

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C04B 35/453 (2006.01)

H01F 10/10 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480004979.4

[45] 授权公告日 2008 年 11 月 5 日

[11] 授权公告号 CN 100430335C

[22] 申请日 2004.2.6

[21] 申请号 200480004979.4

[30] 优先权

[32] 2003.2.6 [33] SW [31] 0300352-2

[86] 国际申请 PCT/SE2004/000150 2004.2.6

[87] 国际公布 WO2004/069767 英 2004.8.19

[85] 进入国家阶段日期 2005.8.23

[73] 专利权人 斯宾特尼克斯有限公司

地址 瑞典斯德哥尔摩

[72] 发明人 P·夏尔马 K·V·拉奥

B·约翰松 R·阿胡贾

[56] 参考文献

EP 1219731A1 2001.3.8

审查员 史 惠

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 蔡胜有

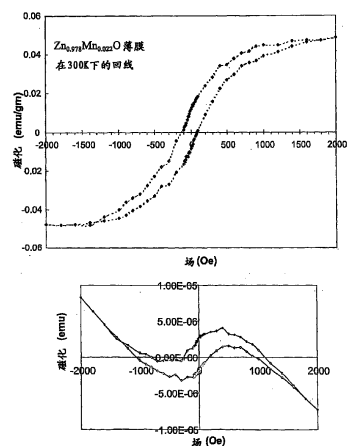
权利要求书 3 页 说明书 8 页 附图 4 页

[54] 发明名称

铁磁性材料

[57] 摘要

制造掺杂低铁磁性半导体材料的方法，该方法通过向块状形式的氧化锌中掺杂锰且其浓度的最大水平为 5 原子%。优选在最高 650℃ 的温度下对该材料进行烧结。该方法的结果是包含 Mn 掺杂 ZnO 的半导体材料，且 Mn 的浓度不超过 5at%，其中所述的 Mn 掺杂 ZnO 在约 218K 至 425K 温度范围的至少一部分是铁磁性的。



1. 制造包含 Mn 掺杂 ZnO 的铁磁性半导体材料的方法, 该方法的特征在于它包括如下步骤:

- 将适量的 ZnO 和 MnO₂ 粉末混合形成粉末形式的混合物, 和
- 在最高 700℃ 的温度下烧结所述的混合物,

由此得到 Mn 掺杂 ZnO, 它具有不超过 5at% 的 Mn 浓度并且在 218 开尔文至 425 开尔文的温度范围的至少一部分内是铁磁性的。

2. 制造包含 Mn 掺杂 ZnO 的铁磁性半导体材料的方法, 该方法的特征在于它包括如下步骤:

- 提供 Mn 掺杂 ZnO 的块状材料, 和
- 通过脉冲激光沉积的方法以所述块状材料作为靶在低于 600℃ 的温度下在所述块状材料上形成薄膜,

由此在所述的块状材料上得到了 Mn 掺杂 ZnO 的薄膜, 该薄膜具有不超过 5at% 的 Mn 浓度并且它在 218 开尔文至 425 开尔文的温度范围的至少一部分内是铁磁性的。

3. 制造包含 Mn 掺杂 ZnO 的铁磁性半导体材料的方法, 该方法的特征在于它包括如下步骤:

- 同时使用分别为锌和锰的两个金属靶, 通过向沉积基底上的溅射制造所述的材料;
- 控制沉积基底的温度使其最高为 650℃; 和
- 调节锌靶和锰靶上的溅射能量以便使所得的锰含量在 1-5at% 的范围内,

由此得到 Mn 掺杂 ZnO, 它具有不超过 5at% 的 Mn 浓度并且在 218 开尔文至 425 开尔文的温度范围的至少一部分内是铁磁性的。

4. 制造包含 Mn 掺杂 ZnO 铁磁性半导体材料的方法, 该方法的特征在于它包括如下步骤:

- 使用烧结 ZnO:Mn 陶瓷靶, 通过向沉积基底上的溅射制造所述的材料;

-控制沉积基底的温度使其最高为 650℃；和

-调节靶上的溅射能量以便使所得的锰含量在 1-5at% 的范围内，

由此得到 Mn 掺杂 ZnO，它具有不超过 5at% 的 Mn 浓度并且在 218 开尔文至 425 开尔文的温度范围的至少一部分内是铁磁性的。

5. 权利要求 1 所述的方法，该方法进一步包括如下步骤：在烧结混合物的步骤之前，对所述混合物进行煅烧处理。

6. 权利要求 5 所述的方法，其中在低于 500℃ 的温度下进行所述的煅烧处理。

7. 权利要求 1-6 任何一个中所述的方法，该方法进一步包括如下步骤：

-通过颗粒尺寸选择处理所述 Mn 掺杂 ZnO，以便形成透明和铁磁性的纳米颗粒，所述 Mn 掺杂 ZnO 具有不超过 5at% 的 Mn 浓度并且在 218 开尔文至 425 开尔文的温度范围的至少一部分内是铁磁性的。

