

# In 掺杂对磁性半导体 $\text{Li}_{1.05}(\text{Zn}_{0.925}, \text{Mn}_{0.075})\text{As}$ 中铁磁序的调控\*

谢玲凤<sup>1)</sup> 董金瓯<sup>1)</sup> 赵雪芹<sup>1)</sup> 杨巧林<sup>1)</sup> 宁凡龙<sup>1)2)3)4)†</sup>

1) (浙江大学物理学院, 浙江省量子技术与器件重点实验室, 杭州 310058)

2) (南京大学, 人工微结构科学与技术协同创新中心, 南京 210093)

3) (浙江大学, 硅及先进半导体材料全国重点实验室, 杭州 310058)

4) (赤峰高新技术产业开发区, 科技创新中心, 赤峰 025250)

(2023 年 12 月 11 日收到; 2024 年 1 月 17 日收到修改稿)

磁性半导体中磁矩受载流子调控形成有序态, 但其机制尚存在着争议. 本文利用高温固相反应法, 通过  $(\text{Zn}^{2+}, \text{In}^{3+})$  替换, 即  $\text{In}^{3+}$  占据  $\text{Zn}^{2+}$  的晶格位置, 在 p 型块状磁性半导体  $\text{Li}_{1.05}(\text{Zn}_{0.925}, \text{Mn}_{0.075})\text{As}$  中引入 n 型载流子, 成功合成了一系列  $\text{Li}_{1.05}(\text{Zn}_{0.925-y}, \text{Mn}_{0.075}, \text{In}_y)\text{As}$  ( $y = 0, 0.05, 0.075, 0.1$ ) 新材料. 在保持 Mn 掺杂浓度为 7.5% 不变时, 仍可在所有 In 掺杂的样品中观察到铁磁转变. 随着 In 掺杂浓度的增大, 其居里温度被不断压制. 样品的电阻率随着 In 掺杂浓度的增大而逐渐增大. 实验结果表明, 随着 In 的掺杂,  $\text{Li}_{1.05}(\text{Zn}_{0.925}, \text{Mn}_{0.075})\text{As}$  中原有的 p 型载流子被部分抵消, 导致总载流子浓度降低, 反映了 n 型载流子对  $\text{Li}_{1.05}(\text{Zn}_{0.925}, \text{Mn}_{0.075})\text{As}$  中铁磁序的压制作用, 同时也验证了载流子对磁性半导体中铁磁序的重要影响.

**关键词:** 磁性半导体, 居里温度, 铁磁序

**PACS:** 75.50.Pp, 73.40.Lq, 64.70.kg

**DOI:** 10.7498/aps.73.20231949

## 1 引言

磁性半导体 (magnetic semiconductors, MS) 将半导体的电学性质和磁性材料的磁学性质集合于一体, 成为半导体自旋电子学中的一个重要研究领域, 电子自旋方面的研究和应用都具有可观的应用前景<sup>[1,2]</sup>. 20 世纪 90 年代初, 基于低温分子束外延技术 (LT-MBE) 的发展, 在 III-IV 族半导体 GaAs 中掺入 Mn 生成的 MS 薄膜材料  $(\text{Ga}, \text{Mn})\text{As}$  引起了人们的高度关注<sup>[3,4]</sup>. 如今, 在 Mn 离子的掺杂浓度达到 12% 时,  $(\text{Ga}, \text{Mn})\text{As}$  的居里温度  $T_C$  可达 200 K<sup>[5]</sup>. 在  $(\text{Ga}, \text{Mn})\text{As}$  中, Mn 在 Ga 位掺杂,

这种不等价掺杂导致自旋与载流子被共同引入, 同时也使得单独研究自旋或载流子对形成铁磁有序的作用变得很困难. 另外, 由于制得的材料为薄膜, 限制了很多微观测量手段的应用, 诸如核磁共振 (NMR)、缪子自旋共振 ( $\mu\text{SR}$ ) 以及中子散射<sup>[6-8]</sup>.

近年来, 一系列电荷、自旋可分别注入的新型块状 MS 被成功制备<sup>[8-11]</sup>, 具有代表性的有“111”型  $\text{Li}(\text{Zn}, \text{Mn})\text{As}$ <sup>[12]</sup>, “1111”型  $(\text{La}, \text{Ba})(\text{Zn}, \text{Mn})\text{AsO}$ <sup>[13]</sup> 以及“122”型  $(\text{Ba}, \text{K})(\text{Zn}, \text{Mn})_2\text{As}_2$ <sup>[14,15]</sup>. 它们分别与铁基超导体  $\text{LiFeAs}$ <sup>[16]</sup>,  $\text{LaFeAsO}_{1-\delta}$ <sup>[17]</sup>,  $(\text{Ba}, \text{K})\text{Fe}_2\text{As}_2$ <sup>[18]</sup> 具有相似的晶体结构. 此外, 还有一些其他类型的 MS 材料, 如  $(\text{Ba}, \text{Na})\text{F}(\text{Zn}, \text{Mn})\text{Sb}$ <sup>[19]</sup>,  $(\text{Ca}, \text{K})(\text{Zn}, \text{Mn})_2\text{As}_2$ <sup>[20]</sup>,  $\text{Na}(\text{Zn}, \text{Mn})\text{Sb}$ <sup>[21]</sup> 等. 这

\* 国家重点研究发展计划 (批准号: 2022YFA1402701, 2022YFA1403202)、国家自然科学基金 (批准号: 12074333) 和浙江省重点研发计划 (批准号: 2021C01002) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: ningfl@zju.edu.cn

类 MS 材料中的自旋和载流子被分开注入到半导体中, 这使得研究它们各自在铁磁有序形成过程中的作用成为可能.

