

N型稀磁半导体 $\text{Ge}_{0.96-x}\text{Bi}_x\text{Fe}_{0.04}\text{Te}$ 薄膜的磁电性质研究

樊济宇 冯瑜 陆地 张卫纯 胡大治 杨玉娥 汤如俊 洪波 凌浪生 王彩霞 马春兰 朱岩

Magnetic and electronic transport properties in n-type diluted magnetic semiconductor $\text{Ge}_{0.96x}\text{Bi}_x\text{Fe}_{0.04}\text{Te}$ film

Fan Ji-Yu Feng Yu Lu Di Zhang Wei-Chun Hu Da-Zhi Yang Yu-E Tang Ru-Jun Hong Bo Ling Lang-Sheng Wang Cai-Xia Ma Chun-Lan Zhu Yan

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 68, 107501 (2019) DOI: 10.7498/aps.68.20190019

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190019>

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

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

高质量稀磁半导体(Ga, Mn)Sb单晶薄膜分子束外延生长

Molecular-beam epitaxy of high-quality diluted magnetic semiconductor (Ga, Mn)Sb single-crystalline films

物理学报. 2015, 64(7): 077501 <https://doi.org/10.7498/aps.64.077501>

Cu掺杂ZnO稀磁半导体磁电性能影响的模拟计算

Effects of Cu doped ZnO diluted magnetic semiconductors on magnetic and electrical performance from simulation and calculation

物理学报. 2015, 64(16): 167201 <https://doi.org/10.7498/aps.64.167201>

Ag-Cr共掺LiZnP新型稀磁半导体的光电性质

Photoelectric properties of Ag and Cr co-doped LiZnP new diluted magnetic semiconductors

物理学报. 2018, 67(18): 187101 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180450>

稀磁半导体(Ga, Mn)As薄膜激光诱导超快磁化动力学过程拟合方法探究

Analysis of fitting methods for laser-triggered ultrafast magnetization dynamics in diluted magnetic semiconductor (Ga, Mn)As film

物理学报. 2015, 64(17): 177503 <https://doi.org/10.7498/aps.64.177503>

铜铁稀磁合金中铁磁杂质之间相互作用对低温热电势的影响

Influence of iron impurity interaction in copper-iron dilute magnetic alloy at low temperatures

物理学报. 2015, 64(15): 156101 <https://doi.org/10.7498/aps.64.156101>

N 型稀磁半导体 $\text{Ge}_{0.96-x}\text{Bi}_x\text{Fe}_{0.04}\text{Te}$ 薄膜的磁电性质研究*

樊济宇¹⁾ 冯瑜¹⁾ 陆地¹⁾ 张卫纯¹⁾ 胡大治¹⁾ 杨玉娥¹⁾ 汤如俊²⁾
洪波³⁾ 凌浪生⁴⁾ 王彩霞⁵⁾ 马春兰^{6)†} 朱岩^{1)‡}

1) (南京航空航天大学理学院应用物理系, 南京 210006)

2) (苏州大学物理科学与技术学院, 苏州 215006)

3) (中国计量大学材料科学与工程学院, 杭州 310018)

4) (中国科学院强磁场科学中心, 合肥 230031)

5) (扬州大学物理科学与技术学院, 扬州 225009)

6) (苏州科技大学数理学院, 江苏省微纳热流技术与能源应用重点实验室, 苏州 215009)

(2019 年 1 月 4 日收到; 2019 年 3 月 19 日收到修改稿)

GeTe 基稀磁半导体材料因具有可独立调控载流子浓度和磁性离子浓度的特性而受到广泛关注. 本文利用脉冲激光沉积技术制备了该体系的单晶外延薄膜, 并通过高价态 Bi 元素部分取代 Ge 元素的方法实现了材料中载流子类型从空穴向电子的转变, 即制备出 N 型 GeTe 基稀磁半导体. 测量结果表明, 无论是室温还是低温下的 Hall 电阻曲线皆呈现负斜率, 说明体系中载流子是电子; 并且当 Bi 掺杂量达到 32% 时, 电子浓度为 $10^{21}/\text{cm}^3$. 变温输运性质的测量证明体系的输运行为呈现半导体特征. 通过测量低温 10 K 下的绝热磁化曲线, 在高 Bi 掺杂体系中观测到了明显的铁磁行为, 而低于 32% Bi 掺杂量的体系中未观察到. 这一结果说明, 高掺杂 Bi 的替代导致载流子浓度的增加, 促进了载流子传递 Ruderman-Kittel-Kasuya-Yoshida 相互作用, 使得分散的 Fe-Fe 之间产生磁耦合作用, 进而形成铁磁有序态.

关键词: 稀磁半导体, 外延薄膜, Ruderman-Kittel-Kasuya-Yoshida 相互作用, 铁磁有序态

PACS: 75.30.Hx, 75.47.Np, 75.70.Ak

DOI: 10.7498/aps.68.20190019

1 引言

近年来, 以 $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ 为代表的磁性元素掺杂的 III-V 族合金一直是磁电子学领域研究的重点^[1-4], 其主要原因是这种稀磁半导体材料在未来的纳米电子学和磁存储领域具有广阔的应用前景, 并且容易与目前以硅基材料为主的半导体器件集

成^[5,6]. 当前, 在磁电子学特别是自旋电子学研究领域, 通过自旋轨道相互作用和自旋扭矩效应, 利用自旋极化电流可以有效驱动磁畴壁的运动, 并且实现了磁畴的翻转^[7-9]. 另一方面, 研究人员利用 PMN-PT 衬底产生电场来控制铁磁铁电杂化结构中 CoNiCo 中的自旋轨道距, 从而实现了在没有外磁场的条件下对磁化反转的控制^[10]. 这些研究工作对自旋电子学的发展起着极大的促进作用. 除了

* 国家自然科学基金 (批准号: 11204131, 11374159)、江苏省高等学校自然科学研究重大项目资助 (批准号: 17KJA140001) 和江苏省“六大人才高峰”高层次人才项目 (批准号: XCL-078) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: wxmcl@mail.usts.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: yzhu@nuaa.edu.cn

III-V族 GaAs 和 InAs 外, IV-VI族合金 (GeTe) 最近也受到研究人员越来越多的关注^[1-14]. 研究发现, 磁性元素掺杂的 GeTe 最大的优势在于其体系中的载流子浓度和磁性离子浓度可以分别调控, 这对稀磁半导体材料性能的有效控制是十分重要和有利的^[15,16].

