核壳结构,这种核壳结构弥散在半导体基质中形成一种复合薄膜,如图3(a)所示。在这种复合薄膜中获得高达12.3%的室温磁电阻率和37.5%的电子自旋极化率,在室温下实现了有效的自旋注入和探测,如此大的室温磁电阻效应可能与薄膜中“稀磁半导体壳”的自旋过滤效应有关。这不仅为研究金属/半导体界面自旋注入指出了新的途径,而且为新一代室温半导体自旋器件的实现提供了可能^[23,24]。与此同时,在这种复合结构中还可以通过改变薄膜的电阻率调节其室温磁电阻率,实现自旋注入效率的宏观调控,并且制备出的一种具有大室温磁电阻率和高透光率的复合超薄磁性金属/半导体复合薄膜有望在透明自旋电子器件中得到应用^[25,26]。

4 小结

在氧化物稀磁半导体的研究中,采用非补偿p-n共掺的方法可以有效增加掺杂离子在替代位置的浓度,实现自旋的高效注入,形成均相本征稀磁半导体,同时通过选择非补偿p-n对和变化其浓度来调节体系的载流子类型和浓度,这都为实现稀磁半导体的本征铁磁性及其性能调控提供了新的途径。提出了载流子调控的束缚磁极子间产生长程铁磁性模型,进一步阐明了氧化物稀磁半导体的磁性产生机制。另外,利用氧化物稀磁半导体的自旋过滤效应,在磁性金属/半导体复合结构中实现了高效室温电子自旋注入。这些研究结果都为氧化物稀磁半导体未来在基础研究上的突破和在实际半导体自旋器件中的应用奠定了一定的基础。

致谢 本工作受到国家杰出青年科学基金项目(51025101)资助。

参 考 文 献

- [1] Munekata H, Ohno H, von Molnár S, Segmüller A, Chang LL, Esaki L. Diluted magnetic III-V semiconductors. *Phys Rev Lett*, 1989, 63(17): 1849—1852.
- [2] Ohno H, Shen A, Matsukura F, Oiwa A, Endo A, Katsumoto S, Iye Y. (Ga, Mn)As: A new diluted magnetic semiconductor based on GaAs. *Appl Phys Lett*, 1996, 69(3): 363—365.
- [3] Ohno Y, Young DK, Beschoten B, Matsukura F, Ohno H, Awschalom DD. Electrical spin injection in a ferromagnetic semiconductor heterostructure. *Nature*, 1999, 402(6763): 790—792.
- [4] Ohno H, Chiba D, Matsukura F, Omiya T, Abe E, Dietl T, Ohno Y, Ohtani K. Electric-field control of ferromagnetism. *Nature*, 2000, 408(6815): 944—946.
- [5] Dietl T, Ohno H, Matsukura F, Cibert J, Ferrand D. Zener model description of ferromagnetism in zinc-blende magnetic semiconductors. *Science*, 2000, 287(5455): 1019—1022.
- [6] Sharma P, Gupta A, Rao KV, Owens FJ, Sharma R, Ahuja R, Guillen JMO, Johansson B, Gehring GA. Ferromagnetism above room temperature in bulk and transparent thin films of Mn-doped ZnO. *Nat Mater*, 2003, 2(10): 673—677.
- [7] Coey JMD, Venkatesan M, Fitzgerald CB. Donor impurity band exchange in dilute ferromagnetic oxides. *Nat Mater*, 2005, 4(2): 173—179.
- [8] Behan AJ, Mokhtari A, Blythe HJ, Score D, Xu XH, Neal JR, Fox AM, Gehring GA. Two magnetic regimes in doped ZnO corresponding to a dilute magnetic semiconductor and a dilute magnetic insulator. *Phys Rev Lett*, 2008, 100(4): 047206.
- [9] Jiang F, Xu X, Zhang J, Fan X, Wu H, Alshammari M, Feng Q, Blythe HJ, Score DS, Addison K, Al-Qahtani M, Gehring GA. Room temperature ferromagnetism in metallic and insulating $(\text{In}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{O}_3$ thin films. *J Appl Phys*, 2011, 109(5): 053907.
- [10] Dietl T. A ten-year perspective on dilute magnetic semiconductors and oxides. *Nat Mater*, 2010, 9(12): 965—974.
- [11] Jiang FX, Xi SB, Ma RR, Qin XF, Fan XC, Zhang MG, Zhou JQ, Xu XH. Room-temperature ferromagnetism in Fe/Sn-codoped In_2O_3 powders and thin films. *Chin Phys Lett*, 2013, 30(4): 047501.
- [12] Fan J, Jiang F, Quan Z, Qing X, Xu X. Different magnetic origins of (Mn, Fe)-codoped ZnO powders and thin films. *Mater Res Bull*, 2012, 47(11): 3344—3347.