LiZnAs 是直接带隙半导体, 带隙为 1.61 eV, 晶格结构为立方结构, 它的晶格结构和带隙宽度都与 GaAs 非常相似<sup>[22-24]</sup>. Deng 等<sup>[12]</sup>通过在 Zn 位掺杂 Mn 引入自旋, 同时调控 Li 的掺杂浓度引入载流子, 成功制备了新型块状 MS Li(Zn, Mn)As,  $T_C$  可达 50 K. Li(Zn, Mn)As 只有在 Li 掺杂过量时才会形成铁磁有序, 且载流子类型为 p 型, 这与理论预计结果不符. Mašek 等<sup>[25]</sup>认为, 掺杂过量 Li 原子, 应该提供 n 型载流子, 即 Li(Zn, Mn)As 应为 n 型. 之后的研究表明, p 型载流子是由于过量 Li 原子对 Zn 原子产生了替代, 从而导致 Li(Zn, Mn)As 中空穴载流子占主导地位. 但探寻 Li(Zn, Mn)As 中空穴载流子的形成原因, 及其对铁磁序的作用还仍然需要进行.

在本研究工作中, 通过在磁性半导体  $\text{Li}_{1.05}(\text{Zn}_{0.925}, \text{Mn}_{0.075})\text{As}$  的 Zn 位掺入 In, 成功在 MS  $\text{Li}_{1.05}(\text{Zn}_{0.925}, \text{Mn}_{0.075})\text{As}$  中掺入 n 型载流子. X 射线衍射 (XRD) 结果显示我们制备的 Li(Zn, Mn, In)As 材料依旧保持 Li(Zn, Mn)As 的立方结构. 磁性表征结果显示, 在所有 In 掺杂的样品中均观察到铁磁转变, 且随着 In 掺杂浓度的增大, 居里温度被不断地压制. 同时, 电阻率测量显示 In 掺杂没有改变材料的半导体属性, 且随着 In 掺杂浓度的增大, 在较低温的电阻率逐渐增大.

## 2 实验过程

通过固相反应法制备多晶样品  $\text{Li}_{1.05}(\text{Zn}_{0.925-y}, \text{Mn}_{0.075}, \text{In}_y)\text{As}$  ( $y = 0, 0.05, 0.075, 0.1$ ). 除了密封石英玻璃管外, 其他操作都在充满高纯氩气的手套箱内进行. 整体样品的烧制过程分为两步. 第 1 步, 根据其化学组成配比称量所有的高纯度化学单质原料 (Li, Zn, Mn, In, As), 然后将混和均匀的原料装在刚玉套中, 再密封在高真空度的石英管中; 而后放入高温箱式炉中, 在 700 °C 烧制 30 h 后得到中间产物. 第 2 步, 将中间产物进行研磨压片, 再次放入高温箱式炉中在 700 °C 烧制 20 h 后自然冷却到室温, 得到最终产物.

对  $\text{Li}_{1.05}(\text{Zn}_{0.925-y}, \text{Mn}_{0.075}, \text{In}_y)\text{As}$  ( $y = 0, 0.05, 0.075, 0.1$ ) 系列样品, 我们使用配备单色 Cu-K $\alpha$

射线的 PANalytical X 射线粉末衍射仪 (Model EMPYREAN) 测量其在室温下的晶体结构; 使用超导量子干涉仪 (SQUID, Quantum Design) 中的磁测量系统 (MPMS) 测量其直流磁化强度; 使用四引线法测量其电阻率.

## 3 结果与讨论

In 掺杂  $\text{Li}_{1.05}(\text{Zn}_{0.925-y}, \text{Mn}_{0.075}, \text{In}_y)\text{As}$  ( $y = 0, 0.05, 0.075, 0.1$ ) 样品的晶格结构通过 XRD 表征, 如图 1 所示. 图 1(a) 为  $\text{Li}_{1.05}(\text{Zn}_{0.925-y}, \text{Mn}_{0.075}, \text{In}_y)\text{As}$  ( $y = 0, 0.05, 0.075, 0.1$ ) 的 XRD 图. XRD 结果显示所有的 Bragg 峰都与  $\text{Li}_{1.05}(\text{Zn}_{0.925}, \text{Mn}_{0.075})\text{As}$  相吻合, 说明 In 掺杂没有改变 Li(Zn, Mn)As 的立方结构 (空间群  $F-43m$ ). 我们使用开源软件 GSAS-II 对  $\text{Li}_{1.05}(\text{Zn}_{0.925-y}, \text{Mn}_{0.075}, \text{In}_y)\text{As}$  ( $y = 0, 0.05, 0.075, 0.1$ ) 样品进行 Rietveld 结构精修<sup>[26]</sup>, 以 In 掺杂浓度量  $y = 0.05$  为例,  $\text{Li}_{1.05}(\text{Zn}_{0.875}, \text{Mn}_{0.075}, \text{In}_{0.05})\text{As}$  的精修结果如图 1(b) 所示. 该样品的加权可靠因子  $R_{wp}$  为 13.4%, 表明样品的质量较好. 通过 Rietveld 结构精修, 我们得到所有样品的晶格参数  $a$ , 如图 1(c). 已知  $\text{Li}_{1.05}(\text{Zn}_{0.925}, \text{Mn}_{0.075})\text{As}$  的  $a = 5.948 \text{ \AA}$ , 随着 In 的掺杂,  $a$  由  $5.948 \text{ \AA}$  增至  $y = 0.05$  时的  $5.965 \text{ \AA}$ ; 而后随着  $y$  的逐渐增大,  $a$  逐渐减小. 对于  $\text{Li}_{1.05}(\text{Zn}_{0.925-y}, \text{Mn}_{0.075}, \text{In}_y)\text{As}$  ( $y = 0, 0.05, 0.075, 0.1$ ) 样品, 进行  $\text{In}^{3+}$  掺杂后样品的晶格参数  $a$  均大于未进行 In 掺杂的样品, 说明  $\text{In}^{3+}$  离子成功地掺杂进晶格中. 但是  $a$  并没有随着  $\text{In}^{3+}$  离子的掺杂单调递增, 可能的原因是  $\text{In}^{3+}$  的离子半径  $0.081 \text{ nm}$  与  $\text{Zn}^{2+}$  的离子半径  $0.074 \text{ nm}$  比较接近,  $\text{In}^{3+}$  替代  $\text{Zn}^{2+}$  导致晶格的变化并不明显.