GeTe 属于一种窄带的半导体材料, 由于天然的 Ge 空位, 其空穴浓度很高, 可达到 $10^{20}/\text{cm}^3$ ^[17]. 目前, Fe, Mn, Co, Cr 等不同磁性元素被广泛地掺杂其中从而形成磁半导体. 研究发现, 磁性元素 Mn 掺杂的 $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 中形成的铁磁性是一种本征的铁磁性, 其形成机理是 RKKY (Ruderman-Kittel-Kasuya-Yoshida) 相互作用^[18,19]. 同时研究结果显示 Mn 掺杂浓度可以高达到 55%, 居里温度达到 190 K^[20]. 在 Fe 掺杂 $\text{Ge}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Te}$ 中, 实验发现当 Fe 含量为 2%, 居里温度可达到 160 K, 并且高分辨透射电镜显示该体系中不出现第二相^[21]. 磁性测量表明样品具有具有较强的铁磁性, 并证明其是由 RKKY 作用所形成的是一种长程铁磁耦合作用. 当 Fe 含量继续增大达到 8% 时, 低温下呈现出自旋玻璃态的行为, 输运特性显示为金属性^[22]. 我们注意到, 在以往报道的磁性离子掺杂的 GeTe 材料中, 无论是何种磁性离子替代, 所有的材料均为空穴型导电而不是电子导电. 即只有 P 型 GeTe 基的稀磁半导体而没有 N 型稀磁半导体.

为了扩展 GeTe 基的稀磁半导体的功能性, 制备出 N 型 GeTe 基的稀磁半导体显得尤其重要. 我们注意到, 在 GeTe 合金中, Ge^{2+} 离子为二价态. 如果利用高于其价态的 Bi^{3+} (Bi^{5+}) 离子去替代部分 Ge^{2+} 离子, 体系中就引入了更多的电子, 从而可以出现电子载流子. 本文利用 Bi 元素部分地取代了 Ge 元素, 同时掺入了 4% 的磁性元素 Fe, 借助于脉冲激光沉积方法制备了 $\text{Ge}_{0.96-x}\text{Bi}_x\text{Fe}_{0.04}\text{Te}$ 薄膜. Hall 效应测量显示, 所有薄膜样品均为 N 型导电模式, 实现了载流子类型的转变. 同时通过磁性测量, 发现在 Bi 掺杂量高的样品中出现了明显的铁磁行为, 而在中度 Bi 掺杂体系中没有发现铁磁行为. 这一结果表明, Bi 掺杂量的增加提高了载流子浓度, 而载流子浓度的增加促进了 RKKY 作用的传递, 所以在高掺杂的 N 型 $\text{Ge}_{0.64}\text{Bi}_{0.32}\text{Fe}_{0.04}\text{Te}$ 中产生铁磁态.

2 样品的制备及测量

实验采用脉冲激光沉积技术在 BaF_2 衬底上制备出外延的 $\text{Ge}_{0.96-x}\text{Bi}_x\text{Fe}_{0.04}\text{Te}$ 薄膜, 薄膜的厚度大约为 400 nm. 沉积中, 真空度控制在 2×10^{-4} Pa 以下, 沉积温度为 360 °C, 脉冲激光为 4 Hz, 脉冲激光能量密度 $3.0 \text{ J}/\text{cm}^2$. 薄膜沉积结束后, 在原位退火 30 min, 然后慢慢冷却至室温.

用 X 射线衍射仪 (XRD, 型号为 Empyrean) 分析薄膜的相结构; 用原子力显微镜 (AFM, 型号为 MFP-3D-SA) 分析薄膜的表面形貌. 利用多靶磁控、离子束共溅射仪 (型号为 MS/IBS-3) 在样品表面上镀铂 (Pt) 电极, 电极面积为 $2.5 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$; 用综合物性测试系统 (PPMS, 型号为 PPMS-9) 通过标准四引线法对薄膜进行霍尔效应测试和变温电阻测试, 通过向量空间模型 (VSM) 组件对薄膜进行磁性测试.

3 实验结果分析与讨论

3.1 晶体结构表征

实验中选用 (111) 方向的单晶 BaF_2 作为衬底制备薄膜. BaF_2 晶体呈萤石结构, 属于立方晶系, 其空间群为 $Fm\bar{3}m$. 本项研究利用脉冲激光沉积法制备了三种不同组分的薄膜, 分别是 $\text{Ge}_{0.8}\text{Bi}_{0.2}\text{Te}$, $\text{Ge}_{0.76}\text{Bi}_{0.2}\text{Fe}_{0.04}\text{Te}$ 和 $\text{Ge}_{0.64}\text{Bi}_{0.32}\text{Fe}_{0.04}\text{Te}$. 对制备出的 3 种薄膜进行了 XRD 的测量, 均显示为单晶薄膜. 图 1(a) 所示为 Fe 掺杂的 $\text{Ge}_{0.76}\text{Bi}_{0.2}\text{Fe}_{0.04}\text{Te}$ 薄膜的 XRD 图, 其衍射峰可以很好地按照立方结构进行标注. 除衬底 BaF_2 的峰和 $\text{Ge}_{0.76}\text{Bi}_{0.2}\text{Fe}_{0.04}\text{Te}$ 的峰, 没有发现任何杂峰, 只出现唯一的单晶取向, 表明生长出的薄膜是标准的单晶薄膜. 为了验证薄膜是否为外延衬底生长, 如图 1(b) 所示, 沿着 {220} 方向测量了面内 XRD 扫描, 衬底 BaF_2 显示出 3 个峰, 彼此间隔 120° , 与其面内的三重对称性一致. 而对于 $\text{Ge}_{0.76}\text{Bi}_{0.2}\text{Fe}_{0.04}\text{Te}$ 薄膜, 除了与 BaF_2 相对应的 3 个峰外, 还出现新的 3 个峰, 呈现彼此 60° 的间隔. 这种情况表明 $\text{Ge}_{0.76}\text{Bi}_{0.2}\text{Fe}_{0.04}\text{Te}$ 薄膜在生长过程中形成了孪晶. 虽然形成了孪晶, 但是沿着 {220} 的 φ -扫描展现出的六个对称峰说明了本研究中所生长出的薄膜具有较好的面内对称性; 并且薄膜和衬底的衍射峰对应得没有丝毫偏差, 暗

