

源于非晶合金的透明磁性半导体

陈娜 张盈祺 姚可夫

Transparent magnetic semiconductors from ferromagnetic amorphous alloys

Chen Na Zhang Ying-Qi Yao Ke-Fu

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 66, 176113 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.176113

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.176113>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2017/V66/I17>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

非晶合金中的流变单元

Flow unit model in metallic glasses

物理学报.2017, 66(17): 176103 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.176103>

非晶合金的高通量制备与表征

Combinatorial fabrication and high-throughput characterization of metallic glasses

物理学报.2017, 66(17): 176106 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.176106>

小角 X 射线散射表征非晶合金纳米尺度结构非均匀

Characterization of nanoscale structural heterogeneity in an amorphous alloy by synchrotron small angle X-ray scattering

物理学报.2017, 66(17): 176109 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.176109>

基于分数阶微分流变模型的非晶合金黏弹性行为及流变本构参数研究

Research on viscoelastic behavior and rheological constitutive parameters of metallic glasses based on fractional-differential rheological model

物理学报.2016, 65(4): 046101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.046101>

基于分数阶流变模型的铁基块体非晶合金黏弹性行为研究

Investigation on the viscoelastic behavior of an Fe-base bulk amorphous alloys based on the fractional order rheological model

物理学报.2015, 64(13): 136101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.136101>

专辑: 非晶物理研究进展

## 源于非晶合金的透明磁性半导体\*

陈娜<sup>†</sup> 张盈祺 姚可夫

(清华大学材料学院, 先进成形制造教育部重点实验室, 北京 100084)

(2017年5月26日收到; 2017年6月20日收到修改稿)

磁性半导体兼具磁性和半导体特性, 通过操控电子自旋, 有望实现接近完全的电子极化, 提供一种全新的导电方式和器件概念. 目前磁性半导体的研究对象主要为稀磁半导体, 采用在非磁性半导体中添加过渡族磁性元素使半导体获得内禀磁性的方法进行制备. 但大部分稀磁半导体仅具有低温磁性, 成为限制其在室温可操控电子器件中应用的瓶颈. 针对这一关键科学问题, 本文提出与传统稀磁半导体制备方法相反的合成思路, 在磁性非晶合金中引入非金属元素诱发金属-半导体转变, 使磁性非晶获得半导体电性, 研制出具有新奇磁、光、电耦合特性的非晶态浓磁半导体, 揭示其载流子调制磁性的内禀机理, 发展出可在室温下工作的 p-n 结及电控磁器件.

**关键词:** 非晶合金, 磁性半导体, 磁学性能, 磁输运特性**PACS:** 61.43.Dq, 75.50.Pp, 75.70.-i, 75.47.-m**DOI:** 10.7498/aps.66.176113

## 1 引言

硅基微纳电子和磁存储技术是现代信息产业和高技术发展的基础. 然而, 随着计算机集成电路处理器和存储芯片尺寸的不断缩小, 芯片过热问题和尺度效应诱发的量子干涉现象对器件性能的影响不断增强, 半导体工业适用的单个微处理器芯片上晶体管数量及其处理性能每两年将会翻倍的“摩尔定律”即将失效<sup>[1]</sup>. 分别对磁性金属的自旋调控和对半导体的电荷调控显然已无法满足现代信息技术发展的需求, 人们期望能对电荷和自旋同时调控, 从而开发更先进、功能更强大的自旋电子器件. 针对这种需求, 兼具磁性和半导体电性的磁性半导体材料脱颖而出, 通过操控电子电荷和电子自旋两个自由度来实现信息的加工处理、存储乃至输运, 提供了一种全新的导电方式和器件概念<sup>[2-4]</sup>. 这种特性可用于开发新一代电子器件, 如自旋场效应管和自旋发光二极管等, 将会大幅度降低能耗、增加集成密度、提高数据运算速度, 在未来的电子行业

具有非常诱人的应用前景. 《Science》杂志在2005年提出21世纪前沿研究的125个重要科学问题, 其中“有没有可能创造出室温工作的磁性半导体”就是专门针对这种新型自旋电子学材料<sup>[5]</sup>. 而磁性半导体的研制和应用基础研究已经成为自旋电子学领域的一个重要方向. 根据磁性来源, 磁性半导体的发展主要经历了从浓缩磁性半导体到稀磁半导体的两个阶段.

第一代磁性半导体即浓缩半导体, 可以追溯到1960年代的Eu或Cr的硫族化合物的研究, 这些浓缩磁性半导体在磁性、磁光、磁输运等方面表现出新奇的物理特性<sup>[6]</sup>. 但是, 这种硫族化合物和常规半导体晶体结构差异较大, 很难与其他半导体材料集成获得高质量的异质结构; 同时该材料制备起来非常困难, 居里温度也远低于室温, 因此这些材料只是作为基础科学研究或者概念性器件研究. 第二代磁性半导体即稀磁半导体的概念从1980年代开始被引入, 通过传统半导体中添加过渡族磁性金属元素获得, 特别是III-V族稀磁半导

\* 国家自然科学基金(批准号: 51471091)资助的课题.

<sup>†</sup> 通信作者. E-mail: [chennadm@mail.tsinghua.edu.cn](mailto:chennadm@mail.tsinghua.edu.cn)