图 2(a) 展示了  $\text{Li}_{1.05}(\text{Zn}_{0.925-y}, \text{Mn}_{0.075}, \text{In}_y)\text{As}$  ( $y = 0, 0.05, 0.075, 0.1$ ) 系列样品在 100 Oe 的外加磁场下测量得到的场冷 (FC) 和零场冷 (ZFC) 直流磁化曲线  $M(T)$ . 我们可以明显地观察到, 随着温度降低,  $\text{Li}_{1.05}(\text{Zn}_{0.925}, \text{Mn}_{0.075})\text{As}$  样品 (即未进行 In 掺杂,  $y = 0$ ) 的磁化强度在 30 K 左右发生了急剧增大, 表明该样品发生了铁磁转变<sup>[12]</sup>. 与之进行对比, 可以发现随着 In 的掺杂, 样品的铁磁转变向更低温度的区域移动. 同时, 在 2 K 时的饱和磁矩也明显地减小. 图 2(c) 绘制了所有样品的场冷 (FC) 磁化强度对温度的一阶导数 ( $dM/dT$ ) 与温度  $T$  的关系曲线, 并将导数的极小值对应的温

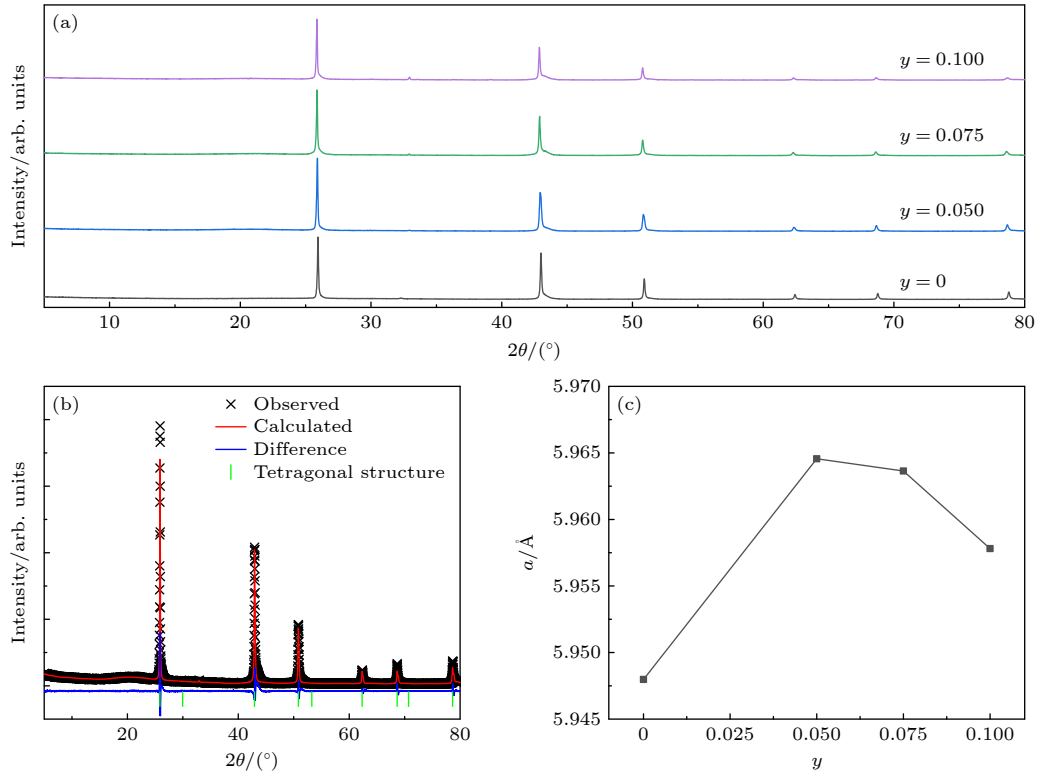


图 1 (a)  $\text{Li}_{1.05}(\text{Zn}_{0.925-y}, \text{Mn}_{0.075}, \text{In}_y)\text{As}$  ( $y = 0, 0.05, 0.075, 0.1$ ) 的 X 射线衍射图; (b)  $\text{Li}_{1.05}(\text{Zn}_{0.875}, \text{Mn}_{0.075}, \text{In}_{0.05})\text{As}$  的 Rietveld 精修结果; (c)  $\text{Li}_{1.05}(\text{Zn}_{0.925-y}, \text{Mn}_{0.075}, \text{In}_y)\text{As}$  ( $y = 0, 0.05, 0.075, 0.1$ ) 的晶格常数  $a$

Fig. 1. (a) The X-ray diffraction patterns for  $\text{Li}_{1.05}(\text{Zn}_{0.925-y}, \text{Mn}_{0.075}, \text{In}_y)\text{As}$  ( $y = 0, 0.05, 0.075, 0.1$ ); (b) the Rietveld refinement of  $\text{Li}_{1.05}(\text{Zn}_{0.87}, \text{Mn}_{0.075}, \text{In}_{0.05})\text{As}$ ; (c) the lattice parameter of  $\text{Li}_{1.05}(\text{Zn}_{0.925-y}, \text{Mn}_{0.075}, \text{In}_y)\text{As}$  ( $y = 0, 0.05, 0.075, 0.1$ ).