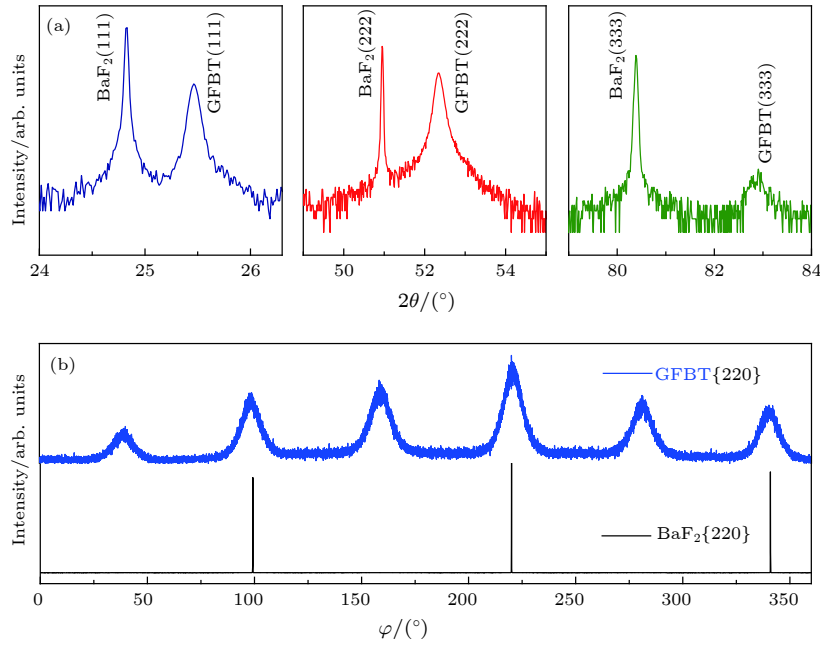


图 1 (a) $\text{Ge}_{0.76}\text{Bi}_{0.2}\text{Fe}_{0.04}\text{Te}$ 薄膜 XRD 扫描图; (b) 沿着 {220} 面内 XRD 扫描图
 Fig. 1. (a) XRD diffraction pattern of $\text{Ge}_{0.76}\text{Bi}_{0.2}\text{Fe}_{0.04}\text{Te}$ film; (b) φ -scans of $\text{Ge}_{0.76}\text{Bi}_{0.2}\text{Fe}_{0.04}\text{Te}$ film in {220} plane.

示着薄膜在 BaF_2 衬底上生长时未发生面内旋转. 以上结果表明, 生长出的 $\text{Ge}_{0.96-x}\text{Bi}_x\text{Fe}_{0.04}\text{Te}$ 薄膜是单晶的外延薄膜.

3.2 表面形貌表征

除了晶体结构, 薄膜的表面形貌也是影响薄膜性质的一个重要因素. 通常表面生长平整表明薄膜晶体颗粒结晶度高, 颗粒尺寸均匀. 图 2(a) 是厚度为 400 nm 左右的 $\text{Ge}_{0.76}\text{Bi}_{0.2}\text{Fe}_{0.04}\text{Te}$ 薄膜的 AFM 测试图, 扫描区间为 $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$, 可见薄膜表面颗粒生长致密, 分布均匀且平整. 沿着图中红线测量了表面的高度差, 结果如图 2(b) 所示, 最大的表面高度差为 6 nm. 这一结果说明薄膜是十分平整的.

3.3 Hall 效应的研究

GeTe 是一种 P 型半导体材料, 为了实现磁性功能, 在以前的研究工作中通常都是把铁磁性元素掺入其中, 但是无论是何种元素, 掺杂后均还是保持 P 型半导体材料的特征. 为了实现 N 型半导体材料, 我们设计了 Bi 元素部分替代 Ge 元素, 由于 Ge 表现为 + 2 价而 Bi 是为 + 3 价, 所以 Bi 掺杂可以实现载流子由 P 型转变成 N 型. 为了检验样品中的载流子的类型是否为 N 型, 对所制备的薄膜进行了不同温度下的 Hall 效应的测量, 最大施

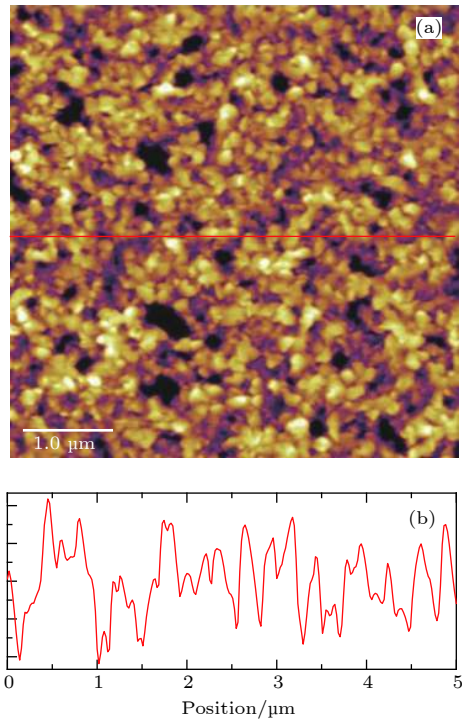


图 2 (a) $\text{Ge}_{0.76}\text{Bi}_{0.2}\text{Fe}_{0.04}\text{Te}$ 薄膜表面 AFM 图; (b) 沿着红线测试薄膜表面高度起伏结果
 Fig. 2. (a) AFM $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ images of $\text{Ge}_{0.76}\text{Bi}_{0.2}\text{Fe}_{0.04}\text{Te}$ film; (b) the height profile along the red solid line.

加的外磁场为 4.0 T, 温度变化为 300—120 K. 图 3 显示的是我们不同掺杂 Bi 含量的两种薄膜样品测量结果.