8. 包含 Mn 掺杂 ZnO 的铁磁性半导体材料，其特征在于所述半导体材料通过权利要求 1-6 任何一个所述的方法得到，且所述的 Mn 掺杂 ZnO 具有不超过 5at% 的 Mn 浓度并且在 218 开尔文至 425 开尔文的温度范围的至少一部分内是铁磁性的。

9. 权利要求 8 所述的材料，其特征进一步在于它是透明的。

10. 权利要求 8 或 9 所述的材料，其特征进一步在于它是压电材料。

11. 包含 Mn 掺杂 ZnO 的半导体材料，其特征在于所述半导体材料通过权利要求 1-7 任何一个所述的方法得到，由此所述材料包含 Mn 掺杂 ZnO，并且其具有不超过 5at% 的 Mn 浓度并且在 218 开尔文至 425 开尔文的温度范围的至少一部分内是铁磁性的。

12. 至少一部分表面上沉积有至少一个薄层的基底，其特征在于所述层包含根据权利要求 8-11 任何一个的材料。

13. 用于电子应用的元件，其特征在于所述元件包含根据权利要求 8-11 任何一个的材料。

14. 权利要求 13 的用于电子应用的元件，其特征在于所述用于电子应用的元件是用于自旋电子应用的元件。

15. 用于光学应用的元件，其特征在于所述元件包含根据权利要求8-11 任何一个的材料。

铁磁性材料

发明领域

本发明涉及其功能利用铁磁性的电子元件中使用的材料。

发明背景

人们设计基于具有铁磁性的材料的元件以影响或调整波色子和费米子例如电子的自旋方向。近年来要求在低磁性 (dilute magnetic) 半导体中寻找在室温以上具有铁磁性的材料, 特别是利用电子自旋态开发潜在丰富的新型未来器件, 即自旋电子学。用于这些器件的元件类型包括磁性存储器例如硬盘, 半导体磁性存储器例如 MRAM, 自旋阀晶体管, 自旋发光二极管, 非易失性存储器, 逻辑器件, 量子计算机, 光频隔离器, 传感器, 超快光开关等。低磁性半导体也可以用于基于电和磁的产品。

相关技术描述

电子元件技术越来越关注于使用铁磁性材料用于新型元件设计和功能。常规的铁磁性材料是例如铁, 镍, 钴和它们的合金。技术刊物和科学刊物中经常报道实现它们的新科学活动和新提议。在 Physics World (1999 年 4 月) 和 IEEE Spectrum (2001 年 12 月) 的近期的综述文章中可以找到具有基本器件设计的材料期望的一些实例。所有这些文献都描述了设计可以在工业, 汽车和军事温度范围 (通常为 -55°C 至 125°C) 内工作的铁磁性材料的问题和要求。下面的参考文献列表中列出了该技术领域内现有技术的其它例子。

大多数目前已知的所关注的材料都需要低温。然而 Klaus H. Ploog 在 Physical Review Letters (2001 年 7 月) 中描述了使用在砷化镓 (GaAs) 上生长的铁薄膜使注入半导体 GaAs 的电子的自旋极化。该实验在室温下进行。

自旋电子 (spintronic) 器件 (例如自旋阀晶体管, 自旋发光二

极管, 非易失性存储器, 逻辑器件, 光频隔离器和超快光开关) 是在两份参考文献 6 和 7 中所描述的室温下在半导体中引入铁磁性的若干高度关注的领域。

如参考文献 1-5 这五篇文献中所述, 近年来对于在掺杂低磁性半导体 (DMS) 中可表现出铁磁有序的材料进行了深入的搜寻, 并关注于具有许多潜在器件应用可能的自旋输运性质。在目前已报导的材料中, 发现 Mn 掺杂 GaAs 具有铁磁性, 并且具有最高的报导的居里温度 $T_c \sim 110\text{K}$, 参见参考文献 1。此后, Dietl 等人基于理论基础预测: 在使用 Mn 进行掺杂时 ZnO 和 GaN 可能在室温下表现出铁磁性, 参见参考文献 2。该预测引发了对多种掺杂低磁性半导体的深入实验工作。最近, 分别在 Co 掺杂 TiO_2 , ZnO, 和 GaN 中报导了高于室温的 T_c , 参见参考文献 3, 8, 9。然而, 在 $\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ 试样中发现了 Co 的非均匀团簇, 参见参考文献 10。Kim 等人显示虽然 $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ 的均匀薄膜可表现自旋玻璃 (spin-glass) 行为, 在非均匀薄膜中发现了归因于观察到 Co 团簇存在的室温铁磁性, 参见参考文献 11。

参考文献

1. Ohno, H. Making Nonmagnetic semiconductors ferromagnetic. Science 281, 951-956 (1998); see also a recent review: S.J. Pearton et al JAP 93, 1 (2003).
2. Dietl, T. et al. Zener model description of ferromagnetism in zinc-blende magnetic semiconductors. Science 287, 1019-1022 (2000)
3. Matsumoto, Y. et al. Room-temperature ferromagnetism in transparent transition metal-doped titanium dioxide. Science 291, 854-856 (2001)
4. Ando, K. et al. Magneto-optical properties of ZnO-based dilute magnetic semiconductors. J. Appl. Phys. 89(11), 7284-7286 (2001)