体(In,Mn)As和(Ga,Mn)As等的出现直接带动了半导体自旋电子学的发展<sup>[7]</sup>. 这些稀磁半导体易与常规半导体匹配, 且和半导体制备工艺兼容, 采用分子束外延技术能够获得高质量的异质结构进行自旋产生、注入和调控的研究<sup>[8]</sup>及探索自旋电子器件<sup>[9]</sup>. 但是, 这些稀磁半导体的居里温度低于室温, 难以进行室温可操控自旋电子器件的开发和应用. Dietl等<sup>[10]</sup>提出Zener模型可用于描述具有闪锌矿晶体结构的稀磁半导体的磁性来源, 并通过理论计算指出GaMnN和ZnMnO稀磁半导体的居里温度可能高达室温, 这为随后报道的ZnO基等室温稀磁半导体提供了理论依据<sup>[11,12]</sup>. 此外, Co掺杂TiO<sub>2</sub>基稀磁半导体也有报道<sup>[13]</sup>. 尽管这些稀磁半导体表现出高于室温的居里温度, 但是相比铁磁金属, 它们的磁性很弱, 磁性来源及稳定性也存在诸多争议<sup>[14,15]</sup>. 2010年12月,《Nature Material》杂志推出一期以稀磁半导体为主题的专辑报道<sup>[16]</sup>, 其中特别指出以(Ga,Mn)As为代表的III-V族稀磁半导体居里温度很难再有所提高<sup>[17]</sup>, 而已有报道具有室温或以上居里温度的稀磁半导体或稀磁氧化物的结果却不具有可重复性<sup>[14]</sup>. 近几年来, 对于磁性半导体的研究一方面仍然放在III-V族稀磁半导体的制备及其磁性来源的机理阐释和基于稀磁半导体的原型器件概念的提出<sup>[18-22]</sup>, 另一方面则重点关注新型高居里温度稀磁半导体的开发和性能解析<sup>[23-26]</sup>. 其中值得关注的结果包括2011年中国科学院物理研究所靳常青组<sup>[23]</sup>报道的新型Li(ZnMn)As稀磁半导体, 通过分别改变Mn和Li的含量可以实现自旋和载流子浓度的分离调控, 但该稀磁半导体的居里温度仅为50 K. 2013年, 又有(Ba, K)(Zn, Mn)<sub>2</sub>As<sub>2</sub>稀磁半导体被报道, 也是基于这种自旋和载流子浓度分离的调控机理而获得, 其居里温度可达180 K<sup>[25]</sup>. 2016年, 日本田中雅明组<sup>[26]</sup>制备出重掺杂III-V族(Ga,Fe)Sb稀磁半导体, 其居里温度最高达340 K, 但基于此材料并无任何原型器件的展示, 特别是能够揭示其室温磁性来源的电控磁性能的缺乏使得该材料的应用前景还不太明朗. 对于可应用于室温器件的磁性材料必须具有足够的热稳定性, 这就要求材料的居里温度至少要达到500 K<sup>[27]</sup>. 除此之外, 还有研究尝试通过降低材料维度制备纳米颗粒使得材料具备室温铁磁性<sup>[28]</sup>, 或通过拓扑绝缘体掺杂磁性元素获得极低温下的电控磁效应<sup>[29]</sup>, 这些材料的实际应

用价值还有待确认.

综上所述, 尽管以稀磁半导体为主导的磁性半导体已研究了五十多年, 但是迄今为止实现了低温原型器件功能的稀磁半导体的居里温度仍无法满足自旋电子器件在室温下工作的需求<sup>[30]</sup>. 因此, 探索提高磁性半导体居里温度的新途径、开发实用型室温磁性半导体一直是自旋电子学领域的关键研究课题之一.

磁性金属Co, Fe及其合金不仅具有强铁磁性, 其居里温度通常也在500 K以上, 远高于室温. 而CoFe基合金结构为非晶态时表现出自旋相关的异常输运特性, 其隧穿电子的自旋极化随Co和Fe相对成分变化呈现类似于非晶磁体磁性的Slater-Pauling行为, 进一步对CoFe基非晶合金电子结构的探测表明其异常隧穿电子的输运特性来源于s-d轨道的电子杂化<sup>[31]</sup>. 基于该CoFe基非晶合金的自旋相关的输运特性可以推测其电学和磁学行为具有可调控性. 因此, 针对稀磁半导体很难获得室温内禀磁性的瓶颈, 本文另辟蹊径, 提出一种制备磁性半导体的新思路, 即在居里温度远高于室温的CoFe基磁性非晶合金中引入非金属元素使其导电行为发生金属到半导体的转变, 在保留该非晶合金室温内禀磁性的同时获得半导体特性.

本文通过在磁性Co-Fe-Ta-B合金体系中引入氧制备了一系列磁性Co-Fe-Ta-B-O薄膜. 薄膜结构从单相非晶合金过渡到单相非晶氧化物, 性能从金属导电过渡到半导体电性, 伴随光学带隙的打开, 薄膜变得透明. 单相非晶氧化物薄膜兼具磁性和半导体电性, 居里温度高于600 K, 光学带隙约为2.4 eV, 具有室温光致发光现象. 基于单相非晶氧化物磁性半导体和重掺杂n型Si, 制备了p-n异质结, 阈值电压约为1.6 V. 基于该非晶态磁性半导体还制备了电控磁器件, 通过外加门电压的方式实现了薄膜饱和磁化强度的调控, 证实其载流子调控磁性的内禀机理.

## 2 实验方法

采用磁控溅射技术制备了一系列不同氧含量的(Co<sub>0.53</sub>Fe<sub>0.23</sub>Ta<sub>0.08</sub>B<sub>0.16</sub>)<sub>100-x</sub>O<sub>x</sub> ( $x = 0, 38$ 和 $46$ , 成分为原子百分比)薄膜, 镀膜基片包括单晶Si片、石英玻璃、SiO<sub>2</sub>和镀有Au/Cr复合膜的Si片. 下文中薄膜样品名称简化为S1, S2和S3, 分别



对应的氧含量为0, 38%和46%. 通过X射线衍射(XRD)分析和高分辨透射电子显微镜(HRTEM)观察进行薄膜的结构表征. 采用电子探针显微分析仪(EPMA)测试薄膜成分. 采用磁性测量系统(SQUID-VSM)测试磁性半导体的磁学性能, 包括磁滞回线( $M-H$ )、场冷(FC)、零场冷(ZFC)和磁化随温度变化曲线( $M-T$ )等, 获得薄膜的饱和磁化强度、剩磁、矫顽力和居里温度等磁学参数. 其中, 测试 $M-T$ 曲线时SQUID-VSM系统先以20 K/min的升温速率从300 K加热至800 K, 并在800 K稳定化保温2 min, 然后再以20 K/min的冷却速率降温至300 K, 升温和降温过程中所加外磁场均为100 Oe. 采用综合物性测试系统(PPMS-9T)测试薄膜材料的电学和磁电输运性能, 包括霍尔效应和磁阻的测试. 采用Lambda 950型紫外/可见/近红外分光光度计测试薄膜材料的透过率与入射光波长的关系, 通过透过率曲线拟合Tauc公式计算薄膜的光学带隙; 采用Renishaw RM1000型显微共焦激光拉曼光谱仪测试薄膜材料的光致发光(PL)谱, 估算能带带隙, 并与其光学带隙进行参比. 采用Keithley2450数字电压电流源表测试p-n异质结电学特性. 通过离子液体外加门电压的方式测试薄膜的电控磁性能, 离子液体种类为N, N-二甲基-N-甲基-N-(2-甲基乙酯基)季铵磺酸亚胺盐

(DEME-TFSI), 采用Agilent 2901A数字源表对电控磁器件施加门电压.