从图 3 中可以看到, 两种薄膜的 Hall 效应测

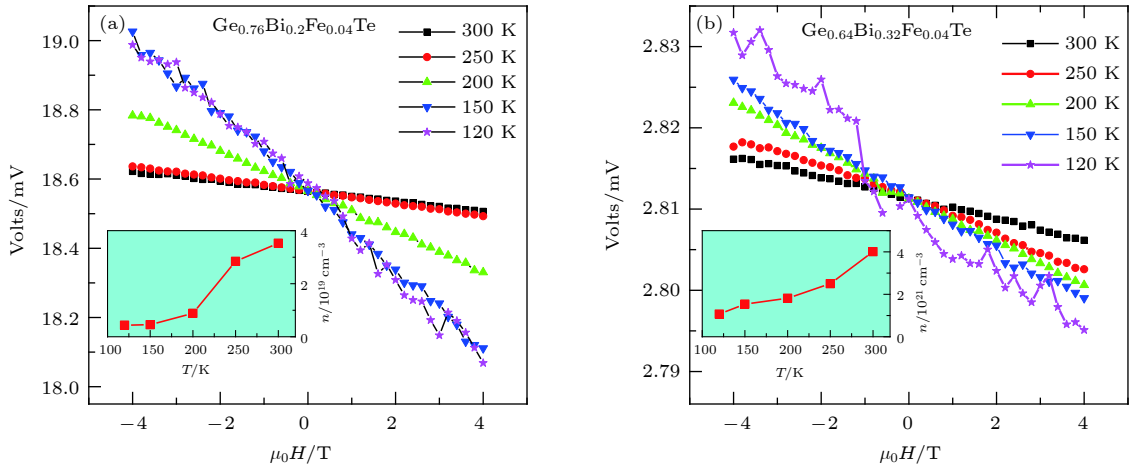


图 3 (a) $\text{Ge}_{0.76}\text{Bi}_{0.2}\text{Fe}_{0.04}\text{Te}$ 薄膜不同温度下霍尔效应测量结果, 插图为载体浓度随温度变化; (b) $\text{Ge}_{0.64}\text{Bi}_{0.32}\text{Fe}_{0.04}\text{Te}$ 薄膜不同温度下霍尔效应测量结果, 插图为载体浓度随温度变化

Fig. 3. (a) Magnetic field dependence of Hall voltage for $\text{Ge}_{0.76}\text{Bi}_{0.2}\text{Fe}_{0.04}\text{Te}$ film under different temperatures, inset shows the temperature dependence of carrier concentrations; (b) magnetic field dependence of Hall voltage for $\text{Ge}_{0.64}\text{Bi}_{0.32}\text{Fe}_{0.04}\text{Te}$ film under different temperatures, inset shows the temperature dependence of carrier concentrations.

量曲线均呈现负斜率. 当温度降低时, 曲线变化更陡峭. 依据 Hall 效应的理论公式, 这种负斜率的出现很清楚地表明载流子是电子, 为 N 型. 利用测量结果, 我们计算出两种薄膜的载流子随温度变化的曲线, 结果见插图所示. 两种薄膜中载流子均随温度降低而减少, 是一种典型半导体的特征. 当温度降低时, 热激活的电子数量减少, 载流子的数量自然随着下降. 对比 $\text{Ge}_{0.76}\text{Bi}_{0.2}\text{Fe}_{0.04}\text{Te}$ 和 $\text{Ge}_{0.64}\text{Bi}_{0.32}\text{Fe}_{0.04}\text{Te}$ 薄膜的载流子浓度, 可以发现后者的载流子浓度基本比前者大 2 个数量级. 这一结果也说明了 Bi 掺杂增加可以显著地提高 N 型载流子的数量. 测量数据也正好印证了我们此次试验的设计.

3.4 变温电阻和磁阻效应的研究

GeTe 是目前广泛研究的相变存储材料 $\text{GeTe-Sb}_2\text{Te}_3$ 的重要组成部分. 通过磁性离子的掺杂, 可以将非磁性的 GeTe 半导体转变成磁性半导体, 在自旋电子学领域有广阔的应用前景. 其中, 材料的磁电输运行为是决定其性能的重要标志. 所以, 在实现了 N 型载流子转变后, 我们研究了 $\text{Ge}_{0.76}\text{Bi}_{0.2}\text{Fe}_{0.04}\text{Te}$ 和 $\text{Ge}_{0.64}\text{Bi}_{0.32}\text{Fe}_{0.04}\text{Te}$ 薄膜的电子输运行为和外加磁场下的磁阻行为.

从图 4(a) 中可以发现, 随着温度从室温 300 K 下降至 10 K, 两条曲线中的电阻均上升, 显示为半导体的特征. 其中, $\text{Ge}_{0.76}\text{Bi}_{0.2}\text{Fe}_{0.04}\text{Te}$ 薄膜的电阻比 $\text{Ge}_{0.64}\text{Bi}_{0.32}\text{Fe}_{0.04}\text{Te}$ 薄膜的电阻大. 从图 3 中可知, $\text{Ge}_{0.64}\text{Bi}_{0.32}\text{Fe}_{0.04}\text{Te}$ 薄膜的载流子浓度比

$\text{Ge}_{0.76}\text{Bi}_{0.2}\text{Fe}_{0.04}\text{Te}$ 薄膜中的要高出 2 个数量级, 因此观测到相对小的电阻是一个必然的结果.

根据电导率和载流子浓度以及迁移率的关系: $\sigma = ne\mu$ (σ 为电导率, n 为载流子浓度, μ 为迁移率, e 为电子电量), 可以得到如图 4(b) 所示的迁移率随温度的变化. 很明显, 随着温度下降, 迁移率呈现上升的趋势. 在半导体材料中, 电输运的行为主要由电子-声子相互作用决定. 当温度降低时, 由于晶格振动变缓, 其激发出的声子数也相应减少, 从而对电子的散射也减弱, 所以迁移率上升. 对比两条曲线的结果可以发现, 在相同的温度下, $\text{Ge}_{0.76}\text{Bi}_{0.2}\text{Fe}_{0.04}\text{Te}$ 薄膜的迁移率比 $\text{Ge}_{0.64}\text{Bi}_{0.32}\text{Fe}_{0.04}\text{Te}$ 薄膜大, 这就暗示着除了电子-声子相互作用外, Bi 掺杂也提供了额外的散射中心, Bi 掺杂量越大, 散射越多, 所以高掺杂的 $\text{Ge}_{0.64}\text{Bi}_{0.32}\text{Fe}_{0.04}\text{Te}$ 薄膜的迁移率反而小.

