

博士学位论文

<u> 猛掺杂锌砷基稀磁半导体 (Ba,K)(Zn,Mn)₂As2</u> <u> 薄膜的制备与物理性质研究</u>

作者姓名:	王瑞
指导教师:	曹立新研究员
	中国科学院物理研究所
学位类别:	理学博士
学科专业:	凝聚态物理
培养单位:	中国科学院物理研究所

2020年12月

Synthesis and physical properties of thin films of <u>Mn-doped ZnAs-based diluted magnetic</u> <u>semiconductor (Ba,K)(Zn,Mn)₂As₂</u>

A dissertation submitted to

University of Chinese Academy of Sciences

in partial fulfillment of the requirement

for the degree of

Doctor of Philosophy

in Condensed Matter Physics

By

Wang Rui Supervisor: Professor Cao Lixin

Institute of Physics

Chinese Academy of Sciences

December 2020

中国科学院大学 研究生学位论文原创性声明

本人郑重声明:所呈交的学位论文是本人在导师的指导下独立进行研究工作所取得的成果。尽我所知,除文中已经注明引用的内容外,本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的研究成果。对论文所涉及的研究工作做出贡献的其他个人和集体,均已在文中以明确方式标明或致谢。

作者签名:

日 期:

中国科学院大学 学位论文授权使用声明

本人完全了解并同意遵守中国科学院有关保存和使用学位论文的规定,即 中国科学院有权保留送交学位论文的副本,允许该论文被查阅,可以按照学术 研究公开原则和保护知识产权的原则公布该论文的全部或部分内容,可以采用 影印、缩印或其他复制手段保存、汇编本学位论文。

涉密及延迟公开的学位论文在解密或延迟期后适用本声明。

作者签	名:		导师领	签名:
日	期 :		日	期 :

摘 要

本文使用脉冲激光沉积的方法首次成功地制备了锰掺杂锌砷基 II-II-V 族稀 磁半导体 (Ba,K)(Zn,Mn)₂As₂ 薄膜。薄膜的制备方法与物理性质的研究主要包 括以下几个部分:

- 为了制备、研究在空气中较为敏感的材料的薄膜,我们开发、研制了集脉 冲激光沉积、X 射线衍射、光刻、金属电极沉积、引线键合、低温电输运 测量等于一体的综合研究系统,以上的操作均在不受空气影响的保护性气 氛下进行。
- 2. 我们在 Si、SrTiO₃、LaAlO₃、(La,Sr)(Al,Ta)O₃和 MgAl₂O₄等多种单晶 衬底上,首次成功地制备了单相、单向外延的锰掺杂锌砷基稀磁半导体 Ba_{1-x}K_x(Zn_{1-y}Mn_y)₂As₂(x = 0.03、0.08, y = 0.15)薄膜。当 x = 0.03 时,薄膜具有相对较高的电阻率、较弱的磁性和较大的能隙,而当 x = 0.08 时,薄膜具有更好的导电性和更优的磁性能。在 (La,Sr)(Al,Ta)O₃ 衬 底上生长的 x = 0.08 的薄膜中发现了很强的磁晶各向异性,其磁矩极化方 向与薄膜的生长方向几乎平行。在获得高质量稀磁半导体薄膜的基础上, 我们首次成功地制备了由晶格结构相同的磁性半导体薄膜与铁基超导体薄 膜集成的外延异质结。
- 3. 通过对锌砷基稀磁半导体 Ba_{0.92}K_{0.08}(Zn_{0.85}Mn_{0.15})₂As₂ 薄膜的进一步研究,我们发现: (1)存在长程铁磁有序与短程反铁磁有序之间的竞争; (2)薄膜的低温电导率符合莫特变程跃迁电导定律,即 ln(σ) ~ T⁻¹/₄; (3)磁电导率与磁化强度的平方成正比,比例因子与 T⁻¹/₂ 相关; (4)空穴载流子处于安德森定域态,由于同时存在磁性 Mn²⁺离子,薄膜中形成束缚磁极子 (BMP),每个 BMP 内部因为存在 p - d 交换作用形成铁磁序,而在 BMP 之间通过载流子跃迁形成长程铁磁有序; (5)载流子在薄膜中比在多晶中更定域化的原因是拉应力导致的 As 原子层间距(d_i)的增大,这种变化还可能会使同一掺杂下样品的居里温度向高温移动。
- 鉴于单晶衬底自身的磁性信号对薄膜的磁性测量的影响,我们系统地研究 了多种钙钛矿氧化物、氧化镁和硅等单晶的磁性质。直接的磁信号测量显

示,它们的磁性是由内禀抗磁性、铁磁性、以及磁性杂质引起的顺磁性三 部分构成。利用不同类型磁信号的不同特征,我们可以分别得到单晶衬底 的三种磁信号,并讨论它们对一定体积的磁性薄膜的测量的影响。我们发 现,硅单晶衬底的顺磁性部分对薄膜的磁性的测量影响是最小的,并由此 提出了一种更精确地获得薄膜的本征的磁信号的方法。此外,我们讨论了 不同单晶衬底的抗磁性随温度的变化率 *d*χ/*dT* 的大小与符号,这种变化 在前人的工作中通常被忽略。

关键词: 稀磁半导体薄膜,脉冲激光沉积,保护性气氛薄膜综合研究系统,安 德森定域化,单晶衬底的磁性

Abstract

In this paper, a new type of manganese-doped zinc-arsenic-based II-II-V diluted magnetic semiconductor $(Ba, K)(Zn, Mn)_2As_2$ thin films were successfully prepared for the first time by using pulsed laser deposition method. The growth method and the the research of various physical properties mainly includes the following parts:

- For the growth and research of thin films of air-sensitive materials, a comprehensive system which enables the whole process of pulsed laser deposition, X-ray diffraction, Hall bar photoetching, electrodes metal deposition, wire bonding, and low-temperature electrical transport measurement all performed in an environment protected which excludes the air was developed.
- 2. Single-phased, single-oriented thin films of Mn-doped ZnAs-based diluted magnetic semiconductor (DMS) Ba_{1-x}K_x(Zn_{1-y}Mn_y)₂As₂ (x = 0.03, 0.08; y = 0.15) have been deposited on Si, SrTiO₃, LaAlO₃, (La,Sr)(Al,Ta)O₃, and MgAl₂O₄ substrates, respectively. In comparison with films of x = 0.03 which possess relatively higher resistivity, weaker magnetic performances, and larger energy gap, thin films of x = 0.08 show better electric and magnetic performances. Strong magnetic anisotropy is found in films of x = 0.08 grown on (La,Sr)(Al,Ta)O₃ substrate with their magnetic polarization aligned almost solely on the film growth direction. Under the condition of obtaining high-quality DMS films, we successfully fabricated the heterojunction composed of epitaxial magnetic semiconductor films and epitaxial iron-based superconductor films with the same structure for the first time.
- 3. Further measurements of magnetic and electrical transport properties of the $Ba_{0.92}K_{0.08}(Zn_{0.85}Mn_{0.15})_2As_2$ thin films were performed in this work, and several results have been found. Firstly, there is a competition of long-range ferromagnetic order and short-range antiferromagnetic order in the thin films. Secondly, the conductivity of the thin film of x=0.08 conforms to the Mott variable range hopping law of conductivity, $ln(\sigma) \sim T^{-\frac{1}{4}}$. Thirdly,

the magnetic conductance is proportional to the square of the relative magnetization, and the proportionality factor is related to $T^{-\frac{1}{2}}$. Fourthly, the source of the ferromagnetism of the film can be explained in this way, the hole carriers are in Anderson's localized state, and Bound Magnetic Pole (BMP) state will be formed in the films as the presence of Mn^{2+} ions. The long-range ferromagnetic is associated with the transition of carriers between BMPs. Lastly, through the comparison and analysis of the lattice constant and localization of the samples, we found that the increase in the inter-layer As atomic distance (d_i) caused by tensile stress may be the reason why the carriers in the film are more localized than these in the polycrystalline, and this change may make the Curie temperature of thin films in the same doping move to high temperature.

4. Considering the influence of the magnetic signal of the single crystal substrate itself on the magnetic measurement of the magnetic thin film, we systematically studied the magnetic properties of a variety of single crystals such as perovskite oxides, magnesium oxide and silicon. The direct magnetic measurement showed that the magnetic signal of these single-crystals include three contributions, namely, intrinsic diamagnetic contribution, ferromagnetic contribution, and paramagnetic contribution due to magnetic impurities. Using the different characteristics of these above contributions, we got three kinds of magnetic contributions separately. Then, we analysed their influence on the magnetic measurement of a certain volume of magnetic thin film. It could be found that the paramagnetic contribution of the silicon single-crystal substrate has the lowest influence on the measurement, and a method of obtaining relatively accurate magnetic signal of thin films has been proposed from this. In addition, we discussed the change in the intrinsic diamagnetism with temperature, $d\chi/dT$, of different single crystals, which are usually ignored in previous works.

Keywords: thin films of diluted magnetic semiconductor, pulsed laser deposition, comprehensive system for thin film research under protective environment, Anderson localization, magnetism of single crystal substrates

目 录

摘	要…			i
Al	ostra	$ct \cdots$		iii
B	录…			v
第	1 章	绪论		1
	1.1	稀磁半	导体的发展与分类 ······	1
	1.2	锌砷基	稀磁半导体	4
		1.2.1	锌砷基稀磁半导体分类	5
		1.2.2	$(Ba, K)(Zn, Mn)_2As_2$ 材料研究进展 · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	10
	1.3	稀磁半	导体的电子学应用 ······	17
		1.3.1	安德烈夫反射结 ······	17
		1.3.2	自旋场效应晶体管	20
		1.3.3	其他电子学应用 ······	22
	1.4	安德森	定域化与磁电导	23
		1.4.1	安德森定域化······	23
		1.4.2	最近邻跃迁与变程跃迁	25
		1.4.3	自旋依赖的变程跃迁电导	28
	1.5	多种氧	化物、硅单晶衬底材料的磁性	34
	1.6	本论文	研究内容介绍 · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	37
第	2章	薄膜	制备与表征方法	39
	2.1	保护性	三、气氛薄膜综合研究系统	39
	2.2	薄膜物	四理沉积方法 ·······	41
		2.2.1	脉冲激光沉积	41
		2.2.2	磁控溅射 · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	43
	2.3	薄膜表	征方法	45
		2.3.1	薄膜 X 射线衍射 ······	45

		2.3.2 薄膜 X 射线反射	46
		2.3.3 薄膜表面分析与成分分析 ······	49
		2.3.4 引线键合与低温电输运测试 ······	50
		2.3.5 低温、磁场下电输运与磁性测试 ······	51
	2.4	保护气氛下薄膜样品的光刻 ······	54
		2.4.1 紫外曝光 ·······	54
		2.4.2 氩离子束刻蚀 ······	55
第	3 章	稀磁半导体 (Ba, K)(Zn, Mn) ₂ As ₂ 薄膜 · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	57
	3.1	研究背景	57
	3.2	(Ba, K)(Zn, Mn) ₂ As ₂ 薄膜的制备与结构表征 ······	57
		3.2.1 多晶靶材的粉末衍射	57
		3.2.2 薄膜的制备工艺与 X 射线衍射 ······	59
		3.2.3 薄膜厚度的 X 射线反射表征	62
	3.3	(Ba, K)(Zn, Mn) ₂ As ₂ 薄膜的基本物理性质	63
		3.3.1 薄膜的表面形貌与组分分析 ······	63
		3.3.2 不同衬底上的薄膜的电阻率 ······	64
		3.3.3 不同衬底上的 薄膜的磁信号 ······	65
	3.4	$(Ba, K)(Zn, Mn)_2As_2/Ba(Fe, Co)_2As_2$ 异质结的制备	69
	3.5	本章小结	72
第	4章	(Ba, K)(Zn, Mn) ₂ As ₂ 薄膜中拉应力诱导的安德森定域态 ······	73
	4.1	研究背景 · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	73
	4.2	实验方法 ······	74
	4.3	$(Ba, K)(Zn, Mn)_2As_2$ 薄膜中的反铁磁序与铁磁序的竞争 · · · · · · · ·	75
	4.4	$(Ba, K)(Zn, Mn)_2As_2$ 薄膜的电输运性质······	77
	4.5	定域态薄膜的磁电导模型	80
	4.6	(Ba, K)(Zn, Mn) ₂ As ₂ 薄膜定域态的成因	86
	4.7	本章小结 · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	90

第5章	□ 多种氧化物、硅单晶衬底材料的磁性研究 ····································	91		
5.1	研究背景	91		
5.2	实验方法 · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	92		
5.3	单晶衬底材料的磁性 · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	92		
	5.3.1 内禀抗磁性 ······	92		
	5.3.2 铁磁性	93		
	5.3.3 郎之万顺磁性 ······	94		
5.4	対底磁性对薄膜磁性测量的影响 ······	98		
5.5	本章小结	100		
第6章	: 结论与展望	101		
参考文	献 1	105		
致谢⋯		23		
作者简历及攻读学位期间发表的学术论文与研究成果				

(此页空白)

表 格

1.1	五类稀磁半导体的基本性质	5
1.2	"111"、"122"和"1111"三类锌砷基稀磁半导体	6
1.3	几种不同模型下的 ρ – T 关系和 MC – T 关系 ······	34
3.1	$Ba_{1-x}K_x(Zn_{1-y}Mn_y)_2As_2$ (x=0.3, y=0.15) 靶材的粉末 X 射线	
	衍射的晶格结构精修结果	58
3.2	PLD 方法生长 Ba _{1-x} K _x (Zn _{0.85} Mn _{0.15}) ₂ As ₂ 薄膜的实验参数 ······	59
3.3	Ba _{1-x} K _x (Zn _{0.85} Mn _{0.15}) ₂ As ₂ 薄膜的磁测量结果	69
4.1	Ba _{0.92} K _{0.08} (Zn _{0.85} Mn _{0.15}) ₂ As ₂ 薄膜在 2 K 时的 M-H 曲线拟合结果	78
5.1	不同单晶衬底的磁性: χ_{dia} 表示内禀抗磁磁化率, $d\chi_{dia}/dT$ 表示	
	抗磁磁化率随温度线性变化的快慢, Msferro 表示 300 K 时铁磁	
	饱和磁化强度, <i>M_{para}</i> (5T, 2K) 表示 2 K、5 T 时顺磁性的磁化强	
	度, IC 表示杂质浓度	98

(此页空白)

插 图

三类不同磁性质的半导体[1] 1.1 1 Li_{1.1}(Zn_{1-x}Mn_x)As 多晶的磁、电性质^[39]: (a) Li_{1.1}(Zn_{1-x}Mn_x)As 1.2 的磁化强度-温度曲线; (b) Li_{1.1}(Zn_{1-x}Mn_x)As 在 2 K 时的磁滞回 线; (c) Li_{1.1}(Zn_{1-x}Mn_x)As (x=0.05) 在不同温度时的霍尔电阻 ·· 7 Ba_{1-x}K_x(Zn_{1-v}Mn_v)₂As₂多晶的磁、电性质^[40]: (a) 电阻率-温度 1.3 曲线,(b)磁化强度-温度曲线;(c)2K时的磁滞回线;(d)某一 组分(x=0.15, y=0.1)的样品在不同温度时的霍尔电阻 ······· 8 1.4 (La_{1-x}Ba_x)(Zn_{1-x}Mn_x)AsO 多晶的电、磁性质^[42]: (a) 表示母体 LaZn_{0.9}Mn_{0.1}AsO 的磁化强度-温度曲线,实线为 Curie-Weiss 定 律曲线; (b) 1000 Oe 下的零场冷与场冷时的磁化强度-温度曲线; (c) 5 K 时的磁滞回线; (d) 电阻率-温度曲线…………… 101.5 Ba_{0.8}K_{0.2}(Zn_{0.9}Mn_{0.1})₂As₂多晶的 μ SR 的实验结果^[40]: (a) 不同温 度时零场下 μSR 时间谱; (b) 通过零场下和 50 Oe 的弱垂直场 下 μSR 测量方法得到的铁磁序体积占比随温度的变化曲线,插 图为同一样品的直流磁化率。Ba_{0.8}K_{0.2}(Zn_{0.9}Mn_{0.1})₂As₂ a-PDF、 m-PDF 测试结果^[46]: (c) 正交模型中原子链 Mn1-As2-Mn2 夹 角随温度的变化; (d) m-PDF 两种模型下的度量因子, 虚线表 $\overline{\pi} T_c = 180 \text{ K} \cdots$ 12(Ba, K)(Zn, Mn)₂As₂ 的光谱学研究^[44,45]: (a) Mn L_{2.3} 边的 XAS, 1.6 用来比较的元素有 Ga0.922Mn0.078As、Ga0.958Mn0.042N、Mn 金 属、Ba(Fe_{0.92}Mn_{0.08})₂As₂、LaMnO₃和 MnO^[44]; (b) 通过 Onresonance 谱和 Off-resonance 谱相减得到的Mn 3d 的分波态密 度^[44]; (c) On-resonance ARPES (左上) 与 Off-resonance (右 上) ARPES 的能量密度和各自的二阶导数^[45] …………… 13

(a) 在 T = 2 K 时, $(Ba_{0.75}K_{0.25})(Zn_{0.95}Mn_{0.05})_2As_2$ 块材在 As K 1.7吸收边附近的 XAS (黑色) 与 XMCD (蓝色); (b) 2 K 时 K 吸 收边附近的 XMCD 回线与超导量子干涉仪直接磁测量的磁滞回 线比较; (c) As K 吸收边附近的 XMCD 的温度依赖曲线(点) 与零场冷下测试的超导量子干涉仪直接磁测量的磁化强度-温度曲 (a) (Ba_{0.75}K_{0.25})(Zn_{0.95}Mn_{0.05})₂As₂ 多晶在不同压力下的电阻-温度 1.8 曲线^[47]; (b) 不同压力下的 XMCD 信号^[47]; (c) 晶格参数随压力 的变化,数据在一个大气压下归一化。左边插图为 ThCr₂Si₂ 的 晶格结构和层间 As-As 距离 d 的随压力的变化情况,右边插图则 为 MnAs₄ 四面体几何与 As-Mn-As 夹角 α 随压力的变化情况^[48] ··· 16理论计算的 1.5 K 下的 G(V)/Gn - V 曲线, $P \setminus Z$ 和 Δ 取值情 1.9 况如图中所示^[72]..... 18 1.10 (a) 层状 (Ga,Mn)As 安德烈夫反射结结构示意图; (b) 370 mK 时 1.11 (a) (Ba, K)(Zn, Mn)₂As₂ 点接触安德烈夫反射结结构示意图; (b) 1.7 K 时标准化电导-电压谱(红色点)与 BTK 理论拟合(蓝色 实线) [40] 191.12 测量 (In,Mn)As 电输运性质的标准霍尔器件的示意图,通过测量 样品的霍尔电阻 $R_{Hall} = V_{Hall}/I$ 来测量磁化强度 $M^{[15]}$ ········· 201.13 (a) 不同门电压下的 R_{Hall} – B 回线, 插图为更高磁场下的回线 图^[13]; (b) 在不同门电压下的剩余 R^s_{Hall} 温度依赖曲线, 插图为 Arrot 表示法 $(R_{Hall}^2 - B/R_{Hall})$ ^[13]; (c) 32 K 时, R_{Hall} 在不同 过程中随时间的变化,用来展示电场调控磁化翻转,插图为 R_{Hall} 回线^[15]; (d) 通过电场实现导电通道退磁^[15] …………… 21 1.14 (a) 以 GaAs 为基础的稀磁半导体异质结构和电子自旋注入的示 意图^[12]; (b) 在 T = 6 K、外磁场 H = 1000 Oe 时,正向偏压下 的电至光子的总数量(黑色)和对应的极化率(红色)^[12] ……… 221.15 (a) 平均自由长度为 l 的扩展态波函数; (b) 局域长度为 ξ 的定域 态波函数; (c) 区分扩展态和定域态的迁移率边缘 *E*, 以及对应 两种不同的电导行为,实线为扩展态,虚线为定域态^[87]..... 24

1.16	(a) 最近邻跃迁和变程跃迁示意图; (b) 无序系统中定域中心之间 的能量差与距离的关系示意图	26
1.17	Lao _z Cao ₂ MnO ₂ 薄膜的电阻率: (a) 测试是否符合 VBH 行为,	20
	(b) 实验数据与拟合模型的比较 ^[102]	29
1.18	拟合参数 A(T) 与 J(T) 随温度的变化关系,实心点为 B 函数拟	
	合,而空心点表示 B² 拟合^[103]	31
1.19	磁性半导体薄膜 Ti _{0.24} Co _{0.76} O ₂ 在 5 K 时的磁电阻情况: (a) $m-H$	
	曲线; (b) 通过公式 1.39 计算的 $\rho - H$ 曲线; (c) $\rho - H$ 实验曲	
	线[111]	33
1.20	(a) 使用超导量子干涉仪磁力计测量的生长在 R 切蓝宝石衬底上	
	的 HfO_2 薄膜在室温时的磁滞回线,分为磁场平行与垂直衬底表	
	面 ^[30] ; (b) 不同单晶在 300 K 时, 铁磁页献的磁化强度信号, 上、	
	下分别为宽与窄的磁场区域[117]	36
2.1	保护性气氛薄膜综合研究系统结构示意图	40
2.2	PLD 设备的结构示意图,虚线框内为 PLD 方法生长薄膜的四个	
	步骤	42
2.3	磁控溅射设备原理示意图	44
2.4	X 射线反射原理示意图	47
2.5	理论计算的菲涅尔反射率曲线	48
2.6	(a) 扫描电子显微镜结构示意图; (b) 电子与固体表面之间的相互	
	作用	49
2.7	单级 G-M 制冷机结构简图 ^[155]	51
2.8	PPMS 的结构图与 PPMS 的测量组件的主要组成部分 ^[156]	52
2.9	SQUID-VSM 测试磁信号的方法简图 ^[157]	53
2.10	考夫曼离子源结构示意图	56
3.1	Ba _{1-x} K _x (Zn _{1-y} Mn _y) ₂ As ₂ (x=0.3, y=0.15)多晶粉末的 XRD 图	

3.2	$Ba_{1-x}K_{x}(Zn_{0.85}Mn_{0.15})_{2}As_{2}$ (x = 0.03, 0.08) 薄膜在原位或非原位 的 X 射线衍射谱, 対底分别为 (a) LSAT (原位). (b) LSAT (非	
	原位)、(c) STO (非原位)、(d) LAO (非原位), (e) Si (原位)、	
	(f) MAO (原位),两条垂直线分别标记 x=0.03 薄膜的 (004) 峰	
	和 (008) 峰	60
3.3	Ba _{1-x} K _x (Zn _{0.85} Mn _{0.15}) ₂ As ₂ 薄膜的 (103) 面衍射峰(红色实线)与	
	STO 衬底的 (110) 面衍射峰(蓝色实线) φ 扫描极坐标图	61
3.4	Ba _{1-x} K _x (Zn _{0.85} Mn _{0.15}) ₂ As ₂ 薄膜的 XRR 谱,插图为 XRR 测量的	
	薄膜厚度与沉积脉冲数之间的关系,红色实线为截距为零的线性	
	拟合	62
3.5	(a) (Ba,K)(Zn,Mn) ₂ As ₂ 薄膜的 SEM 照片; (b) 靶材 (Bulk)、低	
	真空条件(P = 5 Pa)下沉积的薄膜与高真空(P = 1×10^{-5} Pa)	
	条件下沉积的薄膜的 EDX 谱,图中的饼图为 EDX 谱拟合得到的	
	K 百分含量,红色垂直虚线标记了 K 元素 K α 特征 X 射线对应	
	的能量位置	63
3.6	生长在 STO、LSAT、LAO 等衬底之上,具有不同 K 掺杂含量	
	的 Ba _{1-x} K _x (Zn _{0.85} Mn _{0.15}) ₂ As ₂ (x=0.03、x=0.08) 薄膜的电阻率	
	随温度变化曲线	64
3.7	(a)-(e) 场冷和零场冷下磁化强度随温度变化曲线: (a)(b) 生长	
	在 LSAT 上的 K 掺杂为 $x = 0.08$ 的薄膜, (c) LSAT 单晶衬底,	
	(d)(e) 由 (a)-(c) 的信号处理得到。(f) 薄膜样品与 LSAT 单晶衬	
	底的磁滞回线,插图为数据在低磁场的放大	65
3.8	扣除衬底的信号后,不同的薄膜样品在场冷与零场冷下的 $M - T$	
	田线, $H = 500$ Oe, 磁场垂直或半行于溥齅表面: (a)、(b) 生长	
	低上, K 疹亲浓度 / 0.08; (a) 生 下 仕 LAO 利 低 ⊥, K 疹 余 液 度 为 0.08	67
2.0	上图 不同的薄腊样日日相关社府 (唐代) 左 0 U 下的 M U	07
3.9	上图: 小问的溥族样面与相关利瓜(虚线)任 2 K 下的 $M = \Pi$ 曲维 磁场垂直 (立维) 武平行 (占维) 王藩뼙表面, (a) (b)	
	山线, 磁场垂直(矢线) 或 1 1 (点线) J 傳展农面: (a) (b) 生长在 LSAT 衬底上, K 掺杂为 0.08、0.03• (c) 生长在 STO 衬	
	底上, K 掺杂为 0.08: (d) 生长在 LAO 衬底上, K 掺杂为 0.08.	
	下图为在低磁场区域的放大	68

3.10	(a)-(c) 生长在 STO 上的超导 (SC) Ba(Fe, Co) ₂ As ₂ 薄膜、稀磁	
	半导体(DMS)(Ba,K)(Zn,Mn) ₂ As ₂ 薄膜与稀磁半导体/超导	
	(DMS/SC)(Ba,K)(Zn,Mn) ₂ As ₂ /Ba(Fe,Co) ₂ As ₂ 异质结的 XRD	
	谱, (e) 三个样品的 XRD 谱在 $2\theta = 25 - 29^{\circ}$ 角度范围内的放大。	
	(d) 生长异质结时的温度与时间关系曲线	70
4.1	标准霍尔器件的显微图片与测量方法示意图	75
4.2	(a) Ba _{1-x} K _x Zn _{0.85} Mn _{0.15} As ₂ (x=0.08)/Si 薄膜样品的不同温度下	
	的 M – H 曲线; (b) 修正得到的薄膜本身的磁信号, 左边插图为	
	温度 2 K、20 K 时 $M - H$ 曲线在低场的放大,右边插图则为高	
	温时,实验与理论 M – H 曲线比较; (c) 使用 F(x) 函数对薄膜	
	在 2 K, $H > 2.5$ T 时的 $M - H$ 曲线进行拟合; (d) 同 (c) 相同	
	的方法拟合磁场平行薄膜表面时的 M – H 曲线	76
4.3	(a) Ba _{0.92} K _{0.08} (Zn _{0.85} Mn _{0.15}) ₂ As ₂ 薄膜的电输运性质: (a) 电阻率	
	温度曲线,插图为电导率-温度曲线的 VRH 画法;(b) 不同温度	
	下的磁电阻曲线	79
4.4	(a) 2 K 时 $MC - H$ 曲线与 $m^2 - H$ 曲线比较; (b) 不同温度时的	
	$MC - m^2$ 曲线	80
4.5	不同温度下的 MC 与 T^p 、 m^2 乘积的关系, p 分别为 $-1/3$ (a)、	
	-1/2 (b), $-2/3$ (c)	81
4.6	(a) ZnAs 面的俯视图; (b) 考虑自旋相互作用的跃迁模型	82
4.7	数值方法得到的 MC 仿真结果,横坐标为 $m^2 \cdot T^{-0.5}$ 。 α 、B 的	
	取值由零场时的电导率曲线拟合得到, 交换能 J 的取值如图中所	
	示, q 的取值 0 ~ 3 则分别对应图 (a) - (d)	83
4.8	磁电导同 m ² 在 2 K 时的关系, 蓝色方块为数据曲线, 红色实线	
	和虚线分别为忽略和考虑 m ² 的二次方相; 插图为 2 K 时最概然	
	距离 \overline{R} 同 m^2 的关系 · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	85

- 4.9 不同厚度的薄膜样品: (a) 为 XRD 全谱, (b) 为薄膜(008)晶面衍 射峰附近的放大,虚线表示衍射峰的峰位, (c) 为得到的 c 轴晶 格常数, (d) 为使用 Poisson 系数计算得到的 a 轴晶格常数,□
 和 分别表示衬底为 LSAT 和 STO,蓝色虚线表示相近掺杂的 块材的晶格常数; (e) 为电导率的 VRH 表达,红色直线为线性拟 合曲线, (f) 为拟合参数 α³B/k_B 的结果同薄膜厚度的关系...... 87
- 4.10 (a) 生长在 Si 单晶衬底之上的 Ba_{0.92}K_{0.08}(Zn_{0.85}Mn_{0.15})₂As₂ 薄膜 的在零场冷(ZFC) 与场冷(FC)时的磁化率 温度曲线; (b) 磁化率 温度的居里外斯拟合 ····· 89

- 5.4 不同单晶衬底的顺磁性信号: (a) 在 2 K 时,扣除抗磁性影响的 顺磁贡献部分及布里渊函数拟合; (b) 不同衬底的磁性杂质的含 量与文献^[117]的比较; (c) 不同衬底的 Δ_{X dia}/ΔT ······ 97

第1章 绪论

第三次工业革命以来,得益于信息技术的迅猛发展,人们的生产、生活 日益便捷、丰富、多彩。信息技术的两大基石材料分别是,利用电子电荷特 性的半导体材料 (Semiconductor Materials)和利用电子自旋特性的磁性材料 (Magnetic Materials)。随着技术的不断进步,人们利用半导体材料制作了超大 规模集成电路,利用磁性材料制作了信息存储器等。如果用一种可以同时发挥 电子的电荷性质和自旋性质的新型材料来制备电子学器件,那么该器件就可以 同时完成逻辑运算和信息存储,这必然会从根本上简化设备结构、增强设备功 能。

1.1 稀磁半导体的发展与分类

原子是组成物质的基本粒子,原子又是由原子核和核外电子组成。在凝聚 态物理中,电子被普遍讨论:一方面,电子带负电,电量为 1.602×10⁻¹⁹ C, 固体物质按照其电子的能带结构分为导体、半导体、绝缘体;另一方面,电子 存在自旋,大小为1个波尔(Bohr)磁矩,即 9.274×10⁻²⁴J·T⁻¹,物质按照 磁性的特点一般又可以划分为铁磁材料、反铁磁材料、亚铁磁材料、顺磁材料、 抗磁材料等,而电子的自旋正是这些材料磁性的主要来源。目前,正是分别利 用电子的电荷属性和自旋属性,人们制作出半导体器件和磁存储器件;而同时 利用电子的电荷属性和自旋属性除了是电子学应用上的需求外,也可能导致材 料中新的磁电、磁光等物理现象的发现。



图 1.1: 三类不同磁性质的半导体^[1] Figure 1.1: Three types of semiconductors^[1]

对于半导体材料来说,根据其是否含有磁性原子可以分为三类[1]:(1)不

存在磁性原子的无磁半导体(Nonmagnetic Semiconductor,图 1.1.A),(2) 在 无磁性半导体中掺入磁性原子的稀磁半导体(Diluted Magnetic Semiconductor, DMS,图 1.1.B),(3)存在周期性磁性原子的磁性半导体(Magnetic Semiconductor,图 1.1.C)。从上世纪 60 年代发现的 Eu、Cr 的硫化物磁性半导体,到 近些年发现的锌砷基稀磁半导体,大概存在以下五种典型的磁性半导体。

1. 浓缩型磁性半导体(第一代)

上世纪 60 年代末,人们发现 Eu、Cr 的硫化物半导体中存在铁磁特性,他 们作为第一代磁性半导体,开启了磁性半导体的研究^[2]。这一类的磁性半导 体中每个晶胞的某一晶格位置上都含有磁性元素(如图 1.1.C),故也被称为 浓缩磁性半导体(Concentrated Magnetic Semiconductors)。其主要有岩盐(如 EuO、EuS)和尖晶石(如 CdCr₂S₄、CdCr₂Se₄)两种晶格结构^[2]。在这类半导 体材料中,能带电子和磁性原子附近的局域电子之间的交换作用,产生了很多 奇异的物理性质,例如铁磁相变时能隙出现红移^[1]。为了提高样品的居里温度, 往往向样品中掺杂 +3 价的磁性离子来代替 +2 价磁性离子,但是为了保证样 品的绝缘性,会同时掺入同比例的 V 族元素来代替 VI 族元素。比如在 EuO 体 系中,等比例掺杂 Gd、N 的 Eu_{1-x}Gd_xO_{1-x}N_x,在 x=0.1 时居里温度达到最 高,为 130 K^[3]。

但是,此类磁性半导体存在以下几个问题:(1)单晶的生长相对缓慢,即 使是生长一块体积很小的单晶,可能也需要几周的时间^[1],(2)其在晶格结构 上不同于 Si、GaAs 这些典型的半导体材料,这意味着异质结的制备非常困 难^[1]。这些特点严重制约了此类材料的电子学应用,因此,对此类半导体的研 究主要局限于基础研究和概念型器件的研究。

2. II-VI 族稀磁半导体(第二代)

20世纪 80年代,人们开始向 II-VI 族非磁性半导体中掺入少量磁性原子, 来产生磁性(如图 1.1.B),如在 CeTe 和 ZnSe 中掺入少量的 Mn 原子,这类 II-VI 族稀磁半导体被称作第二代磁性半导体。此类稀磁半导体中的 II 族元素 被等价的磁性过渡族金属原子(如 Mn) 替代,半导体仍保持闪锌矿结构或纤 锌矿结构,替代的磁性离子处于一个四面体环境。磁性原子是等价替代,既不供 给载流子,也不束缚载流子,只引入了局域自旋,因此,能够达到较高的磁性 原子浓度,一般表现出绝缘体的导电性质。阴离子 p 态和 Mn 的 d 态之间的自 旋杂化导致了 Mn 原子之间的超交换作用,使得 Mn 磁矩之间存在短程反铁磁 性耦合,这导致了在不同的磁性原子浓度下,材料表现出顺磁、自旋玻璃、反

 $\mathbf{2}$

铁磁等不同的磁性行为。直到 90 年代末才在Cd_{1-x}Mn_xTe 材料中发现了居里温度 1.8 K 的磁性行为^[4]。但是,人们在 2003 年取得突破,Saito 等人在 II-VI 族 半导体 ZnTe 中掺入 20% 的 Cr,得到了居里温度约 300 K 的铁磁性半导体^[5]。

虽然对于 II-VI 族稀磁半导体来说,不管是块状还是外延薄膜都很容易制备,但是其 p 型和 n 型掺杂十分困难,这严重影响了它在电子学上的应用和人们对它的兴趣。

3. III-V 族稀磁半导体(第三代)

上世纪 90 年代前后,人们利用低温分子束外延(Low Temperature Molecular Beam Epitaxy,LT-MBE)生长出 Mn 掺杂 III-V 族稀磁半导体 (In,Mn)As 薄膜^[6]和 (Ga,Mn)As 薄膜^[7],以 (Ga,Mn)As 薄膜为代表的 III-V 族稀磁半导体也被称为第三代磁性半导体。在此类半导体中,Mn 等磁性原子代替 III 族原子,不同于 II-VI 磁性半导体,Mn 原子除了引入了局域磁矩,还作为半导体的受主杂质 (p 型半导体),所以 Mn 掺杂浓度一般小于 10%,并且此类半导体材料只能以薄膜的状态存在。

目前,10 nm 厚的稀磁半导体 (Ga,Mn)As 薄膜,在低温长时间退火下,最高居里温度达到了 191 K^[8],而其在纳米线尺度下,居里温度达到了 200 K^[9] 左右。在很长的一段时间里,制约 III-V 族稀磁半导体发展的一个重要原因是 没有发现 n 型半导体,直到 2012 年 Hai 等人通过在 InAs 中同时掺杂磁性元素 Fe 和非磁性元素 Be 得到了 T_c ~ 40 K 的 n 型半导体 (In,Fe,Be)As^[10]。几年后, 稀磁半导体 (In,Fe)Sb 把 n 型半导体的最高居里温度提高到了 210 K^[11]。

III-V 族稀磁半导体与已经被广泛使用的 III-V 族半导体,如 GaAs、AlAs、(Ga,Al)As 和 (In,Ga)As 等,具有相同的晶格结构、相近的晶格常数,因此,容 易制备成异质结构,已经出现了一些以 III-V 族稀磁半导体薄膜为基础的自旋 电子学器件的原型器件^[12-16](具体参见章节 1.3)。

4. 稀磁氧化物

2000 年, Dietl 等人理论预言了在宽禁带半导体 ZnO 中掺入 Mn 等磁性 原子,可以得到居里温度高于室温的稀磁半导体^[17]。很快,实验上报道了过渡 族金属掺杂的 ZnO^[18] 薄膜和 TiO₂^[19]薄膜都具备铁磁性,它们的居里温度都 达到室温。这类带有 O²⁻ 离子的稀磁半导体也被称之为稀磁氧化物(Diluted Magnetic Oxide, DMO)^[20]。

虽然在此类稀磁半导体中,很多材料都表现为铁磁性行为;但是还有一些 只是表现为顺磁、超顺磁或者自旋玻璃的磁性行为^[21-23]。实际上,人们也不能

3

完全排除铁磁性来自过渡族金属和它们的氧化物形成的团簇或沉积物的可能, 比如: Park 等人就曾在 Co 掺杂 ZnO 薄膜中观察到了 Co 团簇的存在,并认为 它们是样品的铁磁性的来源^[24]。以上这些情况使得此类半导体的磁性起源需要 进一步研究^[25-27]。由于 ZnO 在半导体技术上的积累以及较高的居里温度,已 经出现了使用稀磁氧化物多层薄膜研究自旋注入和自旋输运的工作^[28,29]。

另外,实验上发现有些不掺杂的纯净氧化物薄膜中也存在居里温度达到室 温的铁磁性,如 HfO₂^[30,31]、TiO₂^[32]、ZnO^[33–35]、MgO^[36,37]等。

5. 锌砷基稀磁半导体

2007 年时 Masek 等人理论上提出,如果将 (Ga,Mn)As 中的 Ga 原子替 换成 (Li,Zn),人们可以获得居里温度高于室温的 n 型稀磁半导体^[38]。随后,中国科学院物理研究所的靳常青课题组在实验上首次发现了"111"型稀磁 半导体 Li(Zn,Mn)As,但与理论预言不同,它的载流子类型为空穴型,居里 温度约为 40 K^[39]。此类锌砷基稀磁半导体通过等价掺杂磁性原子引入自旋,而通过掺杂其他原子引入电荷。很快,"122"型,如 (Ba,K)(Zn,Mn)₂As₂^[40]、(Sr,Na)(Zn,Mn)₂As₂^[41],和"1111"型,如 (La,Ba)(Zn,Mn)AsO^[42],锌砷基稀 磁半导体相继被发现,其中,最高居里温度达到 230 K^[43] 的 (Ba,K)(Zn,Mn)₂As₂ 吸引了人们最多的兴趣^[44-49]。

同 III-V 族稀磁半导体类似,最初发现的锌砷基稀磁半导体都是 p 型半导体,最近,Guo 等人使用 Co 原子代替半导体 BaZn₂As₂ 中的 Zn 原子,得到了 n 型锌砷基稀磁半导体^[50],但是电荷掺杂、自旋掺杂的元素都是 Co。

锌砷基稀磁半导体除了有望把居里温度提高到室温外,另一个引起关注的 原因是它同铁基超导体、反铁磁绝缘体、半导体等有相同的晶格结构、相近的 晶格常数,进而,我们可以使用它来制作多种异质结,并从中寻找多种奇异的 物理现象^[39,40]。锌砷基稀磁半导体的具体介绍请见章节 1.2。

上述五类稀磁半导体的基本性质的总结如表 1.1 所示。

1.2 锌砷基稀磁半导体

《Science》在创刊125 周年时,提出来了 125 个需要科学家们今后力争去 回答的重大问题,其中排在第 41 位的是"能否得到室温下工作的稀磁半导体?",这意味着人们需要去寻找满足实用化需求的、转变温度 T_c 较高的稀磁 半导体材料。得益于 III-V 族半导体工艺的完善, III-V 族稀磁半导体在这个方 向走得最远。但是,近几十年的发展,它的居里温度仍低于室温; 与此同时,