### 3 实验结果与讨论

如图1(a)所示, 采用磁控溅射技术在磁性非晶合金 $\text{Co}_{53}\text{Fe}_{23}\text{Ta}_8\text{B}_{16}$ 中原位引入氧制备非晶态透明磁性半导体薄膜材料. 相比磁性金属(FM) Co和Fe, 非磁性元素(NFM) Ta和B与O有更强的亲和力<sup>[32]</sup>. 因此, NFM元素先与氧结合, 并在氧离子库仑作用下扩散到颗粒表面, 随薄膜生长作为非晶合金颗粒之间的非晶态氧化物界面存在. 随着氧的不断引入, FM元素Co和Fe也会发生部分氧化. 因此, 非晶合金颗粒尺度不断缩小, 而氧化物界面不断展宽. 最后, 非晶合金颗粒相完全消失, 获得单相非晶氧化物S3, 如图1(b)所示. 制备的 $(\text{Co}_{0.53}\text{Fe}_{0.23}\text{Ta}_{0.08}\text{B}_{0.16})_{100-x}\text{O}_x$  ( $x = 0, 38$ 和 $46$ )薄膜结构从单相非晶合金过渡到纳米非晶合金颗粒复合结构, 最后非晶合金颗粒相完全消失, 转变为单相非晶态金属氧化物结构, 如图1(c)—图1(e)所示. 插图为薄膜的选区衍射花样, 相应地从非晶合金的衍射宽环演化到相对更宽的非晶态金属氧化物的衍射环, 而纳米颗粒复合薄膜兼具非晶合金和非晶态金属氧化物衍射环的特征.

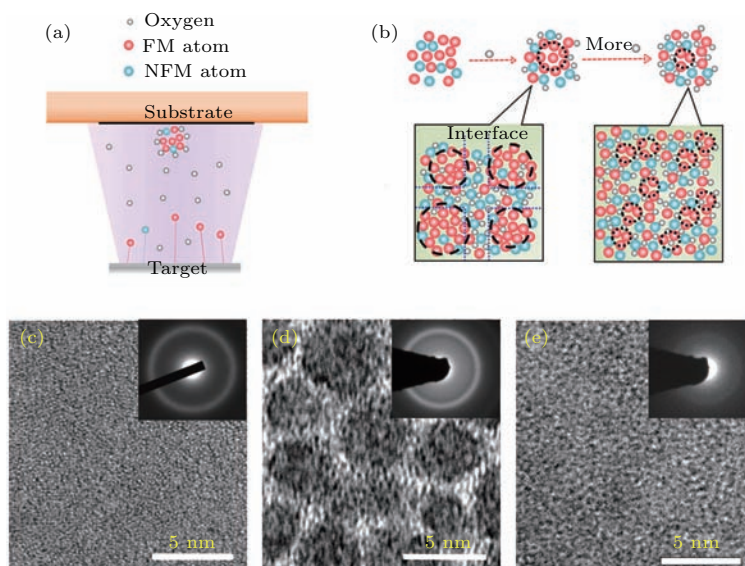


图1 薄膜样品的结构表征 (a) 原位引入氧制备非晶态薄膜的实验示意图; (b) 单相非晶合金演化为纳米颗粒结构的氧化机理; (c)—(e) S1, S2, S3样品的高分辨图像, 插图为相应的选区衍射花样

Fig. 1. Structural characterization of the as-deposited thin films: (a) Schematic diagram for the formation of amorphous thin films; (b) oxidation mechanism for the formation of nanogranular structure; (c)—(e) high resolution TEM images of S1, S2, S3 samples, the insets are the corresponding selected-area electron diffraction patterns.

薄膜样品的电学性能如图 2(a) 所示, 所有样品电阻率和温度均呈现负相关特性, 且随氧含量增加, 薄膜样品的非金属电输运特性更为显著. S1—S3 薄膜样品的室温电阻率分别约为  $10^{-4}$ ,  $10^{-2}$  和  $1 \Omega\cdot\text{cm}$ , 其中 S1 的电阻率属于非晶合金范畴, 而 S2 和 S3 进入了半导体电阻率范围 ( $10^{-3}$ — $10^{12} \Omega\cdot\text{cm}$ ), 特别是单相非晶态金属氧化物 S3 电阻率比非晶合金 S1 高了四个数量级. S3 样品电阻率随温度的变化特征表明该薄膜为非晶态半导体, 而 S2 样品具有非晶合金颗粒和非晶态金属氧化物界面的结构特征, 电学性能介于 S1 和 S3 样品之间.

非晶态半导体能带结构和晶态半导体有所不同, 其能带结构包括类似于价带和导带的扩展态、带尾定域态以及带隙中的缺陷定域态 [33]. 电子可以处在导带、价带、带尾以及带隙的定域态中, 这些电子对于输运过程都有贡献, 但是其贡献大小及其

作用与温度相关. 对于非晶态半导体而言, 直流电导率主要包括以下几个部分: 1) 费米能级附近的空域态跳跃传导; 2) 非带尾定域态中的跳转传导; 3) 扩展态中的传导. 而费米能级附近的空域跳跃传导包括近程跳跃传导和低温时的变程跳跃传导. 非晶态半导体电导率 ( $\sigma$ ) 的综合表达式为

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_c - E_F}{k_B T}\right) + \sigma_1 \exp\left(-\frac{E_1}{k_B T}\right) + \sigma_2 \exp\left(-\frac{E_2}{k_B T}\right) + \sigma_3 \exp\left(-\frac{B}{T^{1/4}}\right), \quad (1)$$

其中  $k_B$  为玻尔兹曼因子,  $T$  为温度,  $E_c$  为迁移率边能量,  $E_F$  为费米能级,  $E_1$  和  $E_2$  分别对应带尾态和带隙中缺陷定域态的电子跳跃传导激活能;  $\sigma_0$ ,  $\sigma_1$ ,  $\sigma_2$ ,  $\sigma_3$  及  $B$  均为与材料相关的常量. 上式的前三项分别对应于扩展态电导、带尾态电导和带隙中缺陷定域态电导, 第四项是在极低温度下变程跳跃导电的贡献.