为了研究外磁场对电输运的影响, 我们对以上两个薄膜样品进行了外加 3.0 T 磁场下的变温电阻测量. 在以往报道的空穴掺杂 GeTe 基稀磁半导体材料中, 该体系的易磁化方向是沿着垂直薄膜平面方向, 所以本次实验中, 我们采用沿着垂直薄膜平面方向施加外磁场, 从而能够获得更加显著的磁阻效应. 结果如图 4(c) 和图 4(d) 所示. 对于 $\text{Ge}_{0.76}\text{Bi}_{0.2}\text{Fe}_{0.04}\text{Te}$ 薄膜, 我们发现施加磁场下的电阻率曲线和未施加磁场的电阻率曲线没有明显改变, 表明在这一薄膜中, 外加磁场不能引起电子输运的改变, 同时也暗示着在这一体系中, 内部磁性对外部磁场

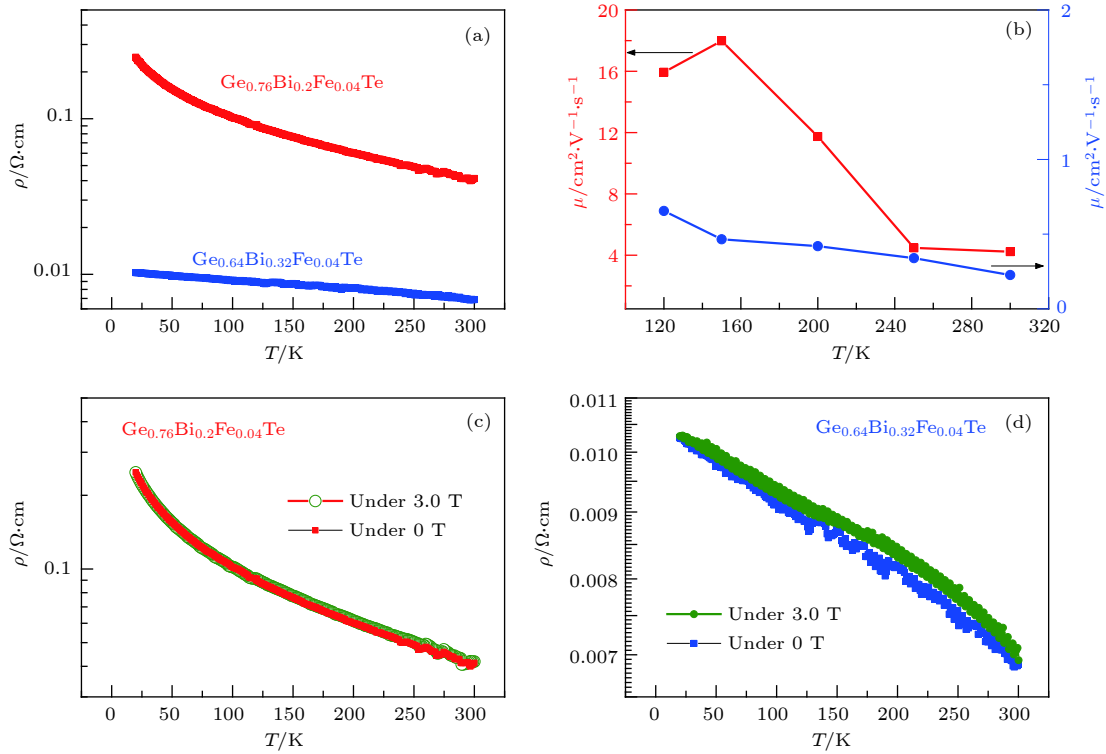


图 4 (a) $\text{Ge}_{0.76}\text{Bi}_{0.2}\text{Fe}_{0.04}\text{Te}$ 和 $\text{Ge}_{0.64}\text{Bi}_{0.32}\text{Fe}_{0.04}\text{Te}$ 电阻率随温度变化曲线; (b) 迁移率随温度变化曲线; (c) $\text{Ge}_{0.76}\text{Bi}_{0.2}\text{Fe}_{0.04}\text{Te}$ 薄膜在零磁场和 3.0 T 磁场下变温电阻率曲线; (d) $\text{Ge}_{0.64}\text{Bi}_{0.32}\text{Fe}_{0.04}\text{Te}$ 薄膜在零磁场和 3.0 T 磁场下变温电阻率曲线

Fig. 4. (a) Temperature dependent resistivity of $\text{Ge}_{0.76}\text{Bi}_{0.2}\text{Fe}_{0.04}\text{Te}$ and $\text{Ge}_{0.64}\text{Bi}_{0.32}\text{Fe}_{0.04}\text{Te}$ film; (b) temperature dependent resistivity of mobility; (c) temperature dependent resistivity of $\text{Ge}_{0.76}\text{Bi}_{0.2}\text{Fe}_{0.04}\text{Te}$ film under 0 T and 3.0 T field; (d) temperature dependent resistivity of $\text{Ge}_{0.64}\text{Bi}_{0.32}\text{Fe}_{0.04}\text{Te}$ film under 0 T and 3.0 T field.

没有明显的响应, 薄膜内部的磁性没有形成稳定的磁耦合作用, 从而不会影响电子的输运行为. 相反, 在图 4(d) 中, 发现施加和未施加磁性的电阻率曲线有一定的分离, 表明 $\text{Ge}_{0.64}\text{Bi}_{0.32}\text{Fe}_{0.04}\text{Te}$ 薄膜对外加磁场具有响应, 暗示着该薄膜形成了磁耦合作用. 当外加磁场时, 这种磁耦合作用发生变化, 从而影响电子的输运, 使得加磁场和未加磁场电阻率曲线发生分离.