类别	代表材料	最高 <i>T_c</i> (K)	掺杂特点	其他特点(问题)
浓缩型铁磁半 导体	EuO	130 ^[2]	无掺杂	晶格结构上同 Si、 GaAs 等半导体存在 较大差异,难以集成
II-VI 族稀磁 半导体	(Zn,Mn)Te	300 ^[5]	等价掺杂	难以 n 型或 p 型掺杂
III-V 族稀磁 半导体	(Ga,Mn)As, (In,Fe)Sb	200 ^[9] 、 210 ^[10]	变价掺杂	难以高掺杂、电荷和 自旋掺杂不独立
稀磁氧化物	Co:ZnO	790 ^[51]	等价掺杂、变价 掺杂都存在	铁磁机理不清楚,可 能存在磁性原子团簇
锌砷基稀磁半 导体	$(\mathrm{Ba},\mathrm{K})(\mathrm{Zn},\mathrm{Mn})_2\mathrm{As}_2$, $\mathrm{Ba}(\mathrm{Zn},\mathrm{Co})_2\mathrm{As}_2$	230 ^[43] 、 45 ^[50]	两种元素在晶格 的不同位置进行 掺杂	只存在单掺杂 n 型稀 磁半导体

表 1.1: 五类稀磁半导体的基本性质

它的元素掺杂不可避免的同时导致电荷掺杂与自旋掺杂,这影响其半导体器件制作。而对于 2011 年开始出现的锌砷基稀磁半导体,它的居里温度在很短时间内就追上了 III-V 族稀磁半导体的居里温度,并且其自旋掺杂与电荷掺杂可以通过在不同晶格点上,分别采用不同元素掺杂来实现。另外,其面内晶格常数 (~4.1 Å) 同经典半导体 Si 的晶格常数 (~5.431 Å) 可能存在着 45°匹配 (~4.1 Å × $\sqrt{2}$ ~ 5.8 Å),这也为今后的电子学应用提供了可能性。所以,锌砷基稀磁半导体成为寻找室温下工作的磁性半导体的重要方向之一^[52]。

 Table 1.1: Characteristics of five classes of dilute magnetic semiconductors

1.2.1 锌砷基稀磁半导体分类

从首个锌砷基稀磁半导体 Li(Zn,Mn)As 开始,到相继发现的多种具有不同 晶格结构的锌砷基稀磁半导体,它们在晶格结构上同铁基超导体有非常好的 对应性。所以,参照铁基超导体的分类方式,可以把锌砷基稀磁半导体分为 "111"、"122"、"1111" 三类,如表 1.2 所示,其中,"122" 体系存在两种不同 的晶格结构。

1. "111"体系

Li(Zn,Mn)As 是首个发现的锌砷基稀磁半导体。其母体 LiZnAs 在晶格结构上(如表 1.2 所示)同 III-V 族半导体 GaAs 相似,同属一个空间群,Zn 代替了 Ga 的位置,Li 则穿插在 Zn 之间。LiZnAs 通过(Zn²⁺, Mn²⁺)等价掺

5

表 1.2: "111"、"122" 和 "1111" 三类锌砷基稀磁半导体

:	类别	类别 晶格结构		材料 (T_c)
	"111"	Li As Zn	F-43m	Li(Zn, Mn)As (50 K) ^[39] Li(Zn, Mn)P (40 K) ^[53]
_		As	I4/mmm	$\begin{array}{l} (\mathrm{Ba},\mathrm{K})(\mathrm{Zn},\mathrm{Mn})_{2}\mathrm{As}_{2}\ (230\ \mathrm{K})^{[40,43]}\\ (\mathrm{Ba},\mathrm{Na})(\mathrm{Zn},\mathrm{Mn})_{2}\mathrm{As}_{2}\ (\mathrm{Asperomagnetic})^{[54]}\\ \mathrm{Ba}(\mathrm{Zn},\mathrm{Mn},\mathrm{Cu})_{2}\mathrm{As}_{2}\ (70\ \mathrm{K})^{[55]}\\ \mathrm{Ba}(\mathrm{Zn},\mathrm{Co})_{2}\mathrm{As}_{2}\ (41\ \mathrm{K},\mathrm{n-type})^{[50]} \end{array}$
	"122"	Ba/K	P-3m1	$\begin{array}{c} (\mathrm{Ba},\mathrm{K})(\mathrm{Cd},\mathrm{Mn})_{2}\mathrm{As}_{2}\ (16\ \mathrm{K})^{[56]}\\ (\mathrm{Ca},\mathrm{Na})(\mathrm{Zn},\mathrm{Mn})_{2}\mathrm{As}_{2}\ (33\ \mathrm{K})^{[57]}\\ (\mathrm{Sr},\mathrm{Na})(\mathrm{Zn},\mathrm{Mn})_{2}\mathrm{As}_{2}\ (20\ \mathrm{K})^{[41]}\\ (\mathrm{Sr},\mathrm{Na})(\mathrm{Cd},\mathrm{Mn})_{2}\mathrm{As}_{2}\ (13\ \mathrm{K})^{[58]}\\ (\mathrm{Ca},\mathrm{Na})(\mathrm{Cd},\mathrm{Mn})_{2}\mathrm{As}_{2}\ (25\ \mathrm{K})^{[59]} \end{array}$
	"1111"		P4/nmm	$\begin{array}{c} (La, Ba)O(Zn, Mn)As \ (40 \ K)^{[42]} \\ (La, Ca)O(Zn, Mn)Sb \ (40 \ K)^{[60]} \\ (La, Sr)O(Zn, Mn)As \ (30 \ K)^{[61,62]} \\ (La, Ca)O(Zn, Mn)As \ (30 \ K)^{[63]} \\ (Ba, K)F(Zn, Mn)As \ (30 \ K)^{[64]} \end{array}$

Table 1.2: "111", "122", and "1111" three types of ZnAs-based dilute magnetic semiconductors

杂引入局域磁矩,通过非磁性的 Li 原子的过掺杂或欠掺杂引入电荷,从而分 别进行电荷掺杂、自旋掺杂。双掺杂半导体 Li_{1.1}Zn_{1-x}Mn_xAs 表现出铁磁行为, 如图 1.2 所示,在 x=0.1 时得到最高居里温度 T_c = 50 K。2 K 时的磁滞回线 如图 1.2(b) 所示,矫顽力较小,只有 30 Oe,这意味着 Li_{1.1}Zn_{1-x}Mn_xAs 为软 磁材料。样品在不同温度的霍尔电阻 (Hall Resistance) 如图 1.2(c) 所示,其在 15 K 以下存在明显的反常霍尔电阻 (Anomalous Hall Resistance),这也证明了 样品存在长程铁磁有序。后来,使用 P 原子替代 As 原子,他们得到了另一种 同晶格结构的"111"型稀磁半导体 Li(Zn,Mn)P^[53]。在保持相近的居里温度的 情况下,Li(Zn,Mn)P 的载流子浓度低了两个数量级,在载流子浓度和居里温度 成正比的前提下^[17],未来可以通过如电场效应等方式提高载流子浓度,进而得 到高居里温度的稀磁半导体。



图 1.2: Li_{1.1}(Zn_{1-x}Mn_x)As 多晶的磁、电性质^[39]: (a) Li_{1.1}(Zn_{1-x}Mn_x)As 的磁化强 度-温度曲线; (b) Li_{1.1}(Zn_{1-x}Mn_x)As 在 2 K 时的磁滞回线; (c) Li_{1.1}(Zn_{1-x}Mn_x)As (x=0.05) 在不同温度时的霍尔电阻

Figure 1.2: Magnetic and electrical properties of $Li_{1,1}(Zn_{1-x}Mn_x)As$ bulk: (a) temperature dependence of magnetization of $Li_{1,1}(Zn_{1-x}Mn_x)As$; (b) field dependence of magnetization of $Li_{1,1}(Zn_{1-x}Mn_x)As$ at 2 K; (c) Hall resistance of $Li_{1,1}(Zn_{1-x}Mn_x)As$ for x=0.05 at various temperatures^[39]

2. "122" 体系

a. ThCr₂Si₂ 结构

稀磁半导体中磁性离子的距离对铁磁转变的居里温度 *T_c* 有着很大的影响。在保持浓度不变的情况下,通过使用具有更小晶格常数的晶格结构来缩小磁性原子间的平均距离,这种方法被称作化学压力法。在以上思想的指导之下,Zhao 等人^[40] 通过在具有 ThGr₂Si₂ 结构(如表 1.2 所示)的 BaZn₂As₂中,分别掺入 K 代替 Ba 引入电荷,掺入 Mn 等价代替 Zn 引入自旋,制备了电荷、自旋的分别掺杂的稀磁半导体 (Ba,K)(Zn,Mn)₂As₂。最近邻 Mn 原子距离 从 Li(Zn,Mn)As 的 4.2 Å 变成了 2.91 Å,最高居里温度从 50 K 提高到了 230 K^[43]。该晶格结构的另外一个特点是,K⁺ 代替 Ba²⁺ 引入的电荷掺杂与 Mn²⁺

代替 Zn²⁺ 引入的自旋掺杂在不同的层,这对于稀磁半导体铁磁性的来源的探 索有很大的好处^[65]。



图 1.3: Ba_{1-x}K_x(Zn_{1-y}Mn_y)₂As₂ 多晶的磁、电性质^[40]: (a) 电阻率-温度曲线, (b) 磁 化强度-温度曲线; (c) 2 K 时的磁滞回线; (d) 某一组分(x=0.15, y=0.1)的样品在 不同温度时的霍尔电阻

Figure 1.3: Magnetic and electrical properties of $Ba_{1-x}K_x(Zn_{1-y}Mn_y)_2As_2$ bulk^[40]: (a) Temperature dependence of resistivity; (b) Temperature dependence of magnetization; (c) Field dependence of magnetization at 2 K; (d) Hall resistance for (x=0.05, y=0.10) at various temperature

(Ba, K)(Zn, Mn)₂As₂ 电学与磁学性质如图 1.3 所示。图 1.3(a) 表示不同掺 杂下的 $\rho - T$ 数据,可以看到只掺杂 K 时,材料表现为金属行为;同时掺入 K 和 Mn 时,表现出半导体行为。对于 K 和 Mn 共掺杂的样品,保持 Mn 掺杂含 量不变的情况下,随着 K 掺杂浓度的变大,(Ba, K)(Zn, Mn)₂As₂ 的导电性会变 好。图 1.3(b)、(c)则表示不同 K 掺杂浓度下的 M - T 曲线和 M - H 曲线, 可以看到随着 K 掺杂浓度的变大,居里温度不断变大到 180 K,矫顽力增大到 接近 2 T。图 1.3 (d) 展示了 K 掺杂浓度为 15% 的 (Ba, K)(Zn, Mn)₂As₂ (对应 $T_c = 90$ K)的霍尔电阻,图中看到,样品在温度达到 T_c 时,霍尔电阻曲线开 始出现非线性;达到 2 K 时,反常霍尔电阻对应的矫顽力同 M - H 曲线的测 量结果一致。以上我们可以发现,在 (Ba, K)(Zn, Mn)₂As₂ 多晶中,虽然实现了 电荷掺杂与自旋掺杂在空间上的互相分离,但是电荷掺杂浓度、自旋掺杂浓度 也会分别对样品的磁学性质、电学性质存在影响,当然,这本身也意味着铁磁 有序的形成同载流子存在关联。

随后,电荷掺杂和自旋掺杂同时在 Zn 位的 Ba(Zn, Mn, Cu)₂As₂ 多晶材 料^[55] 被发现,最高 T_c 只有 60 K,并且温度区间 14 K ~ 28 K 的交流磁化率 表明,材料中存在自旋玻璃态行为,但文章中并没有对自旋玻璃态的行为来 源作出解释。对于使用 Na 而不是 K 来替换 Ba 的 (Ba, Na)(Zn, Mn)₂As₂ 单晶 材料来说,磁性测试显示^[54]:(1)90 K ~ 300 K的居里外斯(Curie-Weiss)拟 合得到 $T_c = 16$ K;(2)13 K ~ 17 K 的交流磁化率显示其可能处于自旋玻璃 态。文章中^[54]认为样品基态可能处于介于铁磁态和自旋玻璃态之间的"准铁磁 态"(Asperomagnetic)^[66],其源于短程反铁磁交换和长程铁磁交换之间的竞 争。后来,Guo 等人^[50]发现在 BaZn₂As₂ 母体中掺入 Co,Co³⁺ 会替代 Zn²⁺的 位置,在引入自旋的同时,也作为施主掺杂。霍尔电阻测量显示,材料的载流 子类型为电子,这填补了锌砷基稀磁半导体材料没有电子型半导体的空白。

b. CaAl₂Si₂ 结构

2013 年 Yang 等人使用 Cd 同族替代 (Ba, K)(Zn, Mn)₂As₂ 中的 Zn, 首 次发现属于六角晶系、具有 CaAl₂Si₂ 结构 (如表格 1.2 所示) 的稀磁半导 体 (Ba, K)(Cd, Mn)₂As₂^[56]。很快,具有相同结构的 (Ca, Na)(Zn, Mn)₂As₂^[57]、 (Sr, Na)(Zn, Mn)₂As₂^[41]、(Sr, Na)(Cd, Mn)₂As₂^[58]、(Ca, Na)(Cd, Mn)₂As₂^[59] 陆 续被发现。此种晶格结构的稀磁半导体,普遍表现出较低的 T_c (< 40 K)、较 小的矫顽力 (~ 200 Oe) 和较大的磁电阻 (~ 20%) 等特点,由于材料的特点 和本论文的相关程度不高,这里对此晶格结构不做过多讨论。

3. "1111"体系

2013 年 Ding 等人^[42] 在具有 ZrCuSiAs 晶格结构(如表 1.2 所示)的 LaOZnAs 中同时掺入 Ba 和 Mn,分别作为空穴掺杂和自旋掺杂,成功制备了 $T_c \sim 40$ K 的"1111"系稀磁半导体(La,Ba)O(Zn,Mn)As。其磁、电性质如图 1.4 所示,主要有几个特点:(1)在 T_c 只有 40 K 的情况下(如图 1.4(b)所示), 5 K 时的矫顽力却达到了 1.5 T (如图 1.4(c)所示),这在其他低居里温度体系 中是非常少见的^[39,55,56];(2)电阻率在 2 K 到 300 K 的温区内有 2 ~ 3 个量级 的变化(如图 1.4(d)所示),这说明这种"1111"体系的稀磁半导体的半导体性 更强,后来他们通过对低温电阻率的拟合认为(La,Ba)O(Zn,Mn)As 的载流子 是定域化的^[67]。

随后,利用 Sr^[61,62]、 Ca^[63]代替 Ba,利用 ZnSb₄ 面代替 ZnAs₄ 面^[60],或

9



图 1.4: (La_{1-x}Ba_x)(Zn_{1-x}Mn_x)AsO 多晶的电、磁性质^[42]: (a) 表示母体 LaZn_{0.9}Mn_{0.1}AsO 的磁化强度-温度曲线,实线为 Curie-Weiss 定律曲线; (b) 1000 Oe 下的零场冷与场冷时的磁化强度-温度曲线; (c) 5 K 时的磁滞回线; (d) 电阻率-温度曲 线

Figure 1.4: Magnetic and electrical properties of $(La_{1-x}Ba_x)(Zn_{1-x}Mn_x)AsO$ bulk^[42]: (a) The magnetization M for $LaZn_{0.9}Mn_{0.1}AsO$, without charge doping, the solid line represents the Curie-Weiss law; (b) M obtained in zero-field cooling (ZFC) and field cooling (FC) in an external field of 1000 Oe; (c) The isothermal magnetization measured at 5 K; (d) Temperature dependence of the electrical resistivity

者利用 Ba-F 面代替 La-O 面^[64],人们成功地制备出多种具有 ZrCuSiAs 晶格结构的稀磁半导体。但是,该类"1111"体系稀磁半导体的居里温度 *T_c*都没有超过 40 K,这也严重地影响了人们对它们的研究热情。

1.2.2 (Ba, K)(Zn, Mn)₂As₂ 材料研究进展

如上所述,在所有的锌砷基稀磁半导体材料中,(Ba,K)(Zn,Mn)₂As₂具有 远高于其他材料的居里温度($T_c = 230 \text{ K}^{[43]}$),所以用于 (Ba,K)(Zn,Mn)₂As₂ 的物性研究手段也是最多的,比如 μ 子自旋弛豫 (Muon Spin Relaxation, μ SR)^[40]、X射线光谱学研究^[44,45]、X射线磁圆二色 (X-ray Magnetic Circular Dichroism, XMCD)^[47,48]、原子成对分布函数与磁成对分布函数 (Atomic Pair Distribution Function and Magnetic Pair Distribution Function, a-PDF and m-PDF)^[46]等。

主要的工作可以总结为以下三个方面。

1. 长程铁磁有序

μ 介子自旋旋转 (Muon Spin Rotation, μSR) 技术利用 μ 介子在样品内部 磁场下的拉莫进动来探测样品内部磁场,同中子测量方法相比,可以探测的磁 信号提高了 10 倍以上,因此,对于弱磁性的稀磁半导体材料是非常好的测量手 段^[68]。虽然 (Ba,K)(Zn,Mn)₂As₂ 磁性测量显示出了明显的铁磁行为,但为了进 一步说明铁磁相长程有序,Zhao 等人一开始就对多晶样品进行了 μSR 测试^[40], 实验结果如图 1.5(a)、(b) 所示。如果材料中同时存在铁磁相和顺磁相,根据理 论模型,其零场 (Zero Field, ZF)下的相应信号可以写成

$$Asymmetry = A_{mag}G_Z^L(t) + A_{para}\exp(-(\lambda t)^\beta)$$
(1.1)

其中, A_{mag} 、 A_{para} 分别表示铁磁相与顺磁相的比例, 一般情况下 $G_Z^L(t)$ 远比 exp $(-(\lambda t)^{\beta})$ 变化剧烈。如图 1.5(a) 所示, ZF 模式下, Asymmetry 随着温度的 下降变化越来越剧烈, 说明了材料中铁磁相的比例越来越多。对公式 1.1 拟合 的结果参数如图 1.5(b) 所示, 结果显示 Ba_{0.8}K_{0.2}(Zn_{0.9}Mn_{0.1})₂As₂ ($T_c = 150$ K) 的铁磁含量从 130 K 左右开始上升,并且在低温时完全达到了 100%。弱垂直 场 (Weak Transverse Field, WTF)下的测试结果与零场下的保持一致。

μSR 测量结果证明了材料中的铁磁序是均匀的长程关联。此外,基于 X 射 线衍射和中子衍射测量数据,Frandsen 等人^[46]进行了变温 a-PDF、m-PDF 的 计算。a-PDF 的结果显示,在铁磁转变处,Mn-As-Mn 的夹角发生了显著的变 化,如图 1.5(c) 所示;而 m-PDF 也发现,磁长程有序参数在低于 *T_c*时开始上 升,如图 1.5(d) 蓝色曲线所示。这些实验结果也同样证明了宏观的铁磁信号来 自于均匀存在的长程铁磁序,而不是局部的磁性颗粒。

2. Mn 3d 与 As 4p 之间的相互作用

当一个高居里温度的稀磁半导体的材料被发现的时候,最令人们感兴趣的 往往是其长程铁磁有序的来源。Glasbrenner 等人^[65]提出,使用密度泛函理论 (Density Functional Theory, DFT)可以很好地描述 (Ba,K)(Zn,Mn)₂As₂ 样品 的磁性行为。理论结果有:(1)样品的磁性行为是短程反铁磁有序和长程铁磁 有序相互竞争的结果;(2)近邻 Mn 原子之间的超交换作用导致了短程反铁磁 有序;(3) Mn 原子的 d 电子与 As 原子的 p 空穴之间的 p-d 交换作用使得 Mn



图 1.5: Ba_{0.8}K_{0.2}(Zn_{0.9}Mn_{0.1})₂As₂ 多晶的 μ SR 的实验结果^[40]: (a) 不同温度时零场下 μ SR 时间谱; (b) 通过零场下和 50 Oe 的弱垂直场下 μ SR 测量方法得到的铁磁序体 积占比随温度的变化曲线,插图为同一样品的直流磁化率。Ba_{0.8}K_{0.2}(Zn_{0.9}Mn_{0.1})₂As₂ a-PDF、m-PDF 测试结果^[46]: (c) 正交模型中原子链 Mn1-As2-Mn2 夹角随温度的 变化; (d) m-PDF 两种模型下的度量因子,虚线表示 $T_c = 180$ K

Figure 1.5: Results of $\mu SR^{[40]}$:(a) ZF- μSR time spectra obtained in polycrystalline specimen of $Ba_{0.8}K_{0.2}(Zn_{0.9}Mn_{0.1})_2As_2$; (b) volume fraction of regions with static magnetic order, estimated by μSR measurements in ZF and weak transverse field (WTF) of 50 G, Inset: DC magnetization results of the specimens used in μSR measurements.

Results of a-PDF and m-PDF^[46] (The error bars represent the estimated standard deviation of the parameters obtained from the least-squares refinements.): (c)Angle formed by the Mn1-As2-Mn2 chain of atoms in the orthorhombic model; (d) mPDF scale factors from refinements of two models, with $T_c = 180$ K indicated by the dashed vertical line

- Mn 原子之间产生了符合洪德规则(Hund's Rules)的交换能,进行实现了 Mn - Mn 原子间的长程磁有序。

实验方面,为了寻找 Mn 原子的 d 轨道与 As 原子的 p 轨道特点以及二者 之间的关系,日本东京大学 Suzuki 等人率先对 (Ba,K)(Zn,Mn)₂As₂ 多晶进行 了光谱学研究^[44,45],主要内容与结论包括以下几个方面:



图 1.6: $(Ba, K)(Zn, Mn)_2As_2$ 的光谱学研究^[44,45]: (a) Mn L_{2,3} 边的 XAS, 用来比较的 元素有 $Ga_{0.922}Mn_{0.078}As$ 、 $Ga_{0.958}Mn_{0.042}N$ 、Mn 金属、 $Ba(Fe_{0.92}Mn_{0.08})_2As_2$ 、LaMnO₃ 和 MnO^[44]; (b) 通过 On-resonance 谱和 Off-resonance 谱相减得到的Mn 3d 的分波 态密度^[44]; (c) On-resonance ARPES (左上) 与 Off-resonance (右上) ARPES 的能量密度和各自的二阶导数^[45]

Figure 1.6: Spectroscopy research of $(Ba, K)(Zn, Mn)_2As_2$: (a) Mn L_{2,3}-edge XAS spectra of $Ba_{0.7}K_{0.3}(Zn_{0.85}Mn_{0.15})_2As_2$, the spectrum is compared with those of $Ga_{0.922}Mn_{0.078}As$, $Ga_{0.958}Mn_{0.042}N$, Mn metal, $Ba(Fe_{0.92}Mn_{0.08})_2As_2$, LaMnO₃, and MnO^[44]; (b) Mn 3d partial density of states deduced by subtracting the Offresonance spectrum (hv = 635 eV) from the On-resonance spectra (hv = 638.5 eV);^[44] (c) ARPES energy-momentum intensity taken with On- (topleft) and Off-resonance (top-right) energy photons. Second derivatives of the On- (bottom-left) and Off-resonance (bottom-right) ARPES spectra^[45]

(1) X 射线吸收谱 (X-ray Absorption Spectroscopy, XAS)。如图 1.6(a) 所示:其一,(Ba,K)(Zn,Mn)₂As₂多晶 Mn L_{2,3} 吸收边附近的吸收谱和多种含有 Mn²⁺ 离子的材料表现出相似的谱图,说明在 (Ba,K)(Zn,Mn)₂As₂中 Mn 更可能是 +2 价;其二,吸收谱中 640 eV 附近的吸收峰被认为同 Mn 3d 轨道与 As 4p 轨道的杂化有关,而(Ba,K)(Zn,Mn)₂As₂多晶的此 吸收峰强度介于弱杂化的(Ga,Mn)As^[69]和强杂化的(Ga,Mn)N^[70]之间, 说明(Ba,K)(Zn,Mn)₂As₂中 Mn 3d 轨道与 As 4p 轨道具有较强的杂化。

- (2) 共振光电子发射谱 (Resonance Photoemission Spectroscopy, RPES)。 Mn L₃ 吸收边处,除了常规的光电子过程 $3d^n + hv \rightarrow 3d^{n-1} + e^{-1}$ 外,还 有一个 2p 电子参与的 Coster-Kronig 转变 $2p^63d^n + hv \rightarrow 2p^53d^{n+1} \rightarrow 2p^63d^{n-1} + e^{-1}$ 。可以看到,第二过程同 3d 轨道分波态密度 (Partial Density of States, PDOS) 直接相关。人们可以比较只存在第一过程 (Off-resonance) 与同时存在两个过程 (On-resonance) 的差,来获得 Mn 3d 轨道 PDOS。如图 1.6(b) 所示,蓝色曲线为相减后得到的仅包括第二 过程的出射电子能谱图,其中能量区间为 -9 eV 到 2 eV。可以看到, Mn 3d 电子存在于 0 eV ~ -8 eV 的一个较宽泛的范围内,但能量峰值在 -4eV,并主要分布在小于 -2 eV 的区域,这说明 Mn 3d 对电导起的作用很 小。
- (3)角分辨光电子能谱(Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy, ARPES)。ARPES 技术主要应用在两个方面:其一,针对不掺杂 Mn 元 素的 (Ba,K)Zn₂An₂, ARPES 测量发现其价带电子结构主要组成为 As 4p 态;其二,使用软 X 射线(低能)作为光源,分别测试了在 Mn L₃ 附近 Off-Resonance(图 1.6(c) 左)和 On-Resonance(图 1.6(c) 右)的 ARPES, 比较两者的区别发现,右边的 ARPES 在 -4 eV 有明显的增强,而图谱的 二阶导发现,On-Resonance ARPES 在 -0.3 eV 也有增强。另外,Suzuki 等人指出 ARPES 上没有观察到理论预言^[65]的从 Mn 3d 能带到 *E_F*之间 的存在的分散的能级,而是观察到宽化的连续能带,这可能源于近邻的 Mn 原子之间的反铁磁超交换作用^[40]。

Sun 等人则是通过测量 As K 吸收边处的 XMCD 谱来研究 As 4p 轨道的磁 有序情况,间接地说明了 Mn 3d 与 As 4p 轨道存在相互作用^[47]。由于电子跃迁 吸收的光子的偏振方向与自旋方向相关,如果样品中自旋向上、自旋向下的电 子数量不同,那么沿磁场方向传播的左旋圆偏振光和右旋圆偏振光的吸收率会 不同。As 4p 轨道的磁矩可以通过下式得到^[47]:

$$\frac{\int_{E_f}^{E_c} dE[\mu^+(E) - \mu^-(E)]}{\int_{E_f}^{E_c} dE[\mu^+(E) + \mu^0(E) + \mu^-(E)]} = -\frac{\langle L_z \rangle_p}{n_p^h}$$
(1.2)

其中, $\mu^+(E)$ 、 $\mu^-(E)$ 分别表示右旋圆偏振光和左旋圆偏振光的吸收谱, $\langle L_z \rangle_p$ 表示 As 基态的轨道磁矩, n_p^h 表示空穴载流子浓度。 As K 吸收边 处的 XMCD 结果如图 1.7 所示。图 1.7(a) 中黑色曲线、蓝色曲线分别表示


图 1.7: (a) 在 T = 2 K 时, $(Ba_{0.75}K_{0.25})(Zn_{0.95}Mn_{0.05})_2As_2$ 块材在 As K 吸收边附近的 XAS (黑色) 与 XMCD (蓝色); (b) 2 K 时 K 吸收边附近的 XMCD 回线与超导量 子干涉仪直接磁测量的磁滞回线比较; (c) As K 吸收边附近的 XMCD 的温度依赖曲 线 (点) 与零场冷下测试的超导量子干涉仪直接磁测量的磁化强度-温度曲线比较^[47] Figure 1.7: (a) As K-edge XAS near edge structure (black curve) and XMCD (blue curve) data taken for $(Ba_{0.75}K_{0.25})(Zn_{0.95}Mn_{0.05})_2As_2$ at T = 2 K;(b) As K-edge hysteresis loops at T = 2 K, orange solid circles (shifted by 2) show the sample hysteresis measured by SQUID magnetometry; (c) temperature dependence of As K-edge XMCD (points) and SQUID data (solid line), SQUID data were obtained after zero field cooling, in H = 500 Oe^[47]

(Ba_{0.75}K_{0.25})(Zn_{0.95}Mn_{0.05})₂As₂ 多晶的 As K 吸收边附近的 XAS 和 XMCD。可 以看到,在吸收边的附近,XMCD 存在正值,表示 As 原子的磁矩方向与样 品的磁矩方向反平行。将温度 2 K 时不同磁场下的轨道磁矩(图 1.7(b))与磁 场 500 Oe 下不同温度时的轨道磁矩(图 1.7(c))同样品的磁化强度直接测量结 果进行比较,可以发现它们具有非常好的一致性,这正说明宏观铁磁序同 As 4p 轨道密切相关,即长程铁磁序同 As 4p 轨道密切相关。

3. 压力对 (Ba, K)(Zn, Mn)₂As₂ 的调制作用

对材料施加压力是调节其物理性质的重要手段之一。在锌砷基稀磁半导

体中, (Ba, K)(Zn, Mn)₂As₂ 具有最高的转变温度 *T_c*,所以,对其在高压下的电学、磁学等物理性质的研究最有诱惑力。而且,作为块状材料,人们可以使用 金刚石压砧技术对其施加大于 3 GPa 的高压。Sun 等人系统地研究了高压下, (Ba, K)(Zn, Mn)₂As₂ 电、磁性质的变化,并讨论了高压下电、磁性质变化的原 因^[47,48]。



图 1.8: (a) (Ba_{0.75}K_{0.25})(Zn_{0.95}Mn_{0.05})₂As₂ 多晶在不同压力下的电阻-温度曲线^[47]; (b) 不同压力下的 XMCD 信号^[47]; (c) 晶格参数随压力的变化,数据在一个大气压下归一 化。左边插图为 ThCr₂Si₂ 的晶格结构和层间 As-As 距离 d 的随压力的变化情况,右 边插图则为 MnAs₄ 四面体几何与 As-Mn-As 夹角 α 随压力的变化情况^[48]

Figure 1.8: (a) Temperature-dependent resistance plots at selected pressures for $(Ba_{0.75}K_{0.25})(Zn_{0.95}Mn_{0.05})_2As_2$.^[47] (b) Pressure-dependent As K-edge XMCD signal.^[47] (c) Lattice parameters as a function of pressure. Data were normalized to unity at P = 1 bar. Left corner inset: crystal structure of belonging to tetragonal ThCr₂Si₂ structure, and the pressure dependence of interlayer As-As distance d. Upper right corner inset: MnAs₄ tetrahedron geometry, and the pressure dependence of As-Mn-As bond angle α (bisected by c axis)in the MnAs₄ tetrahedron^[48]

图 1.8(a) 表示在不同压力下的电阻率性质,随着压力的上升,电阻-温度曲 线逐渐从半导体型变为金属型。通过对不同压力下的 As K 吸收边的 XAS 特征 变化分析发现,电导率变小,主要源于迁移率的变化而非载流子浓度的变化,即压力下 As 的 4p 空穴变得更为巡游^[47]。图 1.8(b) 表示 2 K 时, As K 吸收边

的 XMCD 强度随着压力不断变小,直至消失。这说明,样品的铁磁关联随着 压力的增长在逐渐变弱。为了解释铁磁消失的原因,文章中分析了不同压力下 样品的 X 射线衍射,得到不同压力下的晶格结构参数,如图 1.8(c)所示。对磁 性的消失文章中的解释如下:(1)ZnAs 层之间的 As-As 原子的距离在压力下 快速变小,这使得层间 As 原子杂化变强,使得层内的载流子向层间转移,这 会减弱层内 Mn-Mn 之间的铁磁耦合。(2)压力导致 Zn-As 四面体中 Zn-As-Zn 的夹角偏离了理想四面体的夹角,这可能使得 Mn 3d 轨道与 As 4p 轨道的杂化 非但没增加,反而减弱。

(Ba, K)(Zn, Mn)₂As₂ 单晶的静水压实验的电输运测试^[71]也得到了压力下导 电性变好、铁磁有序被压制的结论。

1.3 稀磁半导体的电子学应用

一方面,异质结构对于探索稀磁半导体的物理本质有着巨大的作用,例 如稀磁半导体-超导体组成的安德烈夫反射结(Andreev Reflection Junction, ARJ)、磁隧道结(Magnetic Tunnel Junctions, MTJ)等,对于自旋极化率、 自旋注入情况的检测有着非常有效的作用。另一方面,稀磁半导体在信息处理、 存储、传递等方面都有着巨大的应用前景,如果在稀磁半导体中,同时操作电 子的电荷自由度和自旋自由度,那么可以制作集运算、存储于一体的单一器件, 比如自旋场效应晶体管(Spin - Field Effect Transistor, Spin-FET)、自旋发光 二极管(Spin - Light Emitting Diode, Spin-LED)。

1.3.1 安德烈夫反射结

ARJ^[73] 描述的是当一个电子穿过正常金属(N)与超导体(S)的界面时, 会在超导体一侧形成库珀(Cooper)对,而在正常金属一侧会对应地反射一个 与入射电子自旋方向相反的空穴,这使得两端的隧穿电流出现增强。但是,在 金属一侧自旋向上和自旋向下的电子数量不等时,则会抑制安德烈夫反射,通 过测量安德烈夫反射被抑制的程度,可以反向推导出金属一侧的自旋极化程 度^[74]。

1982 年 Blonder 等人提出 BTK 理论^[75],通过测量 N - S 结的电导-电压曲 线,可以非常好地描述金属与超导体之间的隧穿行为。文章引入了界面势垒参 数 Z,取值范围 0 ~ ∞ , Z = 0 时表示界面为金属极限; $Z = \infty$ 时则表示界 面为隧道结。在 BTK 理论的基础上, Strijkers 等人^[14]考虑了金属的自旋极化



图 1.9: 理论计算的 1.5 K 下的 G(V)/Gn - V 曲线, $P \setminus Z$ 和 Δ 取值情况如图中所 示^[72]

Figure 1.9: Theoretical normalized conductance G(V)/Gn versus V curves at T = 1.5 K with P, Z, and Δ as shown in the figure^[72]

率 *P* 和邻近效应,从理论上推导了过渡族金属-超导体点接触的电导-电压曲线。 自旋极化率 *P*、界面参数 *Z*、以及超导能隙 \triangle 对电导-电压曲线的影响分别如 图 1.9(a)、(b)(c)、(d) 所示。如果假设界面为金属极限,即 *Z* = 0,则:当电子 自旋无序时,即 *P* = 0,ARJ 电导为原来 N-N 结电导的 2 倍;而当自旋完全极 化时,即 *P* = 1,ARJ 电导则变成 0。



图 1.10: (a) 层状 (Ga,Mn)As 安德烈夫反射结结构示意图; (b) 370 mK 时的标准化 电导-电压谱图^[14]

Figure 1.10: (a) A schematic of the (Ga,Mn)As Andreev reflection junction and the contact scheme; (b) Normalized conductance spectrum of a $Ga/Ga_{0.95}Mn_{0.05}As$ junction at 370 mK^[14]

2003 年 Braden^[14] 等人在 ARJ 中使用稀磁半导体代替正常金属,用来测量



图 1.11: (a) (Ba,K)(Zn,Mn)₂As₂ 点接触安德烈夫反射结结构示意图; (b) 1.7 K 时标 准化电导-电压谱(红色点)与 BTK 理论拟合(蓝色实线)^[40]

Figure 1.11: (a) A schematic of the $(Ba, K)(Zn, Mn)_2As_2$ Point Contact Andreev Reflection junction; (b) Normalized conductance G/G0 spectrum of this junction at 1.7 K (red dot), and their fits to the modified BTK theory^[40]

III-V 族稀磁半导体 (Ga,Mn)As 的自旋极化率。其制备的层状 ARJ 如图 1.10(a) 所示,自下而上依次为,GaAs (001) 取向单晶衬底、20 nm 厚 GaAs:Mn 缓冲 层、100 nm 厚稀磁半导体 Ga_{0.95}Mn_{0.05}As ($T_c = 65$ K)、500 nm 厚的传统超 导体 Ga ($\Delta \sim 1.4$ mV)。结的电导-电压曲线如图 1.10(b) 所示,通过 BTK 理 论拟合可以得到,自旋极化率 P = 90%,界面参数 Z = 0.05,这非常接近金 属极限 (Z = 0),这是由层状结构决定的。如果人们想使用更高居里温度的 (Ga,Mn)As 薄膜,则需要提高 Mn 的掺杂浓度,此时,薄膜更偏金属性;而层 状结构 ARJ 本身的结电阻就偏小,这些使得结电阻的精确测量将变得十分困 难。所以,对于较高居里温度的 (Ga,Mn)As ,主要使用点接触安德烈夫反射 结 (Point Contact Andreev Reflection Junction, PCARJ) [^{76–79]}来测试其自旋 极化率。考虑到点接触界面具有自旋选择性[^{79]},得到最高的自旋极化率 P 约为 59%。

Zhao 等人基于锌砷基稀磁半导体 (Ba,K)(Zn,Mn)₂As₂ 单晶同样成功地制 备了 PCARJ^[49],其结构如图 1.11(a) 所示,其中超导体为传统超导体 Pb。1.7 K 时, (Ba,K)(Zn,Mn)₂As₂ - PCARJ 的电导曲线如图 1.11(b) 所示,通过 BTK 理论拟合,可以得到其自旋极化率为 *P* = 66%,这与 (Ga,Mn)As - PCARJ 中得到的自旋极化率相近,但是远低于 (Ga,Mn)As 层状 ARJ 的自旋极化率 90%^[14]。究其原因,自旋极化率的差异可能源于 PCARJ 中较差的界面质量使 得其界面散射远高于层状 ARJ 的界面散射,这也为人们寻找基于锌砷基稀磁半 导体的、具有高界面质量的层状 ARJ 提出了要求、提供了动力。

1.3.2 自旋场效应晶体管

虽然在 III-V 族稀磁半导体中,更受关注的为 T_c 更高的 (Ga,Mn)As,但 是,电场效应调控磁性的原型器件是在 T_c 更低的 (In,Mn)As 中开始的^[13,15]。 这主要源于二者的空穴载流子浓度,(Ga,Mn)As 的空穴载流子浓度约为 $3 \sim 4 \times 10^{20}$ cm^{-3[7]},而 (In,Mn)As 仅为 2×10^{19} cm^{-3[80]}。



图 1.12: 测量 (In,Mn)As 电输运性质的标准霍尔器件的示意图,通过测量样品的霍尔 电阻 $R_{Hall} = V_{Hall}/I$ 来测量磁化强度 $M^{[15]}$

Figure 1.12: Hall bar shaped field effect transistor having a ferromagnetic semiconductor (In,Mn)As channel. To probe the magnetization M of the channel, Hall resistance $R_{Hall} = V_{Hall}/I$ proportional to the channel magnetization is measured^[15]

对于薄膜型稀磁半导体材料,由于衬底的存在,薄膜的宏观磁性往往不容 易准确地测量,常常用来替代的方法是测量与磁性相关的霍尔电阻。材料的总 的霍尔电阻可以写成

$$R_{Hall} = \frac{R_0}{d}B + \frac{R_s}{d}M \tag{1.3}$$

其中, *B、M* 分别表示磁场强度和磁化强度, *d* 表示薄膜的厚度, R_0 为正常霍尔系数, 跟材料的载流子浓度有关, R_s 为反常霍尔系数, 是磁性材料的本征参数。Ohno 等人测量的 (In,Mn)As 霍尔效应的电路示意图如图 1.12 所示。测量的桥大小为 60 μ m × 60 μ m, 霍尔电阻的测量方法如图中所示。由公式 1.3 可知, $R_{hall} - B$ 曲线中的非线性项直接同磁化强度 *M* 相关, 而实际上, 在低温时 (In,Mn)As 的反常霍尔电阻会占到主要部分, 即 $R_{hall} \propto M$ 。在测量电路之上,存在绝缘层 (聚酰亚胺或者 SiO₂)、电极层 (金属 Cr/Au) 以实现电场效应, 电场施加方法如图 1.12 所示。