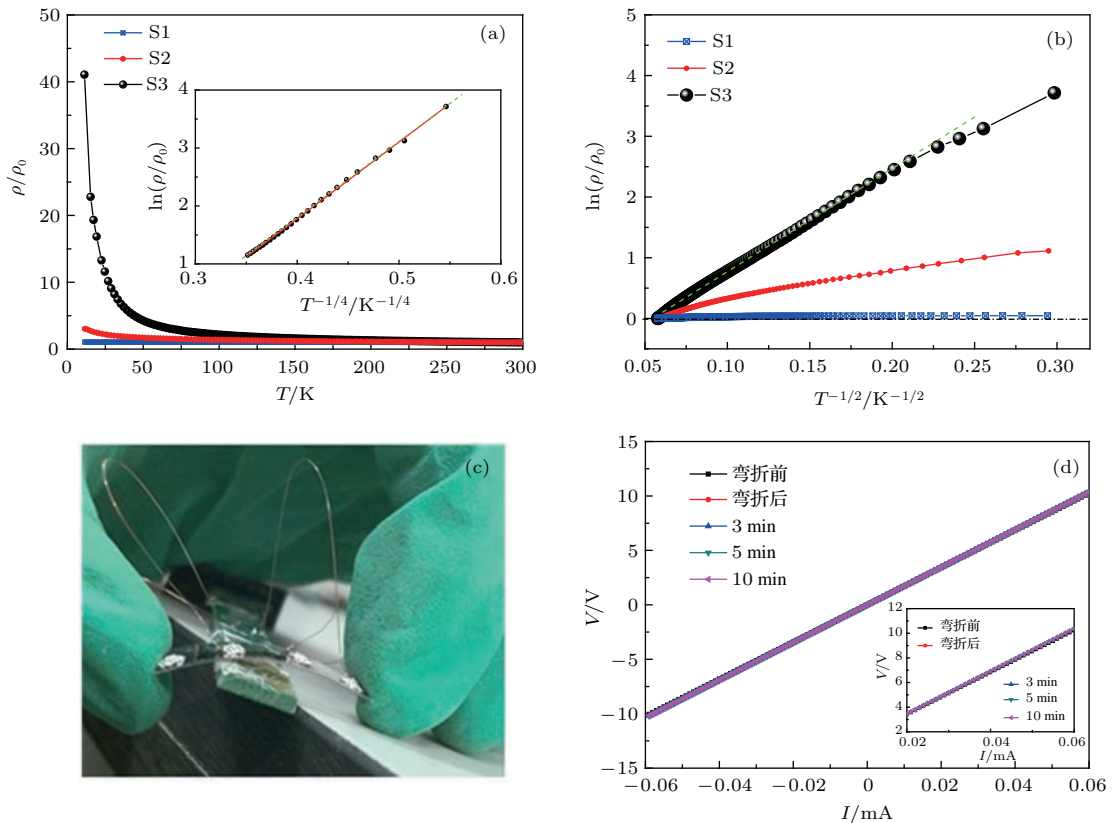


图 2 薄膜样品的电学性能 (a) 电阻率随温度的变化曲线; (b) 电阻率和温度的拟合曲线; (c) PE 基底镀有 S3 薄膜的样品被弯折的图像; (d) 弯折前后 S3 样品电阻没有变化

Fig. 2. Electrical properties of the as-deposited thin films: (a) The plot of the normalized resistivity ( $\rho/\rho_0$ ) versus temperature ( $T$ ); (b) the fitting of  $\ln(\rho/\rho_0)$  versus  $1/T^{1/2}$ ; (c) image for the bending of S3 thin film deposited on a PE substrate; (d)  $I$ - $V$  curves after bending.

低于 65 K, S3 样品导电机理符合 Mott 的变程跳跃导电的四分之一定律, 如图 2(a) 中插图所示. 高于 65 K, S3 样品导电机理符合  $\ln(\rho/\rho_0) \propto T^{-1/2}$  关系, 这里电子-电子相互作用和弱局域等量子相干效应可能对其导电行为也起到了一定作用, 如图 2(b) 所示. S3 的电学行为表明该薄膜具有半导体导电特性.

此外, 非晶氧化物半导体没有晶态材料有序晶格结构的严格限制, 在外力作用下原子间可以发生相对位置的转动或间距的调整, 构型在原子尺度上可以通过  $\beta$  弛豫的形式进行相互转换, 使得非晶氧化物具有一定的变形和回复能力, 这种独特性能可用于制备柔性器件 [34,35]. 如图 2(c) 所示, 对 S3 样品进行弯折实验后测试其  $I$ - $V$  曲线, 发现电阻在变形前后并没有明显变化, 如图 2(d) 所示. 该结果表明非晶氧化物半导体 S3 可应用于柔性电子器件的制备.

相比具有金属导电特性的非晶合金薄膜 S1,

S3 随着半导体带隙的打开变得透明, 如图 3(a) 所示. 可见光波长范围通常指 390—780 nm 之间, 其中正常视力的人眼对波长约为 555 nm 的电磁波最为敏感, S3 在该波长的透过率约为 65%, 且透过率随波长不断增加, 在远红外波段的透过率可达 90% 以上.

对于非晶态半导体通常采用 Tauc 公式来计算光学带隙:

$$(\alpha hv)^2 = \left( \frac{\ln T_{\text{Tran}}}{t} hv \right)^2 = C (hv - E_g), \quad (2a)$$

$$(hv \ln T_{\text{Tran}})^2 = Ct^2 (hv - E_g), \quad (2b)$$

其中  $\alpha$  为 S3 的光吸收系数,  $T_{\text{Tran}}$  为透过率,  $t$  为薄膜厚度,  $hv$  为光波的能量,  $C$  为常数,  $E_g$  为光学带隙. 通过绘制  $(hv \ln T_{\text{Tran}})^2$  与  $hv$  的关系图可以得出 S3 的光学带隙约为 2.4 eV, 如图 3(c) 所示. 该带隙与基于 S3 测得的光致发光谱对应的带隙基本一致, 如图 3(d) 所示.