3.5 磁性的研究

为了验证 $\text{Ge}_{0.64}\text{Bi}_{0.32}\text{Fe}_{0.04}\text{Te}$ 薄膜中 Fe 元素之间是否形成了磁耦合相互作用, 首先测量了该薄膜样品的磁化率随温度的变化曲线, 温度变化区间为 10—300 K, 测量结果如图 5 所示. 从图 5 可以发现两个特点: 1) 薄膜的磁化率小; 2) 没有观测到剧烈的顺磁铁磁转变. 将低温和高温区磁化率曲线进行线性拟合后发现 (如图中两个带箭头的线段), 磁化率在 250 K 附近发生了明显改变. 这说明从 253 K (两个带箭头线段交叉点对应的温度) 开始, 薄膜中的磁性发生了变化. 通常而言, 对于一个标

准的顺磁铁磁相变体系, 确定居里点的常规方法是通过对磁化率随温度的变化曲线进行求导, 最小值所对应的温度就是相变点的温度 [23]. 然而对图 5 中的曲线求导后, 我们没有得到最小值. 事实上,

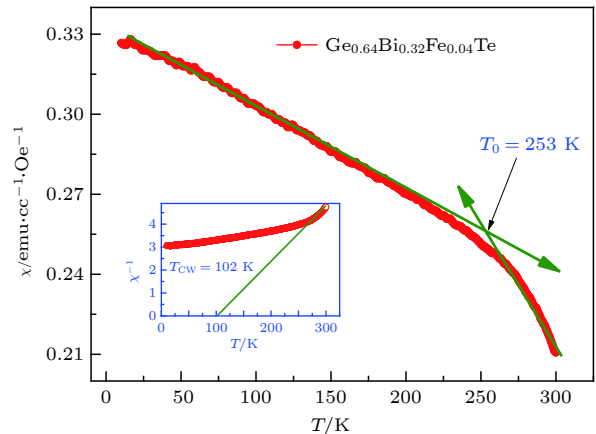


图 5 $\text{Ge}_{0.64}\text{Bi}_{0.32}\text{Fe}_{0.04}\text{Te}$ 薄膜磁化率随温度变化曲线; 插图为磁化率倒数随温度变化曲线, 直线是利用居里外斯定律拟合的结果

Fig. 5. Temperature dependence of magnetic susceptibility curves for $\text{Ge}_{0.64}\text{Bi}_{0.32}\text{Fe}_{0.04}\text{Te}$ film; inset shows temperature dependence of inverse magnetic susceptibility and the solid line is the fitting result with the Curie-Weiss law.

目前图 5 中未出现剧烈相变而呈一个缓慢变化的行为是上述求导的必然结果。

我们知道,当通过求导不能得到居里点时,往往还会利用居里-外斯定律拟合磁化率倒数随温度变化曲线,得到居里-外斯温度 T_{CW} ^[24].为此,我们将图 5 中的磁化率变成倒数后,利用这一定律对高温区的变化曲线进行了拟合,结果如插图中的直线所示.推导出的居里-外斯温度 T_{CW} 为 102 K,远远低于前面相变起始点温度 $T_0 = 253$ K.但是联系到图 4(d) 中的磁阻变化,我们发现,图 4(d) 中在施加外磁场和未施加外磁场的情况下,电阻曲线发生分离的温区大约是从 100 K 到 260 K,完全对应于我们从磁化率曲线上得到的 102 K 到 253 K 的温度变化区间.这一结果不仅表明我们所探测到的电和磁性质的可靠性,而且也暗示着虽然我们未能从磁化率曲线上观察到明显的相变过程,但是可以推断出从 102 K 到 253 K 的温区是一个很宽的顺磁到铁磁转变区.因为当前我们所研究的是一个稀磁半导体材料,磁性元素 Fe 的掺杂量仅为 4%,所以不大可能在一个很小的温区内出现大范围的剧烈相变,这也就是图 5 中磁化率曲线随温度变化呈现一个缓慢上升的主要原因。

为了进一步判断 $\text{Ge}_{0.64}\text{Bi}_{0.32}\text{Fe}_{0.04}\text{Te}$ 薄膜在 100 K 以下是否存在完全的铁磁性,我们在低温 10 K 下测量了该薄膜的绝热磁化曲线,外加磁场从 +5 T 扫场到 -5 T,结果如图 6 所示.在外加磁场从 0 T 变化到 1.0 T,磁化强度迅速增大,显示出明显的铁磁特征;当外加磁场继续增长时,磁化强度基本呈现线性增大的趋势,直到最大外加磁场为 5.0 T 时,也未达到饱和,表现为一个顺磁性的变化.此外,也测量了 $\text{Ge}_{0.76}\text{Bi}_{0.2}\text{Fe}_{0.04}\text{Te}$ 薄膜磁滞回线,但是只能测量到一些无规的噪声信号,没有发现磁有序现象,故未显示在图 6 中.插图显示的是放大的低磁场下的磁滞回线,从中可以看到明显的磁滞现象,矫顽场大约为 $\mu_0 H = 200$ Oe.

从测量结果可以看出, $\text{Ge}_{0.64}\text{Bi}_{0.32}\text{Fe}_{0.04}\text{Te}$ 薄膜中 Fe-Fe 之间形成了铁磁耦合作用.和未发现铁磁作用的 $\text{Ge}_{0.76}\text{Bi}_{0.2}\text{Fe}_{0.04}\text{Te}$ 薄膜相比,我们还发现, Bi 元素掺杂量的提高是导致铁磁作用形成的关键.因为当 Bi 元素掺杂量提高后,薄膜中的载流子浓度得到提高(见图 3).对于大多数稀磁半导体材料而言,由于磁性掺杂量通常是十分小的,所以磁性元素一般是分散在材料中,这样的分布导致磁

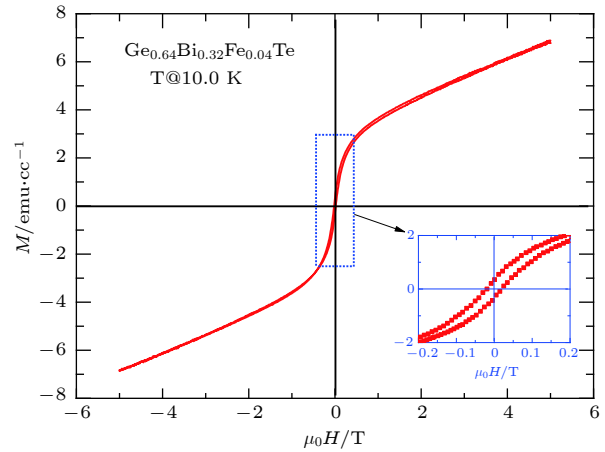


图 6 在 10.0 K 温度下 $\text{Ge}_{0.64}\text{Bi}_{0.32}\text{Fe}_{0.04}\text{Te}$ 薄膜磁滞回线;插图为低磁场部分放大图像

Fig. 6. Isothermal magnetization curves for $\text{Ge}_{0.64}\text{Bi}_{0.32}\text{Fe}_{0.04}\text{Te}$ film at 10.0 K, and inset shows the magnified hysteresis loop.