度命名为  $T_{\text{diff}}$ .  $T_{\text{diff}}$  与铁磁转变温度密切相关. 我们可以看到, 随着 In 的掺杂,  $T_{\text{diff}}$  的值也明显减小. 为了更好地分析材料中的铁磁转变, 运用 Curie-Weiss 公式,  $\chi = C/(T - \theta) + \chi_0$ , 对高温区顺磁部分的磁化强度与温度的关系曲线 (取温度为 50 K 以上的数据) 进行拟合, 其中  $\chi$  为磁化率 ( $\chi = M/H$ ,  $H$  为外加磁场强度),  $\chi_0$  为与温度无关的常数,  $\theta$  为 Weiss 温度,  $C$  为 Curie 常数. 对于  $\text{Li}_{1.05}(\text{Zn}_{0.925-y}, \text{Mn}_{0.075}, \text{In}_y)\text{As}$  ( $y = 0, 0.05, 0.075, 0.1$ ) 系列样品, 根据拟合结果, 我们绘制了  $1/(\chi - \chi_0)$  与温度  $T$  的关系曲线, 其中  $1/(\chi - \chi_0)$  的线性拟合部分与  $x$  轴的交点即为外斯温度  $\theta$ , 如图 2(d) 所示. 可以看到, 拟合得到的所有样品的  $\theta$  值均为正值, 证明了材料中存在铁磁有序; 随着 In 掺杂浓度增大,  $\theta$  逐渐降低. 可以根据拟合获得的  $C$ , 通过  $C = N\mu_0\mu_{\text{eff}}^2/(3k_B)$  公式, 计算得到有效磁矩  $\mu_{\text{eff}}$ . 我们发现有效磁矩  $\mu_{\text{eff}} \sim 3\mu_B/\text{Mn} - 4\mu_B/\text{Mn}$  ( $\mu_B/\text{Mn}$  表示单个 Mn 原子的磁矩), 小于  $S = 5/2$  时对应  $5.9\mu_B/\text{Mn}$ , 这个现象产生的原因可能是由于在计算有效磁矩时, 假设所有掺杂的 Mn 原子都参与到铁磁相互作用中, 而实际上少量的 Mn 原子未能参与铁磁有序的形成,

却被计算在内.

图 2(b) 中展示了 2 K 下测量的  $\text{Li}_{1.05}(\text{Zn}_{0.925-y}, \text{Mn}_{0.075}, \text{In}_y)\text{As}$  ( $y = 0, 0.05, 0.075, 0.1$ ) 系列样品的等温磁化曲线. 可以看出  $\text{Li}_{1.05}(\text{Zn}_{0.925}, \text{Mn}_{0.075})\text{As}$  的饱和磁矩为  $1.8\mu_B/\text{Mn}$ , 而掺杂 In 后的  $\text{Li}_{1.05}(\text{Zn}_{0.925-y}, \text{Mn}_{0.075}, \text{In}_y)\text{As}$  样品的饱和磁矩则明显地被压制. 从插图中可以清楚看到, 所有样品均出现了磁滞现象, 展现了清晰的磁滞回线. 所有样品的矫顽力  $H_C$  有所不同, 可能是由于在我们的样品中, 掺杂的磁性离子是少量掺杂, 它们的分布是随机的, 这导致矫顽力大小的略微不同. 对于  $y = 0.05$  的样品, 虽然其矫顽力较大于其他样品, 但是基本上处于 10—100 这个数量级, 与  $\text{Li}(\text{Zn}, \text{Mn})\text{As}$  的  $H_C$  相近<sup>[12]</sup>. 表 1 列了  $\text{Li}_{1.05}(\text{Zn}_{0.925-y}, \text{Mn}_{0.075}, \text{In}_y)\text{As}$  ( $y = 0, 0.05, 0.075, 0.1$ ) 系列样品的相关参数  $T_{\text{diff}}$ ,  $\theta$ ,  $\mu_{\text{eff}}$ ,  $H_C$ . 综合以上数据和分析, 可以看出在  $\text{Li}_{1.05}(\text{Zn}_{0.925-y}, \text{Mn}_{0.075}, \text{In}_y)\text{As}$  中, 随着 In 掺杂浓度的增大, 铁磁序被有效压制, 主要原因是 In 掺杂引入的 n 型载流子抵消了  $\text{Li}_{1.05}(\text{Zn}_{0.925}, \text{Mn}_{0.075})\text{As}$  中的部分 p 型载流子, 降低了 p 型载流子的浓度, 从而压制了铁磁有序.