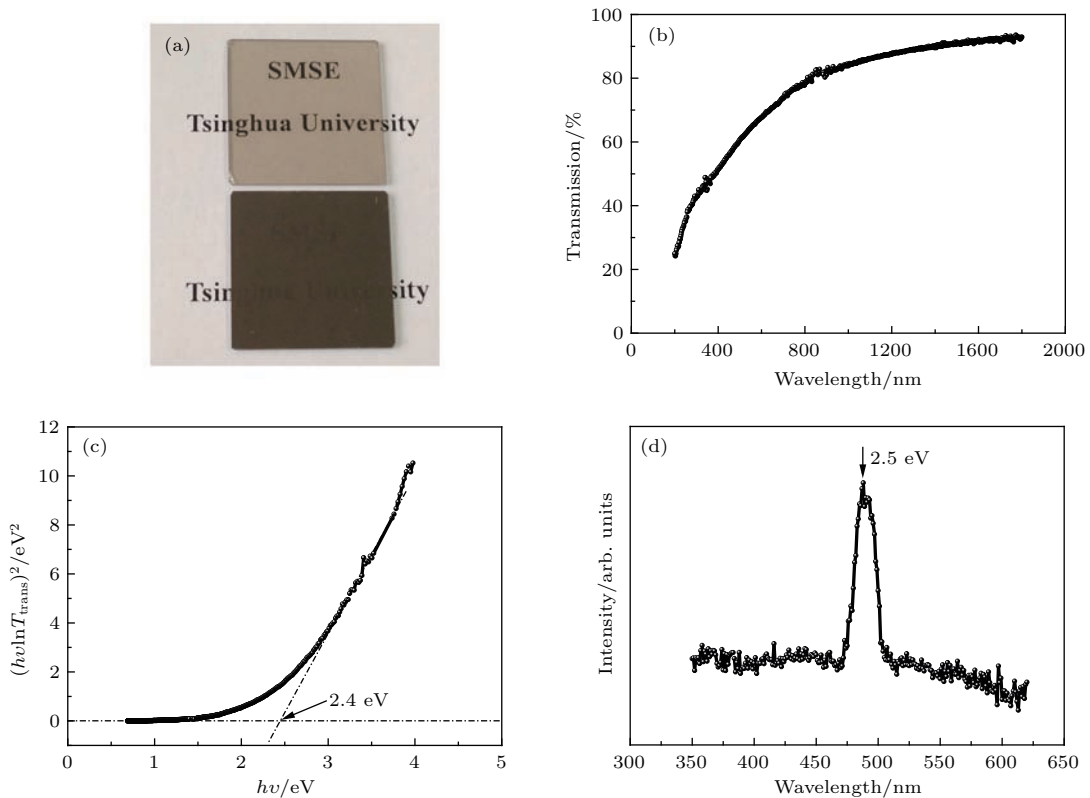


图 3 薄膜样品的光学性能 (a) 相比非晶合金 S1, 非晶态氧化物半导体 S3 变得透明; (b) S3 的透过率随波长的变化关系; (c) Tauc 公式拟合 S3 透过率得出 S3 光学带隙约为 2.4 eV; (d) S3 的光致发光谱, 表明其光学带隙约为 2.5 eV  
 Fig. 3. Optical properties of the as-deposited S3 thin films: (a) Optical transparency of S3 in comparison with S1; (b) the transmission variation with the wavelength; (c) the Tauc plot for S3 with a thickness of about 25 nm, giving a direct bandgap of  $\sim 2.4$  eV; (d) room-temperature photoluminescence spectrum measured for S3 with a thickness of about 100 nm.

S1—S3的磁滞回线显示这些薄膜均具有室温铁磁性,如图4(a)所示. 随氧含量的增加,薄膜样品的饱和磁化强度从S1的730 emu/cm<sup>3</sup>增加至S2的819 emu/cm<sup>3</sup>,最后降低至S3的469 emu/cm<sup>3</sup>. 掺氧后制备的S2的饱和磁化最高,可能由其独特的纳米非晶合金颗粒复合非晶氧化物界面的结构导致. 纳米磁性非晶合金颗粒与磁性非晶氧化物之间具有磁交互作用,以这种界面作为媒介,颗粒之间可以通过耦合作用获得长程磁有序. 与此同时,氧的引入调制了原有非晶合金的无序原子密堆结构,特别是非晶氧化物界面处,磁性原子间距可能被拉大,从而增强磁性原子之间的交换作用,导致薄膜整体磁性的增大. 随着薄膜样品的完全氧化,磁性原子占原子的百分比降低,导致薄膜整体磁性降低. 由于薄膜样品具有显著的形状各向异性,面内为其易磁化轴, S3面外磁化达到饱和时对应的外场约为1 T,如图4(a)所示.

当样品置于磁场中,其电阻会发生变化,这种由外加磁场引起的电阻变化称为磁致电阻( $R_M$ ),可以表示为

$$R_M = \frac{R(H) - R(0)}{R(0)} \times 100\%, \quad (3)$$

其中 $R(H)$ 为外加磁场 $H$ 下薄膜的电阻, $R(0)$ 是无磁场作用时薄膜的电阻. 当电阻值随着外加磁场增加时,称为正磁电阻效应;反之,称为负磁电阻效应. 随氧含量的增加, S1—S3薄膜的磁电阻效应逐渐变得显著,其中S2和S3表现为负磁电阻效应,在外加磁场为6 T时磁电阻值分别达到-2.6%和-6.3%,如图4(b)所示. 磁性薄膜的磁电阻主要由载流子的自旋相关散射所引起,散射的概率取决于导电电子自旋与局域原子磁矩方向的相对取向. 自旋方向与局域磁矩一致的电子受到的散射作用很弱,而相反时受到强烈的散射作用. 随面外磁场增加,磁性薄膜S2和S3逐渐被磁化,局域磁矩排列方向逐渐趋向一致. 因此,载流子受到局域磁矩的自旋相关散射作用逐渐变小,薄膜电阻降低,产生负磁电阻效应. 磁性薄膜面外磁化达到饱和后,即样品内部所有能够提供宏观磁性的磁矩排列基本一致,磁电阻也趋向饱和,如图4(b)所示.

特别需要指出的是, S1磁电阻效应非常微弱,低场下的负磁电阻效应产生的机理与S2和S3一样,但在高场下薄膜达到饱和后, S1表现为异常正

磁电阻效应,如图4(c)所示. 这种正磁电阻效应通常可在非磁性金属和合金中观测到,主要因为运动的载流子在磁场中受到洛伦兹力的作用,沿电流方向发生偏转或成螺旋线运动,从而导致电阻增大. 但是这种电阻随磁场变化非常微弱,且随磁场增加很难达到饱和. 磁性非晶合金S1表现出类似于非磁性金属的异常正磁电阻效应,可能由于其导电电子与过渡族磁性元素Co或Fe之间存在自旋轨道耦合作用<sup>[17]</sup>,同时电子结构发生了s-d能带杂化,

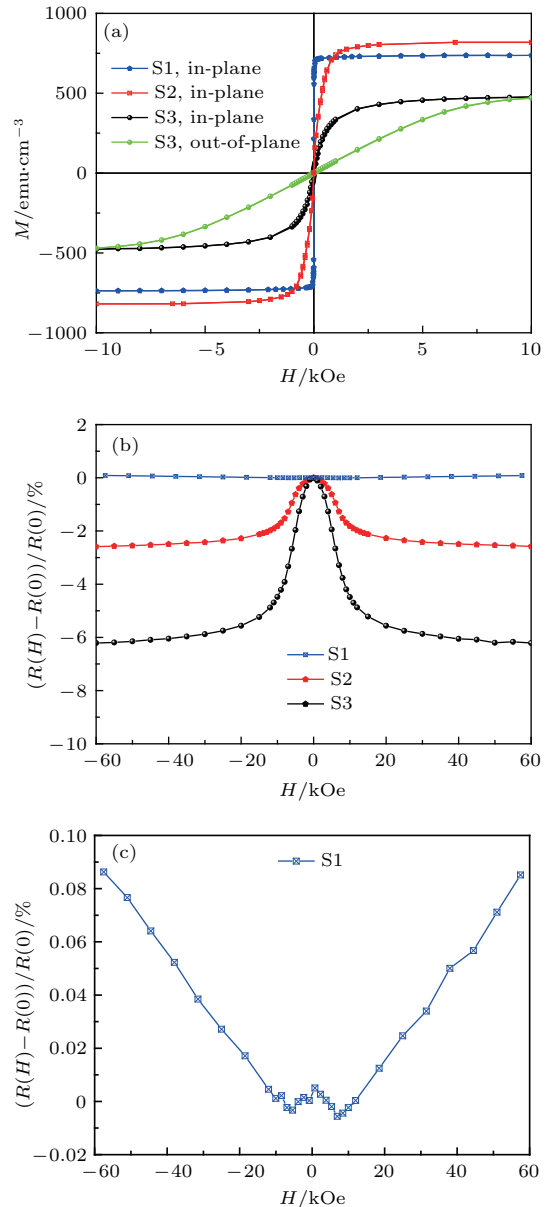


图4 薄膜样品的室温磁学性能 (a) 磁滞回线; (b) 磁阻效应; (c) S1 磁电阻的放大图

Fig. 4. Magnetic properties of the as-deposited thin films: (a)  $M$ - $H$  curves; (b) magneto-resistance; (c) enlargement of magneto-resistance of S1.