电场对于稍低于居里温度时磁滞回线的影响和对居里温度的影响分别如图 1.13(a)、(b) 所示^[13]。相比于电场为0V时,当加反向电压 –125V时,铁磁性



图 1.13: (a) 不同门电压下的 *R_{Hall} – B* 回线, 插图为更高磁场下的回线图^[13]; (b) 在 不同门电压下的剩余 *R^s_{Hall}* 温度依赖曲线, 插图为 Arrot 表示法 (*R²_{Hall} - B/R_{Hall}*) ^[13]; (c) 32 K 时, *R_{Hall}* 在不同过程中随时间的变化, 用来展示电场调控磁化翻转, 插 图为 *R_{Hall}* 回线^[15]; (d) 通过电场实现导电通道退磁^[15]

Figure 1.13: (a) R_{Hall} versus field curves under three different gate biases, inset, the same curves shown at higher magnetic fields;^[13] (b) Temperature dependence of spontaneous Hall resistance R_{Hall}^S under three different gate biases, insert, Arrott plots (R_{Hall}^2 versus B/R_{Hall});^[13] (c) Time evolution of R_{Hall} resulting from a sequence of applied electric fields at 32 K, showing an electrically assisted magnetization reversal, inset, R_{Hall} hysteresis curve;^[15] (d) Electrical demagnetization of the channel layer by electric field^[15]

增强,样品表现为磁滞回线的矫顽力、剩余磁矩明显变大, T_c 变大;而加正向 电压 +125 V 时,铁磁性变弱,样品表现为磁滞回线基本消失, T_c 变小。这源 于反向电场增加了样品中空穴的浓度,进而提高了材料的铁磁性。而真正实现 电场对磁矩方向的翻转是在他们后面的文章中^[15],如图 1.13(c)所示:温度为 稍小于居里转变温度,薄膜被正向充分磁化,0时刻开始施加 -0.15 MV·cm⁻¹ 的电场,此时磁滞回线的矫顽力大,然后施加一个非常小的反向磁场(-0.2 mT),此时反常霍尔电阻在插图中所示的 A 点; 25 s 时将电场变成 0 V,那么 由于矫顽力变小,反常霍尔电阻会掉到 B 点位置,即磁矩方向发生翻转;不过 此后,如果再将电场在 -0.15 MV·cm⁻¹ (C 点)与 0 V (D 点)转换时,磁矩 方向只会在向下的方向上。另外,利用电场对磁性的调节作用,可以实现在不改变温度的情况下消磁,如图 1.13(d) 所示。

而对于具有更高载流子浓度的 (Ga,Mn)As 来说,调控更加困难。一般电场 对载流子浓度可以表示为 $\Delta p = \varepsilon_r \varepsilon_0 V_G / ed_i$,其中, ε_r 、 ε_0 分别表示,相对介电 常量和真空介电常数, V_G 表示门电压, d_i 表示绝缘层的厚度。所以,提高载 流子浓度的方法,是在绝缘层不被击穿的前提下提高门电压、降低绝缘层的厚 度,或者寻找高相对介电常数的材料作为绝缘层。一开始,在不同的绝缘层上 的尝试显示电场对于磁性的调节微乎其微^[81];直到后来^[82],使用原子层沉积的 方法,交替通入脉冲的 Al(CH₃)₃ 与 H₂O,生长出高质量的 Al₂O₃^[83],电场强 度达到了 5 MV·cm⁻¹ (25 V),才观察到明显的电场对磁场调控作用。电场对 (Ga,Mn)As 薄膜的 T_c 的调控范围为 78±2 K^[82]。

1.3.3 其他电子学应用

除了上述的电子学应用外还有一些其他方面的尝试。



图 1.14: (a) 以 GaAs 为基础的稀磁半导体异质结构和电子自旋注入的示意图^[12]; (b) 在 T = 6 K 、外磁场 H = 1000 Oe 时,正向偏压下的电至光子的总数量(黑色)和 对应的极化率(红色)^[12]

Figure 1.14: (a) Electrical spin injection in an epitaxially grown ferromagnetic semiconductor heterostructure, based on $GaAs^{[12]}$; (b) Total electroluminescence (EL) intensity of the device under forward bias at temperature T = 6 K and magnetic field H = 1000 Oe is shown (black curve) with its corresponding polarization (red curve)^[12]

电子从高能级跃迁到低能级时会发射出光子,这正是发光二极管(Light Emitting Diode, LED)的基本原理,发射的光子的圆偏振方向同跃迁电子的自旋方向一一对应。利用这一性质,可以通过测试发射光子的偏振方向来获得半导体的自旋极化率。Ohno等人设计了如图 1.14(a) 所示的 Spin-LED 器件^[12],

在正向偏压下,p型稀磁半导体 (Ga,Mn)As 中被自旋极化的空穴 h⁺ 穿过厚度为 d 的绝缘体 GaAs 后,同 n 型掺杂 GaAs 中电子同时注入到 InGaAs 势阱内,发生复合,由于空穴是被极化的,会发射出极化的电至光子。在温度 6 K、外加磁场 1000 Oe 时,实验上得到的光子发射强度 (黑色)和极化强度 $P = (\sigma^+ - \sigma^-)/(\sigma^+ + \sigma^-)$ (红色)如图 1.14(b) 所示,灰色区域为 InGaAs 发射光子的能量区间,可以看到,光子的偏振方向存在极化,即稀磁半导体中的空穴的存在自旋极化,自旋极化率约为 10%。后来,这种测量光子极化率的方法也被使用在由 n 型过渡金属硫族化合物 (Transition Metal Dichalcogenides, TMDs) 与 p 型稀磁半导体构成的 p-n 结的谷自由度的调控的实验上^[16]。

磁隧道结(Magnetic Tunnel Junctions, MTJ)是指两个磁性材料(一般 为金属)被一个绝缘材料分割构成的"三明治"构型的异质结。当两个磁性材 料之间被施加电压时,由于量子效应,它们之间会有隧穿电流,但隧穿电流的 大小同两端磁性材料电子的自旋方向有关。一般使用最大隧穿磁电阻(Tunnel Magnetoresistance, TMR)来衡量 MTJ 的性能,比如经典的 Fe/MgO/Fe 的 MTJ 在 300 K 时, TMR 达到 300%。使用稀磁半导体作为磁性材料的 MTJ 也吸引了很多人的关注: 2004 年,以 III-V 族稀磁半导体 (Ga,Mn)As 为磁性 材料的 MTJ 被成功制作出来^[84],其在 4 K 时 TMR = 290%; 2007 年,以室 温稀磁氧化物 (Zn,Co)O 作为磁性材料、以 ZnO 作为绝缘层的 MTJ 也被报道 出来,其在 4 K 时 TMR = 20.8%,而当温度升到室温时,TMR下降到只有 0.35%^[28]。

1.4 安德森定域化与磁电导

稀磁半导体同样是一个掺杂体系半导体,低掺杂时,费米能级处于带尾, 载流子处于定域态;而随着掺杂浓度的增加,费米能级越过迁移率边缘,载流 子处于扩展态。这一规律在 III-V 族、II-VI 族稀磁半导体中都得到证实,在 Mn 掺杂浓度低于临界值 *pc* 时,载流子表现为安德森定域态^[4,80,85],而在掺杂 浓度高于 *pc*,则表现为扩展态^[8,86]。下面,简单地介绍安德森(Anderson)定 域态的定义与电输运特性。

1.4.1 安德森定域化

具有严格周期性的有序晶格具有平移不变性,单电子态可以用波矢量 k 标

记,并形成能带,能带电子的状态可以用布洛赫(Bloch)函数表示为

$$\psi_k(r) = \mu_k(r)e^{ikr} \tag{1.4}$$

所有的电子在晶格中作公有化运动,这种状态在整个晶格中的扩展状态是长程序,因此布洛赫态也称作扩展态(Extended States),如图 1.15(a)所示。而当有序晶格内存在杂质时,晶格的周期性被破坏,这时将有电子(空穴)被束缚在杂质上,并在导带(价带)上形成施主(受主)能级,电子(空穴)的波函数是指数衰减的定域函数:

$$\psi(r) \sim \exp(-r/\xi) \tag{1.5}$$

其中, ξ 为定域化长度。这种电子运动形式被称作电子的定域态(Localized States),如图 1.15(b) 所示。



图 1.15: (a) 平均自由长度为 l 的扩展态波函数; (b) 局域长度为 ξ 的定域态波函数; (c) 区分扩展态和定域态的迁移率边缘 E_c ,以及对应两种不同的电导行为,实线为扩展态,虚线为定域态^[87]

Figure 1.15: Typical wave functions of extended state (a) with mean free path l and localized state (b) with localization length ξ ; (c) Schematic illustration of the mobility edge E_c , which separates localized and extended states, two possibilities of a continuous or discontinuous transition are shown (solid line for extended state and broken line for localized state)^[87]

安德森从无序系统的定域态出发,使用紧束缚近似方法,设单电子哈密顿 量为

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(r) \tag{1.6}$$

得到能量表达式

$$E(k) = \xi + V \sum_{h} e^{ik \cdot h}$$
(1.7)

其中, V 表示近邻交叠积分, 能带宽度为 2Z|V|, Z 是配位数。

如果为有序晶格,则完全可以取能带的中心能量 ξ 为原点,则电子态能量为 $E(k) = V \sum_{h} e^{ik \cdot h}$ 。但是,如果为无序系统, ξ 会随格点 l 发生变化。安德

森假定 ξ_i 在 W 宽度内是连续均匀分布,各个格点上的 ξ_i 是独立无规变量,分 布概率为

$$P(\xi_l) = \begin{cases} \frac{1}{W} & (|\xi_l| > \frac{W}{2}) \\ 0 & (|\xi_l| > \frac{W}{2}) \end{cases}$$
(1.8)

以上得到安德森定域化模型中重要的两个物理量: (1) W 表示无规变量 ξ_l 的变 化宽度,它反映了系统的"无序程度"; (2) V 表示近邻交叠积分,反映了无序 系统的"短程有序"。

安德森对定域态做了严格定义^[88],即在无限大系统中,如果 t = 0 时刻在 l格点(或附近)存在一个电子,经过足够长的时间 t,还能够在该格点(或附 近)上找到这个电子的概率振幅为 $A_l(t)$,如果 $A_l(t) = 0$,则说明该电子在系统 中传播,为扩展态,如果 $A_l(t) \neq 0$,则表示电子在 l 格点附近形成了稳定的定 域态。以此为基础,推导出:对于三维无序系统,当无规起伏的分布宽度 W 与 能带宽度 2Z|V| 的比值 δ 大于临界值 δ_c 时,系统的本征态为定域态, δ_c 大致 等于 2。

而当 $\delta < \delta_c$ 时,莫特给出以下解释^[89]:无序系统中同时存在扩展态和定域态;扩展态在紧束缚近似能带的中心,而定域态在带尾,并且以 E_c 为分界线, E_c 被称作迁移率边缘(Mobility Edge),如图 1.15(c)所示。莫特进一步提出了 安德森转变的概念,比如在 Si 中掺杂 P,由于施主杂质分布无规,是一个无序 系统,存在一个迁移率边缘:低掺杂时,导带电子的费米能级 E_F 位于迁移率 边缘之下,此时系统的基态是定域态,表现为一个绝缘体;如果继续掺杂,使 费米能级 E_F 上移到迁移率边缘之上,由于存在扩展态电子,系统会表现出金 属性。这种绝缘体到金属的转变被称作安德森转变。

而针对一维无序系统和二维无序系统,则有标度理论证明^[90]:在一维中, 任何小的无序都会导致定域态,这已经达成共识;而对于二维无序系统,理论 预言基态也为定域态,但至今还存在二维中是否有扩展态的争议,比如 Chen 等人就通过双栅调控,给出了二维的超导一量子金属相变相图^[91]。

1.4.2 最近邻跃迁与变程跃迁

如果无序系统的电子的费米能级在迁移率边缘之下,即 *E_F* < *E_c*,系统的所有电子都处于定域态。这些定域态的能量无规地分布在 *W* 宽的能量范围内。由于是无规系统,邻近的定域中心之间能量差比较接近的概率比较小,而距离越远往往概率越大,如图 1.16 所示。在零温时,其电导率为 0,属于绝缘

体,当有限温度时,电子才可以通过吸收声子的能量,从一个定域中心隧穿到 另外一个定域中心,产生跳跃(Hoping)电导。换句话说,跳跃是电子从一个 定域中心到另一个定域中心借助声子进行的量子隧穿。跳跃电导一般包括两种 形式:一种是最近邻定域中心之间的定程(不随温度变化)跳跃,称作定程跃 迁,也叫最近邻跃迁(Nearest Neighbor Hopping, NNH),如图 1.16(a) 红色 箭头所示;另一种则是发生在距离较远、能量差较小的定域中心之间的变程跃 迁(Variable Range Hopping, VRH),如图 1.16(a) 蓝色箭头所示。



图 1.16: (a) 最近邻跃迁和变程跃迁示意图; (b) 无序系统中定域中心之间的能量差与 距离的关系示意图

Figure 1.16: (a) Schematic illustration of the localized states and the nearest neighbor hopping or variable range hopping between them; (b) Schematic diagram of the relationship between energy difference and distance of localized centers in a disordered system

位于
$$R_i$$
、 R_j , 能量分别为 E_i 、 $E_j(>E_i)$ 的两个局域中心的跃迁概率为
 $\omega_{ij} = \omega_0 \exp(-2\alpha R - \frac{W}{k_B T}), \ \alpha = \xi^{-1}, \ W = E_j - E_i$ (1.9)

其中 ξ 为定域化长度。可以令 $w_{ij} = \tau_R^{-1}$ (τ_R 表示步进距离 R 所需要的时间), 那么扩散系数可以写成 $D = R^2/\tau_R$,再根据爱因斯坦关系可以写出电导率方程

$$\sigma(T) = e^2 DN(E_F) = \sigma_0 \exp(-2\alpha R - W/k_B T)$$
(1.10)

其中, σ_0 定义为 $e^2 R^2 N(E_F) \omega_0$,而 $N(E_F)$ 表示单位体积、单位能量内的电子 态数量。

1. 最近邻跃迁(NNH)电导

最近邻跃迁电导发生在最近邻的定域中心之间,这时跃迁距离 $R = R_0$, R_0 表示最近邻的平均距离,假设无序体系的杂质浓度为 n_I ,则容易得到 $R_0 = (\frac{3}{4\pi n_I})^{1/3}$ 。前文提到,最近邻定域中心的能量差 W_0 往往较大,所以,最近邻跃迁一般发生在可以提供更高声子能量的高温情形。此时,公式 1.10 指数项的第一部分为常数,所以 NNH 电导随温度的变化同热激活形式一致,即

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-W_0/k_B T) \tag{1.11}$$

2. 变程跃迁(VRH)电导

在低温时,由于声子的数量和能量都很小,几乎没有 W_0 大小的能量的声子来辅助 NNH。与此相对的,电子可以吸收低能量的声子,隧穿到距离较远但能量差较小的定域态中,发生变程跃迁。若取定域态 R_i 为中心,在半径为 R 的球体内,能量 E 到 $E + \Delta E$ 之间的状态数为 $4\pi/3R^3N(E_F)\Delta E$,所以,在 R_i 附近半径为 R 的球内找到能量 $E_j = E_i + W$ 的定域态条件为 $4\pi/3R^3N(E)W = 1$,即

$$W(R) = \left[\frac{3}{4\pi R^3 N(E_F)}\right] = B/R^3$$
(1.12)

如图 1.16(b) 中虚线所示,其中定义仅与费米面附近的态密度 $N(E_F)$ 有关的参数 B 为

$$B \equiv \frac{3}{4\pi N(E_F)} \tag{1.13}$$

将公式 1.12 带入公式1.10 可以得到,当距离 *R* 变大时,第一项波函数的重 叠因子 exp(-2αR) 变小,但是第二项吸收声子的玻尔兹曼项 exp(-B/R³k_BT) 变大。所以,中间存在最概然距离 *R*,其对应指数项的导数为零,即

$$\frac{d}{dR}\left[-2\alpha R - B/R^3 k_B T\right] = 0 \tag{1.14}$$

通过求解微分方程,我们可以得到最概然距离为

$$\overline{R} = \left[\frac{3B}{2\alpha k_B T}\right]^{\frac{1}{4}} \tag{1.15}$$

将上式带入公式 1.10, 得到 VRH 的三维电导表达式

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp\left[-\frac{8}{3} \left(\frac{3B\alpha^3}{2k_BT}\right)^{\frac{1}{4}}\right] = \sigma_0 \exp[-(T_0/T)^{\frac{1}{4}}]$$
(1.16)

对于不同的维度,有 $W(R) = B(d)/R^d$,使用类似的方法可以得到一般化的 d 维 VRH 的电导表达式

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp[-(T_0/T)^{\frac{1}{d+1}}]$$
(1.17)

从公式 1.15 看到,跃迁距离随着温度的升高而逐渐减小,定义特征温度 T_0 ,在此温度时最概然距离 \overline{R} 等于最近邻距离 R_0 ,即

$$\left[\frac{3B}{2\alpha k_B T_0}\right]^{\frac{1}{4}} = \left(\frac{3}{4\pi n_I}\right)^{1/3}$$
(1.18)

可以求解特征温度 T₀ 为

$$T_0 = \frac{1}{k_B} \frac{3B}{2\alpha} \left(\frac{4\pi}{3} n_I\right)^{\frac{4}{3}}$$
(1.19)

当温度远高于 T_0 时,系统表现为 NNH 电导,电导率符合 $\ln(\sigma) \propto -T^{-1}$;而当 温度远低于 T_0 时,系统表现为 VRH 电导, $\ln(\sigma) \propto -T^{-\frac{1}{d+1}}$ 。

另外,定域态之间的 VRH 电导思想在非无序系统中同样适用,最著名的为 Efros VRH 理论^[92],即决定电子(空穴)跃迁能量的为库仑相互作用能, $W = e^2/\varepsilon r$ 。容易得到 Efros VRH 电导表达式为

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp(-(T_0/T)^{\frac{1}{2}})$$
(1.20)

其中

$$T_0 = \frac{4\alpha e^2}{k_B} \tag{1.21}$$

这一电导适用于很多体系之中[93-96]。

1.4.3 自旋依赖的变程跃迁电导

如上所述,安德森定域化的掺杂半导体,在低温时导电机制为 VRH,其磁 电阻(Magnetoresistance, MR)往往表现为巨大的负磁电阻。关于负磁电阻的 来源有着不同的观点:(1)磁场下的塞曼劈裂(Zeeman Splitting)影响了费米 能级和迁移率边的关系,进而改变了定域化长度^[97–100];(2)磁场破坏了磁极子 (Magnetic Polarons)边界^[101];(3)自旋交换作用导致变程跃迁对自旋存在依 赖^[93–96,102,103]。

这里主要介绍几种在不同体系中的自旋依赖的 VRH。

1. 掺杂 La-Mn-O 体系的巨磁电阻

 $La_{2/3}Ba_{1/3}MnO_3$ 作为混合价的金属铁磁材料,具有超越室温的居里温度 T_c = 343 K,其在居里温度处,电阻率有一个剧烈的上升,这启发了 Vonhelmolt 等人,他们发现^[104],室温下生长在 SrTiO₃ 衬底上的 La_{2/3}Ba_{1/3}MnO₃ 薄膜具 有超过 60% 的巨大负磁电阻。很快,在 La_{1-x}Ca_xMnO₃^[105]、La_{1-x}Sr_xMnO₃^[106] 中也发现了巨磁电阻现象。

下面介绍两种解释巨磁电阻现象的模型,并分析模型中磁电导同温度、相 对磁化强度的关系。

Viret 等人认为^[102], La-Mn-O 体系在一定的温区内符合三维变程跃迁电导, $\sigma(T) = \sigma_0 \exp(-(T_0/T)^{\frac{1}{4}})$, 如图 1.17(a) 所示。如果假定系统是无序的, 通过拟合结果,得到局域化的长度只有 0.056 nm,这远远偏离了人们的理解。他们在变程跃迁模型的基础之上,使用

$$T_0 = 171\alpha^3 U_m \left(1 - \left(\frac{M}{Ms}\right)^2\right) v \tag{1.22}$$

代替原始表达式中的 T_0 ,其中, $U_m = 2J_H s \cdot S$,v表示原胞体积, M_s 表示共 线饱和磁矩。模型很好地解释了居里温度处电导的剧烈变化,如图 1.17(b) 所 示,在 10 T 磁场下的电阻也一定程度上符合公式 1.22。



图 1.17: La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ 薄膜的电阻率: (a) 测试是否符合 VRH 行为,(b) 实验数据 与拟合模型的比较^[102]

Figure 1.17: Resistivity of a $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ film, (a) plotted to check VRH behavior, (b) experimental data (point) and fitting using the magnetic localization model when a 10 T field is applied^[102]

如果定义相对磁饱磁矩的平方 $m^2 = \left(\frac{M}{Ms}\right)^2$ 、磁电导 $MC = \ln(\sigma(T, H)) - \ln(\sigma(T, 0))$,则由公式 1.22 可得

$$MC = T^{-\frac{1}{4}} \left(T_0(0)^{\frac{1}{4}} - T_0(m^2)^{\frac{1}{4}} \right) = CT^{-\frac{1}{4}} (1 - (1 - m^2)^{\frac{1}{4}})$$
(1.23)

其中, $C = 171\alpha^3 U_m v$, 若 m^2 为小量,可以得到

$$MC \propto \frac{1}{4}m^2 \cdot T^{-\frac{1}{4}}$$
 (1.24)

另一模型则是 Wagner 等人提出^[103],可以用来很好地解释 $Nd_{0.52}Sr_{0.48}MnO_3$ 的磁电阻行为。测量数据显示,温度在 T_c 以上时,即使磁场达到 50 T,磁电

阻依然没有饱和,而温度在 T_c 以下时,磁电阻存在饱和,这同顺磁、铁磁态的 磁化强度非常相似。在 Mott 的基础上,他们将跃迁起点 i 与跃迁终点 j 之间的 能量差 W_{ij} 附加了一个同磁有序有关的量 ΔW_{ij} :

$$\Delta W_{ij} \propto \overrightarrow{M}_W \cdot \overrightarrow{M}_W + \overrightarrow{M}_W \cdot \overline{\delta \overrightarrow{M}_i + \delta \overrightarrow{M}_j} + \overline{\delta \overrightarrow{M}_i \cdot \delta \overrightarrow{M}_j}$$
(1.25)

其中, \vec{M}_W 表示 i, j 位置都存在的外斯磁化强度,而 $\delta \vec{M}_i$ 、 $\delta \vec{M}_j$ 分别表示 i, j 处 \vec{M}_W 与饱和磁矩 M_s 的差值。在公式 1.10 基础上,定义磁电阻为

$$\Delta \rho = \frac{\rho_0 - \rho(H)}{\rho_0} = 1 - \exp\left(1 - \frac{\Delta W_{ij}}{k_B T}\right) \approx \frac{\Delta W_{ij}}{k_B T}$$
(1.26)

以上可以得到

- (1) 当处材料处于顺磁态, $M_W = 0$, 所以有 $\Delta \rho = \overline{\delta M_i \cdot \delta M_j} / k_B T$;
- (2) 当材料处于铁磁态时, $\vec{M}_W \gg \vec{M}_{i,j}$, 所以有 $\Delta \rho = \vec{M}_W \cdot \overline{\delta \vec{M}_i + \delta \vec{M}_j} / k_B T$

由于, $\vec{M}_{i,j}$ 正比于布里渊(Brillouin)函数**B**,所以分别使用 $\Delta \rho_{par.} = A(T) \mathbf{B}^2(gu_B J(T) H/k_B T), \Delta \rho_{ferro.} = A(T) \mathbf{B}(gu_B J(T) H/k_B T)$ 拟合得到结果如图 1.18 所示。

我们同样讨论该模型的磁电导同温度、磁化强度的关系,容易得到 $MC = \Delta W_{ij}/k_BT$,则有

$$MC = \begin{cases} A(T)M^2 & paramagnetic \\ A(T)M & ferromagnetic \end{cases}$$
(1.27)

其中, A(T) 符合电阻率曲线, 而不是简单的温度函数关系, 如图 1.18 所示。

2. 颗粒磁性金属薄膜的磁电阻

颗粒磁性金属薄膜(Granular Magnetic Metal Films, GMMF)是一种非常 细微的不互溶的金属颗粒、绝缘体颗粒散乱组成的混合物薄膜,更多内容可参 见^[107,108]。人们发现,对于颗粒金属薄膜的电导曲线,使用隧穿电导的理论可 以非常好地解释^[109,110],即薄膜的电导就是金属颗粒之间的隧穿电导。后来人 们优化这个理论用来解释 GMMF 的磁电阻。

Helman 与其合作者^[93]基于隧穿电导,建立模型,很好地解释了 Ni – SiO₂ 颗粒磁性金属薄膜中存在的负磁电阻效应。

按照隧穿理论,颗粒金属薄膜的电导可以表示为

$$\sigma_s \propto \exp(-2\chi s - E_c^0/k_B T) \tag{1.28}$$



图 1.18: 拟合参数 A(T) 与 J(T) 随温度的变化关系,实心点为 B 函数拟合,而空心 点表示 B² 拟合^[103]

Figure 1.18: Temperature dependence of the fit parameters A(T) and spin moment J(T). The solid dots refer to the simple *B* fit, open dots to the B^2 fit^[103]

其中,*s*表示隧穿势垒的厚度, χ 与势垒高度有关的隧穿参数。如果假定金属颗粒为球形,两个金属颗粒能量差与颗粒间的距离成反比例,即 $E_c^0 \sim 1/s$,则有 $E_c s \chi \equiv \mathbf{C}$,可以求解出隧穿势垒的距离同温度的关系:

$$s_m = \frac{(\mathbf{C}/k_B T)^{\frac{1}{2}}}{2\chi}$$
(1.29)

与电导表达式:

$$\sigma \propto \exp[-2(C/k_B T)^{\frac{1}{2}}] \tag{1.30}$$

这一表达式,同 Efros VRH 理论^[92]的结果一致。

以上为没有磁相互作用的经典结果,当存在磁场时,公式 1.28 被改写成^[93] $\sigma_s(H,T) \propto \exp(-2\chi s) \{ \frac{1}{2} (1+P) \exp[-(E_c^o + E_M)/2k_B T)] + \frac{1}{2} (1-P) \exp[-(E_c^o - E_M)/2k_B T)] \}$ (1.31)

或者

$$\sigma_s(H,T) = \sigma_0[\cosh(E_M/k_bT) - P\sinh(E_M/k_bT)]$$
(1.32)

其中, $\frac{1}{2}(1+P)$ 、 $\frac{1}{2}(1-P)$ 分别表示从"颗粒1"跃迁到"颗粒2"的电子的自旋 方向与"颗粒1"的磁矩方向平行和反平行(P表示自旋极化率), E_M 表示"颗 粒2"与"颗粒1"之间的交换能。公式 1.31 表示,如果电子的自旋方向同"颗 粒1"平行,则需要额外增加 E_M ,而电子的自旋方向同"颗粒1"反平行,则 需要减去能量 E_M 。定义磁电阻 $MR = -[\sigma(H,T) - \sigma(0,T)]/\sigma(H,T)$, E_M/k_BT 为小量,只保留泰勒(Taylor)展开的线性项,所以有

$$MR = [E_M(H) - E_M(0)]P/2k_BT$$
(1.33)

两个颗粒之间的磁交换能定义为 $E_M = \frac{J}{2} [1 - \langle \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 \rangle / S^2]^{[93]}$,所以有

$$MR = -Pm^2 J/2k_B T \tag{1.34}$$

 $m^2 \equiv \langle \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 \rangle / S^2$ 表示材料的磁饱和度。以上为 Helman 模型的重要结果,即 MR 同自旋极化率 P 成正比,同温度 T 成反比。磁电导写成公式 1.24 的形式 为

$$MC \propto -Pm^2 \cdot T^{-1} \tag{1.35}$$

后来, Maekawa 等人^[96]在解释 Co-Al-O 颗粒磁性金属薄膜的时候,指出就 算不考虑两个颗粒的之间磁交换能 *E_M*,磁化强度也会影响电导,即

$$G = G_0(1 + P^2 \langle \cos \theta \rangle) \exp(-2\sqrt{2\kappa \mathbf{C}/k_B T})$$
(1.36)

其中, θ 表示隧穿的两个颗粒之间的磁矩夹角,材料中平均化的 $\langle cos\theta \rangle = m^2 = (M/M_s)^2$,即同磁化强度的平方成正比。

如果考虑到 E_M , 磁电导表示为^[96]

$$\frac{\Delta G}{G_0} = 2a(1-a)\left(\cosh\frac{E_M}{k_BT} - 1\right) + \left\{P^2 - 2a(1-a)\left(\cosh\frac{E_M}{k_BT} - 1\right)\right\}m^2\tag{1.37}$$

其中, $a \equiv D_{\uparrow}/(D_{\uparrow} + D_{\downarrow})$ 表示自旋向上的比例。文章中认为 E_M 表示 Zeeman 效应对应的能量,对于 Co 颗粒磁性金属薄膜,磁场 10 T 时,仍小于 0.3 meV, 对应温度为 4.2 K,对于工作温度 300 K, E_M/k_BT 为小量。所以,文章认为温 度对磁电导影响不大,其同 m^2 线性相关。

按照文章中的模型,把交换能写成 $E_M = \mathbf{J}m^2$,公式 1.37 可以写成

$$MC = a(1-a)[\mathbf{J}m^2/k_BT]^2(1+m^2) + P^2m^2 = Am^2 + B(m^2+m^4) \cdot T^{-2} \quad (1.38)$$

其中, $A = P^2$, $B = a(1-a)\mathbf{J}^2/k_B^2$ 。

3. Zn_{1-x}Co_xO 等磁性氧化物薄膜

Co 掺杂 TiO₂、ZnO 薄膜是具有高居里温度的铁磁性氧化物薄膜,由于可以借助 TiO₂、ZnO 薄膜在半导体研究中的众多成果,此类氧化物薄膜有着较大的应用前景,可参见章节 1.1。

Yan 等人^[111],在 Efros 变程跃迁电导的基础上,考虑到自旋相关的交换相 互作用 ($E_M \propto 1/s$,一维 RKKY 交换作用),得到的磁电阻模型,可以很好地 拟合 Co 掺杂 TiO₂、ZnO 磁性氧化物薄膜的实验结果。

文章中定义隧穿总的能量等于库仑势和磁交换势之和, $E_t = E_c + E_e = e^2/\varepsilon r - J\cos\theta/r = e^2/\varepsilon_{eff}r$, 其中定义 $\varepsilon_{eff} \equiv 1/\varepsilon - J\cos\theta/e^2$, 代入公式 1.10 可以求解电阻表达式为

$$\rho = \rho_0 / (1 + P^2 \langle \cos \theta \rangle) \exp((\langle T_0 \rangle / T)^{\frac{1}{2}})$$
(1.39)

其中, $\langle T_0 \rangle = 8e^2 \alpha / \varepsilon_{eff} k_{B^\circ}$ 前文提到 $\langle \cos \theta \rangle$ 同宏观的磁化强度的平方有关,即 $\langle \cos \theta \rangle = m^2$ 。Ti_{0.24}Co_{0.76}O₂ 薄膜的 m - H 曲线如图 1.19(a) 所示,通过公式 1.39 可以理论上给出 $\rho - H$ 曲线,如图 1.19(b) 所示,而实验结果如图 1.19(c) 所示,可以发现理论计算的 $\rho - H$ 与实验上得到的基本一致。



图 1.19: 磁性半导体薄膜 Ti_{0.24}Co_{0.76}O₂ 在 5 K 时的磁电阻情况: (a) *m* – *H* 曲线; (b) 通过公式 1.39 计算的 *ρ* – *H* 曲线; (c) *ρ* – *H* 实验曲线^[111]

Figure 1.19: Direct comparison among the experimental m - H curve (a), the theoretical $\rho - H$ curve calculated by Equation 1.39 (b), and the experimental $\rho - H$ curve (c) measured at 5 K for the Ti_{0.24}Co_{0.76}O₂ magnetic semiconductor film^[111]

同样,基于公式1.39,可以计算得到磁电导 MC 为

$$MC = \ln(1 + p^2 m^2) + \left(\frac{8e^2\alpha}{\varepsilon k_B T}\right)^{\frac{1}{2}} \left[1 - (1 - \frac{J\varepsilon}{e^2}m^2)\right]$$
(1.40)

当交换能远小于库仑势,即 $J\varepsilon/e^2 \ll 1$,则上式可以近似为

$$MC = \ln(1+p^2m^2) + \left(\frac{8e^2\alpha}{\varepsilon k_B T}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{J\varepsilon}{2e^2}m^2 = \ln(1+p^2m^2) + Bm^2T^{-\frac{1}{2}}$$
(1.41)

其中, $B = \left(\frac{2\varepsilon\alpha J^2}{e^2k_B}\right)^{\frac{1}{2}}$ 。

以上关于变程跃迁下的磁电阻的模型可总结如表格 1.3 所示。

表 1.3: 几种不同模型下的 $\rho - T$ 关系和 MC - T 关系

序号	材料	$\ln\rho\propto T^{-p}$	$MC \propto A + BT^{-q}$
1	$(La, Ca)MnO_3$	$p = \frac{1}{4}$	$A = 0, q = \frac{1}{4}$
2	$(\mathrm{Nb},\mathrm{Sr})\mathrm{MnO}_3$	_	A = 0, q 无定值
3	$Ni - SiO_2$	$p = \frac{1}{2}$	A = 0, q = 1
4	Co - Al - O	$p = \frac{1}{2}$	$A \neq 0, q=2$
5	Co-doping TiO_2	$p = \frac{1}{2}$	$A \neq 0, q = \frac{1}{2}$

Table 1.3: The $\rho - T$ and MC - T in serval different models

1.5 多种氧化物、硅单晶衬底材料的磁性

具有立方晶格结构的 SrTiO₃(晶格常数 a = 3.905 Å)、LaAlO₃(a = 3.792 Å)、(La,Sr)(Al,Ta)O₃(a = 3.868 Å)、MgO(a = 4.210 Å)等氧化物单 晶,以及 Si(a = 5.431 Å)单晶,在铜氧化物超导体^[112]、铁基超导体^[113-115]、巨磁电阻^[104]等材料的薄膜制备中都是非常合适的衬底。在已经报道的文章 中^[116-121],这些单晶衬底材料的磁性包含三个部分:(1)磁化率为负的内禀抗 磁性,(2)由于磁性杂质导致的郎之万(Langevin)顺磁性,(3)铁磁性。

1. 内禀抗磁性

电荷具有屏蔽物体内部使之与外加磁场隔离的倾向,而这就是抗磁性的来 源。讨论原子的抗磁性一般使用拉莫尔定律(Larmor's law),即在磁场中电子 绕中心核的运动和没有磁场时的运动一样,只不过叠加了一个电子进动,进动 角频率为 ω = eB/2m。没加外加磁场时,电子绕核运动的平均电流为零;而施 加磁场时,由于进动的存在会产生一个不为零的绕核电流,而这个电流等效于 一个与外加磁场相反的磁矩。以上描述可以使用郎之万抗磁方程表达如下^[122]:

$$\chi = -\frac{\mu_0 N Z e^2}{6m} \langle r^2 \rangle \tag{1.42}$$

其中,N、Z分别表示单位体积内的原子数量和原子序号,e、m分别表示电子的电荷量、质量, μ_0 为真空磁导率, $\langle r^2 \rangle$ 表示电子的平均分布。郎之万的结果

只计算了离子实的抗磁性,没有考虑到传导电子的贡献,但是对于绝缘体(半导体)材料,传导电子的贡献可以忽略。

上式中并没有表示处样品的抗磁性同温度的关系,实际上内禀抗磁性随温度会有一个非常小的变化。比如对于单晶 Si,实验上抗磁磁化率为 $\chi = 5.3 \times 10^{-7}$,而磁化率对温度的变化为 $d\chi/dT = 1.24 \times 10^{-10}$ K⁻¹ ($\frac{d\chi/dT}{\chi} = 0.023\%$)^[123]。Hudgens 等人将内禀抗磁磁化率写成以下的表达式^[123]:

$$\chi_L = -\frac{\mu_0 N e^2}{6m} \sum_c \langle r^2 \rangle - \frac{8\mu_0 N e^2}{6m} \sum_v \langle r^2 \rangle + B/\beta E_g \tag{1.43}$$

其中,第一、二项为郎之万贡献,分别表示内层电子和价态电子,第三项为范 弗莱克(Van Vlenck)顺磁贡献(符号为正),它同弱磁场下电子能级跃迁有 关。文章中^[123]将系统简化为一维谐振子模型,谐振子的能量同能隙 E_g (称之 为 Penn-Phillips 能隙)只差一个系数 β ,即 $E_m = \beta E_g$ 。公式 1.43 中,只有内 层电子的贡献与温度无关,所以,磁化率随温度的变化率可以写成

$$d\chi_L/dT = 2\alpha \cdot \chi_v - d\ln E_g/dT \cdot \chi_p \tag{1.44}$$

其中, α 表示热膨胀系数,这里假定了 $\langle r \rangle$ 同温度的关系与晶格常数同温度的 关系一致。一般情况下,第一项为负值,第二项为正值,二者贡献的不同决定 了 $d\chi_L/dT$ 的符号与数值大小。

2. 郎之万顺磁性

各种单晶衬底中,不可避免地混入过渡族金属,Khalid 等人^[117]使用质子 诱导的 X 射线发射(Proton-Induced X-ray Emission, PIXE)分析方法检测了 多种衬底单晶,如 SrTiO₃、LaAlO₃、(La,Sr)(Al,Ta)O₃、MgO、MgAlO₃、ZnO 等,发现它们都含有一种以上的过渡族金属元素。

过渡族金属由于内壳层没有被填满,其 3d 壳层的电子产生的磁矩可以使用 布里渊函数描述如下:

$$M = NgJ\mu_B B_J(x), (x = gJ\mu_B H/k_B T)$$
(1.45)

其中,布里渊函数定义为

$$B_J = \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{(2J+1)x}{2J}\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{x}{2J}\right) \tag{1.46}$$

N 表示单位体积内的原子数量, g 为朗德(Lander)因子, J 为总角动量量子数。在高温、低磁场极限下, $u_BH/k_BT \ll 1$, 布里渊函数只保留低阶项,此时

可以得到居里磁化率,即

$$\chi = \frac{M}{B} = \frac{Np^2\mu_B^2}{3k_BT} = \frac{C}{T}$$
(1.47)

其中, p 为有效波尔磁子, 定义为 $p \equiv g[J(J+1)]^{\frac{1}{2}}$ 。对于 Fe 族元素,由于晶体场的作用,使得自旋 - 轨道耦合变弱,其表现的宏观磁矩往往只与自旋角动量 S 有关,即 $p = g[S(S+1)]^{\frac{1}{2}}$ 。

对于单晶中的磁性杂质数量(N),我们一般可以使用磁化强度表达式 1.45 或者是在高温低场下的居里近似公式 1.47 计算得到。

3. 铁磁性



图 1.20: (a) 使用超导量子干涉仪磁力计测量的生长在 R 切蓝宝石衬底上的 HfO₂ 薄膜 在室温时的磁滞回线,分为磁场平行与垂直衬底表面^[30];(b) 不同单晶在 300 K 时, 铁磁贡献的磁化强度信号,上、下分别为宽与窄的磁场区域^[117]

Figure 1.20: (a) Magnetization curves at room temperature for a thin film of HfO_2 measured in a SQUID magnetometer with the field parallel or perpendicular to the plane of an R-cut sapphire substrate;^[30] (b) volume magnetization of the ferromagneticlike contribution to the magnetization of the crystals at 300 K in (top) a wide and (bottom) a narrow field range^[117]

通常情况下,人们认为存在磁有序的材料就一定会包含 d 轨道或 f 轨道未 填满的磁性阳原子,在这种意义下,上述的单晶衬底都不会存在宏观上的铁磁 性。但是,2004 年 Coey 等人发现生长在 R 切蓝宝石上、不掺杂磁性阳原子 的半导体 HfO₂ 薄膜在室温下具有铁磁有序^[30,124](如图 1.20(a) 所示),这很 快引起了人们在不掺杂磁性原子的氧化物中寻找铁磁有序的兴趣^[32-37]。事实 上,在石墨/石墨烯体系(Graphite/Graphene)^[125,126]、SiC 体系^[127]中也有类 似的铁磁性存在的报道,这更加地增加了这一铁磁性的普适性。后来,Khalid 等人^[117]在讨论 MgO、MgAlO₃、SrTiO₃、LaAlO₃、ZnO 等单晶衬底的磁性时 发现,当从这些衬底的 300 K 时的磁测量信号中扣除内禀抗磁信号、郎之万顺 磁信号后,依然存在一个具有明显的铁磁回滞的信号,如图 1.20(b)所示^[117], 作者们认为这一居里温度同样超过室温的铁磁信号与上述的铁磁性为同一起 源。随后,从不同角度出发研究单晶衬底磁性的文章^[120,121]也观察到了这一铁 磁性的存在。目前,这种铁磁性的来源依然存在争议:一方面认为其来源于样 品中的缺陷,比如氧化物中的氧缺陷^[30,31,31–33,37,128,129]、二元氧化物中阳离子空 位^[35,36]等;而另一方面认为其来源于材料表面的氢悬挂键^[130,131]。