性元素之间不可能通过直接的交换作用形成磁耦合作用.当 Bi 元素掺杂后,引入了载流子,使得这些分散的磁性元素之间通过载流子的传递 RKKY 相互作用,产生磁有序态,使得整体在一定温度下显示出铁磁行为.在目前的两个薄膜中,由于 $\text{Ge}_{0.76}\text{Bi}_{0.2}\text{Fe}_{0.04}\text{Te}$ 薄膜的载流子浓度小于 $\text{Ge}_{0.64}\text{Bi}_{0.32}\text{Fe}_{0.04}\text{Te}$ 薄膜中的载流子浓度,因此 $\text{Ge}_{0.76}\text{Bi}_{0.2}\text{Fe}_{0.04}\text{Te}$ 中的 Fe-Fe 之间形成磁耦合相互作用较弱,实验中未观测到铁磁性.相反, $\text{Ge}_{0.64}\text{Bi}_{0.32}\text{Fe}_{0.04}\text{Te}$ 薄膜就是利用 Bi 掺杂量的提高,增加电子载流子浓度,增强了 RKKY 相互作用,在 Fe-Fe 之间形成较强的磁耦合作用,进而在 4% 的 Fe 含量薄膜中观测到了铁磁有序态。

这里,有一点是值得深思:无论是图 6 中的绝热磁强度还是图 5 中的磁化率,我们所测量到的结果都明显地小于参考文献 [21] 中所报道的磁性数据.其磁性元素 Fe 掺杂量仅为 2%;而我们将 Fe 掺杂量提高了一倍为 4%.这说明单纯地提高磁性掺杂量不能有效地增强铁磁性.根据在高掺杂 Bi 和低掺杂 Bi 体系中所得到的实验结果,我们推断进一步提高 Bi 的掺杂量实现载流子浓度增加可能是改善铁磁性的途径之一.然而过多地增加大 Bi 掺杂量的同时也有可能导致结构的改变和杂相的出现,这反过来又会压制铁磁性,所以探索出最佳的 Bi 掺杂浓度从而得到具有较大铁磁性的 GeTe 基稀磁半导体将是该体系未来研究的主要内容。

4 结 论

利用脉冲激光沉积技术在单晶 BaF₂ 衬底上制备了 Bi 掺杂的 Ge_{0.96-x}Bi_xFe_{0.04}Te 稀磁半导体薄膜. XRD 测量结果表明所制备的薄膜均为外延生长的单晶薄膜. 变温 Hall 电阻测量证明, 从室温到低温, 载流子输运曲线皆呈现负斜率, 表明载流子是电子. 当温度从 10 K 变化到 300 K, 输运行为始终显示半导体性质; 磁输运性质测量的结果显示, 只有在 Bi 掺杂浓度高达 32% 的薄膜中才存在一定的磁阻变化. 通过低温的绝热磁化曲线测量证明, 该薄膜中具有明显的铁磁性, 并且其磁滞回线中存在一般铁磁性材料所具有的矫顽力. 相反, 在 Bi 掺杂浓度相对低的薄膜中, 却没有铁磁性. 本文的研究结果说明, 在这种 N 型稀磁半导体中, 铁磁耦合作用产生的机理属于典型的长程 RKKY 相互作用, 电子载流子的传输作用促进了铁磁性的形成.

感谢杨浩教授和阚彩侠教授在薄膜制备方法上所给予的宝贵建议, 并帮助我们得到了高质量的 BaF₂ 衬底和新的靶材.

参考文献

- [1] Ohno H, Chiba D, Matsukura F, Omiya T, Abe E, Dietl T, Ohno Y, Ohtani K 2000 *Nature* **408** 944
- [2] Burch K, Shrekenhamer D, Singley E, Stephens J, Sheu B, Kawakami R, Schiffer P, Samarth N, Awschalom D, Basov D 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 087208
- [3] Richardella A, Roushan P, Mack S, Zhou B, Huse D, Awschalom D, Yazdani A 2010 *Science* **327** 665
- [4] Li Y Y, Cao Y F, Wei G N, Li Y Y, Ji Y, Wang K Y, Edmonds K W, Rushforth A W, Foxon C T, Gallagher B L 2013 *Appl. Phys. Lett.* **103** 022401
- [5] Prinz G A 1998 *Science* **282** 1660
- [6] Pappert K, Humpfer S, Gould C, Wenisch J, Brunner K, Schmidt G, Molenkamp L W 2007 *Nat. Phys.* **3** 573
- [7] Wang K Y, Edmonds K W, Irvine A C, Tataru G, de Ranieri E, Wunderlich J, Olejnik K, Rushforth A W, Campion R P, Williams D A, Foxon C T, Gallagher B L 2010 *Appl. Phys. Lett.* **97** 262102
- [8] Fan J Y, Eom J H 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 142101
- [9] Yang M Y, Cai K M, Ju H L, Edmonds K W, Yang G, Liu S, Li B H, Zhang B, Sheng Y, Wang S G, Ji Y, Wang K Y 2016 *Sci. Rep.* **6** 20778
- [10] Cai K M, Yang M Y, Ju H L, Wang S M, Ji Y, Li B H, Edmonds K W, Sheng Y, Zhang B, Zhang N, Liu S, Zheng H Z, Wang K Y 2017 *Nat. Mat.* **16** 712
- [11] Kolobov A V, Tominaga J 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 382
- [12] Lee S H, Ko D K, Jung Y, Agarwal R 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 223116
- [13] Akola J, Jones R O 2007 *Phys. Rev. B* **76** 235201
- [14] Sante D D, Barone P, Bertacco R, Picozzi S 2013 *Adv. Mater.* **25** 509
- [15] Zhang N, Zhang B, Yang M Y, Cai K M, Sheng Y, Li Y C, Deng Y C, Wang K Y 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 027501 (in Chinese) [张楠, 张保, 杨美音, 蔡凯明, 盛宇, 李子才, 邓永城, 王开友 2017 *物理学报* **66** 027501]
- [16] Du C X, Wang T, Du Y Y, Jia Q, Cui Y T, Hu A Y, Xiong Y Q, Wu Z M 2018 *Acta Phys. Sin.* **67** 187101 (in Chinese) [杜成旭, 王婷, 杜颖妍, 贾倩, 崔玉亭, 胡爱元, 熊元强, 毋志民 2018 *物理学报* **67** 187101]
- [17] Jantsch W 1983 *Dielectric Properties and Soft Modes in Semiconducting (Pb, Sn, Ge)Te*, Springer Tracts in Modern Physics Vol. 99 (Berlin: Springer Verlag)
- [18] Fukuma Y, Asada H, Miyawaki S, Koyanagi T, Senba S, Goto K, Sato H 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 252502
- [19] Lechner R T, Springholz G, Hassan M, Groiss H, Kirchschrager R, Stangl J, Hrauda N, Bauer G 2010 *Appl. Phys. Lett.* **97** 023101
- [20] Hassan M, Springholz G, Lechner R T, Groiss H, Kirchschrager R, Bauer G 2011 *J. Cryst. Growth* **323** 363
- [21] Tong F, J. Hao H, Chen Z P, Gao G Y, Tong H, Miao X S 2011 *Appl. Phys. Lett.* **99** 202508
- [22] Liu J D, Cheng X M, Tong F, Miao X S 2014 *J. Appl. Phys.* **116** 043901
- [23] Xu L S, Han H, Fan J Y, Shi D N, Hu D Z, Du H F, Zhang L, Zhang Y H, Yang H 2017 *EPL* **117** 47004
- [24] Chen L L, Fan J Y, Tong W, Hu D Z, Du H F, Zhang L, Ling L S, Pi L, Zhang Y H, Yang H 2018 *J. Mater. Sci.* **53** 323