5. Takamura, K. et al. Magnetic properties of (Al,Ga,Mn)As. Appl. Phys. Letts 81(14), 2590-2592 (2002)
6. Chambers, S. A. A potential role in spintronics. Materials Today, 34-39 (april 2002)
7. Ohno, H. Matsukura, F. & Ohno, Y. Semiconductor spin electronics. JSAP international 5, 4-13 (2002)
8. Ueda, K. Tabata, H. & Kawai, T. Magnetic and electric properties of transition-metal-doped ZnO films. Appl. Phys. Letts 79(7), 988-990 (2001)
9. Thaler, G. T. et al. Magnetic properties of n-GaMnN thin films. Appl. Phys. Letts. 80(21), 3964-3966 (2002)
10. Stampe, P. A. et al. Investigation of the cobalt distribution in TiO₂:Co thin films. J. Appl. Phys. 92(12), 7114-7121 (2002)
11. Kim, J. H. et al. Magnetic properties of epitaxially grown semiconducting Zn_{1-x}CoxO thin film by pulsed laser deposition. J. Appl. Phys. 92(10), 6066-6071 (2002)
12. Fukumura, T. et al. An oxide-diluted magnetic semiconductor. Mn-doped ZnO. Appl. Phys. Letts. 75(21), 3366-3368 (1999)
13. Fukumura, T. et al. Magnetic properties of Mn doped ZnO. Appl. Phys. Letts. 78(7), 958-960 (2001)
14. Jung, S.W. et al. Ferromagnetic properties of Zn_{1-x}MnxO epitaxial thin films. Appl. Phys. Letts. 80(24), 4561-4563(2002)
15. Tiwari, A. et al. Structural, optical and magnetic properties of diluted magnetic semiconducting Zn_{1-x}MnxO films. Solid State Commun. 121, 371-374 (2002)

发明内容

因此，铁磁性材料领域中仍需要进行发展。因此本发明的一般目标是提供具有铁磁性的材料，和生产这种材料的方法，该方法可以克

服现有技术相关的某些缺点。特别地，可以清楚的是许多器件应用需要均匀的材料薄膜，因此，该一般目标的一个方面是提供生产这种均匀材料薄膜的方法。

本发明是基于这样的概念：使用锰（Mn）对氧化锌（ZnO）进行掺杂在掺杂低磁性半导体中产生铁磁性。实现了在高于室温的温度下在块状 Mn 掺杂（<4 at%）ZnO 中铁磁性的调整。据发现在这个状态中 Mn 可以带有 $0.16 \mu_B$ 的磁矩。这些试样的铁磁共振（FMR）数据证实了在高达 425K 的温度下存在铁磁有序的意外结果。在顺磁状态下，顺磁共振数据显示 Mn 处于 g 值为 2.0029 的 $2+$ 态（ Mn^{2+} ）。从头（ab initio）计算证实了上述的发现。在大于 700°C 的温度下对块体进行烧结时，完全抑制了室温左右的铁磁性从而引起通常所报导的 40K 以下的显著“类铁磁性”有序状态。该材料在 $2-3 \mu\text{m}$ 厚的透明薄膜中也表现出室温铁磁有序，该薄膜使用相同的块体材料作为靶材，通过脉冲激光沉积在低于 600°C 的温度下沉积在熔融石英基底上。还可以得到透明纳米颗粒形式的铁磁性低 Mn 掺杂 ZnO。

已证实的新性能使得自旋电子器件的复杂元件和其它元件的实现成为可能。还可以使用溅射系统制造在特定温度范围内具有铁磁性的锰掺杂氧化锌，该系统内可以同时使用两个金属（锌和锰）靶或者使用一个烧结的 ZnO:Mn 陶瓷靶。

在一个实施方式中，本发明涉及一种制造包含 Mn 掺杂 ZnO 的铁磁性半导体材料的方法，该方法的特征在于它包括如下步骤：将适量的 ZnO 和 MnO_2 粉末混合形成粉末形式的混合物，和在最高 700°C 的温度下烧结所述的混合物，由此得到 Mn 掺杂 ZnO，它具有不超过 5at% 的 Mn 浓度并且在 218 开尔文至 425 开尔文的温度范围的至少一部分内是铁磁性的。

在另一个实施方式中，本发明涉及一种制造包含 Mn 掺杂 ZnO 的铁磁性半导体材料的方法，该方法的特征在于它包括如下步骤：提供 Mn 掺杂 ZnO 的块状材料，和通过脉冲激光沉积的方法以所述块状材料作为靶在低于 600°C 的温度下在所述块状材料上形成薄膜，由此在所述的块状材料上得到了 Mn 掺杂 ZnO 的薄膜，该薄膜具有不超过 5at% 的 Mn 浓度并且