1.6 本论文研究内容介绍

本章的 1-3 小节主要介绍了稀磁半导体的发展历史、电子学应用, 锌 砷基稀磁半导体的发现,以及具有高居里温度的"122"系锌砷稀磁半导体 (Ba,K)(Zn,Mn)₂As₂ 的研究进展。从中我们可以看出,以 (Ba,K)(Zn,Mn)₂As₂ 为代表的、自旋与电荷分别掺杂的锌砷基稀磁半导体:

- (1) 在自旋调控上的优势, 使其在电子学应用上有着巨大的潜力;
- (2)多种光谱学实验研究表明, 锌砷基稀磁半导体的铁磁有序同 As 4p 空穴和 Mn 3d 电子之间的交换作用有关,这一点还没有在电输运实验上 观察到;
- (3)静水压力已被证实对锌砷基稀磁半导体的铁磁性有抑制作用,这也 使得人们对单轴压力、拉应力对其铁磁有序是否存在增强充满期待。

本章第4小节,介绍了安德森定域化和变程跃迁下的磁电导模型。我们发现,目前对于不同的材料体系,变程跃迁在磁场下的电导并没有统一的模型, 一般的方法为从实验数据的规律反向推导磁场下的变程跃迁模型。

本章第5小节,主要介绍了常见单晶衬底中存在的内禀抗磁性、磁性杂质 导致的顺磁性、铁磁性的相关内容。在此之前,没有定量分析过这三种磁性信 号对于弱磁性材料薄膜的磁性测量的影响程度,也没有提出过扣除背景信号的 方法或模型。

薄膜不但是电子学应用的基础,而且其中存在的多种效应,如维度尺度效 应、表面界面效应等,这些效应对材料的物理性质可能存在着根本性影响,所 以,薄膜研究在凝聚态物理中占有重要地位。本论文开展了以下工作:

- (1)我们成功地搭建了适合难成相、易变质薄膜制备与表征的综合系统。
 该系统将脉冲激光沉积、磁控溅射、X射线衍射仪、紫外曝光机、Ar离子束刻蚀机、低温制冷机等设备串联起来,使它们工作在同一个保护性气氛中。如此一来,薄膜从制备到多种物理性质测试的完成都不曾暴露于空气之中。上述具体内容见第2章。
- (2)首次成功地制备了高质量的单相、单一取向外延的稀磁半导体 (Ba,K)(Zn,Mn)₂As₂薄膜,我们发现,其相比于多晶块材有更强的的半导体性质,并且易磁化轴方向为沿着晶格的 c 轴方向。在成功制备高质量薄膜的基础上,我们首次成功地制备了由具有相同晶格结构的外延磁性半导体薄膜与外延铁基超导体薄膜集成的异质结。上述具体内容见第3章。
- (3)通过对 (Ba,K)(Zn,Mn)₂As₂ 薄膜的磁信号和电输运信号进行了更 精准地测量,我们发现,薄膜内存在铁磁序与反铁磁序的竞争;薄膜导 电规律符合安德森定域化下的变程跃迁;磁电导同磁化强度的平方成近 似线性,斜率为温度的 T⁻¹,即 MC ~ T⁻¹m²;使用束缚磁极子模型和 RKKY 相互作用可以很好地解释上面的实验结果;面内拉应力可能是薄 膜中载流子定域化的形成原因。上述具体内容见第4章。
- (4)为了得到纯净的稀磁半导体薄膜的磁信号,我们系统地研究了多种 氧化物单晶衬底和硅单晶衬底的磁性,提出分离三种磁性信号的方法,讨 论了每一种信号对薄膜磁性测量的影响程度,基于影响的大小,提出了一 种扣除衬底背景的方法。上述具体内容见第5章。

第2章 薄膜制备与表征方法

薄膜不仅是一种重要的物质存在形式,其易于集成、复合的特点对技术应 用也有着重要意义。但是,薄膜材料比块状体材料具有更大的比表面积,对于 在空气中易变质的材料,薄膜样品受到的影响要大得多。基于薄膜更易变质的 特性,以及保护性气氛下样品测试手段的空白,本章主要介绍了实验室自行研 制的,基于保护性气氛的,集薄膜生长、结构测试、光刻、电极制备、低温电 输运测试于一体的薄膜综合研究系统。

2.1 保护性气氛薄膜综合研究系统

凝聚态物理的发展伴随着新型材料的不断涌现。不同于上世纪末人们普遍 感兴趣的铜基超导体^[132]、具有铁电性质的钙钛矿氧化物^[133]、具有巨磁电阻效 应的钙钛矿氧化物^[104]等材料,本世纪初发现的多种新型量子功能性材料,如拓 扑绝缘体^[134]、铁基超导体^[135]、锌砷基稀磁半导体^[39]等,往往对空气敏感,在 空气中容易与氧气或水蒸汽反应而变质退化^[136,137]。在传递、测试此类空气中 易变质的材料样品时,人们往往采用表面覆盖油脂^[137]、非晶硅^[138]等保护层的 方法,但是,这种方法除了引入了额外的步骤增加不确定性外,在测试中也可 能会引入额外的信号^[138]。

在凝聚态物理中,薄膜不仅是一种重要的物质存在形式,其特有的二维特征,如维度尺度效应^[139]、表面界面效应^[138,140–142]等,为基础研究提供了不可替代的手段。此外,薄膜是人工周期性结构的基础,其易于集成、复合的特点对技术应用有重要意义。与此同时,薄膜材料却比块状体材料具有更大的比表面积,对于在空气中易变质的材料,薄膜样品受到的影响相比块状样品要大得多。所以,对于空气中易变质材料的薄膜样品的制备、转移和测试,人们都需要有更多的思考。

目前,储存和处理易氧化、易潮解的材料通常在手套箱(Glovebox)内进 行。手套箱一般由一个内部为高纯保护性气体的密闭箱体和一个可以循环过滤 掉箱体内活性物质(水、氧)的净化系统组成。随着实验条件的发展,目前手 套箱已经高度商品化,并可以被定制,但是,样品测试设备,如X射线衍射 仪、电输运测试设备、磁化强度测试设备等,引入手套箱技术的少之又少。这 意味着,易氧化、易潮解材料在保护性气氛下的测试技术还是一个空白。

基于薄膜易变质的特性,以及保护性气氛下样品测试的空白,我们实验室

研制了集薄膜生长、结构测试、光刻、电极制作、低温电信号测试等于一体的 综合系统,来保证薄膜的原位生长和原位测试。如图 2.1 所示,薄膜的生长(章 节 2.2.1)、Au/Pt 电极沉积(章节 2.2.2)、以及干法刻蚀(章节 2.4.2),都是在 高真空腔室(Chamber)内进行的;X 射线衍射(章节 2.3.1)、胶处理、紫外曝 光(章节 2.4.1)、低温电输运测试(章节 2.3.4)等都在特制手套箱(Glovebox) 中进行,手套箱保护性的工作气体为氮气。为了实现在不同测试手套箱或真空 腔室之间的样品传递,我们设计了保护性气体的循环通道(Tube)与循环方式, 以实现管道内的气体和手套箱内的气体同时参与循环净化,进而保证了整个系 统的水、氧含量均低于 0.1 ppm。图 2.1 中的数字表示薄膜从生长到最终电输运 测试的处理顺序,如此情况下,薄膜从生长到完成电输运的测试都不曾暴露到 空气之中。另外,值得注意的是薄膜样品的光刻过程中涉及的光刻胶、显影液、 去胶液等液体材料均为不含水的有机物,这使得样品在光刻的过程中不会因与 水发生反应而变质。



图 2.1: 保护性气氛薄膜综合研究系统结构示意图 Figure 2.1: Schematic diagram of protective atmosphere system

由于实验条件的限制,薄膜物理性质的部分表征手段为非原位的,如 X 射线反射(章节 2.3.2)、形貌与成分表征(章节 2.3.3)、磁场下的磁信号和电输运测试(章节 2.3.5)。

2.2 薄膜物理沉积方法

制备薄膜的方法较多,通常按照是否发生化学反应分为两大类,化 学气相沉积(Chemical Vapor Deposition, CVD)和物理气相沉积(Physical Vapor Deposition, PVD)。常见的物理气相沉积生长薄膜的方法有磁控溅射 (Magnetic Sputtering)、脉冲激光沉积(Puled Laser Deposition, PLD)、热蒸发 (Evaporation)、分子束外延(Molecular Beam Epitaxy, MBE)等,本文工作中 用到的方法主要是脉冲激光沉积和磁控溅射。

2.2.1 脉冲激光沉积

脉冲激光沉积(Puled Laser Deposition, PLD)是目前一种非常流行的薄膜 生长方式。作为一种物理气相沉积方法,其通过脉冲激光灼烧靶材产生等离子 体流,来实现物质输运,进而实现薄膜生长。

在上世纪 60 年代第一台激光器^[143] 被制造出来之后不久,Smith 等人就开 始使用激光器沉积薄膜^[144],但是当时并没有吸引很多人的关注。直到 1988 年, Inam 等人使用脉冲激光沉积的方法生长出了高 *T_c* 的高温超导体 YBa₂Cu₃O_{7-δ} 薄膜^[112],沉寂了二十年的薄膜制备方法,才开始逐渐流行和普遍起来。在使 用 PLD 之前,高温超导氧化物 YBa₂Cu₃O_{7-δ} 薄膜的生长至少要面对两个问 题:(1)多种化学组分,需要不同的蒸发源,而且为达到一个较高的超导转变 温度,需要十分精确地控制输运到衬底的各组分比例;(2)作为一个氧化物薄 膜,薄膜的生长过程中通常需要 O₂ 环境。而 PLD 正好可以解决这两个问题, 靶材是确定化学组分的多晶块材,沉积的过程中可以适量的通入 O₂,另外, 通过调节靶材的化学计量、通入的 O₂ 含量可以非常容易地调节超导薄膜的化 学计量,这对研究其超导性质有非常大的优势。目前,PLD 薄膜生长方法已被 广泛用于生长绝缘体、半导体、金属、高分子聚合物,乃至生物材料。

我们实验室使用的脉冲激光沉积设备可分为四个部分:激光器、激光聚焦与扫描系统、高真空腔室、加热器,如图 2.2 所示。激光器为 Coherent 公司生产的 Compex Pro 205 型准分子激光器,工作气体是 KrF,波长为紫外波段 248 nm,重复频率为 1~50 Hz,单个脉冲能量最大值为 700 mJ,单脉冲持续时间为 50 ns(激光功率达到 10 MW)。激光聚焦与扫描系统,使得激光焦点以非常高的单位面积能量来灼烧靶材,同时又能在靶材表面不断移动以至于不会灼烧坏靶材。高真空腔室为薄膜生长提供了真空环境,通过分子泵、机械泵两级真空泵,其背底真空可以达到 8.5×10⁻⁷ Pa。衬底加热器通过比例-积分-微分

(Proportional - Integral - Derivative, PID) 温控系统精确地控制衬底的温度 - 时间曲线,加热器最高温度为 800 ℃。



图 2.2: PLD 设备的结构示意图, 虚线框内为 PLD 方法生长薄膜的四个步骤 Figure 2.2: Structure diagram of PLD device, dotted box: the four steps for film growth with PLD method

脉冲激光沉积过程可以分为以下四个阶段(如图 2.2 所示)[145-147]:

- t = 0 μs, 高功率、高能量密度的激光轰击靶材。纳秒级的出射脉冲激光 的功率可以达到 10 MW 的量级;与此同时,出射激光通过透镜聚焦成一 个直径 1 mm 左右的光斑,这意味着高功率激光轰击到一块非常小面积的 靶表面。
- t ~ 0.1 μs, 靶材表面形成等离子体。小面积的靶短时间内吸收了巨大的 能量,马上被灼烧至熔融,成为等离子体态。等离子体中包括,原子、双 原子、离子、分子以及小质量的原子团。
- t ~ 2 μs, 等离子体羽辉离开靶材。靶吸收的能量不仅使其等离子化, 多余的能量还会使其不断地热膨胀。在靶表面的法线方向上,向内是冷的靶,向外为真空,法线向外的方向有最大的温度梯度和压力梯度,所以,等离子体沿着法线向外的方向离开靶材,形成等离子体羽辉。

4. t~4 μs, 等离子体羽辉到达衬底表面, 在合适的温度下生长成薄膜。

作为一种物理沉积方式,PLD 几乎适合所有复杂材料(包括金属、半导体、陶瓷等难熔的材料)的薄膜制备,其优点包括以下几点^[145]:

- 等化学计量沉积,薄膜各化学组分的含量可以同靶材化学组分的含量保持 一致;
- 更高的沉积速率,~ 10 nm/min;
- 等离子体的高温可以使靶上等离子体同背景气氛(比如铜氧化物超导体中的氧气)反应;
- 腔室的气压有较大的区间,从超高真空(Ultrahigh Vacuum, UHV)到 100 Pa。

与此同时,也存在一些缺点^[145],如:

- ▶ 到达衬底表面的等离子羽辉只在很小的面积上是均匀的,很难大面积沉积;
- ▶ 从靶表面喷射出的离子体中的粒子的能量达到几十个电子伏特,这么大的能量不经减速的撞击到衬底上,可能会导致单晶衬底出现晶格缺陷;
- ▶ 等离子羽辉中可能存在未被完全等离子化的固体颗粒,颗粒大小一般为微米 量级,它们一般被称为 Droplets。它们的存在会影响薄膜,特别是多层薄 膜的生长质量。

本论文中讨论的锌砷基稀磁半导体薄膜的制备均使用实验室自制的 PLD 设备,具体的薄膜制备过程和参数请见章节 3.2。

2.2.2 磁控溅射

当几十电子伏特以上(最高可达几万电子伏特)能量的粒子或粒子束辐照 在某一个固体表面时,固体中靠近表面的物质因为获得粒子的能量而以一定初 速度进入真空,这种现象被称之为**溅射**。由于离子更容易在电场、磁场下获得 能量,用来轰击固体表面的粒子一般为离子,这种溅射被称为**离子溅射**。而**溅** 射镀膜是指,高能离子轰击到靶表面溅射出靶原子,靶原子以中性原子的的形 式沉积到基片上形成薄膜的一种薄膜生长方式。 溅射镀膜有很多种形式^[148]:按照电极的结构、分布可以分成直流二极溅 射、三极溅射、对向靶溅射等;为了适应不同的靶材也有一些特殊的改进形式, 比如针对绝缘靶使用射频电源的射频溅射,制备金属氧化物薄膜时,通入氩气 的同时通入氧气的反应溅射等。如果在溅射靶的背后放置永磁体,使得靶材附 近的电子、离子等同时受到电场与磁场的作用,这种溅射方式被称作磁控溅射。 与普通的二极、三极溅射相比,磁控溅射具有操作电压低、沉积速率高、适用 气压范围大、衬底温升低等优点,再配合射频溅射、反应溅射,已经成为目前 最为流行的溅射镀膜方式。



图 2.3: 磁控溅射设备原理示意图

Figure 2.3: Schematic diagram of the magnetic sputtering device

我们实验室的磁控溅射设备采用的溅射源为 J. S. Chapin 于 1974 年率先提 出、目前应用最为广泛的平面磁控溅射源^[149],如图 2.3 所示。由于此磁控溅射 设备主要用于 Ti、Au 金属薄膜的沉积,所以我们采用直流电源、双磁控溅射 靶源、分时镀膜的方式来进行薄膜沉积,薄膜沉积的过程可以描述为:

- 1. 使用真空泵将腔室的真空度抽至约 1.0 × 10⁻⁵ Pa,关闭腔室与真空泵之间 的阀门,充入 10 Pa 左右的 Ar 气,将衬底表面朝向 Ti 金属靶;
- 使用直流电源施加直流电压,Ar 气分子会在直流电场的作用下电离成 Ar+和 e⁻,产生的 e⁻ 会在电磁场的作用下做螺旋线式的循环往复运动, 又会不断地碰撞电离 Ar 气分子;
- 上一步中产生的高浓度的 Ar⁺ 在电场的作用下轰击到 Ti 靶上,轰击出来 大量的 Ti 原子的同时产生多种二次离子、电子,形成等离子体羽辉;

- 3. 溅射出来的二次离子、电子会被电磁场束缚在靶的表面,而电中性的 Ti 原子具备一定的初速度,在比较小的气体阻力下,会到达衬底表面生长成 薄膜;
- 5. 变换衬底表面的朝向, 使其面向 Au 金属靶, 重复过程 2 ~ 4, 制备另一种金属薄膜。

相比于普通的二极溅射,磁控溅射靶源要求磁场、电场、靶必须满足两个 条件:(1)磁场方向和电场方向垂直;(2)磁场方向与靶材表面平行,并形成 环形磁场。这样则会有以下优点^[148]:

- 溅射产生的低能量的二次电子会在靠近靶的等离子体中以螺旋线的形式做 循环运动,这会增大电子电离原子的机会,并且,电子在能量耗尽时才会 落到阳极衬底上,这样衬底损失小,温升低;
- 等离子体中的离子会被电磁场束缚在靶的表面,这使得阳离子有更高的几 率轰击靶材;
- 因为提高了电离效率,充入的气体的量可以相应地变少,这使得被溅射出来的原子被气体分子散射的概率变小,所以,磁控溅射的方法可以提高沉积速率,并增加薄膜在衬底上的附着力。

但不可忽略的是,由于电磁场对离子空间位置的控制,离子轰击靶材的主要位置被限定在一个较小的环形区域内,这导致靶材容易形成环形沟槽,靶材的利用率大大下降。另外,用来产生磁场的永磁体的设计、水冷等,是磁控溅射源相比于普通的二极溅射源需要额外考虑的问题。

本论文中,磁控溅射的方法主要用于沉积 Au/Ti 薄膜电极,仪器为实验室 自制。

2.3 薄膜表征方法

通常,薄膜样品表征包括,晶体结构表征、厚度表征、形貌表征、成分表 征、磁学与电学性质表征等,具体方法如下文所述。

2.3.1 薄膜 X 射线衍射

薄膜晶格结构的测试是确定薄膜成相正确与否、薄膜质量好坏的第一步。 目前,最常用的薄膜晶格结构的测试方法为 X 射线衍射(X-ray Diffraction,

XRD):即通过记录 X 射线经过样品后,出射 X 射线强度与角度的关系,反推出样品的晶格结构和晶格参数的一种实验方法。

对于薄膜样品,常用的模式为以下三种:

θ – 2*θ* 扫描,通过改变 X 射线与薄膜平面的夹角(入射角),获得光学衍射峰的峰位,进而获得某一个晶面的面间距,峰位和面间距符合布拉格(Bragg)公式^[150]:

$$2d\sin\theta = n\lambda\tag{2.1}$$

- 摇摆曲线(Rocking Curve)扫描,首先通过 θ 2θ 扫描获得某一特定衍射峰,并将 θ、2θ 角固定在衍射峰峰强最强的位置,然后在 θ、2θ 角确定的平面内小幅度地"摇摆"样品,得到的衍射强度与角度的关系谱图即摇摆曲线。摇摆曲线是衍射峰在倒易空间的展宽,这一展宽与样品晶格周期性的完美程度正相关。
- φ 扫描,首先确定某一待测晶面,通常为非 (001) 晶面;然后调节待测晶面与旋转轴的夹角 χ 和入射角与出射角之间的夹角 2θ,使它们处于待测晶面布拉格衍射峰的位置;最后以旋转轴为轴,360°旋转样品,得到的衍射强度与角度的关系即为 φ 扫描。在实际测试中,需要在 χ 角、2θ 角和 φ 角确定的空间内找到衍射峰峰强的最大值。φ 扫描可以得到被测试晶面的对称性,比如,晶面是四重对称,可以在 φ 扫描谱中看到四个相隔90°的衍射峰。

本论文工作中,样品的 XRD 测试使用的设备为丹东浩元仪器有限公司生产的 DX-2700 型衍射仪(原位测量)与日本 Rigaku 公司生产的 Smartlab 高分辨率衍射仪(非原位测量)。

2.3.2 薄膜 X 射线反射

薄膜的很多测试信号(如磁矩)与其体积有关,如果想得到与其体积无关的强度量(如磁化强度),则需要精确地测量薄膜的厚度。测量薄膜厚度的手段 通常有两类,一类是基于原子力方法,如原子力显微镜,但一般需要对薄膜进 行微纳加工,得到很好的薄膜边界,代价较高。另外一类则是基于薄膜和衬底 的光学折射率不同,如椭偏仪法、X 射线反射,其中,椭偏仪法需要非常复杂 的计算,因而其应用领域受限;X 射线反射(X-ray Reflection, XRR)则是一 种常见的、可以无损测量薄膜厚度的方法。



图 2.4: X 射线反射原理示意图 Figure 2.4: Schematic diagram of X-ray Reflection

电磁波在介质中的传播可以使用折射率 *n* 来描述,而折射率通常可以写成 *n* = 1 - δ - *i*β,其中 δ 与色散有关,β 与吸收有关。理论计算表明,β 一般 比 δ 小 2 ~ 3 个量级,故在计算折射率 *n* 时,通常略去β 项,即

$$n = 1 - \delta \tag{2.2}$$

对于 X 射线,大多数材料的色散项 δ 大于零,且 δ 的量级为 ~ 10⁻⁶ (例如, 金的 $\delta = 4.96 \times 10^{-6} (151)$),这意味着介质的折射率 *n* 略微小于 1。

当一束 X 射线从真空中入射到薄膜的表面,如图 2.4 所示,根据光学斯涅 耳 (Snell) 公式,有

$$n_1 \cos \alpha_i = n_2 \cos \alpha_t \tag{2.3}$$

其中, α_i 、 α_t 分别表示入射角和折射角。由于空气的折射率 $n_1 = 1$,公式 2.3 可 以写成 $\cos \alpha_t = \cos \alpha_i / n_2$ 。由薄膜的折射率 n_2 小于 1 ($\delta > 0$)可得 $\alpha_t < \alpha_i$, 所以存在临界角 α_c ,当 α_i 达到或小于 α_c 时, $\alpha_t \leq 0$,此时则不会发生折射, 所有的 X 射线将被反射,即全反射。容易得到 $\cos \alpha_c = n_2 = 1 - \delta$,小角度近 似下可得

$$\alpha_c \approx \sqrt{2\delta} \tag{2.4}$$

那么当 X 射线的入射角大于全反射角 α_c 时,反射率发生怎么样的变化 呢?不妨假设入射 X 射线为 Cu K_a 线,折射率吸收项 $\beta = 0$,介质为半导体 BaZn₂As₂ ($\delta = 9.56 \times 10^{-6}$ ^[152]),则由公式 2.4 可得到 $\alpha_c = 0.25^{\circ}$,并且可以根 据菲涅尔 (Fresnel)公式 (具体公式请参见^[151])计算得到反射率 - 入射角变化 曲线,如图 2.5 中所示。可以看到反射率随着入射角的增加在剧烈下降,所以, 为了得到更多的反射信号,XRR 测试的入射角一般采用略大于全反射角的角度 区间。



图 2.5: 理论计算的菲涅尔反射率曲线

Figure 2.5: Fresnel reflectance curve given by theoretical simulation

参见图 2.4, XRR 方法获得薄膜厚度的过程,可以描述如下:

- 入射 X 射线 *I*₀ 照射到薄膜表面,一部分 X 射线反射到空气中形成反射 X 射线 *I_r*,另一部分透射到薄膜之中形成透射 X 射线 *I_t*;
- *I_t* 到达薄膜与衬底之间的界面, X 射线会再次反射和透射,反射回薄膜中的 X 射线定义为 *I_{tr}*, *I_{tr}* 到达薄膜表面再次发生反射和透射,其中,透射到空气中的 X 射线定义为 *I_{trt}*;
- 出射 X 射线 I_r 与 I_{trt} 源自同一束入射 X 射线,出射方向相同,二者可 以发生干涉,即在特定的入射角下会出现相干峰,也就是 Kiessig 干涉条 纹;
- 4. 根据 Kiessig 干涉条纹的峰位、峰宽等信息,通过精细的拟合可以得到薄膜的折射率 *n*、厚度 *d* 和粗糙度 σ。此外,也可以通过最近邻干涉峰峰位之间的角度差得到薄膜的厚度,公式如下:

$$d = \frac{\lambda}{2} \frac{1}{\sin \alpha_2 - \sin \alpha_1} \approx \frac{\lambda}{2\Delta\alpha}$$
(2.5)

其中, λ 表示 X 射线的波长, α_1 、 α_2 表示两个近邻的相干峰。

本论文工作中,样品的 XRR 测试使用的设备为日本 Rigaku 公司生产的 Smartlab 高分辨率衍射仪。

2.3.3 薄膜表面分析与成分分析

常用的薄膜表面形貌分析手段有扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope, SEM)和原子力显微镜(Atomic Force Microscopy, AFM)。其中, SEM 具有样品制备简单、可操作性强、空间分辨率高、可以同时进行样貌和成分分析等优点,其放大倍数可以从十倍到一百万倍,目前已经成为应用最为广泛的材料表征方法之一。



图 2.6: (a) 扫描电子显微镜结构示意图; (b) 电子与固体表面之间的相互作用 Figure 2.6: (a) Structure diagram of scanning electron microscope; (b) interaction between electron and solid surface

扫描电子显微镜的结构如图 2.6(a) 所示,其由三个基本部分组成,电子 枪、电子光学系统及样品腔。电子枪产生电子,常见的阴极电子枪有热激 发、肖特基和场发射三种。随后,电子枪内发射出的电子会经历以下几个过 程:(1)电场加速,电场的范围一般在 0.1 ~ 50 kV;(2)加速的电子束被多 级聚光镜聚焦,聚焦电子束直径约为 1 ~ 10 nm;(3)在扫描偏转线圈控制 下,聚焦电子束在样品的表面作二维扫描。在样品腔内,聚焦电子束到达样品 表面,会发生一系列的弹性散射和非弹性散射,产生多种信号,如二次电子 (Secondary electron, SE)、背散射电子 (Backscattered Electrons, BSE)、俄歇 电子(Auger electron, SE)、特征 X 射线等,如图 2.6(b)所示。其中,二次电子由非弹性散射产生,能量低,一般能量在 2 ~ 5 eV;而 50 eV 以上的被称之为背散射电子,由经历了多次能量损失的电子和弹性散射电子构成;俄歇电子则是在俄歇过程(三电子过程,法国人俄歇于 1925 年发现,可参见^[153])中产生的、可用于元素鉴别的特征电子;特征 X 射线是电子把材料中原子内壳层的电子轰击出来后,外壳层电子跃迁到内壳层的同时释放出的电磁波信号,其同样可以用来鉴别元素。通过,收集、分析这些电子或 X 射线信号,并结合扫描线圈获得的聚焦电子束的位置可以获得样品的物理、化学性质,比如形貌、组分、晶格结构等。

我们使用的扫描电子显微镜的成像模式为二次电子成像,这主要因为:其 一,二次电子能量低,故极易被电场收集;其二,二次电子平均自由程短,逃 逸深度小,因而对样品表面非常敏感,能有效反映样品的表面形貌。

大多数的扫描电镜都会附带能量色散 X 射线(Energy Dispersive X-ray, EDX)谱仪,通过计算谱仪获得的 X 射线能谱,人们可以定量地获得样品中各元素的化学组分。此方法的主要特点是速度快、对样品损害小,但结果受测试环境的影响比较大。

本论文中使用的 SEM 为日立公司生产的场发射扫描电镜 S-4800, 配 EMAX-350 能谱仪。

2.3.4 引线键合与低温电输运测试

在样品的电输运测试的时候,连接样品与测试电极的方式主要有银胶粘连 法、压铟法、金电极焊接法等。在金电极焊接法中,超声波压焊是使用最广泛 的连接方式之一,特别是在半导体行业之中。使用超声波压焊来制作金丝键合 的过程可以简单描述如下:(1)通过电打火的方式将直径 25~75 μm 的金线 前端熔成金球;(2)使用陶瓷劈刀将金球压至金电极表面,随后在热(一般为 150 ℃)、超声波、压力以及时间的综合作用下形成第一焊点;(3)从第一焊点 抽出金丝,以新月形状将金丝超声焊接到第二个金电极之上,形成第二个焊点, 同时通过压力作用切断金丝;(4)再次以电打火的方式形成一个新金球用于下 一次连接。

本论文使用的电极连接方式为超声波金丝球焊,设备为北京中电科电子装备有限公司生产的 WB-91D 多功能压焊机。

上世纪 60 年代 Gifford 和 McMahon 发明了 Gifford-McMahon (G-M) 低
温制冷机^[154],其通过压缩机驱动制冷机运转,利用配气阀门调节工质(液氦) 的运转频率及方向,使冷热流体在回热器中交替换热,然后再在排出器中进行 绝热膨胀降温,其结构简图如图 2.7 所示^[155]。G-M 制冷机发展时间长,相对 技术成熟,具有结构简单、运转可靠、性能稳定、操作方便等优点,是国际上 得到工业化大批量生产的低温制冷机之一^[155]。但阀门处强制改变流动状态造 成了很大的不可逆损失,因此制冷效率较低,寿命较短,此外,制冷机的体积、 质量相对较大,只适合应用在地面项目中。

本论文使用的 G-M 制冷机为南京柯德超低温技术有限公司生产的 KD-C6000 低温系统,最低制冷温度达到 2.5 K。



图 2.7: 单级 G-M 制冷机结构简图^[155] Figure 2.7: Structure sketch of the single level G-M refrigerator^[155]

2.3.5 低温、磁场下电输运与磁性测试

在低温、强磁场这两种极端条件下,材料往往具有很多奇异的物理性 质,所以,在科学研究中,低温、强磁场等极端条件的获得就显得至关重 要。目前,Quantum Design 公司生产的综合物性测量系统(Physical Property Measurement System, PPMS),可以同时在低温、高磁场两种极端条件下测试 样品的电、热、磁等物理性质,以操作简单、系统稳定、可变性强等特点,成 为实验室广泛使用的测量设备之一。

PPMS 主要由两部分组成,(1)带磁场杜瓦,(2)控制及测试设备。杜瓦的结构如图 2.8(a)所示^[156],从外到内为超绝缘材料层、液氮层、真空腔、液氮层、制冷环 (Cooling Annulus)、样品腔,其中前面的三层为了隔绝液氦层 (4.2



图 2.8: PPMS 的结构图与 PPMS 的测量组件的主要组成部分^[156]

Figure 2.8: Structure diagram of the PPMS and the components of PPMS probe^[156]

K)与室温(300 K)环境、保护液氦层而存在。而液氦层正是实现低温、强磁场的关键。一方面,液氦层提供了制冷样品的氦源,制冷方式如图 2.8(b)^[156]所示,液氦层中的液氦通过阻抗设置(Impedance Assembly)可控地进入制冷环(Cooling Annulus),制冷与它接触、位于样品腔底部的Puck连接装置(Puck Contacts)。由于进入制冷环的液氦会发生汽化现象,会再带走一部分热量,这就使得样品的最低温度可以低于液氦温度 4.2 K,最低达到 2 K 以下。另外,再配合加热器、温度计及相应算法,PPMS 可以实现对样品温度的精确、实时控制。另一方面,液氦层内浸泡着超导磁铁,可以产生最大 14 T 磁场,超导磁铁的位置图 2.8(b)^[156]中所示,磁场的控制方法可参见文献^[156]。

薄膜样品在低温、磁场下的电信号测量的步骤简单描述如下:(1)将薄膜 样品使用金丝键合到标准 Puck(如电阻 Puck)上;(2)然后将 Puck 放置到位 于样品腔底的 Puck 连接装置上;(3)编写并执行可以控制温度、磁场的同时 输出电测量信号的程序。

相比于磁场下电输运测试,磁场下的磁性信号的测试方法则相对复杂。含 有两个约瑟夫森隧道结(Josephson Junction)的超导体闭合环路,被称作超导 量子干涉仪(Superconducting Quantum Interference Device, SQUID),当闭合 环路的两端被适当大小的电流偏置后,会产生宏观量子干涉现象,即隧道结 两端的电压是该闭合环路环内磁通变化量的周期性函数,其周期为单个磁通 量子 $\Phi_0 = 2.07 \times 10^{-15}$ Wb。相比于普通的 SQUID 设备,超导量子干涉-振荡 样品磁强计 (Superconducting Quantum Interference Device - Vibrating Sample Magnetometer, SQUID-VSM) 具有更高的测量精度,其原理如图 $2.9^{[157]}$ 所示: 样品以固定的频率在测量线圈内振动,振幅一般为 2-4 mm;线圈内产生符合楞 次 (Lenz) 定律的感生电流,感生电流又同 SQUID 耦合;最后 SQUID 输出精 确的电压信号。



图 2.9: SQUID-VSM 测试磁信号的方法简图^[157]

Figure 2.9: Diagram of the magnetic signal measurement by SQUID-VSM^[157]

在实际的测量信号中会有很多噪声,比如供电噪声、电磁波噪声、直流 噪声等,在普通 SQUID 设备测量磁信号的过程中,这些信号很难处理,但是 在 SQUID-VSM 中,可以采用锁相技术来去除噪声。样品以一定频率 ω_0 往 复振动,人们想得到的信号可以写成 $A_0 \sin(\omega_0 t + \varphi)$,而实际测量到的信号 为 $V_{SQUID} = A(t) + A_0 \sin(\omega_0 t + \varphi) + A_1 \sin(\omega_1 t + \varphi_1) + ... 。如果这个时候使用$ $激励信号同频的信号 <math>B_0 \sin(\omega_0 t + \varphi)$ 与测量信号相乘,并在时间轴积分,则可 以得到

$$\int B_0 \sin(\omega_0 t + \phi) V_{SQUID} dt =$$

$$B_0 \int A(t) \sin(\omega_0 t + \phi) dt + B_0 \int A_0 \sin(\omega_0 t + \phi) \sin(\omega_0 t + \phi) dt + \qquad (2.6)$$

$$B_0 \int A_1 \sin(\omega_0 t + \varphi_1) \sin(\omega_0 t + \phi) dt + \dots$$

其中,等号右边第二项可以写成

$$B_0 \int A_0 \sin(\omega_0 t + \varphi) \sin(\omega_0 t + \phi) dt =$$

$$B_0 A_0 [\cos(\varphi - \phi) \cdot t - \int \cos(2\omega_0 t + \phi + \varphi) dt]$$
(2.7)

可以看出测量信号 V_{SQUID} 包含的各种信号分量中,只有与参照信号频率相同的那个分量在公式 2.6 中为直流项,即测量信号与参照信号相乘并在时间上积分(一般 2-4 s)可以很好地去除噪声。

本论文中使用的磁场下电信号、磁信号测试的设备为来自于 Quantum Design 公司生产的 PPMS 和 SQUID-VSM。

2.4 保护气氛下薄膜样品的光刻

薄膜的某些物理性质,特别是电输运性质的精确测量,往往需要薄膜具有 特殊的形状和尺寸,比如:(1)超导体薄膜的超导临界电流的测量,对于具有 较大临界电流的样品,如果用大尺寸薄膜进行测量,则电流过大,超过了电流 源的极限,所以在实际测量中,往往把薄膜制作成几个到几十个微米线宽的 桥;(2)薄膜的霍尔(Hall)信号测量,霍尔信号测量的是在磁场作用下与电 流垂直方向的电压,如果测量位置对不齐,则会存在与电流方向平行的电压信 号,所以,需要将薄膜制作成标准霍尔器件。而把薄膜制作成特殊形状,光刻 (Photolithography)是效率最高、最常用的方法。

薄膜的光刻一般都涉及到两个主要步骤:曝光和刻蚀。曝光是指在薄膜样品上用掩膜(Photoresist)做出所需要的图案,主要有紫外曝光(UV Exposure)和电子束曝光(Electron Beam Lithography, EBL)。刻蚀则是把这个图案"传递"给薄膜样品,刻蚀可分为腐蚀液刻蚀和离子束刻蚀(Ion Beam Etching, IBE)两种,按照是否有液体参与,它们也分别被称为"湿法"刻蚀和"干法"刻蚀。本文涉及到的实验技术主要是紫外曝光和氩离子束刻蚀,下面对这两种技术作稍详细的介绍。

2.4.1 紫外曝光

图 2.1 所示的步骤 3-7 为紫外曝光的流程,具体描述如下:

3. 匀胶(Spin):匀胶机一般具有低速档和高速档,胶在低速档匀开,在高速 档作用下被均匀涂覆在薄膜表面。高速挡的转速为 3000 ~ 9000 rad/min, 对应涂覆到薄膜上胶的厚度为 40 ~ 10 μ m。我们使用的光刻胶为 Su-8 2015,其为负胶,即曝光的部分会留下来;我们设定的匀胶机的转速约为 8000 rad/min。

- 4. 前烘 (Soft Bake): 从涂胶台上拿下来的刚涂完胶的样品表面上的胶膜是 软的、粘的,把样品放到热板或烤箱内加热一段时间,胶会变硬,像是硬 塑料的质感,这一过程称之为前烘。前烘的时间、温度取决于光刻胶本自 身的性质,可查阅光刻胶的说明书。一般在曝光对板过程中,如果出现样 品粘到模板上的情况,就说明烘烤时间不足,需要延长前烘时间。本文中 实验所涉及的前烘过程烘烤温度是 95 ℃,时间为 5 min。
- 5. 紫外曝光(UV Exposure):紫外光透过有图案的掩膜版照射到胶膜上,使暴露的胶曝光,这样,掩膜版的图案就被传递到了胶膜之上。曝光的时间与胶的种类对掩膜版上的图案尺寸都有影响:如果曝光时间不足,显影过程中会很难得到清晰的图案;而曝光时间过长,图案边缘则会参差不齐。我们使用的紫外曝光设备为四川南光真空科技有限公司生产的H94-25C型4英寸单面光刻机。
- 6. 后烘 (Post Exposure Bake): 同前烘类似,发生在曝光之后,显影之前, 后烘胶的温度 95 ℃,烘烤时间为 4 min。
- 7. 显影(Develop): 胶膜上被曝光的部分被显影液腐蚀的速率要远小于未被曝光的部分,这样经过显影液后(时间约为1min),胶膜只留下曝光的部分(负胶),这一过程被称之为显影。显影后,使用异丙醇清洗 10 秒钟。

2.4.2 氩离子束刻蚀

刻蚀是把紫外曝光得到的图案"传递"到薄膜样品上。相比于腐蚀液刻蚀, 离子束刻蚀可以得达到更细小的图案线宽,特别是线宽小于 10 μm 以下的时候。

氩离子束刻蚀主要包括考夫曼(Kaufman)离子源、真空腔室、分子泵等部分,其功能主要是将一定量的惰性氩气电离,然后把离子加速、中和,再以中性原子的方式轰击薄膜表面,通过动量和能量的传递使得薄膜中的原子均匀溢出。其核心部件是考夫曼离子源,其结构示意图如图 2.10 所示,其工作原理及"干法"刻蚀过程描述如下:



图 2.10: 考夫曼离子源结构示意图 Figure 2.10: Diagram of the Kaufman ion source

- 1. 真空腔室内充入惰性气体氩气;
- 阴极灯丝在电场的作用下热发射电子,电子在电场与磁场的作用下螺旋行进;
- 在电子作用下,氩原子被碰撞电离成氩离子(Ar⁺)和新的电子,新的电
 子又会在电场与磁场的共同作用下加速,然后碰撞电离其他的氩原子;
- 平行的屏极网和加速极网之间会产生较大的平行电场,电场方向垂直于 屏极网向外,屏极网附近的带正电的氩离子会获得较高的能量,离开放电 室;
- 部分高能量的正离子经过中和化灯丝时会吸收中和灯丝热发射的电子,变回中性的氩原子;
- 氩原子束物理性地轰击没有被胶膜保护的样品表面,将自身的动量和能量 传递给表面的原子,使一部分原子被剥离后逃离,从而实现对基片表面材 料的刻蚀抛光。