Magnetic and electronic transport properties in n-type diluted magnetic semiconductor $\text{Ge}_{0.96-x}\text{Bi}_x\text{Fe}_{0.04}\text{Te}$ film*

Fan Ji-Yu¹⁾ Feng Yu¹⁾ Lu Di¹⁾ Zhang Wei-Chun¹⁾ Hu Da-Zhi¹⁾
 Yang Yu-E¹⁾ Tang Ru-Jun²⁾ Hong Bo³⁾ Ling Lang-Sheng⁴⁾
 Wang Cai-Xia⁵⁾ Ma Chun-Lan^{6)†} Zhu Yan^{1)‡}

1) (*College of Science, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210006, China*)

2) (*Department of Physics, Soochow University, Suzhou 215006, China*)

3) (*Department of Materials, China Jiliang University, Hangzhou 310018, China*)

4) (*High Magnetic Field Laboratory, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China*)

5) (*Department of Physics, Yangzhou University, Yangzhou 225009, China*)

6) (*Jiangsu Key Laboratory of Micro and Nano Heat Fluid Flow Technology and Energy Application, School of Mathematics and Physics, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009, China*)

(Received 4 January 2019; revised manuscript received 19 March 2019)

Abstract

The epitaxial thin films of $\text{Ge}_{0.96-x}\text{Bi}_x\text{Fe}_{0.04}\text{Te}$ are deposited on BaF_2 substrates by using pulsed laser deposition technique. The thin films with three different compositions i.e. $\text{Ge}_{0.8}\text{Bi}_{0.2}\text{Te}$, $\text{Ge}_{0.76}\text{Bi}_{0.2}\text{Fe}_{0.04}\text{Te}$, and $\text{Ge}_{0.64}\text{Bi}_{0.32}\text{Fe}_{0.04}\text{Te}$ are prepared in this work. Their high-quality epitaxy and crystallinity are confirmed by X-ray diffraction and atomic force microscopy. According to the measurements of Hall effect variation, we find that each of all curves exhibits a negative slope for the different films as the temperature varies from low temperature to room temperature, indicating that $\text{Ge}_{0.96-x}\text{Bi}_x\text{Fe}_{0.04}\text{Te}$ films are n-type material because the substitution of Bi for Ge makes the carriers change from holes into electrons. Temperature dependence of resistivity confirms that the electronic transport behavior for each of $\text{Ge}_{0.96-x}\text{Bi}_x\text{Fe}_{0.04}\text{Te}$ thin films exhibits a typical semiconductor characteristic. From the measurements of temperature dependence of electronic transport under various external magnetic fields, we find that the $\text{Ge}_{0.64}\text{Bi}_{0.32}\text{Fe}_{0.04}\text{Te}$ thin film shows some magnetoresistive effect while other composition films do not possess such a property. Based on the linear fitting of temperature dependence of magnetic susceptibility in high temperature and low temperature region, the magnetic property of $\text{Ge}_{0.64}\text{Bi}_{0.32}\text{Fe}_{0.04}\text{Te}$ thin film changes from 253 K. Together with the study of magnetic susceptibility curve in the paramagnetic region, the Curie-Weiss temperature is determined to be 102 K. At a low temperature of 10.0 K, we observe an obvious ferromagnetic hysteresis loop in $\text{Ge}_{0.64}\text{Bi}_{0.32}\text{Fe}_{0.04}\text{Te}$ instead of in $\text{Ge}_{0.76}\text{Bi}_{0.2}\text{Fe}_{0.04}\text{Te}$ thin film. These results imply that the increase of Bi dopant is main reason for the establishment of ferromagnetic ordering state. The carrier concentration increases and thus promotes the carriers transporting the Ruderman-Kittel-Kasuya-Yoshida interaction, thereby leading to the separated Fe ions producing the magnetic interaction and forming an n-type diluted magnetic semiconductor.

Keywords: diluted magnetic semiconductor, epitaxial thin film, Ruderman-Kittel-Kasuya-Yoshida interaction, ferromagnetic state

PACS: 75.30.Hx, 75.47.Np, 75.70.Ak

DOI: 10.7498/aps.68.20190019

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11204131, 11374159), NSF of Jiangsu Higher Education Institutions, China (Grant No. 17KJA140001), and the Six Talent Peaks Project of Jiangsu, China (Grant No. XCL-078).

† Corresponding author. E-mail: wlxmcl@mail.usts.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: yzhu@nuaa.edu.cn