部分导电电子自旋极化,使得包括非晶态结构导致的电子波函数局域化和自旋极化电子之间的相互作用等在内的量子干涉效应主导了S1的电磁输运特性,产生了这种异常正磁阻效应[36].

随薄膜氧含量的增加,非晶合金S1转变为非晶态半导体S3,同时由于带隙打开,薄膜变得透明,如图2和图3所示.此外,S3还具有室温铁磁性,如图4所示.进一步的实验表明,S3居里温度高于600 K,如图5(a)所示.低于600 K,S3磁化强度随温度升高逐渐降低,和传统磁性金属的磁化随温度变化规律相一致.高于600 K,S3磁化随温度变化曲线上出现了一个小平台,表明600 K可能为非晶氧化物S3的玻璃转变温度( $T_g$ ).在600 K以上S3发生非晶态结构弛豫和初始晶化,使得热扰动引起的自旋翻转和结构弛豫、晶化引起的磁性增强达到平衡.因此,S3磁化强度随温度升高基本保持不变,与已有报道非晶合金CoFeMB ( $M = \text{Ta}$ 或 $\text{Hf}$ )纳米晶化后的结果类似[37].高于705 K,随晶粒不断长大,晶化引起的磁性增强逐渐占据主导.因此,S3磁性随温度开始增强,并在升温至800 K后磁矩仍在持续增大.这是由于系统到达设定温度后会进行稳定化保温,该保温时间大于2 min.在保温过程中晶粒尺度进一步增大,导致S3磁矩继续增大,且在冷却时该晶化状态得以保持.因此,在相同的外磁场100 Oe下,降温时晶化态的S3样品显示出比升温时非晶态或晶化程度较低状态的样品更高的磁化强度.由于这种晶化导致的S3样品磁矩的差别使得 $M$ - $T$ 曲线在降温 and 升温时形成回路,如图5(a)所示.

低温时S3 FC和ZFC曲线发生了分离,出现了自旋玻璃现象,如图5(b)所示.表明S3局域磁矩在低温被冻结,磁矩取向变得杂乱无序,薄膜净磁矩减少,磁性变弱.随温度升高,被冻结的磁矩在热作用下逐渐“解冻”,慢慢随外场磁化,在88 K以上时ZFC曲线和FC曲线重合在一起,表明该温度为自旋玻璃态和铁磁态的转变温度,如图5(b)所示.

以上结果显示源于非晶合金的S3兼具磁性和半导体电性,是一种新型非晶态磁性半导体.霍尔效应测试结果[38]显示该磁性半导体的载流子类型为空穴,载流子浓度约为 $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ .类似于氧空位缺陷诱导的p型 $\text{HfO}_2$ 半导体[39],S3磁性半导体的空穴载流子来源于氧空位缺陷,可以通过改变氧

含量调控载流子的浓度.由于载流子类型主要取决于非晶态材料的局域原子构型和过渡族金属离子的价态[40],推测通过改变磁性元素Co和Fe的原子百分比可以改变Co-Fe-Ta-B-O薄膜的载流子类型,从而制备出n型磁性半导体.

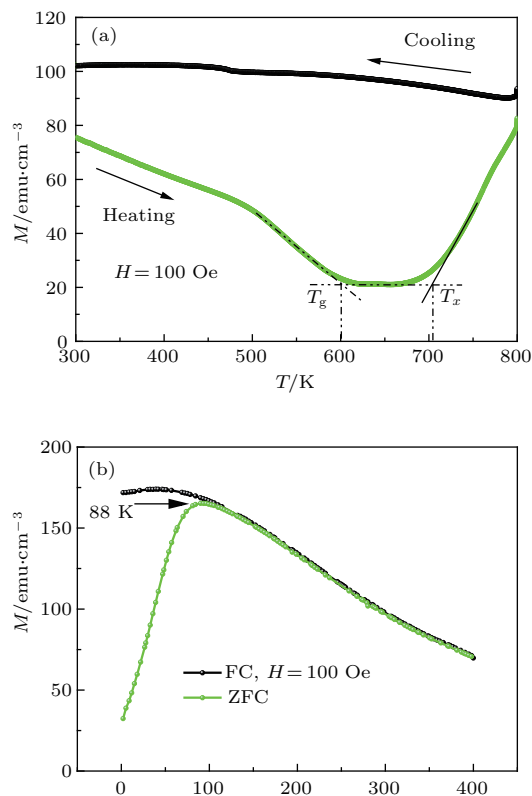


图5 S3薄膜磁化( $M$ )随温度( $T$ )的变化曲线 (a)高温 $M$ - $T$ 曲线; (b)低温 $M$ - $T$ 曲线

Fig. 5. Magnetization of S3 variation with temperature: (a) High temperature  $M$ - $T$  curves; (b) low temperature  $M$ - $T$  curves.

为了进一步证实S3作为半导体的应用价值,基于此p型磁性半导体S3和重掺杂n型单晶Si制备了p-n异质结,该异质结性能良好,阈值电压约1.6 V,如图6(a)所示.作为有望实现多功能、高性能、快速响应、低功耗的非易失性自旋电子学器件的关键材料之一,磁性半导体的电性和磁性并不是独立存在的,而是具有交互耦合作用[2].而电场调控磁性正是基于这种电磁交互作用实现了对电荷和自旋的同时操控[9].如图6(b)所示,通过离子液体栅极施加门电压可以调控S3的饱和磁化强度.外加正电压时,电子在电场作用下由电极进入S3,复合S3的空穴载流子,使得载流子浓度降低,导致饱和磁化强度降低.反之,施加负电压使得S3中电子在电场作用下进入电极,导致S3中空穴载流子的相对浓度升高,饱和磁化强度增大.对应正电压