本文中用于"干法"刻蚀的设备为北京金盛微纳科技有限公司生产的 IBE - 105B 型离子束刻蚀机。

第3章 稀磁半导体 (Ba, K)(Zn, Mn)₂As₂ 薄膜

在凝聚态物理中,薄膜不仅是一个重要的物质存在形式,而且其所特有的 二维特征,如维度尺度效应、表面界面效应等,为基础研究提供了不可替代的 手段。在电子学应用中,薄膜是人工周期性结构的基础,其易于集成、复合的 特点对技术应用有重要意义。本章介绍了单相、单向外延的锌砷基稀磁半导体 (Ba,K)(Zn,Mn)₂As₂ 薄膜的制备,上述薄膜的基本物理性质,以及一种相关异 质结的制备方法。

3.1 研究背景

上世纪 90 年代前后,Ohno 等人^[6,7,158]利用低温分子束外延(Low Temperature Molecular Beam Epitaxy,LT-MBE)技术成功地制备了 Mn 掺杂 III-V 族稀磁半导体(Diluted Magnetic Semiconductor,DMS)(In,Mn)As 和 (Ga,Mn)As,这很快引起了人们的高度关注。这种薄膜形态的第三代 DMS 容 易与 GaAs、AlAs 等 III-V 族半导体结合形成异质结^[159],所以,很快就出现了 半导体自旋电子学器件的雏形^[12,13,15]。但是,III-V 族 DMS 的最高居里温度 仅为 200 K^[160],这还远低于室温。2011 年开始,以锌砷面为基础的 DMS 体材 料受到了很大关注^[39,40,42,49,55],特别是其中的 II-II-V 族 (Ba,K)(Zn,Mn)₂As₂。(Ba,K)(Zn,Mn)₂As₂通过向 Ba 位掺杂K 元素实现电荷掺杂,通过向 Zn 位掺 杂 Mn 元素实现自旋掺杂,并且,其最高居里温度达到了 230 K^[43]。

相对薄膜样品,块状材料在物性研究方面有一定的优势,比如压力下的物性研究^[47,48],但是稀磁半导体的电子学应用上还是要回归到薄膜材料上,而在此之前这类新型稀磁半导体薄膜研究在国际上还是空白。除了在应用上的优势外,薄膜相对于多晶有取向上的优势,这有利于易磁化轴、电输运上的各向异性等本征物理性质的测试。针对以上情况,我们率先成功地制备了单相、单一取向外延的 (Ba,K)(Zn,Mn)₂As₂ 薄膜,并测试了其晶格结构参数、电阻率、磁化强度等基本的物理性质。同时,基于薄膜的特点,我们首次合成了由晶格结构相同的磁性薄膜与铁基超导薄膜集成的外延异质结。

3.2 (Ba, K)(Zn, Mn)₂As₂ 薄膜的制备与结构表征

3.2.1 多晶靶材的粉末衍射

本论文中使用的 Ba_{1-x}K_x(Zn_{1-v}Mn_v)₂As₂ 多晶靶材的制备方法为电弧熔

57

炼固相反应法(Arc-Melting Solid-State Reaction Method),并使用了 K₃As、 Zn₃As₂、MnAs、Ba₂As 等砷化物作为前驱体,掺杂含量为 x=0.3、y=0.15^[40]。 我们首先用粉末 X 射线衍射测量多晶靶材,其中 X 射线为 Cu K α 线,得到的 衍射谱线如图 3.1 中红色数据点所示。(Ba,K)(Zn,Mn)₂As₂ 具有 ThGe₂Si₂ 晶格 结构(空间群 I4/mmm),为了得到具体的晶格参数,我们使用 Rietveld 法对 谱线进行精修,精修曲线如图 3.1 中黑色曲线所示,我们比较关心的几个晶格 结构的结果被罗列在表格 3.1 中,它们依次表示 a 轴晶格常数、c 轴晶格常数、 As 原子在晶格内的相对高度、Zn₄As₄ 面内 Zn-As-Zn 的夹角、层间 As 原子的 距离和最近邻 As-Zn 键的键长,含义可见晶格结构示意图(图 3.1 插图)。



图 3.1: $Ba_{1-x}K_x(Zn_{1-y}Mn_y)_2As_2$ (x=0.3, y=0.15) 多晶粉末的 XRD 图谱及 Rietveld 分析, 插图为其晶格结构示意图

Figure 3.1: XRD spectrogram of powder specimen of $Ba_{1-x}K_x(Zn_{1-y}Mn_y)_2As_2$ (x=0.3,y=0.15) is shown with Rietveld analyses. insert: crystal structure of it

表 3.1: $Ba_{1-x}K_x(Zn_{1-y}Mn_y)_2As_2$ (x=0.3, y=0.15) 靶材的粉末 X 射线衍射的晶格 结构精修结果

Table 3.1: The Rietveld analyses results of power XRD of $Ba_{1-x}K_x(Zn_{1-y}Mn_y)_2As_2$ (x=0.3,y=0.15) target

a (Å)	c (Å)	х	$\alpha_{\rm As-Zn-As}$ (°)	$d_{\rm As-As}$ (Å)	$l_{\rm As-Ba}$ (Å)
4.132	13.510	0.362	107.56	3.729	2.561

另外,需要强调的是由于 K 这一活泼元素的存在,此类稀磁半导体材料在空气中容易氧化变质,多晶靶材容易在空气中粉末化。所以, (Ba,K)(Zn,Mn)₂As₂ 靶材的使用,如取、放、传输等,全部都是在保护性气 氛下进行的(可参考第2章)。

3.2.2 薄膜的制备工艺与 X 射线衍射

 $Ba_{0.75}K_{0.3}(Zn_{0.85}Mn_{0.15})_2As_2$ 的面内晶格常数 a ~ 4.13 Å,这同具有立方晶格结构的 SrTiO₃ (STO, a = 3.905 Å)、LaAlO₃ (LAO, a = 3.792 Å)、 (La,Sr)(Al,Ta)O₃ (LSAT, a = 3.868 Å)、MgO (a = 4.210 Å)、Si (a = 5.431 Å)、MgAl₂O₄ (MAO, a = 8.085 Å)等多种单晶衬底的面内晶格常数有很高的匹配度,这为制备此类稀磁半导体的薄膜提供可能性。我们使用脉冲激光沉积 (Pulsed Laser Deposition, PLD)方法,成功地在以上衬底上生长出单相、单向外延的 $Ba_{1-x}K_x(Zn_{0.85}Mn_{0.15})_2As_2$ 薄膜。

单晶衬底依次使用丙酮、酒精超声清洗,然后被固定在不锈钢材质的基片台(Holder)上。将基片台放入真空腔室,并将真空腔室抽至真空~1.0×10⁻⁶ Pa。

表 3.2: PLD 方法生长 Ba_{1-x}K_x(Zn_{0.85}Mn_{0.15})₂As₂ 薄膜的实验参数

Table 3.2: Parameters of the growth of $Ba_{1-x}K_x(Zn_{0.85}Mn_{0.15})_2As_2$ films with PLD method

生长参数	$\frac{Ba_{0.97}K_{0.03}(Zn_{0.85}Mn_{0.15})_2As_2}{}$	$\frac{Ba_{0.92}K_{0.08}(Zn_{0.85}Mn_{0.15})_2As_2}{Ba_{0.92}K_{0.08}(Zn_{0.85}Mn_{0.15})_2As_2}$
衬底温度(℃)	540	540
靶基距 (mm)	35	25
溅射气压 (Pa)	$\sim 1.0 \times 10^{-5}$	5
激光能量(mJ/mm ²)	80	80
激光重复频率 (Hz)	2	2

由于 K 的饱和蒸气压远高于其他元素,在等离子体从靶材到衬底的输运过程中, K 元素会有一定比例的逃逸,一方面,这影响了高 K 掺杂薄膜的制备;但是,另一方面,我们可以通过调节沉积条件,控制输运到衬底的 K 含量的比例,可以得到了不同 K 掺杂的 $Ba_{1-x}K_x(Zn_{0.85}Mn_{0.15})_2As_2$ 薄膜。薄膜制备的具体的工艺参数如表 3.2 所示,当真空度很高时 $(P \sim 1.0 \times 10^{-5}Pa)$,K 的升华温度非常低 (~40 °C),此时到达衬底的 K 比例较少,生长出来的薄膜的 K 掺杂含量比例低;而当我们把气压增大到 5 Pa 左右时,此饱和蒸气压对应的温



图 3.2: Ba_{1-x}K_x(Zn_{0.85}Mn_{0.15})₂As₂ (x = 0.03, 0.08) 薄膜在原位或非原位的 X 射线衍 射谱: 衬底分别为 (a) LSAT (原位)、(b) LSAT (非原位)、(c) STO (非原位)、(d) LAO (非原位), (e) Si (原位)、(f) MAO (原位),两条垂直线分别标记 x=0.03 薄 膜的 (004) 峰和 (008) 峰

Figure 3.2: XRD spectra of $Ba_{1-x}K_x(Zn_{0.85}Mn_{0.15})_2As_2$ (x = 0.03, 0.08) films characterized in-situ or ex-situ, on substrates of (a) LSAT, in-situ; (b) LSAT, ex-situ; (c) STO, ex-situ; (d) LAO, ex-situ; (e) Si, in-situ; and (f) MAO, in-situ. Two vertical straight lines are guide to the eyes to indicate angle positions of (004) and (008) diffraction peaks of x = 0.03 films

度~150 ℃(熔点 63 ℃),此时到达衬底的 K 比例有所提升,薄膜的 K 掺杂 含量相对较高,但依然低于靶材的 K 含量(30%)。由于气压的不同,两种生长 条件下的等离子体羽辉高度有所不同,这也使得最优的靶基距分别为 35 mm 和 25 mm。

相对于块状材料,薄膜材料具有更高的比表面积。对于空气中易氧化、 变质的材料来说,薄膜材料在制备与测试过程中需要更多的保护,所以,我 们实验室搭建了集薄膜生长和测量于一体的保护性气氛综合系统(具体可见 章节2.1),这中间包括了可以进行原位测量的 X 射线衍射(X-ray Diffraction, XRD)仪,这一点在薄膜生长条件探索的初期特别重要。早期制备的薄膜一旦 暴露到空气环境中,就以肉眼勉强可辨别的速度从黑色变成灰色,而在暴露空 气前的原位 XRD 结果显示,其主要的组分已经是 Ba_{1-x}K_x(Zn_{0.85}Mn_{0.15})₂As₂, 只是存在小面积的非外延衍射峰,如图 3.2(a)所示。如果使用常规的 XRD 仪, 必定要将薄膜样品暴露于空气中,由于薄膜发生变化,无法知道此时薄膜的结 晶情况,这会大大增加薄膜生长工艺探索的难度。随着生长工艺的优化,(103) 晶面衍射峰会消失,此时再暴露在空气中,肉眼无法观察到薄膜颜色的变化, 前后的 XRD 谱也没有实质上的区别。同时,电阻率温度曲线的测试显示,它 的电阻率在 7 天内没有任何变化,这对于薄膜有限的非原位测试提供保证。

不同单晶衬底上生长的单相、单向外延薄膜的 X 射线的衍射谱如图 3.2(b)-(e) 所示。其中,生长在 LSAT、STO、LAO 上 x=0.08 薄膜的非原位(*ex-situ*) 测试如 (b)-(d) 所示,而生长在 Si、MAO 上 x=0.03 薄膜原位(*in-situ*)测试 如 (e)、(f) 所示。通过布拉格公式可以得到: 当 x=0.03 时, c 轴晶格常数为 13.46 ± 0.01Å; 而当 x=0.08 时, c 轴晶格常数为 13.41 ± 0.01Å。



Figure 3.3: ϕ -scanning pole plot of (103) diffraction peak of $Ba_{1-x}K_x(Zn_{0.85}Mn_{0.15})_2As_2$ film (red solid line) and (110) diffraction peak of STO substrate (blue solid line)

为了观察薄膜面内的均匀性,我们非原位测量了 $Ba_{1-x}K_x(Zn_{0.85}Mn_{0.15})_2As_2$ 薄膜 (103) 面的 ϕ 扫描 (红色实线),其结果与作为对比的 STO (101) 面 ϕ 扫描 (蓝色实线) 一起画成极坐标如图 3.3 所示。可以发现 $Ba_{1-x}K_x(Zn_{0.85}Mn_{0.15})_2As_2$ 薄膜的 (103) 面有两套衍射峰:其中较强的一套同衬底的 (101) 面衍射峰具有 相同的相位;而另一套弱的多的衍射峰与它们存在 45° 的相位差,并且峰面积 仅为前者峰面积的十分之一。这意味着,这个薄膜样品的绝大多数体积面内沿 着衬底的 (100) 取向,而仅有少量体积面内沿着衬底的 (110) 取向。

3.2.3 薄膜厚度的 X 射线反射表征



图 3.4: Ba_{1-x}K_x(Zn_{0.85}Mn_{0.15})₂As₂ 薄膜的 XRR 谱,插图为 XRR 测量的薄膜厚度与 沉积脉冲数之间的关系,红色实线为截距为零的线性拟合

Figure 3.4: XRR spectra of $Ba_{1-x}K_x(Zn_{0.85}Mn_{0.15})_2As_2$ film, insert: the thickness of thin films measured by XRR with different number of pulses, the red solid line is the linear fitting with a fixed intercept

在薄膜研究中,薄膜的厚度参数 *d* 非常重要,X 射线反射 (X-ray Reflection, XRR)可以快速、无损、高精度地获得薄膜的厚度(可参见章节 2.3.2)。 沉积脉冲数为 240 个的、生长在 STO 单晶衬底上的 Ba_{1-x}K_x(Zn_{0.85}Mn_{0.15})₂As₂ 薄膜的 XRR 谱如图 3.4 所示:全反射角为 $\alpha_c \sim 0.28^\circ$,这略大于母体 BaZn₂As₂ 的理论值 0.25°^[152]; Kiessig 干涉峰(如图中红色竖线所标记)的平均峰位差 $\Delta \sim 0.24^\circ$,对应薄膜的厚度 *d* ~ 18.4 nm。图 3.4 的插图为通过 XRR 方法得到 的不同脉冲数下薄膜的厚度(黑色方块),使用截距为0的直线可以很好地拟合 薄膜厚度与沉积脉冲数之间的关系,这也就是说薄膜生长在时间上具有非常好 的均匀性,这让我们可以通过脉冲数来估算薄膜的厚度。

3.3 (Ba, K)(Zn, Mn)₂As₂ 薄膜的基本物理性质

3.3.1 薄膜的表面形貌与组分分析



图 3.5: (a) $(Ba, K)(Zn, Mn)_2As_2$ 薄膜的 SEM 照片; (b) 靶材 (Bulk)、低真空条件 (P = 5 Pa)下沉积的薄膜与高真空 (P = 1 × 10⁻⁵ Pa)条件下沉积的薄膜的 EDX 谱, 图中的饼图为 EDX 谱拟合得到的 K 百分含量,红色垂直虚线标记了 K 元素 K α 特征 X 射线对应的能量位置

Figure 3.5: (a) SEM photo of $Ba_{1-x}K_x(Zn_{0.85}Mn_{0.15})_2As_2$ thin film, (b) EDX spectrograms of target(Bulk), film deposited at low vacuum (P = 5 Pa) and film deposited at high vacuum (P = 1×10^{-5} Pa), three pies show the percent of K in these samples, the red vertical straight dot line is guide to the eyes to indicate the position of the characteristic X-ray of K K α

一方面,在 Ba_{1-x}K_x(Zn_{0.85}Mn_{0.15})₂As₂ 多晶中,K 掺杂含量对于样品的 磁性有非常大的影响^[40];另一方面,在薄膜的制备过程中,K 的含量对制 备工艺十分敏感,所以薄膜中的 K 含量相对准确的测量有比较重要的意义。 扫描电子显微镜 (Scanning Electron Microscope, SEM)中配套的能量色散 X 射线 (Energy Dispersive X-ray, EDX) 谱仪通过测定电子轰击样品表面发 出的特征 X 射线的能量 (波长)来推导出样品中的元素组成,并通过模型 获得相对准确的各元素的百分含量。在我们考察的单晶衬底中,Si 作为唯 一一个单质元素衬底,可以减少薄膜 EDX 荧光谱测量中的干扰信号。我们 测量了生长在 Si 单晶衬底的 SEM 和 EDX 荧光谱,作为对比,我们同时测 量了 Ba_{1-x}K_x(Zn_{0.85}Mn_{0.15})₂As₂ 多晶块材的 EDX 荧光谱。薄膜的 SEM 如图 3.5(a) 所示,SEM 图中 1 μ m 左右的亮点对应着薄膜沉积中的 **Droplets**。图 3.5(b) 则依次展示了靶材 (Bulk)、低真空 (P = 5 Pa) 沉积薄膜、高真空 ($P = 1 \times 10^{-5}$ Pa) 沉积薄膜的 EDX 荧光谱。块材的 EDX 荧光谱上标注了 Ba、K、Zn、Mn、As 等元素 X 射线 K 或 L 特征峰,薄膜的 EDX 荧光谱多且 仅多了 Si 元素的 K 特征峰。通过对 EDX 荧光谱的全谱拟合我们可以得到 K 的掺杂含量,如图中的饼形图蓝色区域所示,我们以此给定薄膜中的 K 掺杂含 量。图中红色点线标记了 K 元素 X 射线的 K α 特征峰的峰位。

3.3.2 不同衬底上的薄膜的电阻率



图 3.6: 生长在 STO、LSAT、LAO 等衬底之上,具有不同 K 掺杂含量的 $Ba_{1-x}K_x(Zn_{0.85}Mn_{0.15})_2As_2$ (x=0.03、x=0.08) 薄膜的电阻率随温度变化曲线 Figure 3.6: Temperature dependencies of resistivities of $Ba_{1-x}K_x(Zn_{0.85}Mn_{0.15})_2As_2$ (x = 0.03, 0.08) thin films grown on STO, LSAT, and LAO substrates respectively

我们在保护性气氛综合系统中测量了不同 K 掺杂(x=0.03, x=0.08),生 长在 STO、LSAT、LAO 衬底上的 $Ba_{1-x}K_x(Zn_{0.85}Mn_{0.15})_2As_2$ 薄膜的电阻率随 温度变化曲线,如图 3.6 所示,其中,当 x=0.03 且温度低于10 K 时,电阻值超 过了测量极限。较高 K 掺杂的薄膜(x=0.08),表现出了更低的电阻率,相对 于低 K 掺杂的薄膜(x=0.03),在整个温区上电阻率要低 1 ~ 2 个量级。使用 热激活函数 $\rho \propto \exp(-E_g/2k_BT)$ 可以非常好地拟合高温区域(150 K ~ 300 K) 的电阻率 - 温度曲线:对于 K 掺杂 x=0.08,生长在 STO、LSAT、LAO 衬底 上的薄膜的能隙 E_g 依次为 27 meV、32 meV 和 22 meV;而对于 x=0.03,得到 的能隙略有上涨,分别为 50 meV、42 meV 和 42 meV。薄膜的能隙在 x=0.08 和 x=0.03 时分别约相当于母体 BaZn₂As₂ 的能隙 E_g ~ 200 meV^[161] 的 1/8 和 1/5。需要强调的是薄膜的电阻率曲线同多晶块材的电阻率曲线有着很大的 区别:当温度从 300 K 降到 2 K,薄膜的电阻率上升了 2 ~ 3 个量级;而对于 多晶、单晶,2 K 的电阻率与 300 K 的电阻率的比值仅约为 2^[40,49]。这可能意 味着 Ba_{1-x}K_x(Zn_{0.85}Mn_{0.15})₂As₂ 薄膜的导电机制同多晶、单晶可能存在着本质 不同。

3.3.3 不同衬底上的薄膜的磁信号





Figure 3.7: (a)-(e)Temperature dependencies of magnetization measured under field cooling (FC) or zero field cooling (ZFC); (a), (b), measurement on x =0.08 film grown on LSAT. (c) measurement on LSAT. (d), (e) signals of the films deduced from (a)-(c). (f)Magnetic hysteresis measurement on the film sample and magnetization measurement on LSAT crystal, the inset gives the enlargement of the data

薄膜的质量很小,生长在 4×4 mm² 单晶衬底上、厚度达到 100 nm 的 $Ba_{1-x}K_x(Zn_{0.85}Mn_{0.15})_2As_2$ 薄膜质量仅有 6.3×10^{-6} g,这相对于衬底的质 量 ~ 3 × 10⁻² g 要小的多。而单晶衬底除了内禀的抗磁性外,还存在由磁性 杂质导致的顺磁性,以及铁磁性(可参见章节 1.5),所以,获得精确的薄膜磁 信号存在一定挑战。图 3.7 (a)-(b) 为 K 含量为 0.08, 生长在 LSAT 衬底上的 $Ba_{1-x}K_{x}(Zn_{0.85}Mn_{0.15})_{2}As_{2}$ 薄膜样品的 M - T 信号, 磁场的方向分别为垂直薄 膜表面 (a) 和平行薄膜表面 (b), 红色与蓝色则分别表示场冷 (Field Cooling, FC)和零场冷(Zero Field Cooling,ZFC),外加磁场大小为 500 Oe。为了得 到精确的薄膜信号,我们同时测量了 LSAT 衬底的 M - T 信号,如图 3.7(c) 所示。薄膜样品的信号 (a)、(b) 减去 LSAT 的背底信号,得到修正的 M - T信号,分别如 (e)、(f) 所示。我们可以看到:(1) 薄膜的磁化强度有明显的磁 晶各向异性, 晶格的 c-轴方向为 Ba_{1-x}K_x(Zn_{0.85}Mn_{0.15})₂As₂ 的易磁化方向; (2) 在 ~ 250 K 时, ZFC 曲线与 FC 出现分离, 这可能标志着此处存在某种磁转 变;(3) ZFC 曲线在 160 K 时开始出现缓慢下降,这意味着薄膜中可能存在 自旋玻璃(Spin Glass)态,自旋玻璃态在同一体系的 Ba(Zn, Mn, Cu)₂As₂^[55]、 (Ba, Na)(Zn, Mn)₂As₂^[54] 中也被证明存在。所以,薄膜中可能存在自旋玻璃态 与铁磁态的相分离。

同一个薄膜样品 2 K 时的磁滞回线如图 3.7(f) 所示。蓝色方块、黑色三角 分别为磁场垂直于薄膜表面和平行于薄膜表面的磁滞回线,红色圆标记的则为 用来比较的 LSAT 单晶衬底的磁滞回线。可以看到薄膜的磁滞回线同磁化率-温 度曲线一样,都表现出 Ba_{1-x}K_x(Zn_{0.85}Mn_{0.15})₂As₂ 薄膜的磁晶各向异性。

对生长在不同衬底上、不同 K 含量的 Ba_{1-x}K_x(Zn_{0.85}Mn_{0.15})₂As₂ 薄膜的磁 信号进行处理,可以得到修正的薄膜的磁化率 - 温度曲线 (M - T, 500 Oe) 如 图 3.8 所示,薄膜与相关衬底的磁化强度 - 磁场强度曲线 (M - H, 2 K) 如 图 3.9 所示。薄膜的磁性信号可以提取一些特征参量以便于分析、比较,除了 M - H 曲线中常规的特征参量如饱和磁矩 M_s 、剩余磁矩 M_r 、矫顽力 H_c 外, 我们还在 M - T 曲线中定义零场冷与场冷曲线的分离温度 T_s 和 2 K 时与 300 K 时磁化强度的差值 ΔM ,结果整理如表格 3.3 所示。

 $Ba_{1-x}K_x(Zn_{0.85}Mn_{0.15})_2As_2$ 薄膜在磁场中表现出明显的磁晶各向异性,比较外场垂直薄膜表面和外场平行薄膜表面的条件下薄膜的 M - T、M - H 的结果,容易发现所有与磁化强度相关的参数, ΔM 、 M_s 、 M_r 在磁场垂直薄膜表面的条件下数值更大,最大为 14 倍,最小也有 1.5 倍。另外,当磁场平行或者



图 3.8: 扣除衬底的信号后,不同的薄膜样品在场冷与零场冷下的 M - T 曲线, H = 500 Oe, 磁场垂直或平行于薄膜表面: (a)、(b) 生长在 LSAT 衬底上, K 掺杂浓度为 0.08、0.03; (c) 生长在 STO 衬底上, K 掺杂浓度为 0.08; (d) 生长在 LAO 衬底上, K 掺杂浓度为 0.08

Figure 3.8: The corrected M - T curves of different films samples, under field cooling (FC, hollow dot) or zero field cooling (ZFC, filled dot), the magnetic field is perpendicular or parallel to the film plant: (a), (b) x=0.08 and x=0.03 films grown on LSAT; (c) x=0.08 film grown on STO; (d) x=0.08 film grown on LAO

垂直薄膜表面时, ZFC 的 M - T 曲线与 FC 的 M - T 的分离温度 T_s 、磁滞回 线的矫顽力 H_c 等也都存在比较明显的区别。

我们发现,当 K 的浓度从 0.08 降到 0.03 时,在磁场垂直于薄膜表面时得 到薄膜磁性参数在变小,而在磁场平行于薄膜表面时得到的薄膜磁性参数反而 在变大。比如,当磁场垂直于薄膜表面时, M_r 从 x=0.08 时的 0.14 μ_B /Mn 变为 x=0.03 时的 0.06 μ_B /Mn;而当磁场平行于薄膜表面时,从 x=0.08 到 x=0.03, M_r 却从 0.01 μ_B /Mn 增大到了 0.04 μ_B /Mn。这意味着薄膜的磁晶各向异性在 x=0.03 时要比在 x=0.08 时弱的多,K 掺杂量的减少会降低 As 4p 轨道与 Mn 3d 轨道之间的杂化强度^[48],我们认为磁晶各向异性的程度变弱可能与这一杂化



图 3.9: 上图:不同的薄膜样品与相关衬底(虚线)在 2 K 下的 *M* – *H* 曲线,磁场 垂直(实线)或平行(点线)于薄膜表面: (a)、(b) 生长在 LSAT 衬底上,K 掺杂为 0.08、0.03; (c) 生长在 STO 衬底上,K 掺杂为 0.08; (d) 生长在 LAO 衬底上,K 掺杂为 0.08。下图为在低磁场区域的放大

Figure 3.9: Up: The M - H curves of different films samples and related substrates (dash line) at 2 K, the magnetic field is perpendicular (solid line) or parallel (dot line) to the film plant: (a), (b) x=0.08 and x=0.03 films grown on LSAT; (c) x=0.08 film grown on STO; (d) x=0.08 film grown on LAO. Down: the enlargement of the up-figure 强度变弱有关。

Sub.	x	Field Direction	$T_s(\mathbf{K})$	$\Delta M(\mu_{\rm B}/{ m Mn})$	$M_s(\mu_{ m B}/{ m Mn})$	$M_r(\mu_{ m B}/{ m Mnn})$	$H_c(\text{Oe})$
LSAT	0.08	L	250	0.075	1.50	0.14	204
		//	35	0.014	0.21	0.01	71
	0.03	\perp	200	0.043	1.08	0.06	154
		//	165	0.020	0.47	0.04	154
STO	0.08	\perp	250	0.061	1.13	0.14	503
		//	20	0.028	0.29	0.02	220
LAO	0.08	L	105	0.030	0.68	0.03	204
		//	20	0.018	0.28	0.02	143

表 3.3: Ba_{1-x}K_x(Zn_{0.85}Mn_{0.15})₂As₂ 薄膜的磁测量结果

Table 3.3: Magnetic measurement results of (Ba, K)(Zn, Mn)₂As₂ films

3.4 (Ba, K)(Zn, Mn)₂As₂/Ba(Fe, Co)₂As₂ 异质结的制备

正常金属与超导体组成的异质结构被称作安德烈夫反射结(Andreev Reflection Junction, ARJ),如果正常金属中的电子存在自旋极化,其自旋极 化率会反映到 ARJ 结的电导曲线之上,通过理论模型的计算^[75,77],可以从电导 曲线中推导出自旋极化率。III-V 族稀磁半导体刚发现不久,就开始使用 ARJ 的方式测量其中的自旋极化率^[14,76,78,79]。但是,依然存在很多问题:(1)居里 温度不高,目前该体系稀磁半导体最高居里温度只有 200 K^[9];(2) ARJ 两端 的磁性半导体和超导体不属于同一种晶体结构,这影响了二者构成的界面的晶 体学质量及物理特性,导致穿越界面的自旋流的自旋极化率会因为自旋散射的 存在而出现下降。2017 年 Zhao 等人成功地制备了由 (Ba,K)(Zn,Mn)₂As₂ 单晶 和非晶态的常规超导体 Pb 构成的点接触 ARJ^[49],但其依然为非同构异质结, 得到最高的自旋极化率为 66%,上述第二个问题仍然没有解决。

前文中提到, 锌砷基稀磁半导体的一个重要的特点就是其与多种功能 材料都有相同的晶格结构, 相近的晶格常数。以具有 ThCr₂Si₂ 晶格结构的 (Ba, K)(Zn, Mn)₂As₂ 为例, 与铁基超导体 Ba(Fe, Co)₂As₂ ($T_c \sim 22 \text{ K}^{[162]}$)、反 铁磁材料 BaMn₂As₂ (BMA, $T_N \sim 625 \text{ K}^{[163]}$)都具有相同的晶格结构, 且晶 格失配都在 5% 以内。不难想象, 通过外延生长方法制备的上述材料构成的异 质结, 它的两边是同一结构, 且它两边薄膜的应力可以在很薄的区域内得到释 放。以稀磁半导体与铁基超导体为例,上述方法形成的 ARJ 界面,其界面散射 长度的无量纲因子 Z 有望趋近于零,这会极大地降低界面散射,进而有助于获 得完全自旋极化的自旋流。



(a)-(c) 生长在 STO 上的超导(SC) Ba(Fe, Co)₂As₂ 薄膜、稀 图 3.10: 磁 半 导 体(DMS)(Ba,K)(Zn,Mn)₂As₂ 薄 膜 与 稀 磁 半 导 体/超 导(DMS/SC) (Ba,K)(Zn,Mn)₂As₂/Ba(Fe,Co)₂As₂ 异质结的 XRD 谱,(e) 三个样品的 XRD 谱 在 $2\theta = 25 - 29^{\circ}$ 角度范围内的放大。(d) 生长异质结时的温度与时间关系曲线 Figure 3.10: (a)-(c)XRD spectrum of the \mathbf{SC} $Ba(Fe, Co)_2As_2$ film, DMS $Ba_{1-x}K_{x}(Zn_{0.85}Mn_{0.15})_{2}As_{2}$ film and DMS/SC $Ba_{1-x}K_x(Zn_{0.85}Mn_{0.15})_2As_2/Ba(Fe, Co)_2As_2$ heterojunction grown on STO substrate, (e) XRD spectrum of these samples within the scope of $2\theta = 25 - 29^{\circ}$, two vertical straight lines are guide to the eyes to indicate angle positions of (004) of the BFCA film and $Ba_{1-x}K_x(Zn_{0.85}Mn_{0.15})_2As_2$ film. (d) Schematic diagram of the timing and temperature of heterojunction growth

我们在 STO 单晶衬底上,首先外延生长了 50 nm 厚度的 Ba(Fe, Co)₂As₂ 薄膜,然后原位外延生长了 100 nm 的 (Ba, K)(Zn, Mn)₂As₂ 薄膜,成功地制备 了第一个稀磁半导体/铁基超导体异质结,异质结的生长时序与沉积温度如图 3.10(d) 所示。首先,将 STO 单晶衬底加热到 760 °C,沉积第一层铁基超导体 Ba(Fe, Co)₂As₂ 薄膜; 然后,控制温控仪将衬底温度快速下降到 540 °C,沉积 第二层稀磁半导体 (Ba, K)(Zn, Mn)₂As₂ 的薄膜; 最后,将衬底温度降到 300 °C 退火 30 min,来提高异质结的结晶质量。

异质结的 XRD 如图 3.10 (c) 所示,作为比较,生长在 STO 单晶衬底上的 Ba(Fe, Co)₂As₂ 薄膜与 (Ba, K)(Zn, Mn)₂As₂ 薄膜的 XRD 图谱分别如图 3.10 (a)、(b) 所示,图中标记了衍射峰对应的单晶衬底(横向)和薄膜(纵向)的晶面指数。为了更加直观地表示异质结衍射峰与每一层薄膜衍射峰的关系,我们放大了薄膜 (004) 晶面附近的角度 (2*θ* = 25-29°),如图 3.10 (e) 所示,两条 垂直线分别标记了 Ba(Fe, Co)₂As₂ 和 (Ba, K)(Zn, Mn)₂As₂ (004) 晶面对应衍射峰的峰位,可以看到两层薄膜都是非常好地外延生长,并且异质结的两个衍射峰的峰位与各自一层薄膜的两个衍射峰一一对应,说明我们确实成功地制备了 包含两种外延薄膜的异质结。

目前,我们已经成功地制备了由结构相同的磁性半导体薄膜与铁基超导薄膜集成的外延异质结,并在 XRD 中看到了非常好的外延关系,设计合适的异质结几何模型来实现自旋极化率的测量,以及发现其中新奇的物理效应^[52,164]是下一步的重要工作。

3.5 本章小结

居里温度高达 230 K 的新型稀磁半导体 (Ba, K)(Zn, Mn)₂As₂ 的出现为寻找 居里温度达到室温的稀磁半导体提供了新的途径,并且其自旋掺杂与电荷掺杂 可以通过在不同晶格点位上,分别采用不同的元素进行掺杂来实现,有更多的 自由度来调节材料的半导体性质与磁性质。另外,由于其与很多新型的功能材 料具有完全相同的结构和相近的晶格参数,其在电子学上的应用也有着巨大的 潜力。

本章中,我们在多种单晶衬底上成功地制备了单相、沿晶格的 c 轴取向外 延的稀磁半导体 Ba_{1-x}K_x(Zn_{0.85}Mn_{0.15})₂As₂ 薄膜,并通过 XRR 确定薄膜厚度, 通过 EDX 确定 K 掺杂含量。

Ba_{1-x}K_x(Zn_{0.85}Mn_{0.15})₂As₂ 薄膜的电输运的测量显示,电阻率对 K 的含量 十分敏感,而不同单晶衬底对薄膜的电阻率影响不大,另外,薄膜样品的电阻 率 - 温度曲线与多晶、单晶块材的电阻率 - 温度曲线具有十分大的不同。

生长在多种衬底上、不同 K 掺杂含量的 Ba_{1-x}K_x(Zn_{0.85}Mn_{0.15})₂As₂ 薄膜的 磁化率、磁滞回线的测量说明:(1) 其具有非常大的磁晶各向异性,易磁化轴 沿着晶格的 c 轴方向;(2) K 的掺杂不同对磁晶各向异性强弱存在影响。

另外,我们成功制备了外延的 (Ba,K)(Zn,Mn)₂As₂/Ba(Fe,Co)₂As₂ 异质结,我们认为其可能具有更完美的界面,这为获得高自旋极化率的自旋流与探寻新奇的物理现象作了准备。

第4章 $(Ba, K)(Zn, Mn)_2As_2$ 薄膜中拉应力诱导的安德森定域态

锌砷基稀磁半导体同之前的稀磁半导体最大的不同在于其电荷掺杂与自旋 掺杂可以通过在不同晶格点位上,分别采用不同的元素进行掺杂来实现,这对 居里温度的调控更有优势^[65]。在 III-V 族稀磁半导体中,定域态的空穴会抑制 铁磁有序^[85],而在锌砷基稀磁半导体中却表现出不同的结论,即扩展态空穴伴 随着铁磁序的压制^[47]。本章通过分析锌砷基稀磁半导体 (Ba,K)(Zn,Mn)₂As₂ 薄 膜中的变程跃迁电导特性,构建稀磁半导体薄膜定域化铁磁有序模型,并讨论 了基片的拉应力效应对定域化程度及居里温度的影响。

4.1 研究背景

自以 (Ga, Mn)As 为代表的 III-V 族稀磁半导体 (Diluted Magnetic Semiconductor, DMS) 被发现以来^[7],人们为寻找铁磁长程有序的来源^[1,17,165] 和提 高居里温度方法^[9,13,160,166,167],进行了几十年的不懈努力。由于 Mn 原子为非等 价掺杂,不仅提供了自旋掺杂,还提供了电荷掺杂,这无疑增加了理解 Mn 原 子长程铁磁关联的难度,另外,由于 Mn 的溶解度的问题,此类半导体只能以 薄膜形态存在,这也大大限制了可作用于其上的探测手段。

2011年,一类新型的、以锌砷为基的稀磁半导体材料^[39]被发现。随后,通 过向窄禁带半导体 BaZn₂As₂中分别掺杂 K、Mn,人们发现了锌砷基稀磁半导 体多晶材料 (Ba,K)(Zn,Mn)₂As₂^[40],其最高居里温度可以达到了 230 K^[43]。与 此同时,由于铁磁层 ((Zn,Mn)₂As₂ 层)与载流子库层 ((Ba,K)层)在空间上 相互分离,(Ba,K)(Zn,Mn)₂As₂ 中 Mn²⁺之间的相互作用相对更为纯净,这也 就使得它的理论计算更容易。所以 (Ba,K)(Zn,Mn)₂As₂ 是用来计算、分析的理 想材料^[65]。

目前,对于 (Ba,K)(Zn,Mn)₂As₂ 内磁有序情况,普遍认可的有以下几 点: (1)同 II-V 族^[168]或 III-V 族^[100] DMS 一样,(Ba,K)(Zn,Mn)₂As₂ DMS 中 同样存在短程反铁磁序与长程铁磁序的竞争^[65]。实验上 (Ba,K)(Zn,Mn)₂As₂ 多 晶的低温 (2 K)磁滞回线显示,即使在较高磁场 (7 T)下仍然存在非饱和项, 并且,通过扣除线性贡献得到的饱和磁矩仅有 ~ 1.5 $\mu_{\rm B}/{\rm Mn}^{[40]}$,远小于高自旋 离子 Mn²⁺ (S=5/2)的饱和磁矩 5 $\mu_{\rm B}/{\rm Mn}$,这一现象在 (Ba,K)(Zn,Mn)₂As₂ 处 于薄膜^[169]和单晶^[49]形态时同样存在。(2)反铁磁序来自距离较近的磁性原子 之间超交换 (Superexchange)作用,超交换作用不会随着 K 掺浓度的升高而消 失,但随着 Mn²⁺之间的距离变大而急剧变小^[65]。(3)在 (Ba,K)(Zn,Mn)₂As₂ 体系中 As 4p 与 Mn 3d 轨道存在杂化,As 的 4p 空穴与 Mn 的 3d 的之间的 p-d 交换作用^[170],最终导致了 Mn 的长程铁磁序,这一作用被称为双交换(Double Exchange)作用^[65]。而在 III-V 族 DMS 中,被称作 Zener p-d 模型^[17],要强 调的是,不管是 (Ba,K)(Zn,Mn)₂As₂ 的双交换模型还是 III-V 族稀磁半导体中 的 Zener p-d 模型,都认为同 RKKY 交换作用^[171–173]是同一个本质,是 RKKY 在 $k_F \rightarrow 0$ 的近似,这也解释了为什么样品中没有磁有序的震荡^[165]。实验 上,(Ba,K)(Zn,Mn)₂As₂ 多晶 As 吸收边处的 X 射线磁圆二色 (X-ray Magnetic Circular Dichroism, XMCD) 谱显示,As 4p 轨道存在与宏观磁矩方向相反的磁 矩,而这正是 As 4p 空穴被正向磁化的结果^[47],这也证明了 As 4p 空穴与 Mn 3d 电子存在相互作用,即 $J_{od} \neq 0$ 。

DMS 作为一个掺杂体系半导体,同样满足掺杂系统的定域化规律:低掺杂时,费米能级处于带尾,载流子处于定域态;而随着掺杂浓度的增加,费米能级越过迁移率边缘,载流子处于扩展态。在 III-V 族 DMS 体系中,在掺杂浓度低于临界值 p_c 时,空穴载流子处于安德森(Anderson)定域态^[80,85],而高于 p_c 则表现为扩展态^[8,86]。定域态时,Mn 掺杂量低,Mn²⁺离子之间的能量波动不可忽略,额外的能量会降低 Mn²⁺之间的交换能^[85];而当处于扩展态时,Mn 掺杂浓度提高,Mn²⁺离子之间的平均距离变小,却又会增加反铁磁序的比例。所以,此类别 DMS 的居里温度 T_c 往往存在峰值^[100,174]。而在 (Ba,K)(Zn,Mn)₂As₂ 中,使用 K 代替 Ba 进行电荷掺杂,使用 Mn 代替 Zn 进行自旋掺杂,人们将它的 K 掺杂浓度一直提高到 30%,其 T_c 都表现为单调上升^[40]。

