

《物理学报》创刊 90 周年

面向应用的新一代稀磁半导体研究进展*

彭毅¹⁾²⁾ 赵国强¹⁾²⁾ 邓正^{1)2)†} 靳常青^{1)2)‡}

1) (中国科学院物理研究所, 北京 100190)

2) (中国科学院大学物理学院, 北京 100049)

(2023 年 12 月 8 日收到; 2023 年 12 月 19 日收到修改稿)

稀磁半导体具有能同时调控电荷与自旋的特性, 是破解摩尔定律难题的候选材料之一. 我们团队率先提出了稀磁半导体中自旋和电荷掺杂分离的机制, 探索并研制了新一代稀磁半导体材料, 为突破经典稀磁半导体材料的制备瓶颈提供了有效解决方案. 以 $(\text{Ba}, \text{K})(\text{Zn}, \text{Mn})_2\text{As}_2$ 等为代表的新一代稀磁半导体, 通过等价态的 Mn 掺杂引入自旋、异价态的非磁性离子掺杂引入电荷, 成功实现了 230 K 的居里温度, 刷新了可控型稀磁半导体的居里温度记录. 本文将重点介绍几种代表性的新一代稀磁半导体的设计与研制、新一代稀磁半导体的综合物性表征、大尺寸单晶生长以及基于单晶的安德烈夫异质结研制. 我们团队通过新一代稀磁半导体的新材料设计研制、综合物性研究、简单原型器件构建的“全链条”模式研究, 开拓了自旋电荷分别掺杂的稀磁半导体材料研究领域, 充分展现了自旋和电荷掺杂分离的新一代稀磁半导体材料潜在应用前景.

关键词: 新一代稀磁半导体, 自旋电荷掺杂分离, 高居里温度, 多组合异质结**PACS:** 75.50.Pp, 74.62.Fj, 75.50.-y, 85.75.-d**DOI:** 10.7498/aps.73.20231940

1 引言

伴随现代社会信息终端的普及, 物联网和大数据的时代已经到来, 海量数据自然对处理能力提出了更高要求. 虽然提高晶体管集成度仍是目前提升数据处理能力的主要方式, 但是随着晶体管尺寸接近纳米尺度, 将不可避免地面临量子力学极限; 另一方面单纯增加集成度将带来功率密度指数的提升, 此时散热正成为限制器件性能提升的重要瓶颈. 总而言之, 基于传统半导体材料的信息技术正在接近摩尔定律的极限, 亟需从新材料探索的源头出发, 探索颠覆性信息技术, 进而破解后摩尔时代难题. 稀磁半导体兼具半导体和磁性材料的特性, 并与半导体工艺有良好的兼容性, 有望为未来信息

技术发展提供全新途径, 因而在诸多候选材料中, 稀磁半导体被寄予厚望^[1]. 早在 1991 年, 美国国家科学研究委员会就在其咨文中指出稀磁半导体在信息通讯、处理和存储等方面有着广泛的应用前景^[2]. 利用稀磁半导体同时操控电荷及自旋的特性, 将获得集运算、存储、通讯于一体的器件. 这些器件将会带来新型低功耗、超高速的信息处理技术, 可能引发全新技术革命^[3-7].

从稀磁半导体发现至今, 已经发展了诸多体系、家族, 其中有 $(\text{Cd}, \text{Mn})\text{Se}$ 等 II-VI 族体系和 $(\text{Ga}, \text{Mn})\text{As}$ 等 III-V 族体系, 均受到了广泛关注^[8-11]. 以 $(\text{Ga}, \text{Mn})\text{As}$ 为例, 其最高居里温度 200 K 由中国科学院半导体研究所的科研团队创造, 然而这一数值与室温仍有一段差距^[12]. 低于室温的居里温度也成为研制稀磁半导体实用化的主要障碍之

* 国家重点研发计划 (批准号: 2022YFA1403900)、国家自然科学基金 (批准号: 11974407)、中国科学院稳定支持基础研究领域青年团队计划 (批准号: YSBR-030) 和中国科学院青年促进会 (批准号: 2020007) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: dengzheng@iphy.ac.cn

‡ 通信作者. E-mail: Jin@iphy.ac.cn

一,“能否得到室温下工作的磁性半导体”也成为 *Science* 创刊 125 周年之际发布的 125 个重大科学问题之一^[13].