1.2 V, S3的饱和磁化强度降低了54%, 如图6(b)所示. 对S3室温电控磁的实现证实非晶态磁性半导体S3具有载流子调制的内禀磁电耦合特性 [38].

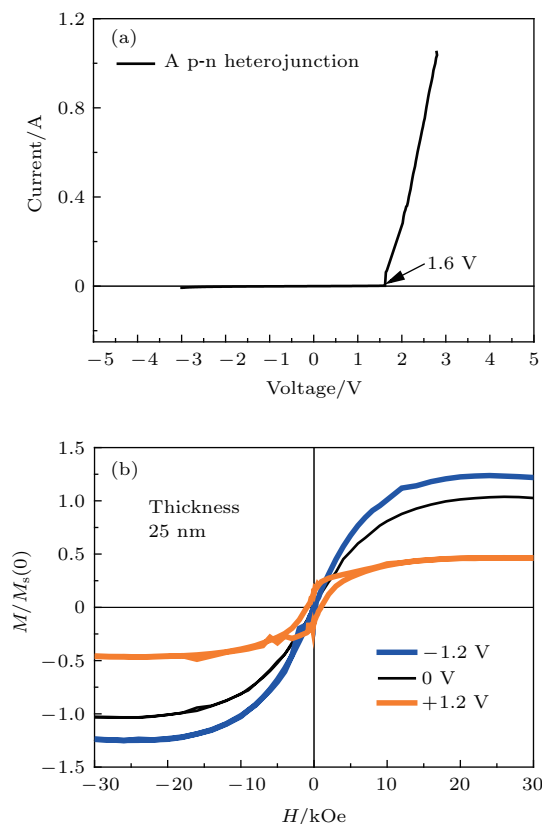


图6 基于p型磁性半导体S3的原型器件制备 (a) 基于S3和重掺杂n单晶Si的p-n异质结, 阈值电压约为1.6 V, n型Si电阻率为 $10^{-3} \Omega\cdot\text{cm}$ ; (b) 离子液体栅极电控磁器件  
Fig. 6. Fabrication of prototype devices based on the p-type magnetic semiconductor S3: (a) Demonstration of a p-n heterojunction based on S3 and heavily doped n-type single crystalline Si with a resistivity of  $10^{-3} \Omega\cdot\text{cm}$ ; (b) ionic liquid gating device for the electric field-control of ferromagnetism based on S3.

## 4 结 论

探索高居里温度磁性半导体, 并基于此材料开发室温实用型自旋电子器件一直是自旋电子学领域的研究目标. 针对这一关键科学问题, 采用与传统稀磁半导体制备方法相反的新思路, 在居里温度远高于室温的磁性非晶合金中引入诱发半导体电性的元素使磁性金属转变为半导体, 在保留原有高温内禀磁性的同时获得半导体特性, 开发出居里温度高于600 K的新型CoFeTaBO磁性半导体. 该磁性半导体为p型, 带隙约为2.4 eV, 具有室温光致发光现象. 基于该p型磁性半导体与n型单晶硅集成实现了p-n异质结的制备. 与此同时, 对于载流

子调制磁性的磁性半导体而言, 其电学和磁学性能相互关联; 而基于此新型磁性半导体制备的电控磁器件通过外加门电压调控其载流子浓度, 实现了室温磁性的显著调控, 进一步证实该p型磁性半导体的本征电磁耦合特性.

感谢清华大学宋成教授、周向俊、刘文剑和张红霞, 日本东北大学王中长教授、Louzguine 教授、陈明伟教授, 香港理工大学王向荣教授, 中国科学院物理研究所谷林教授和施晋安博士在实验上的帮助和讨论.

## 参考文献

- [1] Waldrop M M 2016 *Nature* **530** 144
- [2] Ohno H 1998 *Science* **281** 951
- [3] Zhao J H, Deng J J, Zheng H Z 2007 *Prog. Phys.* **27** 109 (in Chinese) [赵建华, 邓加军, 郑厚植 2007 物理学进展 **27** 109]
- [4] Kuang L A, Liu X C, Lu Z L, Ren S K, Liu C Y, Zhang F M, Du Y W 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 2934 (in Chinese) [匡龙安, 刘兴翀, 路志林, 任尚坤, 刘存业, 张凤鸣, 都有为 2005 物理学报 **54** 2934]
- [5] What don't we know? (special section) 2005 *Science* **309** 82
- [6] Kasuya T, Yanase A 1968 *Rev. Mod. Phys.* **40** 684
- [7] Munekata H, Ohno H, Molnar S, Segmüller A, Chang A A, Esaki L 1989 *Phys. Rev. Lett.* **63** 1849
- [8] Ohno Y, Yong D K, Beschoten B, Matsukura F, Ohno H, Awschalom D D 1999 *Nature* **402** 790
- [9] Ohno H, Chiba D, Matsukura F, Omiya T, Abe E, Dietl T, Ohno Y, Ohtani K 2000 *Nature* **408** 944
- [10] Dietl T, Ohno H, Matsukura F, Cibert J, Ferrand D 2000 *Science* **287** 1019
- [11] Pan F, Song C, Liu X J, Yang Y C, Zeng F 2008 *Mater. Sci. Eng. R* **62** 1
- [12] Sharma P, Gupta A, Rao K V, Owens F J, Sharma R, Ahuja R, Guillen J M O, Johansson B, Gehring G A 2003 *Nat. Mater.* **2** 673
- [13] Matsumoto Y, Murakami M, Shono T, Hasegawa T, Fukumura T, Kawasaki M, Ahmet P, Chikyow T, Koshihara S, Koinuma H 2001 *Science* **291** 584
- [14] Interview with Chambers S 2010 *Nat. Mater.* **9** 956
- [15] Coey J M D, Chambers S A 2008 *MRS Bull.* **33** 1053
- [16] Editorial 2010 *Nat. Mater.* **9** 951
- [17] Samarth N 2010 *Nat. Mater.* **9** 955
- [18] Zhou S Q, Li L, Yuan Y, Rushforth A W, Chen L, Wang Y T, Bottger R, Heller R, Zhao J H, Edmonds K W, Campion R P, Gallagher B L, Timm C, Helm M 2016 *Phys. Rev. B* **94** 075205
- [19] Xu D Q, Li P X, Lou Y L, Yue G L, Zhang C, Zhang Y, Liu N Z, Yang B 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 197501 (in Chinese) [徐大庆, 李培成, 姜永乐, 岳改丽, 张超, 张岩, 刘宁庄, 杨波 2016 物理学报 **65** 197501]
- [20] Dietl T, Ohno H 2014 *Rev. Mod. Phys.* **86** 187