使用 PLD 方法生长的单相、单向外延的 (Ba,K)(Zn,Mn)₂As₂ 薄膜^[169]同多 晶^[40]、单晶^[49] 的电导率 - 温度曲线具有特别大的差异,在低温时,薄膜的电阻 率要大的多,其基态十分有可能为定域态。与此同时,薄膜面内晶格常数变大, 相当于面内方向施加了拉应力。针对 (Ba,K)(Zn,Mn)₂As₂ 薄膜,本工作讨论以 下几个问题: (1)通过精确的磁化曲线测量,定量的分析薄膜中短程反铁磁序 与长程铁磁序的比例; (2)通过 (Ba,K)(Zn,Mn)₂As₂ DMS 薄膜电输运性质的 分析,建立定域化磁有序模型; (3)讨论 (Ba,K)(Zn,Mn)₂As₂ DMS 薄膜定域 态的成因,并猜想提高 *T_c* 的可能路径。

4.2 实验方法

稀磁半导体薄膜铁磁性直接测量中,由于薄膜的厚度比衬底的厚度之间



图 4.1: 标准霍尔器件的显微图片与测量方法示意图

Figure 4.1: Micrograph of Hall Bar and schematic diagram of measurement method

小了 3 ~ 4 个数量级和薄膜材料相对较弱的磁性信号,在得到稀磁半导体薄膜的更真实信号时,我们首先要讨论单晶衬底的磁性背景。硅和多种氧化物单晶衬底的磁性包括内禀抗磁性、郎之万(Langevin)顺磁性和铁磁性。而通过对不同单晶衬底的定量分析(具体可见第5章),我们发现硅单晶衬底的郎之万顺磁性的磁信号最小,可以被忽略。所以,我们测量了生长在硅单晶衬底上的(Ba,K)(Zn,Mn)₂As₂ 薄膜,并将 300 K 的样品信号作为背底信号。磁性测量是在 Quantum Design 公司生产的超导量子干涉仪 - 振荡样品磁强计(SQUID-VSM)设备之上。磁场区间为从 –5 T 到 +5 T,最低温度为 2 K。

为了研究 (Ba, K)(Zn, Mn)₂As₂ 薄膜的电输运性质,我们对薄膜在无水、无氧(均小于 0.1 ppm)的环境下进行微加工(具体可参见章节 2.4),图形如图 4.1 所示,桥的尺寸为 500 μ m × 200 μ m,通入电流 *I*,我们可以同时获得横向电阻 R_{xx} 和纵向电阻 R_{xy} 。电输运测量是在 Quantum Design 公司生产的综合物性测量系统 (PPMS)之上。磁场区间同样为从 -5 T 到 +5 T,最低温度为 2 K。

4.3 (Ba, K)(Zn, Mn)₂As₂ 薄膜中的反铁磁序与铁磁序的竞争

我们测量了生长在单晶 Si 衬底上的 Ba_{1-x}K_xZn_{0.85}Mn_{0.15}As₂ (x = 0.08) 薄 膜在不同温度时、不同磁场方向下($H \perp$ plane 和 H // plane)的 M - H 曲 线。图 4.2(a) 显示了磁场垂直薄膜表面下、不同温度时薄膜样品的 M - H 原 始曲线。高温时,样品表现为抗磁性,此时主要是衬底的贡献;随着温度的降 低,薄膜的磁性开始表现出来,样品的信号也逐渐变成正值,20 K 时磁化率完



图 4.2: (a) $Ba_{1-x}K_xZn_{0.85}Mn_{0.15}As_2$ (x=0.08)/Si 薄膜样品的不同温度下的 M - H 曲 线; (b) 修正得到的薄膜本身的磁信号,左边插图为温度 2 K、20 K 时 M - H 曲线在 低场的放大,右边插图则为高温时,实验与理论 M - H 曲线比较; (c) 使用 F(x) 函数 对薄膜在 2 K, H > 2.5 T 时的 M - H 曲线进行拟合; (d) 同 (c) 相同的方法拟合磁 场平行薄膜表面时的 M - H 曲线

Figure 4.2: (a) Raw M - H curves of $Ba_{1-x}K_xZn_{0.85}Mn_{0.15}As_2(x=0.08)/Si$ film sample at different temperature, (b) M - H cures of pure film at different temperature, left corner insert: the enlargement figure at low filed of the M - H at special temperature 2 K and 20 K, right corner insert: the compare of experiment and theoretical M - H curves. (c)(d) M - H data under H > 2.5 T is fitted by F(H) with the filed being perpendicular (c) or parallel (d) to film plane

全变正。另外, 低温 M – H 曲线有明显的回滞性, 证明了铁磁序的存在。

Si 单晶衬底的郎之万顺磁性信号与薄膜的磁性信号相比小到可以忽略(具体可见第5章),因此,通过扣除样品 300 K 的 M - H 曲线,并加上薄膜在 300 K 时理论 M - H 曲线,我们可以得到薄膜本身的磁性信号,如图 4.2(b)所示。 假定高温时,薄膜中掺杂的所有 Mn^{2+} (掺杂 15%)都是顺磁性的,容易得到 不同温度、不同磁场下的理论磁化强度 M,如图 4.2(b) 右下插图所示。可以看 到 200 K 的理论数据和实验数据几乎完全重合,理论数据与线性拟合的斜率比 为 1:1.04,这也意味实际的 Mn^{2+} 浓度为 15.6%。考虑到误差的存在,我们计 算磁化强度时依然使用 15% 的掺杂比例。图 4.2(b) 左上插图为 2 K 和 20 K 时 *M* – *H* 曲线在低场的放大,可以看到薄膜在 2 K 时有非常明显的铁磁回滞,随着温度的上升,矫顽力在慢慢变小,但是低场时磁化强度曲线的非线性一直持续到 20 K。

图 4.2(b) 中容易看出,在磁场达到 5 T 时薄膜的磁化强度依然没有饱和,这种非饱和可能意味着同理论预言的一样,(Ba,K)(Zn,Mn)₂As₂ 薄膜中存在着 短程的反铁磁超交换。在 II-V 族、III - V 族 DMS 中同样存在类似的反铁磁 序^[100,168],通常使用平均场近似修正的磁化强度公式

$$M_{AF}(T,H) = g\mu_B N_0 x_{eff} B_S \left[\frac{g\mu_B H}{k_B (T+T_{AF})} \right]$$

$$(4.1)$$

来拟合反铁磁部分,其中, x_{eff} 表示反铁磁有序的比例, B_S 为布里渊 (Brillouin)函数(公式 1.46)。但是,分子场近似的本质上是,在磁性材料中,周围原子对中心原子作用力可以近似平均为 λM 。当 $\lambda > 0$,材料为铁磁有序;当 $\lambda < 0$,则为反铁磁有序。所以,当我们施加大小为H的磁场时, Mn^{2+} 感受到的磁场为外场与分子场之和 $H + \lambda M$,所以根据顺磁性量子模型,我们使用公式

$$M_{AF}(T,H) = g\mu_B N_0 x_{eff} B_S \left[\frac{g\mu_B(H+\lambda M)}{k_B T} \right]$$
(4.2)

来代替公式 4.1 来描述 (Ba, K)(Zn, Mn)₂As₂ 中的反铁磁相。利用铁磁相在高场 饱和的特征,我们可以使用 $F(H) = M_{AF} + M_s$ 拟合 2 K 时的 M - H 曲线,结 果如图 4.2(c)、(d) 所示,分别对应着磁场垂直薄膜表面和磁场平行薄膜表面。 空心圆为 T > 2.5 T 时的原始数据点,点线为 F(H) 的拟合曲线,虚线和实线 分别为得到的反铁磁有序部分和铁磁有序部分。反铁磁相的比例和磁滞回线的 参数如表格 4.1 所示。反铁磁部分比例约占到 45%,并且为各向同性,平均分 子场系数 λ 为负数,验证其确为反铁磁序,容易估算 Mn²⁺ 形成反铁磁序的奈 尔 (Neel)温度 ~ 12 K。而对于铁磁部分,由于图中显示为 55% 的铁磁信号, 所以铁磁相的实际信号要除去铁磁相所占比例,那么得到的饱和磁矩和剩余磁 矩需要进行相应的修正 (表中使用星号标记)。当磁场垂直薄膜表面时,饱和磁 矩已经达到了 3.12 $\mu_{\rm B}$ /Mn,这已经和铁磁材料 MnAs 的有效磁子数 3.4^[12] + 分接近了。

4.4 (Ba, K)(Zn, Mn)₂As₂ 薄膜的电输运性质

通过微加工方法得到的 0.2 µm 宽的"桥"将电流束缚在一个较小、较均 匀的通道内,可以得到更精准的薄膜方块电阻(Sheet Resistance)R_□。通过 X 表 4.1: Ba_{0.92}K_{0.08}(Zn_{0.85}Mn_{0.15})₂As₂ 薄膜在 2 K 时的 M – H 曲线拟合结果

Table 4.1: Fitting results of the M - H curve of $Ba_{0.92}K_{0.08}(Zn_{0.85}Mn_{0.15})_2As_2$ films at 2 K

Sub.	x	Field Direction	x_{eff}	λ	$M_s^*(\mu_B/Mn)$	$M_r^*(\mu_B/Mn)$	$H_c(Oe)$
Si	0.08	L	0.46	-0.066	3.12	0.486	1438
		//	0.45	-0.063	2.31	0.126	533

射线反射的方法可以得到薄膜的厚度,再通过公式 $\rho = R_{\Box} \times d$,我们可以得到 薄膜的电阻率。

Ba_{0.92}K_{0.08}(Zn_{0.85}Mn_{0.15})₂As₂ 薄膜的电阻率如图 4.3(a) 所示,电阻率从 300 K 的 9 × 10⁻³ Ω·cm 上升到 2 K 时的 7 × 10⁻¹ Ω·cm。图 4.3(a) 插图为低温电 阻率的变换显示,x 轴为温度的 -1/4 次方,y 轴为电导率的对数。可以看到,在 2 K -50 K 的温度区间,关系曲线保持非常好的线性,即电导率在低温符合 莫特 (Mott) 变程跃迁 (Variable Range Hopping, VRH) 的电阻 - 温度规律。 三维 VRH 电导率表达式可以写成 (见章节1.4.2)

$$\sigma = \sigma_0 \exp[-(T_0/T)^{\frac{1}{4}}] = \sigma_0 \exp\left[-\frac{8}{3}\left(\frac{3\alpha^3 B}{2k_B T}\right)^{\frac{1}{4}}\right]$$
(4.3)

其中, $\alpha \equiv 1/\xi$,即局域长度的倒数,B为同费米面附近的态密度的有关参数, $B \equiv \frac{3}{4\pi N(E_F)}$ 。通过上式对薄膜的电导率数据进行拟合,可以得到 $\alpha^3 B/k_B = T_0/75.85 = 32.86$ K。

VRH 的跃迁距离会随温度的升高而不断减小,即 $R \propto T^{-1/4}$,当温度升 高到一定程度时 ($T = T_0$),跃迁距离等于定域中心的平均距离 $R(T_0) = R_0$, 跃迁模式从 VRH 变为最近邻跃迁 (Nearest Neighbor Hopping, NNH)。不同 于 III-V 族稀磁半导体, (Ba, K)(Zn, Mn)₂As₂ 中的电荷掺杂与磁性掺杂通过 采用不同的元素来实现, K⁺ 代替 Ba²⁺ 作为电荷掺杂,载流子为位于 As 的 4p 能带的空穴,通过 8% 掺杂浓度的 K 来计算定域化中心之间的平均 距离有 $R_0 = \left(\frac{3}{4\pi n_I}\right)^{\frac{1}{3}} = 7.05$ Å。一般情况下,当温度远低于 T_0 时,样品 才会表现为 VRH 电导,而 Ba_{0.92}K_{0.08}(Zn_{0.85}Mn_{0.15})₂As₂ 薄膜在 50 K 之下表 现 VRH 电导,这里不妨假设特征温度 $T_0 = 200$ K,则可以得到拟合参数的 结果: $\alpha = 1.00 \times 10^9$ m⁻¹, $B/k_B = 3.29 \times 10^{-26}$ K·m³。按照定义,可以得 到薄膜的定域化长度 $\xi = 10.0$ Å,费米面附近单位体积单位能量的态密度



图 4.3: (a) Ba_{0.92}K_{0.08}(Zn_{0.85}Mn_{0.15})₂As₂ 薄膜的电输运性质: (a) 电阻率温度曲线, 插 图为电导率-温度曲线的 VRH 画法; (b) 不同温度下的磁电阻曲线

Figure 4.3: (a) Resistivity of the BKZMA film, insert: conductivity plotted to check VRH behavior. (b) Magnetoresistance of the BKZMA film at different temperatures

 $N(E_F) = 8.41 \times 10^{28} \text{ m}^{-3}/\text{eV}$, 以每个 As 提供 0.04 个空穴,可以得到能带的 宽度为 8.1 meV。

薄膜在不同温度下的磁电阻如图 4.3(b) 所示,磁场方向垂直薄膜表面。容易看到,从 300 K 到 2 K 的薄膜均表现为负磁电阻;在 T = 2 K, H = 5 T 时, 磁电阻 ($\rho(5 T)/\rho_0 - 1$)达到了 -50%; T = 2 K 时,低场处表现出"蝴蝶"线型,蝴蝶线的峰值对应的磁场大小为 3000 Oe,这个值约为同一组分薄膜直接磁测量的到 M - H 中矫顽力的 2 倍,两者的矫顽力之差有待进一步研究。

如果使用 \vec{S}_1 、 \vec{S}_2 分别表示跃迁前后的局域磁矩的磁矩,那么有 $\cos \theta = (\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2)/S^2$,其中 θ 表示前后局域磁矩的夹角。平均夹角有两种定义:一种是 一对局域磁矩的夹角在热涨落(Thermal Fluctuation)下波动的平均;另一种 是对所有局域磁矩对的夹角的平均^[96]。对于这两种情况,夹角的平均值都可以 写成如下的形式:

$$\langle \cos \theta \rangle = \langle \overrightarrow{S_1} \cdot \overrightarrow{S_2} \rangle / S^2 = m^2 \tag{4.4}$$

其中, *m* 表示体系的相对磁化强度,即局域磁矩之间的夹角同磁化强度的平方成正比。于此同时,为了去除指数的影响,定义磁电导(Magnetoconductance,

MC)的表达式如下:

$$MC = \ln(\sigma(T, H)) - \ln(\sigma(T, 0)) \tag{4.5}$$

我们发现,某一温度下的 MC 与 m² 具有相同的线型,它们之间只差一个 系数。图 4.4(a) 所示 2 K 时 MC 与 m² 的关系,其中,m² 在原始数据上乘上 了系数 1.35, MC 平移到最小值为零的位置,可以看到两条曲线基本上重合, 特别是在较大磁场的位置。这也就意味着,如果以 m² 为横坐标,以 MC 为纵 坐标,在笛卡尔坐标系中,为一条过零点的直线,如图 4.4(b) 中蓝色空心圆所 示。不同的温度下,两者的关系如图 4.4(b) 中其他颜色的空心圆所示,可以看 到它们都表现出线性关系,III - V 稀磁半导体中也有着类似的线性关系,但其 斜率与温度没有显性关系^[174]。



图 4.4: (a) 2 K 时 MC - H 曲线与 $m^2 - H$ 曲线比较; (b) 不同温度时的 $MC - m^2$ 曲线

Figure 4.4: (a) MC - H curve and $m^2 - H$ curve at the temperature 2 K for comparisons; (b) $MC - m^2$ curves at different temperatures

图 4.4(b) 中容易看出, *MC* 与 m^2 的线性斜率同温度密切相关,且随着温度的升高斜率在不断下降,我们将 x 轴变换成 m^2 与 T 的 p 次方的乘积,得到的结果如图 4.5(a)-(c) 所示,分别对应 p = -1/3、-1/2、-2/3。可以看到, p = -1/2 时,所有的温度在同一条直线上,即 $MC = K \cdot (m^2 T^{-\frac{1}{2}}); p$ 取 -1/2附近的好数 -1/3、-2/3分别对应修正不够和修正过渡。

4.5 定域态薄膜的磁电导模型

当一个受主空穴伴随着非均匀的、局域的 3d 电子时,往往存在着自旋与电子耦合的 s(p)-d 交换作用,二者形成新的束缚态被称作束缚磁极子(Bound



图 4.5: 不同温度下的 MC 与 T^p 、 m^2 乘积的关系, p 分别为 -1/3 (a)、 -1/2 (b)、 -2/3 (c)

Figure 4.5: Relationship between MC and the produce of m^2 and T^p at different temperatures (different color) with p is -1/3 (a), -1/2 (b) and -2/3 (c) respectively

Magnetic Polaron, BMP)^[175,176]。后来 Coey 等人进一步发展此模型,用来解释微量掺杂的室温稀磁氧化物中铁磁性的来源^[177]。在 BMP 内,由于 s(p)-d 交换作用会产生一个有效磁场,使得磁性原子朝着同一个方向排列;而相邻 BMP 之间的交叠会使它们之间存在相互作用,进而形成长程铁磁序。另外,由于施(受)主和磁性原子的随机性,可能会存在孤立的磁性原子或者距离较近的反铁磁原子对,导致样品中存在顺磁相或反铁磁相。

在新型稀磁半导 (Ba, K)(Zn, Mn)₂As₂ 薄膜中,由于 K⁺ 作为受主引入电荷 掺杂,价带上 (As 的 4p 轨道) 会出现空穴,而在 ZnAs 面上,还存在等价替 代 Zn²⁺ 离子的 Mn²⁺ 离子^[44,45],如图 4.6(a) 所示。图中红色、蓝色、棕色分 别表示 ZnAs 面俯视图下的 As、Zn、Mn 原子,被粉色方块标记的 As 原子为 随机的定域化中心 (Local Center, LC),对应空穴浓度为 0.04/As (x=0.08), 黑色虚线对应定域化长度 ξ 。定域化的 As 4p 空穴与随机存在的 Mn 3d 电子之 间的 p-d 交换作用^[44,65],使得在 ZnAs 面上存在 BMP,而 BMP 的中心正是定 域化的中心^[165]。

无序体系的跃迁电导,可以写成 $\sigma = \sigma_0 \exp[-\alpha R - W(R)/k_BT]$ 的形式, 而磁电导的讨论主要分为三个方向: (1) H 对于 α 的影响,以 Fukuyama 等人



图 4.6: (a) ZnAs 面的俯视图; (b) 考虑自旋相互作用的跃迁模型 Figure 4.6: (a) Top view of ZnAs plane; (b)Schematic representation of hopping model taking into consideration the spin interaction

为代表,他们得到磁电导是 H^2 的函数^[97–99];(2)局域磁矩之间的夹角 θ 和自旋极化率 P 对跃迁电导有影响,Inoue 等人认为在跃迁电导中,磁矩之间的夹角会改变跃迁矩阵元素,进而得到了磁电导的简单表达式 $MC = P^2m^{2[96]}$;(3)电导表达式中的 W(R) 与 m^2 有关,Helman 等人首次引入了 E_M 因子^[93],表示磁有序对跃迁能量的影响,随后使用不同的 E_M 表达式成为解释跃迁电导体系磁电导的重要方法^[102,103,111]。

考虑到磁电导同相对磁化强度 m²、温度 T 之间的关系,空穴在两个定域态(BMP)之间的跃迁需要附加一个磁性项,即

$$\sigma_{ij} = \exp(-2\alpha R - \frac{W_{ij}(R)}{k_B T}) = \exp(-2\alpha R - \frac{E_0(R) + E_M(R, m^2)}{k_B T})$$
(4.6)

其中, $E_0(R)$ 为掺杂导致的定域化中心之间的能量涨落,与距离 R 的 3 次方成 反比例,我们写成 $E_0(R) = B/R^3$,而 E_M 项表示跃迁前后定域态之间的与磁 有序有关能量差,我们写成与 R 有关的一般性表达式, $E_M = -J\cos\theta/R^q$,如 图 4.6(b) 中所示。同 VRH 中的电导与温度关系的求解一样,通过求解微分方 程 $df(R)/dR = d[-2\alpha R - (B/R^3 - J\cos\theta/R^q)/k_BT]/dR = 0$,我们可以得到最 概然距离 \overline{R} ,进而可以得到 σ 同温度 T、相对磁化强度 m^2 的关系,其中宏观 电导下需要取 $\langle \cos \theta \rangle = m^2$ 。

定域态之间不同的 E_M 表达式 (q 不同取值) 会得到不同的 $\sigma(T, m^2)$ 表达 式。 E_M 相对于 E_0 是一个小量 (特别是对于 m^2 比较小的情况),对最概然距离 \overline{R} 影响较小,即 $\overline{R} \propto T^{-\frac{1}{4}}$,那么容易得到 $MC = Jm^2/(\overline{R}^q k_B T) \propto Jm^2 \cdot T^{(1-\frac{q}{4})}$, 所以有 $p = 1 - \frac{q}{4}$ 。 另外,我们使用数值方法也可以得到同样的结果。精确地求解方程 df(R)/dR = 0的解析解十分困难,特别是在 q 不确定的时候,但我们可以使用 牛顿 (Newton)法对其进行数值求解。方程的众多参数中, a、B 的取值由零 场时的电导率曲线拟合得到,交换能 J 的取值也可以由 R^qk_B 大致给出,所以, 我们通过数值求解方程,可以得到不同 q、不同温度时的最概然距离,进而得 到磁电导 MC 曲线的仿真结果,如图 4.7(a)-(d) 所示,分别对应 q 的取值 0-3。 为了同实验结果比较,我们将横坐标变换为 $m^2 \cdot T^{-1/2}$,可以看到,当且仅当 q = 2时,计算结果同实验结果一致。



图 4.7: 数值方法得到的 *MC* 仿真结果,横坐标为 $m^2 \cdot T^{-0.5}$ 。 α 、*B* 的取值由零场时的 电导率曲线拟合得到,交换能 *J* 的取值如图中所示,q 的取值 0 ~ 3 则分别对应图 (a) - (d)

Figure 4.7: MC curves at different temperatures obtained by the numerical method are shown in (a)-(d) with the values of q 0-3. The abscissa is $m^2 \cdot T^{-0.5}$, and the values of α and B are obtained by fitting the conductivity curve at zero field. The values of exchange energy J are given in every figures

所以,对于 p = -1/2 的实验结果(如图 4.5),我们有 $E_M = J \cos \theta / R^2$, 这是本工作的一个重要结果。在 BMP 中,磁性原子之间是铁磁有序的,而 BMP 之间的相互作用可以理解为两个铁磁体之间的相互作用,而在铁磁/非 磁/铁磁的多层结构中,从 RKKY 耦合理论^[171-173]出发,在长程近似下正是得 到了随 *R*² 衰减的作用能^[178],这正说明了不同 BMP 内的 Mn 原子之间作用能 可以使用 RKKY 相互作用来理解。

薄膜样品的电导表达式可以写成

$$\sigma(T, m^2) = \sigma_0 \exp(-2\alpha R - \frac{B}{R^3 k_B T} + \frac{Jm^2}{R^2 k_B T})$$
(4.7)

的形式,下面我们尝试求解 $\sigma(T,m^2)$ 的解析表达式。首先求解微分方程 df(R)/dR = 0,即

$$R^4 + \frac{Jm^2}{\alpha k_B T}R - \frac{3B}{2\alpha k_B T} = 0 \tag{4.8}$$

上式可以写成一元四次方程的一般形式 $x^4 + dx - e = 0$,其中, $d = Jm^2/(\alpha k_B T)$, $e = 3B/(2\alpha k_B T)$ 。引入参量 y,把一元四次方程转变成一个一元三次方程和一个一元二次方程,过程如下:

$$x^{4} = -dx + e,$$

$$(x^{2} + y)^{2} = -dx + e + 2x^{2}y + y^{2},$$

$$(x^{2} + y)^{2} = 2yx^{2} - dx + (e + y^{2})$$

(4.9)

上面第3个公式的左右都应该是一个完全平方式,所以有

$$\triangle = (-d)^2 - 4 \times (2y) \times (e + y^2) = 0 \tag{4.10}$$

即关于 y 的一元三次方程:

$$y^3 + ey - \frac{d^2}{8} = 0 \tag{4.11}$$

在没有磁有序的情况下, $m^2 = 0$, d = 0, 此时对应上式中 y = 0, 当 d 开始大 于零但取值较小时,我们将此项当做微扰处理,则有 $y = 0^+$ 。则公式 4.11 中, y 的高阶项可以忽略,则有 $y = d^2/8e$ 。公式 4.9 两端为完全平方式,可以得到 如下的一元二次表达式:

$$x^{2} + y \pm (\sqrt{2y}x + k) = 0, k = \frac{-d}{2\sqrt{2y}}$$
(4.12)

x为正实数解,使用求解公式,并将 y 的表达式带入可得

$$x = -\frac{1}{4}de^{-\frac{1}{2}} + e^{\frac{1}{4}} \tag{4.13}$$

即最概然距离为

$$\overline{R} = \left(\frac{3B}{2\alpha k_B T}\right)^{\frac{1}{4}} - \frac{Jm^2}{4} \left(\frac{2}{3\alpha k_B T B}\right)^{\frac{1}{2}}$$
(4.14)

可以看到载流子跃迁的最概然距离,在 $\overline{R} \propto T^{-\frac{1}{4}}$ 的基础上,随着磁化强度的平方变大而线性变小。将最概然距离带入电导表达式 4.7,可得

$$\sigma(T, m^2) \propto \exp(-\frac{8\alpha}{3}e^{\frac{1}{4}} + \alpha de^{-\frac{1}{2}} + \frac{\alpha d^2}{2}e^{-\frac{5}{4}})$$
(4.15)

如果只保留到 m² 的二阶小量,容易得到磁电导表达式

$$MC(T,m^2) = \left(\frac{3B}{2\alpha}\right)^{-\frac{1}{2}} Jm^2(k_B T)^{-\frac{1}{2}} + \left(\frac{3B}{2\alpha}\right)^{-\frac{5}{4}} \frac{(Jm^2)^2(k_B T)^{-\frac{3}{4}}}{2\alpha}$$
(4.16)



图 4.8: 磁电导同 m^2 在 2 K 时的关系,蓝色方块为数据曲线,红色实线和虚线分别为 忽略和考虑 m^2 的二次方相;插图为 2 K 时最概然距离 \overline{R} 同 m^2 的关系 Figure 4.8: Relationship between MC and m^2 at temperature 2 K. The red solid line show fitting with raw data (blue square) using Eq. 4.16 and the first part is also showed as red dotted line; Insert: Relationship between most probable distance \overline{R} and m^2 at temperature 2 K

如果只考虑 $MC(T, m^2)$ 表达式的第一项,正是我们前面提到的不同温度下 实验结果符合 $MC(T, m^2) \propto m^2 \cdot T^{-\frac{1}{2}}$ 的表达式,而这对于 Jm^2 相对较小区域 的时候非常实用,因为第二项为第一项的二阶小量。

通过比较公式 4.16 中第一项与第二项对温度 T 的依赖关系,我们发现在越低的温度,第二项的占比会相对变大。我们使用公式 4.16 拟合 2 K 的曲线,如 图 4.8 所示,可以看到,在 2 K 时,第一项也占据很大比重,在最高磁化强度下,第二项才占 13%。与这高度一致的是磁化强度对最概然距离的影响:在磁

场为零、温度为 2 K 时,薄膜的最概然距离 \overline{R} 为 2.07 nm;随着相对磁化强度的变大,最概然距离在非常缓慢的变小;并在 H=5 T 时,下降了 7% (如图 4.8 插图所示)。正是最概然距离的改变贡献了 MC 的第二项。在公式 4.16 中,除了自旋交换能参数 J 之外,我们都可以通过零场下的电阻率曲线给出,拟合的参数只有一个 J,而最优拟合对应的 $J = 1.88 \times 10^{-40}$ J·m²。在温度为 2 K 时:当 $m^2 = 0$, $E_c(\overline{R})/k_B = 3.7$ K;而当 m^2 取最大值时, $E_c(\overline{R})/k_B$ 随着最概然距离的变小,变为 4.7 K,但是存在符号为负的磁有序相 $E_M(\overline{R})/k_B = -1.9$ K。这意味随着 m^2 的变大,总跃迁能 $W(\overline{R})/k_B$ 不断减小,这也是薄膜表现为负磁电阻的原因。

4.6 (Ba, K)(Zn, Mn)₂As₂ 薄膜定域态的成因

K 的掺杂会在 Zn(Mn)As 面引入空穴,但同时会引入无序的能量起伏,即 空穴之间的迁移需要克服能量 *E_c*。当空穴之间的交叠较小(α 较大)、能量起 伏较大(*B* 较大)时,空穴在 Zn(Mn)As 面内移动困难,是定域化的,反之, 空穴则可以自由移动,是巡游的。

通过 X 射线衍射,我们可以精确地得到外延生长的 Ba_{1-x}K_x(Zn_{1-y}Mn_y)₂As₂ (x=0.08, y=0.15)薄膜的 c 轴晶格常数,我们发现,不同厚度的薄膜样品的 c 轴晶格常数都小于多晶体材料的 c 轴晶格常数^[40] (c = 1.348 ~ 1.356 nm, x=0.3-0, y=0.1),如图 4.9(a)(b)(c)所示。图 4.9(a)为样品的 XRD 全谱,不 同的厚度下,薄膜都表现出单相、单一取向外延,为了清晰地比较衍射峰的 峰位,我们放大了图 4.9(a) 中两条虚线中间的区域(薄膜的 (008)面衍射峰附 近)如图 4.9(b)所示,其中不同颜色的虚线标记了衍射峰的峰位。计算得到的 c 轴晶格常数如图 4.9(c)所示,在整个厚度区域,薄膜的 c 轴晶格常数都小于 块材的 c 轴晶格常数 (1.3510 nm,蓝色虚线所示),并且二者的差值随着薄膜 厚度增加而不断变大,但是到达一定厚度 t=150 nm 时, c 轴晶格常数基本上 停止变化。衬底拉(压)应力引起的薄膜的晶格常数的变化大小往往符合泊松 (Poisson)分布,通过对薄膜样品的面内衍射峰的测量,我们可以得到体系的 泊松系数约为 0.253,使用此系数,我们得到不同厚度薄膜的 a 轴晶格常数如图 4.9(d)所示。同我们的理解一致,面内晶格常数均大于体材料的 a 轴晶格常数 (0.4132 nm,蓝色虚线所示)。

上述样品的电导率温度关系曲线画成 VRH 电导形式后,如图 4.9(e) 所示, 温度区间为 $T = 10 \sim 50$ K。对其线性拟合的结果如图 4.9(f) 所示,我们发现


图 4.9: 不同厚度的薄膜样品: (a) 为 XRD 全谱, (b) 为薄膜(008)晶面衍射峰附近的 放大, 虚线表示衍射峰的峰位, (c) 为得到的 c 轴晶格常数, (d) 为使用 Poisson 系数 计算得到的 a 轴晶格常数, \Box 和 \bigcirc 分别表示衬底为 LSAT 和 STO, 蓝色虚线表示相 近掺杂的块材的晶格常数; (e) 为电导率的 VRH 表达, 红色直线为线性拟合曲线, (f) 为拟合参数 $\alpha^{3}B/k_{B}$ 的结果同薄膜厚度的关系

Figure 4.9: The lattice constants and the VRH fitting of different thickness films: (a) the full spectrum of XRD, (b) the enlargement of the range nearby the (008) diffraction peak of films, (c) c-axis lattice constant, (d) a-axis lattice constant getting by Poisson distribution, the bulk and films on STO, LSAT are marked as dotted blue line, \Box and \bigcirc respectively; (e) the VRH plot (triangle) and the VRH fitting (red line) of the conductivity; (f) the results of $\alpha^3 B/k_B$

拟合参数 $\alpha^3 B/k_B$ 随着厚度的变大而单调变大,即薄膜越厚,载流子定域化越强。

随着薄膜厚度的增加, a 轴晶格常数和定域化程度都在增加,这让我们很容易将二者联系在一起。体材料的高压实验显示,电导率与压力成反比,随着压力的变大,样品的电导率 - 温度曲线逐渐从半导体型转变为金属型^[47,71]。压力下的多晶粉末的 X 射线衍射结果显示,在压力下样品电导率变大的原因主要是,层间 As 原子的间距 d_i 变小,导致层间 As 原子之间的耦合变强,进而导致空穴的迁移率变大^[48]。母体材料 BaZn₂As₂ 的理论计算也同样显示电导率随着 d_i 变小而增大^[161]。而在我们的工作中,可能发生着完全相反的效应:在面内拉应力的作用下,面内晶格常数的变大,导致了 d_i 的变大,进而导致了载流子的定域化。以用来沉积薄膜的靶材的粉末 X 射线衍射的结构精修结果为基准(具体请见章节 3.2.1),我们假定薄膜的 Zn₄As₄ 面在衬底的应力下 Zn-As 键的键长不变,可以得到 d_i 的最大值(若 Zn-As 键长在拉应力下有变长, d_i 变大程度会相应变小)。通过计算,我们得到 d_i 从体材料的 3.73 Å 变大到薄膜中的 3.90 ~ 3.99 Å。所以,我们认为应力作用下,层间 As 原子的距离的变大(最大约为 7%),可能是锌砷基稀磁半导体 (Ba,K)(Zn,Mn)₂As₂ 在薄膜形态时出现定域化的重要原因之一。

而另外一个原因是薄膜中 K 掺杂浓度较低。掺杂浓度低可能使得费米能级 位于迁移率边缘以下,使得载流子处于定域态。K 掺杂 3% 的薄膜样品要比 K 掺杂 8% 薄膜样品的低温电阻率高 2~3 量级^[169],似乎说明了这一点;而进一 步地确定这一点,则需要优化薄膜生长技术,提高薄膜中的 K 掺杂含量,使得 薄膜中的载流子从定域态变为扩展态。

在 III-V 族 DMS 中,定域态薄膜的居里温度不高的原因为定域态之间的 能量起伏会降低 Mn²⁺ 之间的交换能^[85]。而对于 (Ba,K)(Zn,Mn)₂As₂ 来说,这 不是问题,只需要增加 K 的掺杂含量,与费米面附近态密度 N(*E_F*) 成反比的 能量起伏可以小到被忽略,所以,在其发现的第二年,就得到了居里温度高达 230 K 的稀磁半导体 (K 的掺杂浓度 30%^[43]),但是这似乎已经达到了极限。而 (Ba,K)(Zn,Mn)₂As₂ 的高压实验显示,层间 As 原子的距离 *d_i* 的变小除了使得 载流子更为巡游外,也会压制铁磁有序^[47,48,71],这给我们获得更高 *T_c* 的 DMS 提供了一个方向。在拉应力的作用下,薄膜样品中的 *d_i* 变大,空穴载流子变得 更为局域,那是否会对铁磁序有增强作用呢?