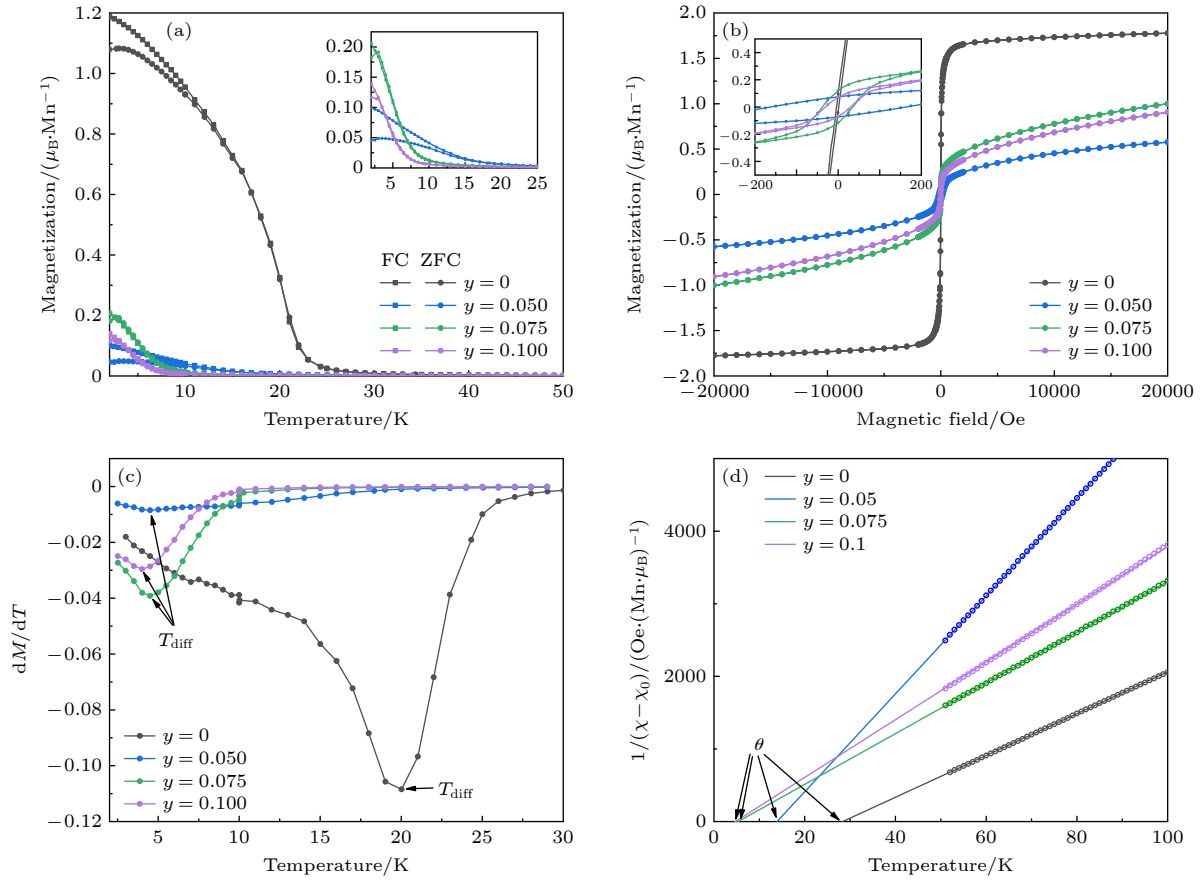


图 2 (a)  $\text{Li}_{1.05}(\text{Zn}_{0.925-y}, \text{Mn}_{0.075}, \text{In}_y)\text{As}$  ( $y = 0, 0.05, 0.075, 0.1$ ) 在 100 Oe 外场下的场冷及零场冷磁化强度曲线, 插图为  $y = 0.05, 0.075, 0.1$  的样品在 2—25 K 的磁化强度曲线; (b)  $\text{Li}_{1.05}(\text{Zn}_{0.925-y}, \text{Mn}_{0.075}, \text{In}_y)\text{As}$  ( $y = 0, 0.05, 0.075, 0.1$ ) 在温度为 2 K 下的等温磁化强度曲线, 插图为 -200—200 Oe 的局部放大图; (c)  $\text{Li}_{1.05}(\text{Zn}_{0.925-y}, \text{Mn}_{0.075}, \text{In}_y)\text{As}$  ( $y = 0, 0.05, 0.075, 0.1$ ) 的磁化强度对温度的一阶导数与温度的关系 ( $dM/dT$ - $T$ ), 箭头标注为  $T_{\text{diff}}$ ; (d)  $\text{Li}_{1.05}(\text{Zn}_{0.925-y}, \text{Mn}_{0.075}, \text{In}_y)\text{As}$  ( $y = 0, 0.05, 0.075, 0.1$ ) 的  $1/(\chi-\chi_0)$  线性拟合结果, 箭头标注为外斯温度  $\theta$

Fig. 2. (a) The temperature dependence magnetization for  $\text{Li}_{1.05}(\text{Zn}_{0.925-y}, \text{Mn}_{0.075}, \text{In}_y)\text{As}$  ( $y = 0, 0.05, 0.075, 0.1$ ) in zero-field cooling (ZFC) and field cooling (FC) conditions with an applied external field of 100 Oe, inset shows the temperature dependence magnetization for  $y = 0.05, 0.075, 0.1$  samples from 2 K to 25 K; (b) the iso-thermal magnetization for  $\text{Li}_{1.05}(\text{Zn}_{0.925-y}, \text{Mn}_{0.075}, \text{In}_y)\text{As}$  ( $y = 0, 0.05, 0.075, 0.1$ ) at 2 K, inset shows the partial enlarged curves with temperature from -200 Oe to 200 Oe; (c) the  $dM/dT$  versus  $T$  curves for  $\text{Li}_{1.05}(\text{Zn}_{0.925-y}, \text{Mn}_{0.075}, \text{In}_y)\text{As}$  ( $y = 0, 0.05, 0.075, 0.1$ ), the arrow marked  $T_{\text{diff}}$ ; (d) the linear fitting results of  $1/(\chi-\chi_0)$  versus  $T$  for  $\text{Li}_{1.05}(\text{Zn}_{0.925-y}, \text{Mn}_{0.075}, \text{In}_y)\text{As}$  ( $y = 0, 0.05, 0.075, 0.1$ ), the arrow marked the weiss temperature  $\theta$ .

表 1  $\text{Li}_{1.05}(\text{Zn}_{0.925-y}, \text{Mn}_{0.075}, \text{In}_y)\text{As}$  ( $y = 0, 0.05, 0.075, 0.1$ ) 的外斯温度  $\theta$ 、 $T_{\text{diff}}$ 、有效磁矩  $\mu_{\text{eff}}$ 、矫顽力  $H_C$

Table 1. The Weiss temperature  $\theta$ ,  $T_{\text{diff}}$ , the effective moment  $\mu_{\text{eff}}$  and the coercive field  $H_C$  of  $\text{Li}_{1.05}(\text{Zn}_{0.925-y}, \text{Mn}_{0.075}, \text{In}_y)\text{As}$  ( $y = 0, 0.05, 0.075, 0.1$ ).