- [21] Jungwirth T, Wunderlich J, Nová V, Olejník K, Gallagher B L, Campion R P, Edmonds K W, Rushforth A W, Ferguson A J, Nêmec P 2014 *Rev. Mod. Phys.* **86** 855
- [22] Zhao Q, Xiong Z H, Luo L, Sun Z H, Qin Z Z, Chen L L, Wu N 2017 *Appl. Surf. Sci.* **396** 480
- [23] Deng Z, Jin C Q, Liu Q Q, Wang X C, Zhu J L, Feng S M, Chen L C, Yu R C, Arguello C, Goko T, Ning F, Zhang J, Wang Y, Aczel AA, Munsie T, Williams T J, Luke G M, Kakeshita T, Uchida S, Higemoto W, Ito T U, Gu B, Maekawa S, Morris G D, Uemura Y J 2011 *Nat. Commun.* **2** 442
- [24] Sun F, Zhao G Q, Escanhoela C A, Chen B J, Kou R H, Wang Y G, Xiao Y M, Chow P, Mao H K, Haskel D, Yang W G, Jin C Q 2017 *Phys. Rev. B* **95** 094412
- [25] Zhao K, Zeng Z, Wang X C, Han W, Zhu J L, Li X, Liu Q Q, Yu R C, Goko T, Frandsen B, Liu L, Ning F L, Uemura Y J, Dabkowsk H, Luke G M, Luetkens H, Morenzoni E, Dunsiger S R, Senyshyn A, Böni P, Jin C Q 2013 *Nat. Commun.* **4** 1442
- [26] Tu N T, Hai P N, Anh L D, Tanaka M 2016 *Appl. Phys. Lett.* **108** 192401
- [27] Coey J M D, Venkatesan M, Fitzgerald C B 2005 *Nat. Mater.* **4** 173
- [28] Coey M, Ackland K, Venkatesan M, Sen S 2016 *Nat. Phys.* **12** 694
- [29] Fan Y, Kou X, Upadhyaya P, Shao Q, Pan L, Lang M, Che X, Tang J, Montazeri M, Murata K, Chang L T, Akyol M, Yu G, Nie T, Wong K L, Liu J, Wang Y, Tserkovnyak Y, Wang K L 2016 *Nat. Nnotech.* **11** 352
- [30] Chen L, Yang X, Yang F, Zhao J, Misuraca J, Xiong P, Molnar S 2011 *Nano Lett.* **11** 2584
- [31] Paluskar P V, Lavrijsen R, Sicot M, Kohlhepp J T, Swagten H J M, Koopmans B 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 016602
- [32] Gale W F, Totemeir T C 2004 *Smithells Metals Reference Book* (Ch. 8) (Burlington: Elsevier Butterworth-Heinmann) Table 8.8e
- [33] Chen G H, Deng J X, Cui M, Song X M 2012 *Novel Thin Film Materials for Electronics* (Beijing: Chemical Industry Press) p28 (in Chinese) [陈光华, 邓金祥, 崔敏, 宋雪梅 2012 新型电子薄膜材料 (北京: 化学工业出版社) 第 28 页]
- [34] Nomura K, Ohta H, Takagi A, Kamiya T, Hirano M, Hosono H 2004 *Nature* **432** 488
- [35] Kim Y H, Heo J S, Kim T H, Park S, Yoon M H, Kim J, Oh M S, Yi G R, Noh Y Y, Park S K 2012 *Nature* **489** 128
- [36] Manyala N, DiTusa J F, Aeppli G, Young D P, Fisk Z 2000 *Nature* **404** 581
- [37] Pellegren J P, Sokalski V M 2015 *IEEE Trans. Magn.* **51** 3400903
- [38] Liu W J, Zhang H X, Shi J, Wang Z C, Song C, Wang X R, Lu S Y, Zhou X J, Gu L, Louzguine-Luzgin D M, Chen M W, Yao K F, Chen N 2016 *Nat. Commun.* **7** 13497
- [39] Hildebrandt E, Kurian J, Müller M M, Schroeder T, Kleebe H J, Alff L 2011 *Appl. Phys. Lett.* **99** 112902
- [40] Narushima S, Mizoguchi H, Shimizu K, Ueda K, Ohta H, Hirano M, Kamiya T, Hosono H 2003 *Adv. Mater.* **15** 1409

SPECIAL ISSUE — Progress in research of amorphous physics

# Transparent magnetic semiconductors from ferromagnetic amorphous alloys\*

Chen Na<sup>†</sup> Zhang Ying-Qi Yao Ke-Fu

(Key Laboratory for Advanced Materials Processing Technology (MOE), School of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

( Received 26 May 2017; revised manuscript received 20 June 2017 )

## Abstract

Magnetic semiconductors hold a very special position in the field of spintronics because they allow the effective manipulations of both charge and spin. This feature is important for devices combining logic functionalities and information storage capabilities. The existing technology to obtain diluted magnetic semiconductors (DMSs) is to dope magnetic elements into traditional semiconductors. So far, the DMSs have attracted much attention, yet it remains a challenge to increasing their Curie temperatures above room temperature, particularly for those III-V-based DMSs. In contrast to the concept of doping magnetic elements into conventional semiconductors to make DMSs, here we propose to introduce non-magnetic elements into originally ferromagnetic metals/alloys to form new species of magnetic semiconductors. To demonstrate this concept, we introduce oxygen into a ferromagnetic amorphous alloy to form semiconducting thin films. All the thin films are deposited on different substrates like Si, SiO<sub>2</sub> and quartz glass by magnetron sputtering. The structures of the deposited thin films are characterized by a JEOL transmission electron microscope operated at 200 kV. The optical transparencies of the samples are measured using Jasco V-650 UV-vis spectrophotometer. The photoluminescence spectra of the samples are measured using RM1000 Raman microscope. Electrical properties of the samples are measured using Physical Property Measurement System (PPMS-9, Quantum Design). Magnetic properties, i.e., magnetic moment-temperature relations, are measured using SQUID-VSM (Quantum Design). With oxygen addition increasing, the amorphous alloy gradually becomes transparent. Accompanied by the opening of bandgap, its electric conduction changes from metal-type to semiconductor-type, indicating that the inclusion of oxygen indeed mediates a metal-semiconductor transition. For different oxygen content, the resistivities of these thin films are changed by about four orders of magnitude. Notably, all of them are ferromagnetic. All the samples show anomalous Hall effect. Furthermore, their magnetoresistance changes from a very small positive value of about 0.09% to a negative value of about -6.3% under an external magnetic field of 6 T. Correspondingly, the amorphous structure of the thin film evolves from a single-phase amorphous alloy to a single-phase amorphous metal oxide. Eventually a p-type CoFeTaBO magnetic semiconductor is developed, and has a Curie temperature above 600 K. The carrier density of this material is  $\sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ . The CoFeTaBO magnetic semiconductor has a direct bandgap of about 2.4 eV. The room-temperature photoluminescence spectra further verify that its optical bandgap is  $\sim 2.5 \text{ eV}$ . The demonstrations of p-n heterojunctions and electric field control of the room-temperature ferromagnetism in this material reflect its p-type semiconducting character and the intrinsic ferromagnetism modulated by its carrier concentration. Our findings may pave a new way to realizing high Curie temperature magnetic semiconductors with unusual multi-functionalities.

**Keywords:** amorphous alloys, magnetic semiconductor, magnetic properties, magnetotransport properties

**PACS:** 61.43.Dq, 75.50.Pp, 75.70.-i, 75.47.-m

**DOI:** 10.7498/aps.66.176113

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51471091).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [chennadm@mail.tsinghua.edu.cn](mailto:chennadm@mail.tsinghua.edu.cn)