88



图 4.10: (a) 生长在 Si 单晶衬底之上的 Ba_{0.92}K_{0.08}(Zn_{0.85}Mn_{0.15})₂As₂ 薄膜的在零场冷 (ZFC) 与场冷(FC) 时的磁化率 - 温度曲线; (b) 磁化率 - 温度的居里外斯拟合 Figure 4.10: (a) The susceptibility-temperature curves of the Ba_{0.92}K_{0.08}(Zn_{0.85}Mn_{0.15})₂As₂ thin film grown on the Si single crystal substrate under zero field cooling (ZFC) and field cooling (FC); (b) Curie-Weiss fit of magnetic susceptibility-temperature curve under ZFC

作为比较,生长在 Si 单晶衬底上的 Ba_{0.92}K_{0.08}(Zn_{0.85}Mn_{0.15})₂As₂ 薄膜的磁 化率 - 温度曲线如图 4.10(a) 所示,外加磁场大小为 2000 Oe,磁场方向为垂直 于薄膜表面。可以看到,磁化率在温度降低到 50 K 左右开始快速上升,150 K ~ 300 K 温区内的磁化率曲线的居里外斯(Curie-Weiss) 拟合如图 4.10(b) 所 示,拟合得到的居里温度约为 54.6 K。需要说明的是,在之前的文章中^[169],我 们没有在温度 50 K 附近看到磁化率明显变化,可能源于不同的单晶衬底选择 与过小的外加磁场使得单晶衬底的磁性信号掩盖了薄膜本身的磁性信号。对于 多晶体材料来说^[40],在 Mn 掺杂浓度为 15% 时,K 掺杂含量 5% 与 10% 的样 品的居里温度分别只有 10 K 与 40 K,这意味着 K 掺杂浓度 8% 的薄膜的居里 温度 54.6 K,相对于较高的 40 K 也增加了超过三分之一。所以,在这里我们 有理由相信通过提高薄膜中的 K 掺杂浓度(比如,达到和体材料一致的 30%), 有可能获得居里温度比 230 K 更高乃至达到室温的稀磁半导体。

4.7 本章小结

作为新型稀磁半导体中居里温度最高的材料, (Ba,K)(Zn,Mn)₂As₂ 备受关注。已有的研究发现,其存在短程反铁磁相与长程铁磁相的竞争,并且, Mn 原子之间的长程铁磁关联与 Zn(Mn)As 面上存在的 As 4p 空穴与 Mn 3d 电子之间的 p-d 交换作用有关。

本章中,我们通过对高质量的 (Ba,K)(Zn,Mn)₂As₂ 薄膜的磁性、电输运性 质的测量发现以下几点结论:

(1) (Ba, K)(Zn, Mn)₂As₂ 薄膜中同样存在反铁磁有序和铁磁有序的竞争,
 反铁磁序的比例约为 40%。对铁磁有序进行比例修正后,得到铁磁饱和磁矩约
 为 3.12 μ_B/Mn (磁场垂直于薄膜表面)。

(2) (Ba,K)(Zn,Mn)₂As₂ 薄膜的电输运符合莫特变程跃迁电导的输运规则,载流子(空穴)处于定域态,并且由于 Mn 原子的存在,定域态会形成束 缚磁极子(BMP), BMP 内由于 As 4p 空穴和 Mn 3d 电子之间 p-d 交换作用 会形成铁磁有序,而在 BMP 之间通过空穴的跃迁产生交换作用,进而形成长 程铁磁序。巨大的磁电阻效应来源于磁场降低了 BMP 之间的能量差,使得跃 迁更为容易。

(3) (Ba, K)(Zn, Mn)₂As₂ 薄膜的定域化可能源于两个方面:第一,拉应力 作用使得 As 原子层间距 d_i 变大,进而使得空穴的迁移率变小,第二,K 的掺 杂含量较低。其中,应力作用导致的晶格常数变大可能有利于得到更高 T_c 的 (Ba, K)(Zn, Mn)₂As₂ 样品。

第5章 多种氧化物、硅单晶衬底材料的磁性研究

稀磁半导体材料的宏观磁信号一般较弱,而单晶衬底的体积比生长之上的 薄膜体积要大的多,所以,即使单位体积的单晶衬底的磁信号非常小,体积上 的优势使它自身的磁性号,能够对具有较弱磁性的磁性薄膜的磁测量产生影响。 在本章中,我们系统地研究了钙钛矿氧化物、氧化镁、硅等多种常用的单晶衬 底的磁信号,这些磁信号包括内禀抗磁性信号、郎之万(Langevin)顺磁性信 号和铁磁性信号等。与此同时,我们分别讨论了单晶衬底的上述几种磁信号对 薄膜磁性测量的影响。

5.1 研究背景

现在的电子学主要是以电子的电荷自由度为基础,而在稀磁半导体(Duilt Magnetic Semiconductor, DMS)材料中,除了可以控制电子的电荷自由度,也可以控制电子的自旋自由度,这样就可以用来制备自旋电子学器件^[179]。电子学的应用迫切需求薄膜材料,III-V 族稀磁半导体^[6,7,10]、稀磁氧化物^[30]、二维铁磁材料等本身就是以薄膜形态存在,而锰掺杂锌砷基稀磁半导体(Ba,K)(Zn,Mn)₂As₂也已成功制备了薄膜^[169]。在上述薄膜磁性测量中,由于单晶衬底的体积比薄膜的体积大 3 ~ 4 个量级,单晶衬底宏观磁信号的大小可以达到、甚至超过薄膜宏观磁信号的大小。因此,单晶衬底的磁性背景需要被讨论,进而被扣除。

具有立方晶格结构的 SrTiO₃(STO,晶格常数 a = 3.905 Å)、LaAlO₃ (LAO, a = 3.792 Å)、(La,Sr)(Al,Ta)O₃(LSAT, a = 3.868 Å)、MgO (a = 4.210 Å)等氧化物,以及 Si (a = 5.431 Å)单晶,在铜氧化物超导体^[112]、铁 基超导体^[113-115]、巨磁电阻^[104]、锌砷基稀磁半导体^[169]等材料的薄膜制备中都 是被广泛使用的衬底。通常情况下,人们认为这些单晶衬底材料的磁性信号包 含三个部分^[116-121]:(1)磁化率为负的内禀抗磁性信号,(2)磁性杂质导致的 郎之万顺磁性信号,(3)铁磁性信号。其中,第三部分被认为是普遍存在于抗 磁性氧化物中,并且居里温度超过室温的铁磁性。这种过渡族金属不参与的 铁磁性在一些氧化物薄膜中被率先发现,如 HfO₂^[30,31]、TiO₂^[32]、ZnO^[33-35]、 MgO^[36,37],很快在石墨/石墨烯体系(graphite/graphene)^[125,126],SiC 体系^[127], 以及 STO、LAO、MgO、ZnO^[180]等单晶衬底中被相继发现。这一类铁磁性的 来源目前依然存在争议:一方面认为来源为样品中的缺陷,比如氧化物中的氧 缺陷^[30-33,37,128,129]、二元氧化物中阳离子空位^[35,36]等;而另一方面认为来源为 材料表面氢悬挂键^[130,131]。

本章是针对上述多种氧化物、硅单晶衬底的直接磁性测量。一方面,根据 不同磁性贡献的磁性特征,我们使用不同于已有的分析方法,分别得到单晶衬 底的抗磁性、顺磁性和铁磁性贡献。另一方面,我们定量地讨论了衬底磁信号 对磁性薄膜的磁测量的影响,这一结果可以有助于,在薄膜的磁性测量过程中 获得更为本质的薄膜本征的磁性信号。

5.2 实验方法

本文讨论的单晶衬底为 Si、STO、LAO、MgO、LSAT,所有单晶大小尺 寸为 4 mm × 2 mm × 0.5 mm,晶向为 (001)方向,单面抛光,供应商为合肥 科晶有限公司,磁性测量前没有做任何加工。磁性测量仪器为 Quantum Design 公司生产的超导量子干涉仪-振荡样品磁强计 (SQUID - VSM),磁场方向垂直 于单晶衬底表面,磁化强度 - 磁场强度曲线磁场范围为 –5 T 到 +5 T,磁化率 - 温度曲线的磁场大小为 0.1 T,温度范围为 2 ~ 300 K。

5.3 单晶衬底材料的磁性

5.3.1 内禀抗磁性

在温度为 300 K 时,五种单晶衬底的磁化强度随磁场变化曲线如图 5.1(a) 所示,图中黑色虚线区域的放大如图 5.1(b) 所示。图 5.1(c) 是 0.1 T 磁场下 (对应图 5.1(b)中的红色虚线)各单晶的磁化率 - 温度曲线。除了内禀的、磁化 率为负的抗磁性外,在小场下,STO、LAO、MgO 都明显地叠加了一个非线性 部分,如图 5.1(b)所示,这导致在较小的一段磁场区间内,磁化率都为正值; 这与图 5.1(c)中,它们的磁化率在温度 300 K、磁场强度 0.1 T 时,取正值或 接近正值一致。这一非线性部分来源于铁磁性,其实,对于 Si 与 LSAT,虽然, 在图 5.1(b)中看不到明显的非线性项,但是,当我们扣除线性的内禀抗磁性 以后,同样能看到铁磁信号。图 5.1(a)中的曲线线性拟合的斜率和图 5.1(c)中 300 K 处的磁化率分别用空心圆和空心五角形表示在图 5.1(d)中。空心三角形 符号则标记了文献中 Si^[123]和其它氧化物^[117]的室温抗磁磁化率。可以看到,本 工作中的抗磁磁化率同文献结果一致,但小磁场下的 *M* – *T* 曲线方法得到的室 温磁化率数值受到铁磁性的影响会不同程度地向正值移动,甚至变得大于零。

92



图 5.1: 不同单晶衬底的内禀抗磁信号: (a) 300 K 时,磁场 -5 T 到 5 T 的 *M* – *H* 曲 线; (b) 300 K 时,磁场 -0.5 T 到 +0.5 T 的 *M* – *H* 曲线; (c) 磁化率(1000 Oe) 随温度变化曲线; (d) 不同方式下得到的磁化率与文献^[117,123]的比较

Figure 5.1: Different single crystal substrates: (a) M - H curves at 300 K, (b) enlarge of (a) in the range of $-0.5 \text{ T} \sim +0.5 \text{ T}$, (c) $\chi - T$ curves with the field of 1000 Oe, (d) magnetisability at room temperature comparing with references^[117,123]

5.3.2 铁磁性

以氧化物 STO 为例,将其 300 K 时的 M - H 曲线,由图 5.2(a)中实心圆 点表示,减去线性贡献,会得到一个非常小的非线性的铁磁贡献,由图 5.2(a)中 叉号表示饱和磁矩约为 2.8 × 10⁻³ emu/cm³。低场放大图如图 5.2(b) 所示,可 以得到矫顽力、剩余磁矩分别为 29 Oe 和 0.15 × 10⁻³ emu/cm³。其他衬底的 铁磁信号如图 5.2(c) 所示,饱和磁矩 M_s 的结果与文献^[121](空心三角形)、文 献^[117](空心正方形)的比较如图 5.2(d) 所示。可以看到单晶 Si 同样存在饱和 磁矩约 0.1 × 10⁻³ emu/cm³ 的铁磁信号,LAO、LSAT 的饱和磁矩与文献中的 结果基本一致,但 MgO、STO 却要高一个量级。这一铁磁性的来源还存在争 议,缺陷^[30-33,37,128,129]和表面或表面区域被认为是铁磁性的来源^[117,130,131],这



图 5.2: 不同单晶衬底的铁磁信号: (a) STO 在 300 K 时的磁化强度曲线; (b) 为 (a) 中虚线区域的放大; (c) 不同衬底在温度 300 K 时的磁化强度曲线; (d) 各个单晶衬底 的饱和磁化率与文献^[121](三角)、文献^[117](方块) 的比较

Figure 5.2: Ferromagnetic properties of different single crystal substrates: (a) M-H curve at 300 K for substrate STO, (b) enlarge of (a) in the range marked by dot line, (c) M-H curves at 300 K for different substrates, (d) saturation magnetization at room temperature comparing with reference^[121](triangle)and reference^[117](square)

里认为,测量到的铁磁信号大小的区别可能与不同供应商提供的不同质量的单 晶衬底有关。

5.3.3 郎之万顺磁性

单晶衬底的在磁场下总的磁化强度可以表示为

$$M = M_{dia} + M_{para} + M_{ferro} \tag{5.1}$$

其中,铁磁磁化强度 *M_{ferro}* 被认为在小于室温的温区内基本保持不变,且其在 高磁场下数值相对较小,所以样品的磁化强度与样品在室温时磁化强度的差值

可以表示为

$$\Delta M = M - M_{RT} = M_{para} - M_{paraRT} + (\chi_{dia} - \chi_{diaRT})H$$
(5.2)

与 3d 磁性杂质有关的顺磁磁化强度 Mpara 又可以表示为

$$\begin{pmatrix}
M_{para} = NgS\mu_B B_S(\frac{gS\mu_B H}{k_B T}), \\
B_S(x) = \frac{2S+1}{S} \coth(\frac{2S+1}{S}x) - \frac{1}{2S} \coth(\frac{x}{2S})
\end{cases}$$
(5.3)

其中, N 表示单位体积下磁性杂质的个数, S 表示自旋量子数, g 为朗德 (Lander)因子, μ_B 表示波尔(Bohr)磁距, k_B 为玻尔兹曼(Boltzmann)常 数, B_S 为布里渊(Brillouin)函数。

通过简单的计算,可以发现在低温时 $M_{para}T/M_{paraRT} \sim 100$ 。所以,我们 在低温时可以忽略 M_{paraRT} ,即公式 5.2 可以写成

$$\Delta M = NgS\mu_B B_S(x) + (\Delta \chi_{dia}) \frac{k_B T}{gS\mu_B} x \tag{5.4}$$

其中, $x \equiv gS\mu_B H/k_B T$ 。

STO 单晶衬底在不同温度下的 M - H 曲线如图 5.3(a) 所示。温度达到 2 K, 磁场达到 5 T 时, 磁化率还保持为负值。我们将不同温度的磁化强度曲线, 减去 300 K 时的磁化强度曲线,并把横坐标变成 $x = gS\mu_B H/k_B T$ 的形式,如 图 5.3(b) 所示。然后,我们尝试对所有温度的数据点进行布里渊函数拟合(S = 5/2、2、3/2),如图中实线所示。可以发现:(1)不同温度的数据点不在一 条曲线上;(2)每个温度的数据点也不单一地使用布里渊函数拟合。所以,公 式 5.4 中的第二项不可以忽略,即 $\Delta\chi_{dia} \neq 0^{[123]}$ 。

我们对 $\Delta M(2 \text{ K})$ 的数据按照式 5.4 拟合, 当 *S* 取 5/2 时拟合效果最优, 即磁性杂质更可能为 Fe³⁺ 或 Mn²⁺。拟合结果如图 5.3(c) 虚线所示, 实线和点线分别表示布里渊函数部分和线性函数部分, 拟合参数分别为 $N = n/(gS\mu_B) = 8.63 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, $\Delta \chi_{dia} = kgS\mu_0\mu_B/k_BT = 2.56 \times 10^{-7}$ 。 一般情况下,内禀的抗磁性的磁化率随温度单调线性变化^[123],即 $d\chi_{dia}/dT = C$,这样可以得到不同温度下的 $\Delta \chi_{dia}(T)$ 。将图 5.3(b) 中的数据点扣除 $\Delta \chi_{dia}(T)$ 的贡献,我们可以得到不同温度下 3d 磁性杂质导致的郎之万顺磁性,容易发现不同温度的数据点都在同一条 S = 5/2 的布里渊函数之上,如 5.3(d) 所示。

使用公式 5.4 拟合不同单晶衬底的 Δ*M*(2 K), 其顺磁部分如图 5.4(a) 所 示, 对应的 3d 磁性杂质的含量比例如图 5.4(b) 中空心圆所示。另外, 对图



图 5.3: STO 单晶衬底顺磁性号拟合: (a) 不同温度下的磁化强度曲线; (b) $x = gS\mu_BH/k_BT$ 为横坐标时的 ΔM 和不同磁量子数 S 下的布里渊拟合; (c) 温度 2 K 时, 布里渊加线性项拟合 ΔM ; (d) 扣除抗磁性变化后, ΔM 曲线和布里渊函数拟合 Figure 5.3: Fitting of the paramagnetism of substrate STO: (a) M-H curves at different temperatures, (b) ΔM curve vs $x = gS\mu_BH/k_BT$ and fitting curves with different magnetic quantum number S, (c) the fitting of ΔM curve with the function adding Brillouin function and linear function, (d) ΔM curve at 2 K after the deduction of the contribution of diamagnetism and the fitting with Brillouin function

5.1(c) 中所示的磁化率 - 温度曲线进行居里拟合同样可以得到磁性杂质的含量, 居里定律(Curie Law) 有^[122]

$$\chi = \frac{NC}{T} = \frac{N\mu_0 p^2 \mu_B^2}{3k_B T}$$
(5.5)

其中, p 表示有效波尔磁子数。若 S 取 5/2, 则有 $p = g\sqrt{S(S+1)} = 5.92$ 与 $C = 9.13 \times 10^{-29}$ K。通过居里定律拟合得到每一种基片中 3d 磁性杂质的数量, 如图 5.4(b) 中的空心五角形所示。Khalid 等人^[117]使用质子诱导 X 射线发射 (Proton-induced X-ray Emission, PIXE) 分析方法得到的氧化物单晶衬底中 Fe



图 5.4: 不同单晶衬底的顺磁性信号: (a) 在 2 K 时,扣除抗磁性影响的顺磁贡献部分 及布里渊函数拟合; (b) 不同衬底的磁性杂质的含量与文献^[117]的比较; (c) 不同衬底的 $\Delta \chi_{dia} / \Delta T$

Figure 5.4: Paramagnetism of single crystal substrates : (a) paramagnetic phase and Brillouin fitting at temperature 2 K after deduction of the influence of diamagnetism; (b) impurity density of different substrates comparing with reference^[117], (c) $\Delta \chi_{dia}/\Delta T$ of different substrates

杂质的含量使用空心三角形符号表示。可以发现,使用布里渊函数拟合得到的磁性杂质的含量同使用居里拟合方法得到的基本一致。其中 Si 单晶的磁性杂质最少,而 STO、LAO、LSAT 等具有钙钛矿晶格结构的氧化物衬底比 Si 单晶中的杂质高一个量级左右,而氧化物 MgO 杂质浓度达到 285 ppm,远大于其他单晶衬底。这些与 PIXE 方法得到的 LAO、LSAT 中 Fe 杂质含量与 MgO 相当的结论有一定出处,但是 Khalid 也提到局限于 PIXE 的测量极限,部分测量结果可能不准确,另外,不同工艺生长的单晶衬底的磁性杂质含量可能存在很大差异。

布里渊函数法可以得到的另外一个重要结果,抗磁磁化率对温度的依赖关 系 Δ_{χdia}/ΔT。各单晶衬底的上述依赖关系结果如图 5.4(c) 所示,其中,Si 单晶 衬底的依赖关系 2.92×10^{-10} K⁻¹,与 Hudgens 等人^[123]的结果 1.25×10^{-10} K⁻¹ (蓝色空心正方形)相近。我们首次得到了几种氧化物的 $\Delta \chi_{dia}/\Delta T$,可以发现,数值上除 MgO 在 10^{-8} 量级外,其他的钙钛矿氧化物都在在 10^{-9} 量级。但是,在符号上 LSAT 同单晶 Si 一样为正值,其他均为负值。内禀抗磁性可以写成内层电子的轨道贡献 ($\chi_c < 0$)、价电子轨道贡献 ($\chi_v < 0$)、范弗莱克 (Van Vleck)顺磁贡献 ($\chi_p > 0$) 三项之和,其随温度依赖关系可以写成^[123]

$$d\chi_{dia}/dT = \alpha\chi_v - d\ln E_g/dT\chi_p \tag{5.6}$$

其中, α 表示热膨胀系数, E_g 为 Penn-Phillips 能隙。由于一般固体的 $\alpha > 0$, 第一项恒为负值,而一般半导体或绝缘体的 E_g 会随温度降低而上升,第二项 恒为正值。氧化物相对于单晶 Si 来说,其热膨胀系数更大,第一项的贡献可能 更大,导致 $\Delta \chi_{dia}/\Delta T$ 变为负值,而 LSAT 作为氧化物, $\Delta \chi_{dia}/\Delta T$ 值反而为 正,这可能与其是固溶体化合物有关,这还有待进一步的研究。

5.4 衬底磁性对薄膜磁性测量的影响

表 5.1:不同单晶衬底的磁性: χ_{dia} 表示内禀抗磁磁化率, $d\chi_{dia}/dT$ 表示抗磁磁化率随 温度线性变化的快慢, $M_{s_{ferro}}$ 表示 300 K 时铁磁饱和磁化强度, M_{para} (5T,2K)表示 2 K、5 T 时顺磁性的磁化强度, IC 表示杂质浓度

Figure 5.1: Diamagnetic susceptibility (χ_{dia}) , variation of diamagnetic susceptibility with temperature $(d\chi_{dia}/dT)$, saturation magnetization (Ms_{ferro}) , paramagnetic magnetization at temperature 2 K and field 5 T $(M_{para}(5T, 2K))$ and impurity concentration (IC) of these single crystal substrates.

Substrates	χ_{dia}	$d\chi_{dia}/dT$	Ms_{ferro}	$M_{para}(5 \text{ T}, 2 \text{ K})$	IC
	$(\times 10^{-6})$	$(\times 10^{-10} {\rm K}^{-1})$	$(\times 10^{-3} \mathrm{emu/cm^3})$	$(\times 10^{-3} \mathrm{emu/cm^3})$	(ppm)
Si	-3.80	2.93	0.17	0.86	3
SrTiO_3	-7.96	-8.92	2.75	4.0	5
$LaAlO_3$	-10.85	-5.19	1.80	11.31	13
MgO	-14.57	-71.5	1.43	176.82	285
LSAT	-18.22	7.86	0.24	19.54	24

为了讨论单晶衬底磁性信号对薄膜信号的影响,我们假定衬底上生长一个厚度为 100 nm 的稀磁半导体薄膜,并且其在 2 K 时的饱和磁化强度为 100 emu/cm^{3[169]},也就是说单晶衬底的背底磁信号要远小于此数值才不会对磁 性薄膜的磁性产生影响。考虑到单晶衬底的体积比薄膜的体积要大得多,容易 计算得到,单晶衬底的磁化强度只需要达到 20 × 10⁻³ emu/cm³ 就可以提供上述磁性薄膜一样的宏观磁矩。多种单晶衬底的磁性参数结果如表格 5.1 所示,下面我们将分别讨论内禀抗磁性信号、铁磁性信号、顺磁性信号对磁性薄膜磁测量的影响。

内禀抗磁性随温度变化较小,也就是说温度 2 K 时抗磁依然存在,并大小 几乎不变,这时候,即使是抗磁磁化率最小的 Si,其在 5 T 时,抗磁磁化强度 为 -19 × 10⁻³ emu/cm³,这和薄膜的饱和磁化强度数值相当,而抗磁性最强的 LSAT 衬底,其在 5 T 下的磁化强度更是达到了 -91 × 10⁻³ emu/cm³。这些抗 磁信号,是我们在弱铁磁性薄膜的测量中不可避免的,更为关键的是,由于薄 膜的磁响应在 2 K 时依然有可能未饱和^[40,100],使用较高磁场数据线性拟合来扣 除抗磁信号的做法也不合理。

铁磁性的饱和磁矩虽然比较小,最大的饱和磁矩 *Ms_{ferro}* 也小于 3×10⁻³ emu/cm³,但是,不可忽略的是其低场下较大的磁化率会对薄膜的磁滞回线的线形有一定的影响。

单晶衬底的郎之万顺磁性信号的大小,则因为磁性杂质含量的不同而 有比较大的差异,在温度2K、磁场5T时,单晶Si的*Ms_{ferro}数*值小于 0.9×10⁻³ emu/cm³,这不足薄膜信号的1/20,这在实际的数据测量中已经可以 接受。而在氧化物中,顺磁信号最小的是STO,但也达到了4×10⁻³ emu/cm³, 这可能对实际测量有一定的影响;而作为杂质最多的MgO,其顺磁信号已经远 大于磁性薄膜的磁信号。

实际测量的薄膜样品的磁性信号为薄膜磁信号与衬底磁信号之和,即 $M_{sam.} = M_{sub.} + M_{film}$,样品在不同温度下的磁化强度和室温下的磁化强度差值 则可以表示为 $\Delta M_{sam.} = \Delta M_{sub.} + \Delta M_{film}$ 。对于单晶 Si 衬底来说,相对于薄 膜的磁性信号来说来说, $\Delta M_{sub.} \approx 0$;另外,对于目前的稀磁半导体薄膜来说, T_c 远小于室温, M_{film} 在室温下取值较小且容易确定,所以,我们可以使用此 方法来获得相对准确的薄膜磁信号。

5.5 本章小结

我们直接测量了多种氧化物、硅单晶衬底的磁性信号。对于所有的单晶衬底,可以通过磁性的不同特点,将磁化强度分成三个部分:内禀抗磁性贡献、铁磁性贡献、与 3d 磁性杂质相关的郎之万顺磁性贡献。

在全温区(2K < T < 300 K),内禀抗磁性都基本上占据主导地位。铁磁性信号很小,但其在低磁场下的高磁化率也可以对*M – H*曲线有一定的影响。 Si 单晶衬底同样具有铁磁性信号。和温度密切相关的郎之万顺磁性在低温才有显现,又由于磁性杂质含量的不同,不同单晶衬底有着巨大的差别。单晶硅在到达2K时,郎之万顺磁性相对内禀抗磁性可以忽略不计;但单晶 MgO在2 K时,郎之万顺磁性替代内禀抗磁占据主导地位。另外,通过布里渊函数的方法,我们可以得到不同单晶衬底的内禀抗磁性随温度的变化关系,我们发现,多种氧化物单晶衬底表现出的变化关系同 Si 单晶衬底的符号不同,这可能与更高的热膨胀系数有关,但是氧化物 LSAT 却在符号上同 Si 保持一致,其原因还有待进一步研究。

无论是内禀抗磁还是铁磁性,在全温区,分别在较高磁场和较低磁场上对 薄膜磁性测量有着较大的影响。郎之万顺磁性只在低温存在影响,但是又由于 衬底的差异性,影响的大小不同。其中,Si单晶衬底因其杂质含量低,它的郎 之万顺磁性信号相对于薄膜的磁性信号可以忽略不计。所以,通过分析计算生 长在 Si 单晶衬底上的弱磁性薄膜的磁性信号,可以得到相对本质的薄膜本征磁 性信号。

第6章 结论与展望

由于以 (Ga,Mn)As 为代表的 III-V 族稀磁半导体薄膜材料在电子学应用上的巨大潜力,它们得到了人们的巨大关注。此类稀磁半导体目前仍然存在一些问题:(1)最高的居里温度约为 200 K,这距离室温还有一段距离;(2)其元素掺杂不可避免的同时导致自旋掺杂与电荷掺杂,这大大限制了可掺杂浓度及铁磁性质的调控。2011 年开始出现了一类新型的稀磁半导体材料,这类锌砷基稀磁半导体的最高转变温度 T_c 可以达到 230 K。并且,同人们之前研究的III-V 族稀磁半导体薄膜的元素掺杂方式不同,锌砷基稀磁半导体的自旋掺杂和电荷掺杂,可以通过在不同晶格点位上,分别采用不同的元素进行掺杂来实现。

一方面,稀磁半导体薄膜、异质结是自旋电子学应用的基础;另一方面, 薄膜特有的二维特性也同样是基础性研究不可或缺的一部分。

锌砷基稀磁半导体容易同空气中的水、氧气发生化学反应而变质,作为在 国内外首次制备、研究锌砷基稀磁半导体的薄膜的实验室,我们通用设计、制 作了集脉冲激光沉积设备、X 射线衍射仪、光刻设备、电性测量设备等于一体 的保护性气氛综合研究系统。从薄膜的生长到各种测试都可以在不接触空气的 条件下完成。基于以上条件,我们研究了稀磁半导体 (Ba,K)(Zn,Mn)₂As₂ 薄 膜,主要内容如下。

我们在国内外首次成功制备了 (Ba,K)(Zn,Mn)₂As₂ 薄膜,薄膜单相、 沿晶体学 c 轴取向外延。生长在不同单晶衬底上的不同 K 掺杂含量的 (Ba,K)(Zn,Mn)₂As₂ 薄膜的电阻率显示,薄膜的电导对衬底不敏感,但是 受 K 掺杂含量影响较大;另外,薄膜的电阻率温度曲线与多晶、单晶等体材料 的电阻率温度曲线差别非常大。磁化强度的测试显示,(Ba,K)(Zn,Mn)₂As₂ 具 有很强的磁晶各向异性,易磁化轴为 c 轴方向,此外,场冷和零场冷下的磁化 率温度曲线在 200 K 出现分离,可能在此温度之下存在自旋玻璃态。

我们首次制备了层状结构的、由稀磁半导体 (Ba, K)(Zn, Mn)₂As₂ 和高温铁 基超导体 Ba(Fe, Co)₂As₂ 集成的异质结,因其更完美的界面,我们期望以后能 得到更高的自旋极化率和观察到新奇的物理现象。

对薄膜进一步的磁性、电输运性质的测试,我们发现:(1)薄膜中同样存 在短程反铁磁序的长程铁磁有序的竞争;(2)(Ba,K)(Zn,Mn)₂As₂薄膜的低温 电导率符合 Mott 变程跃迁的电导规律,即 *T*⁻¹ 规律,薄膜的磁电导同薄膜的 磁化强度的平方成正比,比例系数同 $T^{-\frac{1}{2}}$ 相关;(3)薄膜的铁磁性的来源可以 这样解释,空穴载流子处于安德森定域态,同时由于 Mn²⁺离子的存在,会在 薄膜内形成束缚磁极子态(BMP),BMP 内部通过 p-d 交换作用,形成短程铁 磁序,而在 BMP 之间通过空穴的跃迁形成长程铁磁序;(4)薄膜相比与多晶、 单晶块材更为定域化的原因可能是拉应力导致的层间 As 原子距离(d_i)变大, 而这一变化可能使相同掺杂下的 (Ba,K)(Zn,Mn)₂As₂ 的居里温度 T_c 变大。

稀磁半导体作为弱磁性材料,其宏观磁性信号的测量受到单晶衬底的影响。 通过对多种钙钛矿氧化物、氧化镁、硅等单晶衬底的直接测量,我们发现,这 些单晶的磁性皆由内禀抗磁性、铁磁性和磁性杂质导致的郎之万顺磁性组成。 利用以上几种磁性的不同特点,我们可以分别得到单晶衬底的三种磁性信号, 并分析他们对一定体积的磁性薄膜的磁性测量的影响。我们发现,硅单晶的郎 之万顺磁性部分对薄膜的磁性测量的影响最小,并以此发展了一套获得更精准 的薄膜磁性信号的方法。另外,我们得到并讨论了不同单晶衬底的内禀抗磁性 随温度的微小变化,这一变化在前人的工作中往往被忽略。

针对锌砷基稀磁半导体的研究现状及以上的研究内容,我们提出以下几点 展望:

- 基于已经完成的高质量的单相、单一取向外延的 (Ba,K)(Zn,Mn)₂As₂ 的 薄膜制备,我们可以开始电子学应用上的尝试,比如安德烈夫反射结、场 效应晶体管等。
- 研究电荷掺杂、磁性掺杂对薄膜的电、磁性质的影响。比如,我们认为 薄膜形态的 (Ba,K)(Zn,Mn)₂As₂ 在应力作用下,会比相同的 K 掺杂含量 下的体材料表现出更高的居里温度,所以,提高薄膜中的 K 掺杂含量到 30%(目前不到 10%),可能获得接近室温乃至达到室温 T_c 的锌砷基稀磁 半导体。
- •制备亚稳态 n-型锌砷基稀磁半导体薄膜。目前已知的电荷、自旋掺杂分别掺杂的锌砷基稀磁半导体的体材料样品,都是 p 型掺杂的(Ba(Fe,Co)₂As₂ 未实现电荷、自旋分别掺杂)。在 Ba(Zn,Mn)₂As₂ 体系中,理论上使用 +3 价阳离子(如 La³⁺)代替的 +2 价阳离子 Ba²⁺时,可以得到 n-型半导体,但是,目前实验上此种体材料样品还没有被制备出来,这可能由于变价掺杂的 La 的固溶度非常低,在体材料中无法稳定存在。而在薄膜中却完全有可能以亚稳态的形式存在。以期在得到高质量薄膜样

品的基础上,探索电子型掺杂的薄膜样品的成相规律,并尝试如 p-n 结等 电子学器件的制备。

(此页空白)

参考文献

- H. Ohno. Making nonmagnetic semiconductors ferromagnetic. Science 281, 951 (1998).
- [2] A. Mauger and C. Godart. The magnetic, optical, and transport-properties of representatives of a class of magnetic semiconductors - the europium chalcogenides. *Physics Reports-Review Section of Physics Letters* 141, 51 (1986).
- [3] J. Etourneau, B. Chevalier, P. Hagenmuller, and R. Georges. New magnetic semiconducting compounds : the rare earth oxynitrides $Eu_{1-x}^{2+}Ln_x^{3+}O_{1-x}N_x$ ($Ln^{3+} = Nd^{3+}, Eu^{3+}, Gd^{3+}$). Le Journal de Physique Colloques **41**, 193 (1980).
- [4] A. Haury, A. Wasiela, A. Arnoult, J. Cibert, S. Tatarenko, T. Dietl, and Y. M. dAubigne. Observation of a ferromagnetic transition induced by two- dimensional hole gas in modulation-doped CdMnTe quantum wells. *Physical Review Letters* **79**, 511 (1997).
- [5] H. Saito, V. Zayets, S. Yamagata, and K. Ando. Room-temperature ferromagnetism in a II-VI diluted magnetic semiconductor Zn_{1-x}Cr_xTe. *Physical Review Letters* 90, 227202 (2003).
- [6] H. Munekata, H. Ohno, S. Vonmolnar, A. Segmuller, L. L. Chang, and L. Esaki. Diluted magnetic III-V semiconductors. *Physical Review Letters* 63, 1849 (1989).
- [7] H. Ohno, A. Shen, F. Matsukura, A. Oiwa, A. Endo, S. Katsumoto, and Y. Iye. (Ga,Mn)As: A new diluted magnetic semiconductor based on GaAs. *Applied Physics Letters* 69, 363 (1996).
- [8] L. Chen, S. Yan, P. F. Xu, J. Lu, W. Z. Wang, J. J. Deng, X. Qian, Y. Ji, and J. H. Zhao. Low-temperature magnetotransport behaviors of heavily Mn-doped (Ga,Mn)As films with high ferromagnetic transition temperature. *Applied Physics Letters* 95, 182505 (2009).
- [9] L. Chen, X. Yang, F. H. Yang, J. H. Zhao, J. Misuraca, P. Xiong, and S. von Molnar. Enhancing the curie temperature of ferromagnetic semiconductor (Ga,Mn)As to 200 K via nanostructure engineering. *Nano Letters* 11, 2584 (2011).
- [10] P. N. Hai, L. D. Anh, S. Mohan, T. Tamegai, M. Kodzuka, T. Ohkubo, K. Hono, and M. Tanaka. Growth and characterization of n-type electron-induced ferromagnetic semiconductor (In,Fe)As. *Applied Physics Letters* **101**, 182403 (2012).

- [11] N. T. Tu, P. N. Hai, L. D. Anh, and M. Tanaka. Electrical control of ferromagnetism in the n-type ferromagnetic semiconductor (In,Fe)Sb with high Curie temperature. *Applied Physics Letters* **112**, 122409 (2018).
- [12] Y. Ohno, D. K. Young, B. Beschoten, F. Matsukura, H. Ohno, and D. D. Awschalom. Electrical spin injection in a ferromagnetic semiconductor heterostructure. *Nature* 402, 790 (1999).
- [13] H. Ohno, D. Chiba, F. Matsukura, T. Omiya, E. Abe, T. Dietl, Y. Ohno, and K. Ohtani. Electric-field control of ferromagnetism. *Nature* 408, 944 (2000).
- [14] J. G. Braden, J. S. Parker, P. Xiong, S. H. Chun, and N. Samarth. Direct measurement of the spin polarization of the magnetic semiconductor (Ga,Mn)As. *Physical Review Letters* 91, 056602 (2003).
- [15] D. Chiba, M. Yamanouchi, F. Matsukura, and H. Ohno. Electrical manipulation of magnetization reversal in a ferromagnetic semiconductor. *Science* **301**, 943 (2003).
- [16] Y. Ye, J. Xiao, H. Wang, Z. Ye, H. Zhu, M. Zhao, J. Wang, Y.and Zhao, X. Yin, and X. Zhang. Electrical generation and control of the valley carriers in a monolayer transition metal dichalcogenide. *Nature Nanotechnology* **11**, 597 (2016).
- [17] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, and D. Ferrand. Zener model description of ferromagnetism in zinc-blende magnetic semiconductors. *Science* 287, 1019 (2000).
- [18] K. Ueda, H. Tabata, and T. Kawai. Magnetic and electric properties of transitionmetal-doped ZnO films. Applied Physics Letters 79, 988 (2001).
- [19] Y. Matsumoto, M. Murakami, T. Shono, T. Hasegawa, T. Fukumura, M. Kawasaki, P. Ahmet, T. Chikyow, S. Koshihara, and H. Koinuma. Room-temperature ferromagnetism in transparent transition metal-doped titanium dioxide. *Science* 291, 854 (2001).
- [20] F. Pan, C. Song, X. J. Liu, Y. C. Yang, and F. Zeng. Ferromagnetism and possible application in spintronics of transition-metal-doped ZnO films. *Materials Science and Engineering R-Reports* 62, 1 (2008).
- [21] T. Fukumura, Z. W. Jin, M. Kawasaki, T. Shono, T. Hasegawa, S. Koshihara, and H. Koinuma. Magnetic properties of Mn-doped ZnO. *Applied Physics Letters* 78, 958 (2001).
- [22] D. J. Keavney, D. B. Buchholz, Q. Ma, and R. P. H. Chang. Where does the spin reside in ferromagnetic Cu-doped ZnO? Applied Physics Letters 91, 012501 (2007).

- [23] S. Venkataraj, N. Ohashi, I. Sakaguchi, Y. Adachi, T. Ohgaki, H. Ryoken, and H. Haneda. Structural and magnetic properties of Mn-ion implanted ZnO films. *Journal of Applied Physics* **102**, 014905 (2007).
- [24] J. H. Park, M. G. Kim, H. M. Jang, S. Ryu, and Y. M. Kim. Co-metal clustering as the origin of ferromagnetism in Co-doped ZnO thin films. *Applied Physics Letters* 84, 1338 (2004).
- [25] S. J. Pearton, C. R. Abernathy, M. E. Overberg, G. T. Thaler, D. P. Norton, N. Theodoropoulou, A. F. Hebard, Y. D. Park, F. Ren, J. Kim, and L. A. Boatner. Wide band gap ferromagnetic semiconductors and oxides. *Journal of Applied Physics* 93, 1 (2003).
- [26] S. J. Pearton, W. H. Heo, M. Ivill, D. P. Norton, and T. Steiner. Dilute magnetic semiconducting oxides. *Semiconductor Science and Technology* 19, R59 (2004).
- [27] W. Prellier, A. Fouchet, and B. Mercey. Oxide-diluted magnetic semiconductors: a review of the experimental status. *Journal of Physics-Condensed Matter* 15, R1583 (2003).
- [28] C. Song, X. J. Liu, F. Zeng, and F. Pan. Fully epitaxial (Zn,Co)O/ZnO/(Zn,Co)O junction and its tunnel magnetoresistance. *Applied Physics Letters* **91**, 042106 (2007).
- [29] C. Song, Y. C. Yang, X. W. Li, X. J. Liu, F. Zeng, and F. Pan. Anomalous voltage dependence of tunnel magnetoresistance in (Zn, Co)O-based junction with double barrier. *Applied Physics Letters* **91**, 172109 (2007).
- [30] M. Venkatesan, C. B. Fitzgerald, and J. M. D. Coey. Unexpected magnetism in a dielectric oxide. *Nature* 430, 630 (2004).
- [31] J. M. D. Coey, M. Venkatesan, P. Stamenov, C. B. Fitzgerald, and L. S. Dorneles. Magnetism in hafnium dioxide. *Physical Review B* 72, 024450 (2005).
- [32] N. H. Hong, J. Sakai, N. Poirot, and V. Brize. Room-temperature ferromagnetism observed in undoped semiconducting and insulating oxide thin films. *Physical Review* B 73, 132404 (2006).
- [33] S. Banerjee, M. Mandal, N. Gayathri, and M. Sardar. Enhancement of ferromagnetism upon thermal annealing in pure ZnO. Applied Physics Letters 91, 182501 (2007).
- [34] Q. Xu, H. Schmidt, S. Zhou, K. Potzger, M. Helm, H. Hochmuth, M. Lorenz, A. Setzer,
 P. Esquinazi, C. Meinecke, and M. Grundmann. Room temperature ferromagnetism in ZnO films due to defects. *Applied Physics Letters* 92, 082508 (2008).

- [35] M. Khalid, M. Ziese, A. Setzer, P. Esquinazi, M. Lorenz, H. Hochmuth, M. Grundmann, D. Spemann, T. Butz, G. Brauer, W. Anwand, G. Fischer, W. A. Adeagbo, W. Hergert, and A. Ernst. Defect-induced magnetic order in pure ZnO films. *Physical Review B* 80, 035331 (2009).
- [36] C. Martinez-Boubeta, J. I. Beltran, L. Balcells, Z. Konstantinovic, S. Valencia, D. Schmitz, J. Arbiol, S. Estrade, J. Cornil, and B. Martinez. Ferromagnetism in transparent thin films of MgO. *Physical Review B* 82, 024405 (2010).
- [37] B. M. Maoz, E. Tirosh, M. Bar Sadan, and G. Markovich. Defect-induced magnetism in chemically synthesized nanoscale sheets of MgO. *Physical Review B* 83, 161201 (2011).
- [38] J. Masek, J. Kudrnovsky, F. Maca, B. L. Gallagher, R. P. Campion, D. H. Gregory, and T. Jungwirth. Dilute moment n-type ferromagnetic semiconductor Li(Zn,Mn)As. *Physical Review Letters* 98, 067202 (2007).
- [39] Z. Deng, C. Q. Jin, Q. Q. Liu, X. C. Wang, J. L. Zhu, S. M. Feng, L. C. Chen, R. C. Yu, C. Arguello, T. Goko, F. L. Ning, J. S. Zhang, Y. Y. Wang, A. A. Aczel, T. Munsie, T. J. Williams, G. M. Luke, T. Kakeshita, S. Uchida, W. Higemoto, T. U. Ito, B. Gu, S. Maekawa, G. D. Morris, and Y. J. Uemura. Li(Zn,Mn)As as a new generation ferromagnet based on a I-II-V semiconductor. *Nature Communications* 2, 422 (2011).
- [40] K. Zhao, Z. Deng, X. C. Wang, W. Han, J. L. Zhu, X. Li, Q. Q. Liu, R. C. Yu, T. Goko, B. Frandsen, L. Liu, F. Ning, Y. J. Uemura, H. Dabkowska, G. M. Luke, H. Luetkens, E. Morenzoni, S. R. Dunsiger, A. Senyshyn, P. Boni, and C. Q. Jin. New diluted ferromagnetic semiconductor with Curie temperature up to 180 K and isostructural to the '122' iron-based superconductors. *Nature Communications* 4, 1442 (2013).
- [41] B. J. Chen, K. Zhao, Z. Deng, W. Han, J. L. Zhu, X. C. Wang, Q. Q. Liu, B. Frandsen, L. Liu, S. Cheung, F. L. Ning, T. J. S. Munsie, T. Medina, G. M. Luke, J. P. Carl, J. Munevar, Y. J. Uemura, and C. Q. Jin. (Sr, Na)(Zn, Mn)₂As₂: A diluted ferromagnetic semiconductor with the hexagonal CaAl₂Si₂ type structure. *Physical Review B* 90, 155202 (2014).
- [42] C. Ding, H. Y. Man, C. Qin, J. C. Lu, Y. L. Sun, Q. Wang, B. Q. Yu, C. M. Feng, T. Goko, C. J. Arguello, L. Liu, B. A. Frandsen, Y. J. Uemura, H. D. Wang, H. Luetkens, E. Morenzoni, W. Han, C. Q. Jin, T. Munsie, T. J. Williams, R. M. D'Ortenzio, T. Medina, G. M. Luke, T. Imai, and F. L. Ning. (La_{1-x}Ba_x)(Zn_{1-x}Mn_x)AsO: A two-

dimensional 1111-type diluted magnetic semiconductor in bulk form. *Physical Review* B 88, 041102 (2013).