它在 218 开尔文至 425 开尔文的温度范围的至少一部分内是铁磁性的。

在另一个实施方式中，本发明涉及一种制造包含 Mn 掺杂 ZnO 的铁磁性半导体材料的方法，该方法的特征在于它包括如下步骤：同时使用分别为锌和锰的两个金属靶，通过向沉积基底上的溅射制造所述的材料；控制沉积基底的温度使其最高为 650℃；和调节锌靶和锰靶上的溅射能量以便使所得的锰含量在 1-5at% 的范围内，由此得到 Mn 掺杂 ZnO，它具有不超过 5at% 的 Mn 浓度并且在 218 开尔文至 425 开尔文的温度范围的至少一部分内是铁磁性的。

在另一个实施方式中，本发明涉及一种制造包含 Mn 掺杂 ZnO 铁磁性半导体材料的方法，该方法的特征在于它包括如下步骤：使用烧结 ZnO:Mn 陶瓷靶，通过向沉积基底上的溅射制造所述的材料；控制沉积基底的温度使其最高为 650℃；和调节靶上的溅射能量以便使所得的锰含量在 1-5at% 的范围内，由此得到 Mn 掺杂 ZnO，它具有不超过 5at% 的 Mn 浓度并且在 218 开尔文至 425 开尔文的温度范围的至少一部分内是铁磁性的。

在另一个实施方式中，本发明涉及一种包含 Mn 掺杂 ZnO 的半导体材料，其特征不在于所述半导体材料可以通过上述的方法得到，由此所述材料包含 Mn 掺杂 ZnO，并且其具有不超过 5at% 的 Mn 浓度并且在约 218 开尔文至约 425 开尔文的温度范围的至少一部分内是铁磁性的。

附图简述

下面将参照附图对本发明的优选实施方案进行描述，其中：

图 1 显示了室温磁滞回线，该磁滞回线显示了根据本发明的实施方案在不同温度下烧结的标称 2%Mn 掺杂 ZnO 球粒中的铁磁有序性；

图 2 显示了在 SQUID 测试“原始获得的”数据中减去熔融石英基底引起的抗磁性作用（显示为插图）之后，熔融石英上沉积的 $\text{Zn}_{0.978}\text{Mn}_{0.022}\text{O}$ PLD 薄膜在 300K 下的 $M(H)$ 磁滞回线数据；

图 3 显示了 a) 500℃ 下烧结的标称 2 at% Mn 掺杂 ZnO 球粒的铁磁共振谱，和 b) 900℃ 下烧结的相同样品的顺磁共振谱；和

图 4 显示了 $\text{Zn}_{0.958}\text{Mn}_{0.042}\text{O}$ 的计算态密度 (DOS)，将费米能级设为零，其中的插图显示了费米能级附近的 DOS，且 Mn 3d 态产生正好位于费米能级下方的能态。Mn-3d 态下方，4 至 6eV 之间的能态源自 0-2p 态而 6 至 8eV 之间的能态原子 Zn-3d 态。

优选实施方案详述

本发明是基于这样的概念：在块状或薄膜材料中使用锰 (Mn) 对氧化锌 (ZnO) 进行掺杂，在掺杂低磁性半导体中产生铁磁性。我们的实验显示了在高于室温的温度下对块状 Mn 掺杂 ZnO 中的铁磁性的成功调整。对于块状材料，这时 Mn 的掺杂水平应小于 4-5at% (原子百分比)。理论上我们发现铁磁性的上限是大约 5at% Mn。实验上我们发现由于材料的问题，当 Mn 大于 4at% 时，Mn 原子具有形成团簇的明显趋势，这时该团簇为反铁磁性并且这抑制了铁磁有序性。对于大于 2at% 的试样，SEM 观察显示了局部的聚集并且试样变得不均匀，这影响了材料从而室温附近的铁磁作用在 4-5at% 下消失。在 ZnO 中，3d 过渡金属例如 Mn 的热溶解度大于 10mol% 并且电子“有效质量”大小为 $0.3m_e$ ，其中 m_e 是自由电子的质量，参见参考文献 12。因此薄膜中注入的自旋子 (spin) 和载流子的数量可能较大，从而使得 Mn 掺杂 ZnO 可理想地用于制造自旋电子器件。此外 ZnO 是众所周知的压电和光电材料，因此在 ZnO 中结合磁性能可以引起许多新的多功能现象。

理论预测声称在室温以上只有 p 型 Mn 掺杂 ZnO 具有铁磁性。然而，我们的实验显示 n 型 ZnO 在室温以上也可以具有铁磁性，但是该铁磁性趋于随材料中 n 型载流子的增加而减小。在室温下发现，我们试样中 Mn 的铁磁状态带有 $0.16 \mu\text{B}$ 的磁矩。铁磁共振 (FMR) 数据证实高达 425K 的温度下在球粒和薄膜中都存在铁磁有序。在顺磁状态下，EPR 谱显示 Mn 处于 2+ 态 (Mn^{2+})。此外，在煅烧 (低于 500°C) 的粉末中也观察到了高于室温的铁磁性。我们的从头计算证实了上述发现。如果在更高温度下进行 Mn 掺杂 ZnO 材料的烧结，该掺杂材料在室温下将显示另外的大顺磁成分而且铁磁成分将变得微不足道。在高于 700°C 的温度下烧结块体时，完全抑制了室温附近的铁磁性而在引起经常