$y$	$\theta/\text{K}$	$T_{\text{diff}}/\text{K}$	$\mu_{\text{eff}}/(\mu_B/\text{Mn})$	$H_C/\text{Oe}$
0	28.4	20	3.9	5
0.05	13.9	4.5	2.6	150
0.075	5.3	4.5	3.6	35
0.1	4.9	4	3.4	30

图 3(a) 展示了  $\text{Li}_{1.05}(\text{Zn}_{0.925-y}, \text{Mn}_{0.075}, \text{In}_y)\text{As}$  ( $y = 0, 0.05, 0.075, 0.1$ ) 的电阻率随温度的变化曲线. 在不同掺杂浓度下的所有样品, 电阻率随温度

降低而升高, 均呈现出半导体行为. 对  $\text{Li}_{1.05}(\text{Zn}_{0.925}, \text{Mn}_{0.075})\text{As}$  样品, 在 2 K 的电阻率是  $8 \Omega\cdot\text{mm}$ , 比文献 [12] 中  $\text{Li}(\text{Zn}, \text{Mn})\text{As}$  的电阻率  $10^{-2} \Omega\cdot\text{mm}$  [12] 高大约 2 个数量级, 这主要是由于本样品中 Li 的掺杂量较低. 在本研究工作中的系列样品中, 随着 In 掺杂浓度的升高, 在 2 K 时的电阻率逐渐增大, 说明  $(\text{Zn}^{2+}, \text{In}^{3+})$  替代引入的 n 型载流子与  $\text{Li}_{1.05}(\text{Zn}_{0.925}, \text{Mn}_{0.075})\text{As}$  中的 p 型载流子相抵消, 导致总的载流子浓度降低, 电阻率增大. 对于  $y = 0.1$  的样品, 发现其在高温段 (例如 300 K) 的电阻率较低, 我们用热激发电导率方程  $1/\rho = A\exp[-E_a/(k_B T)]$  ( $\rho$  为电阻率,  $A$  为热激发常数,  $E_a$  为热激发能,  $k_B$  为玻尔兹曼常数), 对其在室温附近的电阻率和温度



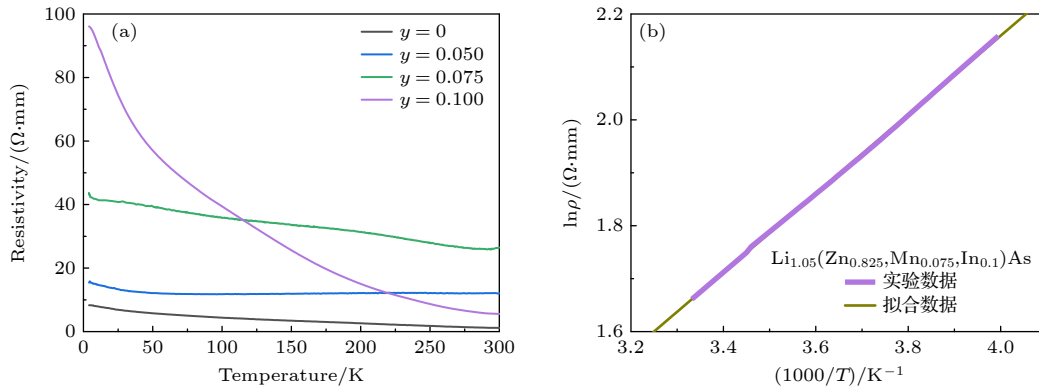


图 3 (a)  $\text{Li}_{1.05}(\text{Zn}_{0.925-y}, \text{Mn}_{0.075}, \text{In}_y)\text{As}$  ( $y = 0, 0.05, 0.075, 0.1$ ) 电阻率随温度变化的关系; (b)  $\text{Li}_{1.05}(\text{Zn}_{0.825}, \text{Mn}_{0.075}, \text{In}_{0.1})\text{As}$  在室温附近的  $\ln \rho - 1000/T$  的实验数据和激发能拟合曲线

Fig. 3. (a) Temperature dependence of  $\text{Li}_{1.05}(\text{Zn}_{0.925-y}, \text{Mn}_{0.075}, \text{In}_y)\text{As}$  ( $y = 0, 0.05, 0.075, 0.1$ ) resistance; (b) experimental data and activation energy fitting curves of  $\ln \rho - 1000/T$  for  $\text{Li}_{1.05}(\text{Zn}_{0.925-y}, \text{Mn}_{0.075}, \text{In}_y)\text{As}$  near room temperature.

关系进行拟合<sup>[27]</sup>, 为了方便处理, 对电阻率取对数, 对温度取倒数, 以  $\ln \rho$  为纵坐标,  $1000/T$  为横坐标, 得到的拟合关系如图 3(b) 所示. 我们可以发现  $\text{Li}_{1.05}(\text{Zn}_{0.825}, \text{Mn}_{0.075}, \text{In}_{0.1})\text{As}$  样品的电阻率和温度满足热发电导率方程, 根据拟合结果, 可以得到  $E_a$  为 0.063 eV.