- [43] K. Zhao, B. J. Chen, G. Q. Zhao, Z. Yuan, Q. Q. Liu, Z. Deng, J. L. Zhu, and C. Q. Jin. Ferromagnetism at 230 K in (Ba_{0.7}K_{0.3})(Zn_{0.85}Mn_{0.15})₂As₂ diluted magnetic semiconductor. *Chinese Science Bulletin* 59, 2524 (2014).
- [44] H. Suzuki, G. Q. Zhao, K. Zhao, B. J. Chen, M. Horio, K. Koshiishi, J. Xu, M. Kobayashi, M. Minohara, E. Sakai, K. Horiba, H. Kumigashira, B. Gu, S. Maekawa, Y. J. Uemura, C. Q. Jin, and A. Fujimori. Fermi surfaces and p-d hybridization in the diluted magnetic semiconductor Ba_{1-x}K_x(Zn_{1-y}Mn_y)₂As₂ studied by soft X-ray angle-resolved photoemission spectroscopy. *Physical Review B* **92**, 235120 (2015).
- [45] H. Suzuki, K. Zhao, G. Shibata, Y. Takahashi, S. Sakamoto, K. Yoshimatsu, B. J. Chen, H. Kumigashira, F. H. Chang, H. J. Lin, D. J. Huang, C. T. Chen, B. Gu, S. Maekawa, Y. J. Uemura, C. Q. Jin, and A. Fujimori. Photoemission and X-ray absorption studies of the isostructural to Fe-based superconductors diluted magnetic semiconductor Ba_{1-x}K_x(Zn_{1-y}Mn_y)₂As₂. *Physical Review B* **91**, 140401 (2015).
- [46] B. A. Frandsen, Z. Z. Gong, M. W. Terban, S. Banerjee, B. J. Chen, C. Q. Jin, M. Feygenson, Y. J. Uemura, and S. J. L. Billinge. Local atomic and magnetic structure of dilute magnetic semiconductor (Ba, K)(Zn, Mn)₂As₂. *Physical Review B* 94, 094102 (2016).
- [47] F. Sun, N. N. Li, B. J. Chen, Y. T. Jia, L. J. Zhang, W. M. Li, G. Q. Zhao, L. Y. Xing, G. Fabbris, Y. G. Wang, Z. Deng, Y. J. Uemura, H. K. Mao, D. Haskel, W. G. Yang, and C. Q. Jin. Pressure effect on the magnetism of the diluted magnetic semiconductor Ba_{1-x}K_x(Zn_{1-y}Mn_y)₂As₂ with independent spin and charge doping. *Physical Review B* **93**, 224403 (2016).
- [48] F. Sun, G. Q. Zhao, C. A. Escanhoela, B. J. Chen, R. H. Kou, Y. G. Wang, Y. M. Xiao, P. Chow, H. K. Mao, D. Haskel, W. G. Yang, and C. Q. Jin. Hole doping and pressure effects on the II-II-V-based diluted magnetic semiconductor Ba_{1-x}K_x(Zn_{1-y}Mn_y)₂As₂. *Physical Review B* **95**, 094412 (2017).
- [49] G. Q. Zhao, C. J. Lin, Z. Deng, G. X. Gu, S. Yu, X. C. Wang, Z. Z. Gong, Y. J. Uemera, Y. Q. Li, and C. Q. Jin. Single Crystal Growth and Spin Polarization Measurements of Diluted Magnetic Semiconductor (Ba, K)(Zn, Mn)₂As₂. Scientific Reports 7, 14473 (2017).
- [50] S. L. Guo, H. Y. Man, K. Wang, C. Ding, Y. Zhao, L. C. Fu, Y. L. Gu, G. X. Zhi, B. A. Frandsen, S. C. Cheung, Z. Guguchia, K. Yamakawa, B. Chen, H. D. Wang,

Z. Deng, C. Q. Jin, Y. J. Uemura, and F. L. Ning. $Ba(Zn, Co)_2As_2$: A diluted ferromagnetic semiconductor with n-type carriers and isostructural to 122 iron-based superconductors. *Physical Review B* **99**, 155201 (2019).

- [51] C. Song, K. W. Geng, F. Zeng, X. B. Wang, Y. X. Shen, F. Pan, Y. N. Xie, T. Liu, H. T. Zhou, and Z. Fan. Giant magnetic moment in an anomalous ferromagnetic insulator: Co-doped ZnO. *Physical Review B* 73, 024405 (2006).
- [52] A. Hirohata, H. Sukegawa, H. Yanagihara, I. Zutic, T. Seki, S. Mizukami, and R. Swaminathan. Roadmap for Emerging Materials for Spintronic Device Applications. *Ieee Transactions on Magnetics* 51, 11 (2015).
- [53] Z. Deng, K. Zhao, B. Gu, W. Han, J. L. Zhu, X. C. Wang, X. Li, Q. Q. Liu, R. C. Yu, T. Goko, B. Frandsen, L. Liu, J. S. Zhang, Y. Y. Wang, F. L. Ning, S. Maekawa, Y. J. Uemura, and C. Q. Jin. Diluted ferromagnetic semiconductor Li(Zn,Mn)P with decoupled charge and spin doping. *Physical Review B* 88, 081203 (2013).
- [54] G. X. Gu, G. Q. Zhao, C. J. Lin, Y. Q. Li, C. Q. Jin, and G. Xiang. Asperomagnetic order in diluted magnetic semiconductor (Ba, Na)(Zn, Mn)₂As₂. Applied Physics Letters **112**, 032402 (2018).
- [55] H. Man, S. Guo, Y. Sui, Y. Guo, B. Chen, H. Wang, C. Ding, and F. L. Ning. Ba(Zn_{1-2x}Mn_xCu_x)₂As₂: A Bulk Form Diluted Ferromagnetic Semiconductor with Mn and Cu Codoping at Zn Sites. *Scientific Reports* 5, 15507 (2015).
- [56] X. Yang, Y. Li, P. Zhang, H. Jiang, Y. Luo, Q. Chen, C. Feng, C. Cao, J. Dai, Q. Tao, G. Cao, and Z.-A. Xu. K and Mn Co-doped BaCd₂As₂: A hexagonal structured bulk diluted magnetic semiconductor with large magnetoresistance. *Journal of Applied Physics* 114, 223905 (2013).
- [57] K. Zhao, B. J. Chen, Z. Deng, W. Han, G. Q. Zhao, J. L. Zhu, Q. Q. Liu, X. C. Wang, B. Frandsen, L. Liu, S. Cheung, F. L. Ning, T. J. S. Munsie, T. Medina, G. M. Luke, J. P. Carlo, J. Munevar, G. M. Zhang, Y. J. Uemura, and C. Q. Jin. (Ca, Na)(Zn, Mn)₂As₂: A new spin and charge doping decoupled diluted ferromagnetic semiconductor. *Journal of Applied Physics* **116**, 163906 (2014).
- [58] B. Chen, Z. Deng, W. Li, M. Gao, Z. Li, G. Zhao, S. Yu, X. Wang, Q. Liu, and C. Jin. (Sr_{1-x}Na_x)(Cd_{1-x}Mn_x)₂As₂: A new charge and spin doping decoupled diluted magnetic semiconductors with CaAl₂Si₂-type structure. *Journal of Applied Physics* **120**, 083902 (2016).

- [59] S. Yu, G. Zhao, Y. Peng, X. Zhu, X. Wang, J. Zhao, L. Cao, W. Li, Z. Li, Z. Deng, and C. Jin. A substantial increase of Curie temperature in a new type of diluted magnetic semiconductors via effects of chemical pressure. *Apl Materials* 7, 101119 (2019).
- [60] W. Han, K. Zhao, X. C. Wang, Q. Q. Liu, F. L. Ning, Z. Deng, Y. Liu, J. L. Zhu, C. Ding, H. Y. Man, and C. Q. Jin. Diluted ferromagnetic semiconductor (La,Ca)(Zn,Mn)SbO isostructural to "1111" type iron pnictide superconductors. *Science China-Physics Mechanics and Astronomy* 56, 2026 (2013).
- [61] C. Ding, X. Gong, H. Man, G. Zhi, S. Guo, Y. Zhao, H. Wang, B. Chen, and F. L. Ning. The suppression of Curie temperature by Sr doping in diluted ferromagnetic semiconductor (La_{1-x}Sr_x)(Zn_{1-y}Mn_y)AsO. *Europhysics Letters* **107**, 17004 (2014).
- [62] J. Lu, H. Man, C. Ding, Q. Wang, B. Yu, S. Guo, H. Wang, B. Chen, W. Han, C. Jin, Y. J. Uemura, and F. Ning. The synthesis and characterization of 1111-type diluted magnetic semiconductors (La_{1-x}Sr_x)(Zn_{1-x}TM_x)AsO (TM = Mn, Fe, Co). *Europhysics Letters* 103, 67011 (2013).
- [63] C. Ding, S. L. Guo, Y. Zhao, H. Y. Man, L. C. Fu, Y. L. Gu, Z. Y. Wang, L. Liu, B. A. Frandsen, S. Cheung, Y. J. Uemura, T. Goko, H. Luetkens, E. Morenzoni, Y. Zhao, and F. L. Ning. The synthesis and characterization of 1111 type diluted ferromagnetic semiconductor (La_{1-x}Ca_x)(Zn_{1-x}Mn_x)AsO. Journal of Physics-Condensed Matter 28, 026003 (2016).
- [64] B. J. Chen, Z. Deng, W. M. Li, M. R. Gao, Q. Q. Liu, C. Z. Gu, F. X. Hu, B. G. Shen, B. Frandsen, S. Cheung, L. Lian, Y. J. Uemura, C. Ding, S. L. Guo, F. L. Ning, T. J. S. Munsie, M. N. Wilson, Y. P. Cai, G. Luke, Z. Guguchia, S. Yonezawa, and C. Q. Li, Z. andin. New fluoride-arsenide diluted magnetic semiconductor (Ba,K)F(Zn,Mn)As with independent spin and charge doping. *Scientific Reports* 6, 36578 (2016).
- [65] J. K. Glasbrenner, I. Zutic, and I. Mazin. Theory of Mn-doped II-II-V semiconductors. *Physical Review B* **90**, 140403 (2014).
- [66] J. Coey. Magnetism and Magnetic Materials. Cambridge University Press (2011).
- [67] 丁翠, 宁凡龙. "1111"型稀磁半导体的研究进展. 中国科学: 物理学、力学、天文 44, 1140 (2014).
- [68] 邓正,赵国强,靳常青.自旋和电荷分别掺杂的新一类稀磁半导体研究进展.物理学报
 68,167502 (2019).
- [69] Y. Takeda, M. Kobayashi, T. Okane, T. Ohkochi, J. Okamoto, Y. Saitoh, K. Kobayashi, H. Yamagami, A. Fujimori, A. Tanaka, J. Okabayashi, M. Oshima, S.

Ohya, P. N. Hai, and M. Tanaka. Nature of magnetic coupling between Mn ions in As-grown $Ga_{1-x}Mn_xAs$ studied by X-ray magnetic circular dichroism. *Physical Review Letters* **100**, 247202 (2008).

- [70] J. I. Hwang, M. Kobayashi, G. S. Song, A. Fujimori, A. Tanaka, Z. S. Yang, H. J. Lin, D. J. Huang, C. T. Chen, H. C. Jeon, and T. W. Kang. X-ray magnetic circular dichroism characterization of GaN/Ga_{1-x}Mn_xN digital ferromagnetic heterostructure. *Applied Physics Letters* **91**, 072507 (2007).
- [71] G. Q. Zhao, Z. Li, F. Sun, Z. Yuan, B. J. Chen, S. Yu, Y. Peng, Z. Deng, X. C. Wang, and C. Q. Jin. Effects of high pressure on the ferromagnetism and in-plane electrical transport of (Ba_{0.904}K_{0.096})(Zn_{0.805}Mn_{0.195})₂As₂ single crystal. *Journal of Physics : Condensed Matter* **30**, 254001 (2018).
- [72] G. J. Strijkers, Y. Ji, F. Y. Yang, C. L. Chien, and J. M. Byers. Andreev reflections at metal/superconductor point contacts: Measurement and analysis. *Physical Review* B 63, 104510 (2001).
- [73] A. F. Andreev. The thermal conductivity of the intermediate state in superconductors. Soviet Physics Jetp-Ussr 19, 1228 (1964).
- [74] M. J. M. Dejong and C. W. J. Beenakker. Andreev reflection in ferromagnetsuperconductor junctions. *Physical Review Letters* 74, 1657 (1995).
- [75] G. E. Blonder, M. Tinkham, and T. M. Klapwijk. Transition from metallic to tunneling regimes in superconducting micro-constrictions - excess current, charge imbalance, and super-current conversion. *Physical Review B* 25, 4515 (1982).
- [76] R. P. Panguluri, K. C. Ku, T. Wojtowicz, X. Liu, J. K. Furdyna, Y. B. Lyanda-Geller, N. Samarth, and B. Nadgorny. Andreev reflection and pair-breaking effects at the superconductor/magnetic semiconductor interface. *Physical Review B* 72, 054510 (2005).
- [77] R. Grein, T. Lofwander, G. Metalidis, and M. Eschrig. Theory of superconductorferromagnet point-contact spectra: the case of strong spin polarization. *Physical Review B* 81, 094508 (2010).
- [78] K. F. Eid, D. F. Dahliah, H. A. Abujeib, X. Liu, and J. K. Furdyna. Dependence of Andreev reflection and Schottky barriers on GaMnAs/Nb interface treatment. *Journal* of Applied Physics 117, R59 (2015).

- [79] S. Piano, R. Grein, C. J. Mellor, K. Vyborny, R. Campion, M. Wang, M. Eschrig, and B. L. Gallagher. Spin polarization of (Ga,Mn)As measured by Andreev spectroscopy: the role of spin-active scattering. *Physical Review B* 83, 081305 (2011).
- [80] H. Ohno, H. Munekata, T. Penney, S. Vonmolnar, and L. L. Chang. Magnetotransport properties of p-type (In,Mn)As diluted magnetic III-V semiconductors. *Physical Review Letters* 68, 2664 (1992).
- [81] D. Chiba, M. Yamanouchi, F. Matsukura, E. Abe, Y. Ohno, K. Ohtani, and H. Ohno. Electric field effect on the magnetic properties of III-V ferromagnetic semiconductor (In, Mn)As and (Al,Ga,Mn)As. *Journal of Superconductivity* 16, 179 (2003).
- [82] D. Chiba, F. Matsukura, and H. Ohno. Electric-field control of ferromagnetism in (Ga,Mn)As. Applied Physics Letters 89, 162505 (2006).
- [83] M. J. Biercuk, D. J. Monsma, C. M. Marcus, J. S. Becker, and R. G. Gordon. Lowtemperature atomic-layer-deposition lift-off method for microelectronic and nanoelectronic applications. *Applied Physics Letters* 83, 2405 (2003).
- [84] D. Chiba, F. Matsukura, and H. Ohno. Tunneling magnetoresistance in (Ga,Mn)Asbased heterostructures with a GaAs barrier. *Physica E-Low-Dimensional Systems* and Nanostructures 21, 966 (2004).
- [85] B. L. Sheu, R. C. Myers, J. M. Tang, N. Samarth, D. D. Awschalom, P. Schiffer, and M. E. Flatte. Onset of ferromagnetism in low-doped Ga_{1-x}Mn_xAs. *Physical Review Letters* 99, 227205 (2007).
- [86] S. Mack, R. C. Myers, J. T. Heron, A. C. Gossard, and D. D. Awschaloma. Stoichiometric growth of high Curie temperature heavily alloyed GaMnAs. *Applied Physics Letters* 92, 192502 (2008).
- [87] P. A. Lee and T. V. Ramakrishnan. Disordered electronic systems. *Reviews of Modern Physics* 57, 287 (1985).
- [88] P. W. Anderson. Absence of diffusion in certain random lattices. *Physical Review* 109, 1492 (1958).
- [89] N. F. Mott. Electrons in disordered structures. Advances in Physics 16, 49 (1967).
- [90] E. Abrahams, P. W. Anderson, D. C. Licciardello, and T. V. Ramakrishnan. Scaling theory of localization - absence of quantum diffusion in 2 dimensions. *Physical Review Letters* 42, 673 (1979).

- [91] Z. Y. Chen, A. G. Swartz, H. Yoon, H. Inoue, T. A. Merz, D. Lu, Y. W. Xie, H. T. Yuan, Y. Hikita, S. Raghu, and H. Y. Hwang. Carrier density and disorder tuned superconductor-metal transition in a two-dimensional electron system. *Nature Communications* 9, 4008 (2018).
- [92] A. L. Efros and B. I. Shklovskii. Critical behavior of conductivity and dielectricconstant near metal-non-metal transition threshold. *Physica Status Solidi B-Basic Research* 76, 475 (1976).
- [93] J. S. Helman and B. Abeles. Tunneling of spin-polarized electrons and magnetoresistance in granular Ni films. *Physical Review Letters* 37, 1429 (1976).
- [94] S. S. Yan, C. Ren, X. Wang, Y. Xin, Z. X. Zhou, L. M. Mei, M. J. Ren, Y. X. Chen, Y. H. Liu, and H. Garmestani. Ferromagnetism and magnetoresistance of Co-ZnO inhomogeneous magnetic semiconductors. *Applied Physics Letters* 84, 2376 (2004).
- [95] S. S. Yan, J. P. Liu, L. M. Mei, Y. F. Tian, H. Q. Song, Y. X. Chen, and G. L. Liu. Spin-dependent variable range hopping and magnetoresistance in Ti_{1-x}Co_xO₂ and Zn_{1-x}Co_xO magnetic semiconductor films. *Journal of Physics-Condensed Matter* 18, 10469 (2006).
- [96] J. Inoue and S. Maekawa. Theory of tunneling magnetoresistance in granular magnetic films. *Physical Review B* 53, 11927 (1996).
- [97] H. Fukuyama and K. Yosida. Negative magnetoresistance in the Anderson localized states. Journal of the Physical Society of Japan 46, 102 (1979).
- [98] K. Yosida and H. Fukuyama. Magnetoresistance in the anderson localized states near the metal-nonmetal transition. *Journal of the Physical Society of Japan* 48, 1879 (1980).
- [99] H. Fukuyama and K. Yosida. Theory of magnetoresistance of 1T TaS₂ and its alloys. *Physica B and C* 105, 132 (1981).
- [100] A. Oiwa, S. Katsumoto, A. Endo, M. Hirasawa, Y. Iye, F. Matsukura, A. Shen, Y. Sugawara, and H. Ohno. Low-temperature conduction and giant negative magnetoresistance in III-V-based diluted magnetic semiconductor: (Ga,Mn)As/GaAs. *Physica B-Condensed Matter* 249, 775 (1998).
- [101] S. Vonmolnar, A. Briggs, J. Flouquet, and G. Remenyi. Electron localization in a magnetic semiconductor - Gd_{3-x}V_xS₄. *Physical Review Letters* **51**, 706 (1983).

- [102] M. Viret, L. Ranno, and J. M. D. Coey. Colossal magnetoresistance of the variable range hopping regime in the manganites. *Journal of Applied Physics* 81, 4964 (1997).
- [103] P. Wagner, I. Gordon, L. Trappeniers, J. Vanacken, F. Herlach, V. V. Moshchalkov, and Y. Bruynseraede. Spin dependent hopping and colossal negative magnetoresistance in epitaxial Nd_{0.52}Sr_{0.48}MnO₃ films in fields up to 50 T. *Physical Review Letters* 81, 3980 (1998).
- [104] R. Vonhelmolt, J. Wecker, B. Holzapfel, L. Schultz, and K. Samwer. Giant negative magnetoresistance in perovskitelike La_{2/3}Ba_{1/3}MnO_x ferromagnetic-films. *Physical Review Letters* **71**, 2331 (1993).
- [105] S. Jin, T. H. Tiefel, M. McCormack, R. A. Fastnacht, R. Ramesh, and L. H. Chen. Thousand fold change in resistivity in magnetoresistive La-Ca-Mn-O films. *Science* 264, 413 (1994).
- [106] A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido, and Y. Tokura. Insulator-metal transition and giant magnetoresistance in La_{1-x}Sr_xMnO₃. *Physical Review B* 51, 14103 (1995).
- [107] B. Abeles. Granular metal films. volume 6 of Applied Solid State Science, pages 1–117.
 Elsevier (1976).
- [108] B. Abeles, P. Sheng, M. D. Coutts, and Y. Arie. Structural and electrical properties of granular metal-films. *Advances in Physics* 24, 407 (1975).
- [109] P. Sheng, B. Abeles, and Y. Arie. Hopping conductivity in granular metals. *Physical Review Letters* **31**, 44 (1973).
- [110] B. Abeles. Tunneling conductivity in granular metal-films. *Rca Review* 36, 594 (1975).
- [111] S. S. Yan, J. P. Liu, L. M. Mei, Y. F. Tian, H. Q. Song, Y. X. Chen, and G. L. Liu. Spin-dependent variable range hopping and magnetoresistance in Ti_{1-x}Co_xO₂ and Zn_{1-x}Co_xO magnetic semiconductor films. *Journal of Physics-Condensed Matter* 18, 10469 (2006).
- [112] A. Inam, M. S. Hegde, X. D. Wu, T. Venkatesan, P. England, P. F. Miceli, E. W. Chase, C. C. Chang, J. M. Tarascon, and J. B. Wachtman. As-deposited high-Tc and Jc superconducting thin-films made at low-temperatures. *Applied Physics Letters* 53, 908 (1988).
- [113] E. Backen, S. Haindl, T. Niemeier, R. Huhne, T. Freudenberg, J. Werner, G. Behr,L. Schultz, and B. Holzapfel. Growth and anisotropy of La(O, F)FeAs thin films

deposited by pulsed laser deposition. Superconductor Science and Technology **21**, 122001 (2008).

- [114] H. Hiramatsu, T. Katase, T. Kamiya, M. Hirano, and H. Hosono. Superconductivity in epitaxial thin films of Co-doped SrFe₂As₂ with bilayered feas structures and their magnetic anisotropy. *Applied Physics Express* 1, 101702 (2008).
- [115] Y. Han, W. Y. Li, L. X. Cao, S. Zhang, B. Xu, and B. R. Zhao. Preparation and superconductivity of iron selenide thin films. *Journal of Physics-Condensed Matter* 21, 235702 (2009).
- [116] F. Golmar, A. M. M. Navarro, C. E. R. Torres, F. H. Sanchez, F. D. Saccone, P. C. dos Santos Claro, G. A. Benitez, and P. L. Schilardi. Extrinsic origin of ferromagnetism in single crystalline LaAlO₃ substrates and oxide films. *Applied Physics Letters* 92, 262503 (2008).
- [117] M. Khalid, A. Setzer, M. Ziese, P. Esquinazi, D. Spemann, A. Poppl, and E. Goering. Ubiquity of ferromagnetic signals in common diamagnetic oxide crystals. *Physical Review B* 81, 214414 (2010).
- [118] D. A. Crandles, B. DesRoches, and F. S. Razavi. A search for defect related ferromagnetism in SrTiO₃. Journal of Applied Physics 108, 053908 (2010).
- [119] K. Potzger, J. Osten, A. A. Levin, A. Shalimov, G. Talut, H. Reuther, S. Arpaci, D. Burger, H. Schmidt, T. Nestler, and D. C. Meyer. Defect-induced ferromagnetism in crystalline SrTiO₃. Journal of Magnetism and Magnetic Materials **323**, 1551 (2011).
- [120] X. J. Wu, Z. Z. Zhang, Y. Yu, and J. Meng. Background signal from substrates in characterizations of magnetic thin films. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 346, 87 (2013).
- [121] M. Venkatesan, P. Kavle, S. B. Porter, K. Ackland, and J. M. D. Coey. Magnetic analysis of polar and nonpolar oxide substrates. *Ieee Transactions on Magnetics* 50, 2201704 (2014).
- [122] C. Kittel. Introduction to solid state physics. John Wiley & Sons Inc (2004).
- [123] S. Hudgens, M. Kastner, and H. Fritzsche. Diamagnetic susceptibility of tetrahedral semiconductors. *Physical Review Letters* 33, 1552 (1974).
- [124] J. M. D. Coey. d(0) ferromagnetism. Solid State Sciences 7, 660 (2005).

- [125] S. Talapatra, P. G. Ganesan, T. Kim, R. Vajtai, M. Huang, M. Shima, G. Ramanath, D. Srivastava, S. C. Deevi, and P. M. Ajayan. Irradiation-induced magnetism in carbon nanostructures. *Physical Review Letters* **95**, 097201 (2005).
- [126] J. Cervenka, M. I. Katsnelson, and C. F. J. Flipse. Room-temperature ferromagnetism in graphite driven by two-dimensional networks of point defects. *Nature Physics* 5, 840 (2009).
- [127] Y. Liu, G. Wang, S. C. Wang, J. H. Yang, L. A. Chen, X. B. Qin, B. Song, B. Y. Wang, and X. L. Chen. Defect-Induced magnetism in neutron irradiated 6H-SiC single crystals. *Physical Review Letters* **106**, 087205 (2011).
- [128] P. Zhan, W. P. Wang, C. Liu, Y. Hu, Z. C. Li, Z. J. Zhang, P. Zhang, B. Y. Wang, and X. Z. Cao. Oxygen vacancy-induced ferromagnetism in un-doped ZnO thin films. *Journal of Applied Physics* 111, 033501 (2012).
- [129] P. Zhan, W. P. Wang, Q. Xie, Z. C. Li, and Z. J. Zhang. Enhanced room-temperature ferromagnetism in un-doped ZnO thin films by thermal annealing in a strong magnetic field. *Journal of Applied Physics* 111, 103524 (2012).
- [130] N. Sanchez, S. Gallego, J. Cerda, and M. C. Munoz. Tuning surface metallicity and ferromagnetism by hydrogen adsorption at the polar ZnO (0001) surface. *Physical Review B* 81, 115301 (2010).
- [131] M. Khalid and P. Esquinazi. Hydrogen-induced ferromagnetism in ZnO single crystals investigated by magnetotransport. *Physical Review B* 85, 134424 (2012).
- [132] J. G. Bednorz and K. A. Muller. Possible high-Tc superconductivity in the Ba-La-Cu-O system. Zeitschrift Fur Physik B-Condensed Matter 64, 189 (1986).
- [133] R. E. Cohen. Origin of ferroelectricity in perovskite oxides. *Nature* **358**, 136 (1992).
- [134] M. Koenig, S. Wiedmann, C. Bruene, A. Roth, H. Buhmann, L. W. Molenkamp, X. L. Qi, and S. C. Zhang. Quantum spin hall insulator state in HgTe quantum wells. *Science* **318**, 766 (2007).
- [135] Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano, and H. Hosono. Iron-based layered superconductor LaO_{1-x}F_xFeAs (x=0.05-0.12) with T_c=26 K. Journal of the American Chemical Society 130, 3296 (2008).
- [136] G. R. Stewart. Superconductivity in iron compounds. *Reviews of Modern Physics* 83, 1589 (2011).
- [137] 邓正. 新型量子功能材料探索与研究. 理学博士, 中国科学院大学 (2009).

- [138] J. F. Ge, Z. L. Liu, C. Liu, C. L. Gao, D. Qian, Q. K. Xue, Y. Liu, and J. F. Jia. Superconductivity above 100 K in single-layer FeSe films on doped SrTiO₃. *Nature Materials* 14, 285 (2015).
- [139] S. Sakuragi, T. Sakai, S. Urata, S. Aihara, A. Shinto, H. Kageshima, M. Sawada, H. Namatame, M. Taniguchi, and T. Sato. Thickness-dependent appearance of ferro-magnetism in Pd(100) ultrathin films. *Physical Review B* **90**, 054411 (2014).
- [140] Y. Han, W. Y. Li, L. X. Cao, X. Y. Wang, B. Xu, B. R. Zhao, Y. Q. Guo, and J. L. Yang. Superconductivity in Iron Telluride Thin Films under Tensile Stress. *Physical Review Letters* 104, 017003 (2010).
- [141] F. Matsukura, M. Sawicki, T. Dietl, D. Chiba, and H. Ohno. Magnetotransport properties of metallic (Ga,Mn)As films with compressive and tensile strain. *Physica E-Low-Dimensional Systems and Nanostructures* 21, 1032 (2004).
- [142] Q. Y. Wang, Z. Li, W. H. Zhang, Z. C. Zhang, J. S. Zhang, W. Li, H. Ding, Y. B. Ou, P. Deng, K. Chang, J. Wen, C. L. Song, K. He, J. F. Jia, S. H. Ji, Y. Y. Wang, L. L. Wang, X. Chen, X. C. Ma, and Q. K. Xue. Interface-induced high-temperature superconductivity in single unit-cell fese films on SrTiO₃. *Chinese Physics Letters* 29, 037402 (2012).
- [143] T. H. Maiman. Optical and microwave-optical experiments in Ruby. *Physical Review Letters* 4, 564 (1960).
- [144] H. M. Smith and A. F. Turner. Vacuum deposited thin films using a Ruby laser. Applied Optics 4, 147 (1965).
- [145] R. Eason (Editor). Pulsed laser deposition of thin films. John Wiley Sons (2007).
- [146] P. R. Willmott and J. R. Huber. Pulsed laser vaporization and deposition. *Reviews of Modern Physics* 72, 315 (2000).
- [147] J. Dieleman, E. Vanderiet, and J. C. S. Kools. Laser ablation deposition mechanism and application. Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes and Review Papers 31, 1964 (1992).
- [148] 田民波. 薄膜技术与薄膜材料. 清华大学出版社 (2006).
- [149] J. S. Chapin. Planar magnetron. Research-Development 25, 37 (1974).
- [150] W. H. Bragg and W. L. Bragg. The reflection of X-rays by crystals. Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences 88, 428 (1913).

- [151] 莫志深, 张宏. 晶态聚合物结构和X射线衍射. 科学出版社 (2003).
- [152] B. L. Henke, E. M. Gullikson, and J. C. Davis. X-ray interactions photoabsorption, scattering, transmission, and reflection at E=50-30,000 Ev, Z=1-92. Atomic Data and Nuclear Data Tables 54, 181 (1993).
- [153] P. Auger. The effect of a photoelectric compound. Journal De Physique Et Le Radium6, 205 (1925).
- [154] H. O. McMahon and W. E. Gifford. A new low-temperature gas expansion cycle. In Advances in Cryogenic Engineering, page 354. Springer (1960).
- [155] 朱建民, 施骏业, 陈江平, 张金喜. 国内大冷量 G-M 制冷机的研究与开发现状. 制冷技 术 35, 41 (2015).
- [156] Quantum-Design. Physical property measurement system hardware manual (2008).
- [157] Quantum-Design. Magnetic property measurement system squid vsm user's manual (2007).
- [158] A. Shen, H. Ohno, F. Matsukura, Y. Sugawara, N. Akiba, T. Kuroiwa, A. Oiwa, A. Endo, S. Katsumoto, and Y. Iye. Epitaxy of (Ga, Mn)As, a new diluted magnetic semiconductor based on GaAs. *Journal of Crystal Growth* 175, 1069 (1997).
- [159] N. Akiba, F. Matsukura, A. Shen, Y. Ohno, H. Ohno, A. Oiwa, S. Katsumoto, and Y. Iye. Interlayer exchange in (Ga,Mn)As/(Al,Ga)As/(Ga,Mn)As semiconducting ferromagnet/nonmagnet/ferromagnet trilayer structures. *Applied Physics Letters* 73, 2122 (1998).
- [160] M. Wang, R. P. Campion, A. W. Rushforth, K. W. Edmonds, C. T. Foxon, and B. L. Gallagher. Achieving high Curie temperature in (Ga,Mn)As. *Applied Physics Letters* 93, 132103 (2008).
- [161] Z. Xiao, H. Hiramatsu, S. Ueda, Y. Toda, F. Y. Ran, J. Guo, H. Lei, S. Matsuishi, H. Hosono, and T. Kamiya. Narrow bandgap in β-BaZn₂As₂ and its chemical origins. J Am Chem Soc 136, 14959 (2014).
- [162] A. S. Sefat, R. Jin, M. A. McGuire, B. C. Sales, D. J. Singh, and D. Mandrus. Superconductivity at 22 K in Co-doped BaFe₂As₂ crystals. *Physical Review Letters* 101, 117004 (2008).
- [163] J. M. An, A. S. Sefat, D. J. Singh, and M. H. Du. Electronic structure and magnetism in BaMn₂As₂ and BaMn₂Sb₂. *Physical Review B* **79**, 075120 (2009).

- [164] I. Zutic and T. Zhou. Tailoring magnetism in semiconductors. Science China-Physics Mechanics and Astronomy 61, 067031 (2018).
- [165] T. Dietl and H. Ohno. Dilute ferromagnetic semiconductors: physics and spintronic structures. *Reviews of Modern Physics* 86, 187 (2014).
- [166] S. Koshihara, A. Oiwa, M. Hirasawa, S. Katsumoto, Y. Iye, C. Urano, H. Takagi, and H. Munekata. Ferromagnetic order induced by photogenerated carriers in magnetic III-V semiconductor heterostructures of (In,Mn)As/GaSb. *Physical Review Letters* 78, 4617 (1997).
- [167] A. G. Petukhov, I. Zutic, and S. C. Erwin. Thermodynamics of carrier-mediated magnetism in semiconductors. *Physical Review Letters* 99, 257202 (2007).
- [168] J. A. Gaj, R. Planel, and G. Fishman. Relation of magneto-optical properties of freeexcitons to spin alignment of Mn²⁺ ions in Cd_{1-X}Mn_xTe. Solid State Communications 29, 435 (1979).
- [169] R. Wang, Z. X. Huang, G. Q. Zhao, S. Yu, Z. Deng, C. Q. Jin, Q. J. Jia, Y. Chen, T. Y. Yang, X. M. Jiang, and L. X. Cao. Out-of-plane easy-axis in thin films of diluted magnetic semiconductor Ba_{1-x}K_x(Zn_{1-y}Mn_y)₂As₂. Aip Advances 7, 045017 (2017).
- [170] C. Zener. Interaction between the d-shells in the transition metals .2. ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure. *Physical Review* 82, 403 (1951).
- [171] M. A. Ruderman and C. Kittel. Indirect exchange coupling of nuclear magnetic moments by conduction electrons. *Physical Review* 96, 99 (1954).
- [172] T. Kasuya. A theory of metallic ferromagnetism and antiferromagnetism on zeners model. Progress of Theoretical Physics 16, 45 (1956).
- [173] K. Yosida. Magnetic properties of Cu-Mn alloys. *Physical Review* 106, 893 (1957).
- [174] F. Matsukura, H. Ohno, A. Shen, and Y. Sugawara. Transport properties and origin of ferromagnetism in (Ga,Mn)As. *Physical Review B* 57, R2037 (1998).
- [175] T. Kasuya, A. Yanase, and T. Takeda. Stability condition for paramagnetic polaron in a magnetic semiconductor. *Solid State Communications* 8, 1543 (1970).
- [176] T. Dietl and J. Spalek. Effect of thermodynamic fluctuations of magnetization on the bound magnetic polaron in dilute magnetic semiconductors. *Physical Review B* 28, 1548 (1983).

- [177] J. M. D. Coey, M. Venkatesan, and C. B. Fitzgerald. Donor impurity band exchange in dilute ferromagnetic oxides. *Nature Materials* 4, 173 (2005).
- [178] W. Baltensperger and J. S. Helman. Ruderman-Kittel coupling between ferromagnets separated by a nonmagnetic layer. Applied Physics Letters 57, 2954 (1990).
- [179] S. A. Wolf, D. D. Awschalom, R. A. Buhrman, J. M. Daughton, S. von Molnar, M. L. Roukes, A. Y. Chtchelkanova, and D. M. Treger. Spintronics: A spin-based electronics vision for the future. *Science* **294**, 1488 (2001).
- [180] D. K. Mishra, P. Kumar, M. K. Sharma, J. Das, S. K. Singh, B. K. Roul, S. Varma, R. Chatterjee, V. V. Srinivasu, and D. Kanjilal. Ferromagnetism in ZnO single crystal. *Physica B: Condensed Matter* 405, 2659 (2010).

(此页空白)
致 谢

本论文的所有研究工作都是在曹立新研究员的悉心指导完成的。在整个攻 读博士学位期间,曹老师不仅传授给我很多知识,更为重要的是教会了我很多 思考问题的方式方法,使我潜移默化地变成了一个善于发现问题、思考问题和 解决问题的人,为我今后的人生夯实了基础。曹老师是我科研路上的领路人, 他在科学研究中的敏锐的洞察力、严谨的态度和渊博的知识也是我今后学习的 榜样。在生活上,曹老师也能够包容我的缺点、关心我遇到的问题,并耐心地 帮助我指正缺点、解决问题。在此,特别感谢恩师这几年对我不遗余力的教导、 深入细致的栽培和无微不至的帮助。

感谢我的父亲与母亲,不管我走到哪里、做出什么样的决定,他们都是站 在我的身后,默默地陪伴我、支持我。一路走来,父母用他们的勤劳节俭和默 默奉献为我撑起一片天空,让我成长。

感谢我的妻子韩雪,感谢你一直以来的支持与陪伴,没有那些在我最困难 最低落时期的鼓励和包容,很难想象现在的我会是什么样子。

感谢我们课题组的杨义峰老师、孙培杰老师在学习上的指导与帮助,他们 在学术研究上的严谨的态度也让我获益匪浅。

感谢极端条件实验室的苏少奎老师,不仅感谢他在磁性测量、电输运测量 上的给予的帮助和提供的方便,同样感谢他对我人生价值观的正确引导。

感谢靳常青老师、李永庆老师、邓正老师在稀磁半导体领域的理论知识和 实验方法上给予的指导与帮助。

感谢雒建林老师在理论知识上的指导和帮助。感谢郑萍老师在电输运测量 上的指导和帮助。

感谢杨立红老师在 X 射线衍射与 X 射线反射测试中的指导和帮助。

感谢杨新安老师在扫描电子显微镜测试中给予的方便。

另外,特别感谢北京大学的杨涛老师、中国科学院半导体研究所的朱银芳 老师在光刻工艺上给予的慷慨指导。

感谢黄忠学同学在学习、生活、工作上给予的帮助,感谢你这些年朝夕相 处的陪伴。在学习、工作上面对困难时,我们总能共同面对,一同进步。。

感谢米振宇师兄在低温、磁场下电性、磁性信号测量上给予的指导与帮助。 感谢赵国强师兄为我提供在靶材方面提供的帮助。 感谢于爽同学、杨鑫同学、陈浩锋同学在实验上给予过的支持与帮助。 感谢所有极端 9 组给予过我帮助的师兄、同学。 还有很多帮助过我的人,在这里就不一一谢过了,由衷地感谢你们!

作者简历及攻读学位期间发表的学术论文与研究成果

基本情况

王瑞,男,山东省枣庄市人,1989年10月出生,已婚,中国科学院物理研究所凝聚态物理专业在读博士研究生。

教育状况

2013-09-2020-11 中国科学院物理研究所博士(硕博连读)

2009-09-2013-06 南昌大学理学院理学学士

科研及项目经历

2016/1-2020/11

- 国家自然科学基金重点项目"自旋和电荷掺杂机制分离的新型稀磁半导 体"
- 负责新型磁性半导体的薄膜制备(脉冲激光沉积方法)及薄膜的晶格结构、表面形貌、电输运、磁性等物理性质的测试。
- 参与研制、并成功调试保护性气氛下的紫外光刻系统,负责该系统的日常工作,能够熟练操作多种微加设备如紫外曝光机、离子刻蚀机、超声压焊机等。

2014/9-2016/1

国家自然科学基金面上项目"铁砷基超导薄膜物理性质研究"

- 参与难成相、易变质材料 122 型铁砷基超导体薄膜的制备以及薄膜的结构、电输运、磁化率等物理性质的测试。
- 2. 参与 122 型铁砷基超导体薄膜超薄膜的制备及其结构的测试。

获奖情况

2017年12月获得所长奖学金优秀奖

2017年6月获得中国科学院大学三好学生

2016年12月获得所长奖学金表彰奖

2015年12月获得所长奖学金表彰奖

2015年6月获得中国科学院大学三好学生

2012年4月获得全美大学生数学建模竞赛(MCM)国际二等奖

2011年10月获得全国大学生数学建模竞赛(CUMCM)全国一等奖

发表文章及申请专利目录

- <u>R. Wang</u>, Z. X. Huang, G. Q. Zhao, S. Yu, Z. Deng, C. Q. Jin, Q. J. Jia, Y. Chen, T. Y. Yang, X. M. Jiang, and L. X. Cao, Out-of-plane easy-axis in thin films of diluted magnetic semiconductor Ba_{1-x}K_x(Zn_{1-y}Mn_y)₂As₂, *AIP Advances* 7, 045017 (2017).
- 曹立新,<u>王瑞</u>,黄忠学,杨鑫,陈浩锋,异质结及其制备方法,中国发明 专利: 202010842090.4 (2020).
- **R. Wang**, Z. X. Huang, X. Yang, H. F. Chen, and L. X. Cao, Magnetic properties of oxides and silicon single crystal substrates, to be submitted.
- R. Wang, Z. X. Huang, X. Yang, H. F. Chen, G. Q. Zhao, Z. Deng, C. Q. Jin, and L. X. Cao, Stress-induced Anderson localization in thin films of diluted magnetic semiconductor Ba_{1-x}K_x(Zn_{1-y}Mn_y)₂As₂, to be submitted.
- S. Demirdis, Y. Su, K. Nemkowski, <u>R. Wang</u>, Z. X. Huang and L. X. Cao, Neutron scattering study of magnetic Fe_{1+d}Te thin films grown under tensile stress, *Physica B-Condensed Matter* 474, 53-56 (2015).