- [13] Fan JP, Li XL, Quan ZY, Xu XH. Tunable magnetic and transport properties of p-type ZnMnO films with n-type Ga, Cr, and Fe codopants. *Appl Phys Lett*, 2013, 102(10):102407.
- [14] Fan JP, Jiang FX, Qin XF, Xu XH. Ferromagnetism in non-compensated (Mn,Ga)-codoped ZnO films. *Physica B*, 2012, 407(12):2215—2218.
- [15] Jiang FX, Feng Q, Quan ZY, Ma RR, Heald SM, Gehring GA, Xu XH. The role of Cu codoping on the Fe metal clustering and ferromagnetism in Fe-doped In₂O₃ films. *Mater Res Bull*, 2013, 48(9):3178—3182.
- [16] Zener C. Interaction between the d shells in the transition metals. *Phys Rev*, 1951, 81(3):440.
- [17] Coey JMD, Stamenov P, Gunning RD, Venkatesan M, Paul K. Ferromagnetism in defect-ridden oxides and related materials. *New J Phys*, 2010, 12(5):053025.
- [18] Qi S, Jiang F, Fan J, Wu H, Zhang SB, Gehring GA, Zhang Z, Xu X. Carrier-mediated nonlocal ferromagnetic coupling between local magnetic polarons in Fe-doped In₂O₃ and Co-doped ZnO. *Phys Rev B*, 2011, 84(20):205204.
- [19] Ke WY, Qi SF, Zhao YJ, Xu XH. P-n codoping induced enhancement of ferromagnetism in Mn-doped In₂O₃: A first-principles study. *Physica B*, 2011, 406(9):1818—1821.
- [20] Li XL, Qi SF, Jiang FX, Quan ZY, Xu XH. Diluted magnetic oxides. *Sci China-Phys Mech Astron*, 2013, 56(1):111—123.
- [21] Pan F, Song C, Liu XJ, Yang YC, Zeng F. Ferromagnetism and possible application in spintronics of transition-metal-doped ZnO films. *Mater Sci Eng R*, 2008, 62(1):1—35.
- [22] Xu Q, Hartmann L, Zhou S, Mcklich A, Helm M, Biehne G, Hochmuth H, Lorenz M, Grundmann M, Schmidt H. Spin manipulation in Co-Doped ZnO. *Phys Rev Lett*, 2008, 101(7):076601.
- [23] Quan Z, Zhang X, Liu W, Li X, Addison K, Gehring GA, Xu X. Enhanced room temperature magnetoresistance and spin injection from metallic cobalt in Co/ZnO and Co/ZnAlO films. *ACS Appl Mater Interf*, 2013, 5(9):3607—3613.
- [24] Quan Z, Liu W, Li X, Xu X, Addison K, Score DS, Gehring GA. Structural and magnetotransport properties in Co/non-magnetic films. *Mater Lett*, 2011, 65(19—20):2982—2984.
- [25] Quan ZY, Zhang XP, Liu W, Albargi HB, Gehring GA, Xu XH. Structural and magnetotransport properties of ultrathin Co/ZnO and Co/ZnAlO films. *J Appl Phys*, 2014, 115(23):233908.
- [26] Quan ZY, Zhang L, Liu W, Zeng H, Xu XH. Resistivity dependence of magnetoresistance in Co/ZnO films. *Nanoscale Res Lett*, 2014, 9(1):6.

Intrinsic ferromagnetism and application in oxide-based diluted magnetic semiconductors

Quan Zhiyong Qi Shifei Fan Jiuping Jiang Fengxian Li Xiaoli Xu Xiaohong

(School of Chemistry and Materials Science, Key Laboratory of Magnetic Molecules and Magnetic Information
Materials of Ministry of Education, Shanxi Normal University, Linfen 041004)

Key words oxide-based diluted magnetic semiconductors; non-compensated p-n codoping; spin injection; magnetoresistance effect