报导的低于 40K 的显著的“类铁磁性”有序状态。使用 700℃, 800℃ 和 900℃ 烧结温度的实验证实了这一点。

在使用相同的块状材料作为靶材, 通过脉冲激光沉积在低于 600℃ 的温度下沉积在熔融石英基底上的 2-3 μm 厚的薄膜中也得到了室温铁磁有序。这些薄膜材料中的掺杂浓度应小于 3-4at% 以便获得受控的均匀性。实验显示可以对低于 2at% 的试样进行调整使其组成均匀, 具有微小的变动但是不包含团簇。在激光烧蚀中, 基底的温度会影响薄膜中 Mn 的浓度。发现与低温下沉积的薄膜相比, 较高温度下沉积的薄膜具有高浓度的 Mn。这表明可以使用温度来控制 Mn 的浓度。

最开始使用量子设计, MPMS2-SQUID 磁力计对在本研究中用于制造 Mn 掺杂 ZnO 的前体 ZnO 和 MnO₂ 粉末 (纯度 99.99%) 进行表征以测定它们的磁性能。SQUID 测试显示了 ZnO 粉末的抗磁行为, 同时发现 MnO₂ 在低于 100K 的温度下具有预期的反铁磁性。将适量的 ZnO 和 MnO₂ 粉末混合, 在 400℃ 下煅烧 8 小时, 然后在 500 至 900℃ 的不同温度下在空气中烧结 12 小时以便得到 Zn_{1-x}Mn_xO (标称 x 分别为 0.01at%, 0.02at%, 和 0.1at%) 陶瓷球粒。

特别研究了烧结温度对标称 2%Mn 掺杂 ZnO 的磁性能的影响, 发现了高于室温的铁磁有序 ($T_c > 420K$)。图 1 显示了作为烧结温度函数的室温铁磁相, 如 $M(H)$ 所示。500℃ 下烧结球粒的元素分布显示了 Mn 在试样中的均匀分布。然而发现局部的 Mn 浓度大大低于标称组成 ($\sim 0.3at\%$)。考虑到这个因素, 我们估计了该铁磁相的饱和磁化强度并测定每个 Mn 原子的磁矩为 $0.16 \mu B$ 。有时当在 600℃-700℃ 的温度下烧结球粒时, 除铁磁成分之外, 我们在磁滞回线中的高磁场下观察到线性的顺磁组分。然而, 在大于 700℃ 的温度下烧结球粒会完全抑制室温附近的铁磁性。还可以通过颗粒尺寸选择将掺杂稀半导体加工成透明且具有铁磁性的纳米颗粒。

可以使用溅射系统制造锰掺杂氧化锌, 如上文所述, 该系统内可以同时使用两个金属 (锌和锰) 靶或者使用一个烧结 ZnO:Mn 陶瓷靶。当使用两个金属靶时, 可以以这样的方式调整 Zn 靶和 Mn 靶上的溅射

能量：使所得锰含量在 1-5% 的范围内。必须根据所用的溅射仪器设定正确的制法而且该制法取决于能量，几何形状和气体。然而，该技术为技术人员所熟知。沉积基底上的基底温度与使用激光沉积时的温度在同一范围内。

对我们得到的块状以及薄膜 Mn 掺杂 ZnO 材料进行 X 射线衍射以及 SEM 高分辨元素分布分析，发现均匀并且没有团簇形成或分布于其中的迹象。

顺便提及，在块状和透明薄膜中我们都得到了它们的铁磁共振谱，该谱提供了铁磁性存在的有力证据。已证实的新性能使得用于自旋电子器件的复杂元件的实现成为可能。这些类型的薄膜材料是透明的并且可以用于磁光元件。ZnO 具有大的机电耦合系数因此还适用于压电应用和光，磁及机械传感器或元件解决方案的组合。

使用基于梯度近似泛函(GGA)的 VASP 程序包所使用的 Projector Augmented-Wave (PAW) 方法进行总能量的计算。使用了 Perdew 等人提出的交换和关联势的参数化方法。在本计算中我们使用了 PAW 势，其中 Mn 价态为 3p, 3d 和 4s，而 Zn 为 3d 和 4s 且 O 为 2s 和 2p。使用周期性超晶格近似并且能量截止值为 600eV。使用原子上的 Hellmann-Feynman 力和每一体积超晶格上的应力，对几何结构进行了优化(离子坐标和 c/a 比值)。为了对布里渊区的不可约楔形区(wedge)进行抽样，对于几何结构的优化我们使用 $4 \times 4 \times 2$ 的 k 点栅格而对处于平衡体积上的最终计算我们使用 $8 \times 8 \times 4$ 的 k 点栅格。