## 4 结 论

通过在块状 MS  $\text{Li}_{1.05}(\text{Zn}_{0.925}, \text{Mn}_{0.075})\text{As}$  中掺入 In, 成功制备了  $\text{Li}_{1.05}(\text{Zn}_{0.925-y}, \text{Mn}_{0.075}, \text{In}_y)\text{As}$  ( $y = 0, 0.05, 0.075, 0.1$ ) 系列新材料. 该系列材料依旧保持着与 MS  $\text{Li}_{1.05}(\text{Zn}_{0.925}, \text{Mn}_{0.075})\text{As}$  相似的铁磁转变信号. 随着 In 掺杂浓度的增大, 居里温度  $T_C$  明显被压制. 等温磁化强度测量结果表明样品仍然具有明显的磁滞回线. 电阻率测量结果表明在引入 n 型载流子后, 样品仍然保持着半导体行为, 并且随着掺杂浓度的提高, 电阻率逐渐增大. 上述结果表明, 在  $\text{Li}_{1.05}(\text{Zn}_{0.925}, \text{Mn}_{0.075})\text{As}$  中, 随着 In 的掺杂, 引入的 n 型载流子与原有的部分 p 型载流子相抵消, 导致总的载流子浓度降低, 从而对材料内部的铁磁有序产生了抑制作用. 这个系列样品的成功制备证实了载流子在 MS 材料中铁磁有序形成过程中起到的重要作用, 让我们对磁性半导体中的铁磁有序有了更好的认识, 有助于探索新型的磁性半导体材料.

## 参考文献

[1] Žutić I, Fabian J, Sarma S D 2004 *Rev. Mod. Phys.* **76** 323

[2] Dietl T, Ohno H 2014 *Rev. Mod. Phys.* **86** 187  
 [3] Ohno H, Shen N A, Matsukura F, Oiwa A, Endo A, Katsumoto S, Iye Y 1996 *Appl. Phys. Lett.* **69** 363  
 [4] Dietl T 2010 *Nat. Mater.* **9** 965  
 [5] Chen L, Yang X, Yang F, Zhao J, Misuraca J, Xiong P, von Molnár S 2011 *Nano Lett.* **11** 2584  
 [6] Ding C, Qin C, Man H, Inai T, Ning F 2013 *Phys. Rev. B* **88** 041108  
 [7] Gu Y, Guo S L, Ning F L 2019 *J. Semicond.* **40** 081506  
 [8] Guo S L, Ning F L 2018 *Chin. Phys. B* **27** 097502  
 [9] Dietl T, Bonanni A, Ohno H 2019 *J. Semicond.* **40** 080301  
 [10] Deng Z, Zhao G Q, Jin C Q 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 167502 (in Chinese) [邓正, 赵国强, 靳常青 2019 物理学报 **68** 167502]  
 [11] Zhao G Q, Deng Z, Jin C Q 2019 *J. Semicond.* **40** 081505  
 [12] Deng Z, Jin C Q, Liu Q, Wang X, Zhu J, Feng S, Chen L, Yu R, Arguello C, Goko T, Ning F, Zhang J, Wang Y, Aczel A, Munsie T, Williams T, Luke G, Kakeshita T, Uchida S, Higemoto W, Ito T, Gu Bo, Maekawa S, Morris G, Uemura Y 2011 *Nat. Commun.* **2** 422  
 [13] Ding C, Man H, Qin C, Lu J, Sun Y, Wang Q, Yu B, Feng C, Goko T, Arguello C, Ning F 2013 *Phys. Rev. B* **88** 041102  
 [14] Zhao K, Deng Z, Wang X, et al. 2013 *Nat. Commun.* **4** 1442  
 [15] Zhao K, Chen B, Zhao G Q, Yuan Z, Liu Q, Deng Z, Zhu J, Jin C Q 2014 *Chin. Sci. Bull.* **59** 2524  
 [16] Wang X, Liu Q, Lv Y, Gao W, Yang L, Yu R, Li F, Jin C Q 2008 *Solid State Commun.* **148** 538  
 [17] Kamihara Y, Watanabe T, Hirano M, Hosono H 2008 *J. Am. Chem. Soc.* **130** 3296  
 [18] Rotter M, Tegel M, Johrendt D 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 107006  
 [19] Zhao X, Dong J, Fu L, Gu Y, Zhang R, Yang Q, Xie L, Tang Y, Ning F 2022 *J. Semicond.* **43** 112501  
 [20] Dong J, Zhao X, Fu L, Gu Y, Zhang R, Yang Q, Xie L, Ning F 2022 *J. Semicond.* **43** 072501  
 [21] Yu S, Peng Y, Zhao G Q, Zhao J F, Wang X C, Zhang J, Deng Z, Jin C Q 2023 *J. Semicond.* **44** 032501  
 [22] Kuriyama K, Nakamura F 1987 *Phys. Rev. B* **36** 4439  
 [23] Kuriyama K, Kato T, Kawada K 1994 *Phys. Rev. B* **49** 11452  
 [24] Wei S, Zunger A 1986 *Phys. Rev. Lett.* **56** 528  
 [25] Mašek J, Kudrnovský J, Máca F, et al. 2007 *Phys. Rev. Lett.* **98** 067202  
 [26] Toby B H, Von Dreele R B 2013 *J. Appl. Crystallogr.* **46** 544  
 [27] Ding C, Gong X, Man H, Zhi G, Guo S, Zhao Y, Wang H, Chen B, Ning F 2014 *Europhys. Lett.* **107** 17004

# Manipulation of ferromagnetic ordering in magnetic semiconductor $\text{Li}_{1.05}(\text{Zn}_{0.925}, \text{Mn}_{0.075})\text{As}$ by In doping<sup>\*</sup>

Xie Ling-Feng<sup>1)</sup> Dong Jin-Ou<sup>1)</sup> Zhao Xue-Qin<sup>1)</sup>

Yang Qiao-Lin<sup>1)</sup> Ning Fan-Long<sup>1)2)3)4)†</sup>

1) (Zhejiang Province Key Laboratory of Quantum Technology and Device, School of Physics,  
Zhejiang University, Hangzhou 310058, China)