以上对本发明的不同实施方案，包括以发明材料和以不同形式进行制造的方法进行了讨论。然而，这些应当仅视为实施例而非限制。通过附属权利要求对本发明的范围进行了限定。

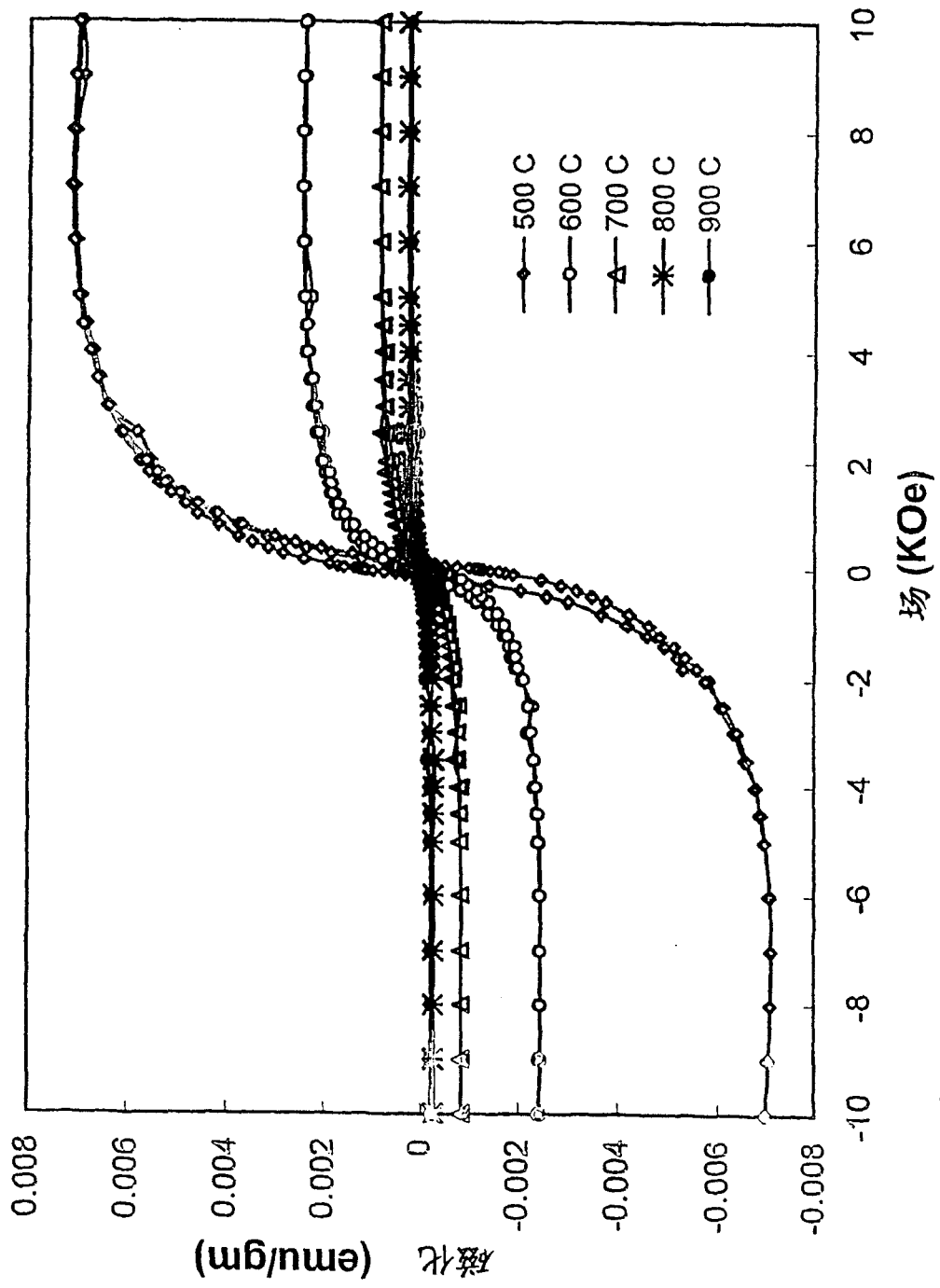


图1

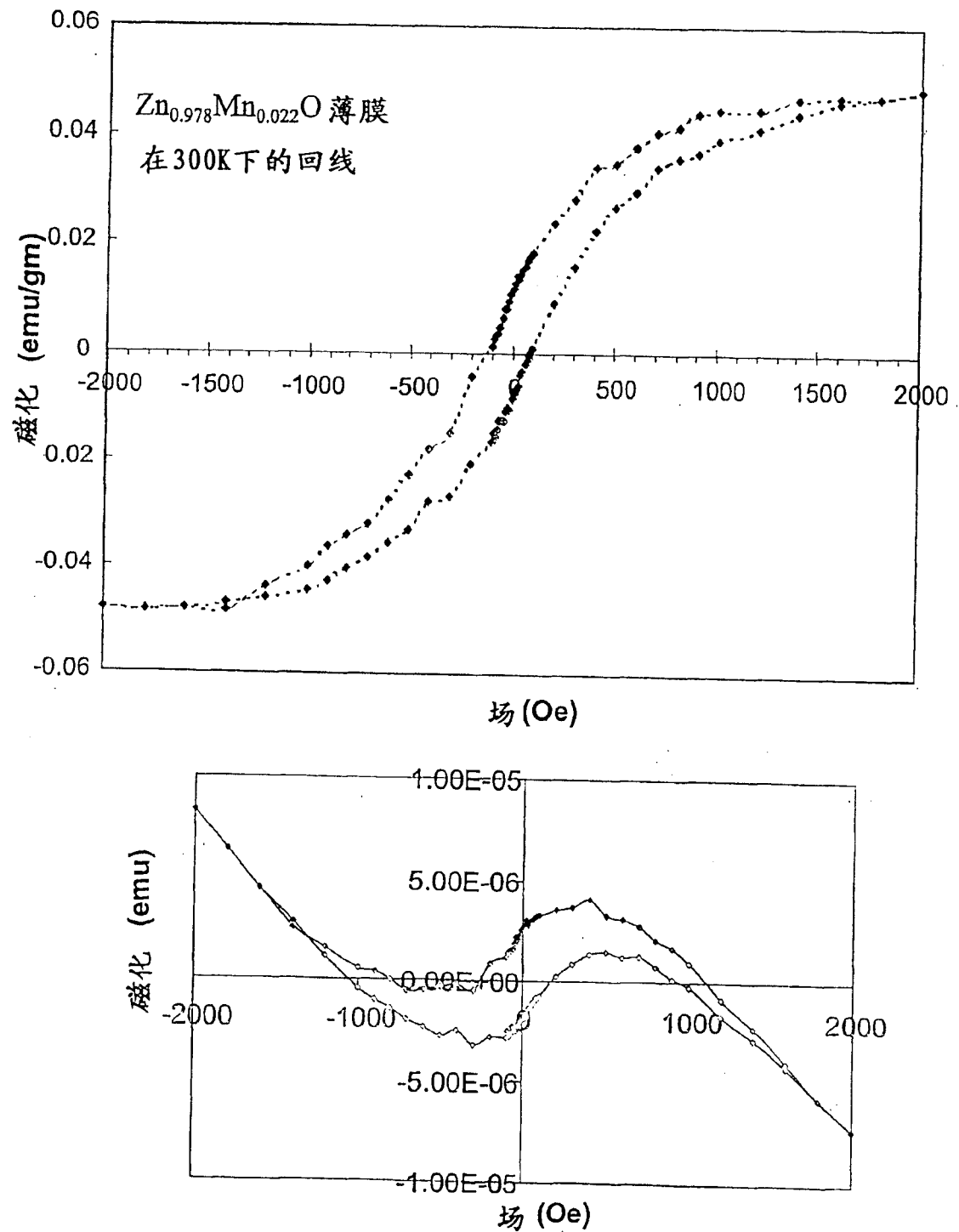


图 2

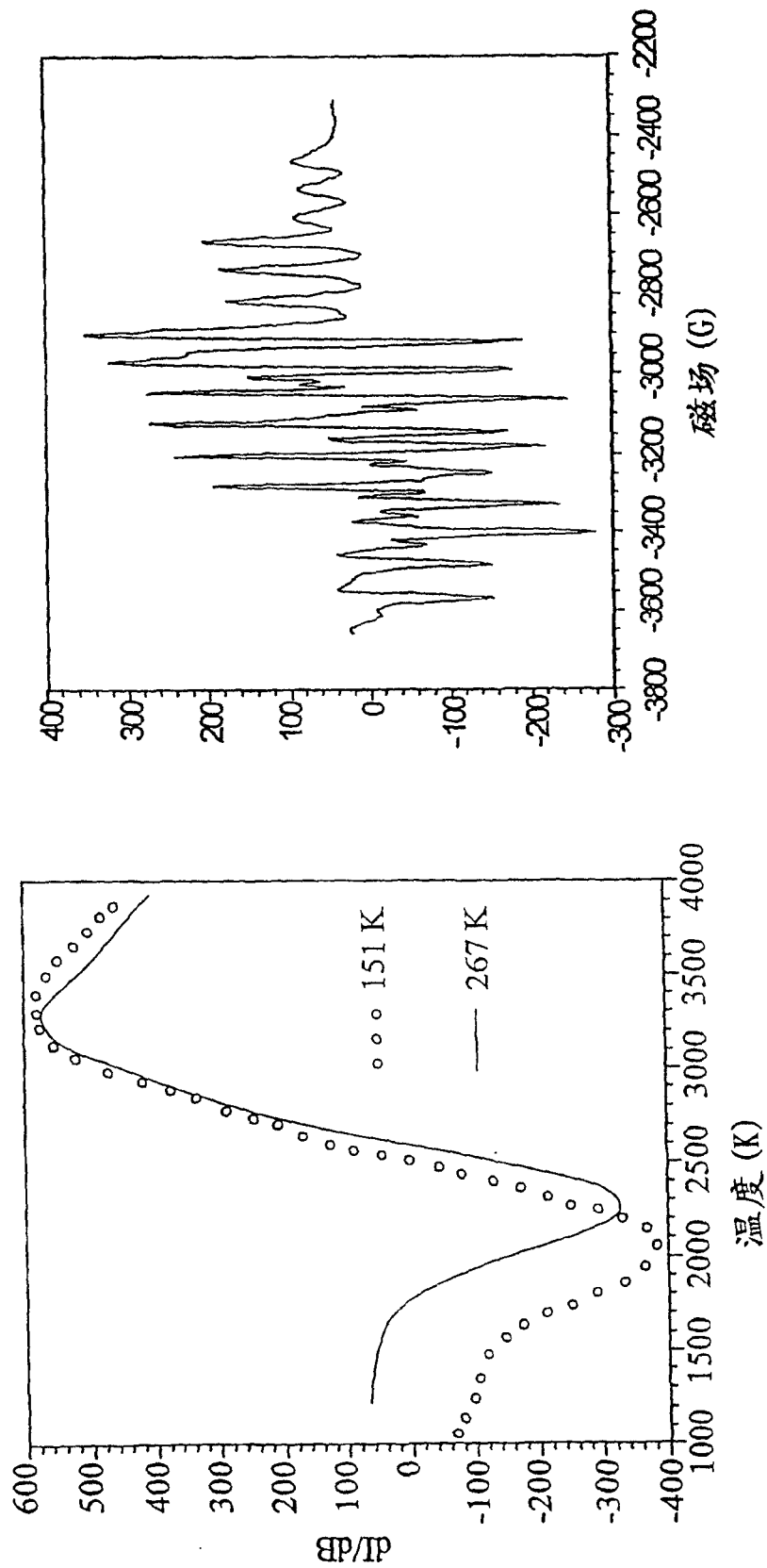


图 3

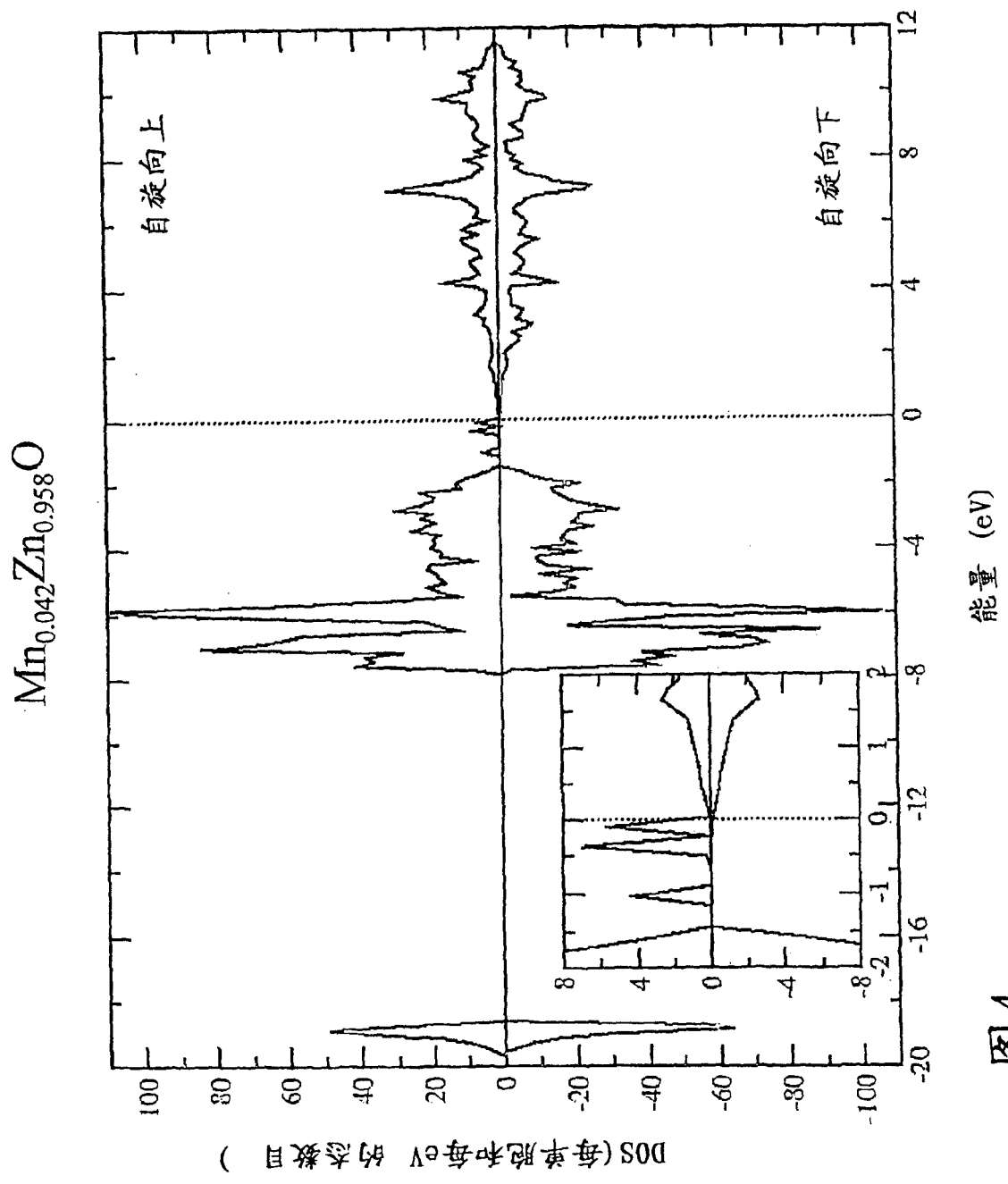


图 4