2) (Collaborative Innovation Center of Advanced Microstructures, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

3) (State Key Laboratory of Silicon and Advanced Semiconductor Materials, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China)

4) (Science and Technology Innovation Center, Chifeng High-Tech Industrial Development Zone, Chifeng 025250, China)

( Received 11 December 2023; revised manuscript received 17 January 2024 )

## Abstract

Magnetic semiconductors (MSs) that can manipulate both spin degree of freedom and charge degree of freedom have become an important research field in semiconductor spintronics. In recent years, a new series of bulk form MSs, which are iso-structure to the iron-based superconductors were reported. In these new materials, spins and carriers are separately introduced, and can be precisely manipulated.  $\text{Li}(\text{Zn}, \text{Mn})\text{As}$  with  $T_C \sim 50$  K is the first bulk MS with spins and charges separated. The  $\text{Li}(\text{Zn}, \text{Mn})\text{As}$  has p-type carriers, which is in contradiction with the theoretical calculation results by Mašek et al., who claimed that doping extra Li will induce n-type carriers. So, it is necessary to study the formation reason of hole carriers in  $\text{Li}(\text{Zn}, \text{Mn})\text{As}$  and their effect on ferromagnetic ordering. In this work, a series of  $\text{Li}_{1.05}(\text{Zn}_{0.925-y}, \text{Mn}_{0.075}, \text{In}_y)\text{As}$  ( $y = 0, 0.05, 0.075, 0.1$ ) new materials are successfully synthesized by introducing n-type carriers into the p-type bulk MS  $\text{Li}_{1.05}(\text{Zn}_{0.925}, \text{Mn}_{0.075})\text{As}$  through  $(\text{Zn}^{2+}, \text{In}^{3+})$  substitution. Magnetization measurements reveal that all the samples still maintain a ferromagnetic transition signal similar to MS  $\text{Li}_{1.05}(\text{Zn}_{0.925}, \text{Mn}_{0.075})\text{As}$ , and the Curie temperature  $T_C$  is obviously suppressed with the increase of In-doping concentration. Clear hysteresis loops demonstrate the ferromagnetic ordering state. The resistivity increases gradually with the increase of In-doping concentration. Our results show that the  $(\text{Zn}^{2+}, \text{In}^{3+})$  substitution successfully introduces n-type carriers into  $\text{Li}_{1.05}(\text{Zn}_{0.925}, \text{Mn}_{0.075})\text{As}$ , and the original p-type carriers in  $\text{Li}_{1.05}(\text{Zn}_{0.925}, \text{Mn}_{0.075})\text{As}$ , which are partial neutralized, resulting in the decrease of p-type carrier concentrations, which obviously suppresses the ferromagnetic ordering of  $\text{Li}(\text{Zn}, \text{Mn})\text{As}$ . It reflects the important roles played by carriers in forming ferromagnetic ordering in MS materials. The fabrication of  $\text{Li}_{1.05}(\text{Zn}_{0.925-y}, \text{Mn}_{0.075}, \text{In}_y)\text{As}$  material gives us a better understanding of the mechanism of ferromagnetic ordering in  $\text{Li}(\text{Zn}, \text{Mn})\text{As}$ , and these results will be helpful in searching for more novel magnetic semiconductor materials.

**Keywords:** magnetic semiconductor, Curie temperature, ferromagnetic ordering

**PACS:** 75.50.Pp, 73.40.Lq, 64.70.kg

**DOI:** 10.7498/aps.73.20231949

\* Project supported by the National Key Research and Development Program of China (Grant Nos. 2022YFA1402701, 2022YFA1403202), the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 12074333), and the Key Research and Development Program of Zhejiang Province, China (Grant No. 2021C01002) .

† Corresponding author. E-mail: [ningfl@zju.edu.cn](mailto:ningfl@zju.edu.cn)

In掺杂对磁性半导体 $\text{Li}_{1.05}(\text{Zn}_{0.925}\text{Mn}_{0.075})\text{As}$ 中铁磁序的调控

谢玲凤 董金瓿 赵雪芹 杨巧林 宁凡龙

Manipulation of ferromagnetic ordering in magnetic semiconductor  $\text{Li}_{1.05}(\text{Zn}_{0.925}\text{Mn}_{0.075})\text{As}$  by In doping

Xie Ling-Feng Dong Jin-Ou Zhao Xue-Qin Yang Qiao-Lin Ning Fan-Long

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 73, 087501 (2024) DOI: 10.7498/aps.73.20231949

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231949>

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

二维双金属铁磁半导体 $\text{CrMoI}_6$ 的电子结构与稳定性

Electronic structure and stability of two-dimensional bimetallic ferromagnetic semiconductor  $\text{CrMoI}_6$

物理学报. 2021, 70(20): 207301 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210949>

大面积二维磁性材料的制备及居里温度调控

Research progress of preparation of large-scale two-dimensional magnetic materials and manipulation of Curie temperature

物理学报. 2021, 70(12): 127301 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210223>

一种具有“1111”型结构的新型稀磁半导体 $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)(\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{SbO}$

$(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)(\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{SbO}$ : A novel 1111-type diluted magnetic semiconductor

物理学报. 2021, 70(10): 107501 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201966>

自旋和电荷分别掺杂的新一类稀磁半导体研究进展

Recent progress of a new type diluted magnetic semiconductors with independent charge and spin doping

物理学报. 2019, 68(16): 167502 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20191114>

准二维范德瓦耳斯本征铁磁半导体 $\text{CrGeTe}_3$ 的THz光谱

Quasi-two-dimensional van der Waals ferromagnetic semiconductor  $\text{CrGeTe}_3$  studied by THz spectroscopy

物理学报. 2022, 71(23): 237303 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20221586>

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

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

物理学报. 2019, 68(10): 107501 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190019>