在 (Ga,Mn)As 等 III-V 族体系中, $\text{Ga}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ 异价掺杂致使难以有效提高 Mn 的含量, 并极易导致 Mn 离子进入间隙位及发生 Mn-As 反占位, 阻碍了材料居里温度的提升. 另一方面, Mn^{2+} 异价掺杂同时引入自旋和电荷, 这种捆绑掺杂使得材料的载流子浓度和类型难以单独调控, 导致理论模型构建困难, 难以形成普适性物理图像^[14-16]. 为了破解这些难题, 我们设计了通过自旋、电荷掺杂机制分离新一代稀磁半导体 (由于突破了 Mn^{2+} 异价掺杂的局限, 文献^[17]将 $\text{Li}(\text{Zn},\text{Mn})\text{As}$ 为代表的新型稀磁半导体称为新一代稀磁半导体) 的构建方案, 即通过等价掺杂磁性离子引入自旋, 通过另一阳离子位异价非磁性离子掺杂引入电荷. 例如在新一代稀磁半导体 $(\text{Ba},\text{K})(\text{Zn},\text{Mn})_2\text{As}_2$ (简称 BZA) 中, 通过等价的 $\text{Zn}^{2+}/\text{Mn}^{2+}$ 掺杂引入自旋, 通过异价 $\text{Ba}^{2+}/\text{K}^+$ 掺杂引入电荷, 从而成功将稀磁半导体中自旋、电荷掺杂的分离, 克服了 (Ga,Mn)As 的主要瓶颈^[18]. 我们在 BZA 中得到了最高 230 K 的居里温度, 刷新了可控型稀磁半导体居里温度^[19]. 本文将依照新材料研制、物性研究、简单原型器件构建“全链条”的研究模式, 介绍 BZA 为代表的新一代稀磁半导体的发展^[17,20-23].

2 新一代稀磁半导体的材料探索与物性研究

2.1 “111”型新一代稀磁半导体材料

基于铁基超导体 LiFeAs 的研究, 使用固相反

应的方法在高温下合成得到了首个具有自旋与电荷掺杂分离特点的稀磁半导体 $\text{Li}(\text{Zn},\text{Mn})\text{As}$, 由其母体相的化学计量比而命名为“111”型稀磁半导体. 它的母体相 LiZnAs 是一种直接带隙半导体 (带隙宽度为 1.61 eV, 接近 GaAs 的 1.52 eV), 与 LiFeAs 具有相同的立方晶系结构, 同为 $F-43m$ 空间群, 如图 1(a) 所示^[17]. 而掺杂元素 Mn^{2+} 和过量掺杂 Li^+ 均替位占据了 Zn^{2+} 的位置, 前者作为磁性离子通过与 Zn^{2+} 的等价替位单独地引入自旋, 而后者作为非磁性元素则通过异价掺杂单独地引入空穴, 进而实现自旋与电荷掺杂的分别调控. 值得一提的是, 在原本的理论计算中这一体系中的过量 Li^+ 是通过占据间隙位提供载流子来构成具有长程铁磁有序的 n 型半导体, 而非实际的 p 型半导体, 后来的理论计算也证明 Li^+ 更倾向于占据 Zn^{2+} 位^[15].

通过上述合成方法得到的一系列不同掺杂浓度的多晶 $\text{Li}(\text{Zn},\text{Mn})\text{As}$, 如图 1(b) 所示, 当掺杂后配比为 $\text{Li}_{1.1}(\text{Zn}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})\text{As}$ 时在 2 kOe 外磁场下具有最高 50 K 的 T_C ^[17]. 这些样品在 2 K 温度下扫场测试得到的磁滞回线 $M(H)$ 图像^[17] 如图 1(c) 所示, 这些样品的矫顽力仅 30 Oe 左右, 良好的磁化曲线让这种样品有应用于低场调控的自旋器件的可能性. 图 2(a) 展示了 Li 掺杂对样品导电行为的影响, 当 Li^+ 欠掺杂时样品电阻略有减小, 并且随着温度的降低, 在 200 K 附近出现了类似半导体-金属的转变, 不过总体而言电阻率的变化并不剧烈^[17]. 当 Li^+ 过掺杂时, 样品电阻大幅减小, 且电导行为表现为完全的金属性. 至于 Mn 掺杂对电导性的影响, 其相关电阻率测试的结果表明, 随着 Mn 掺杂浓度的增大, 电阻率也随之增大, 说明这一变化下 Mn 作为电离杂质构成了主要的散射

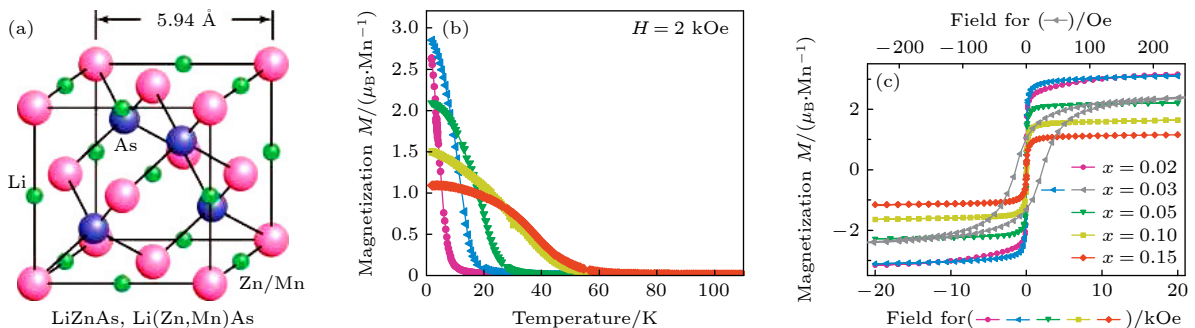


图 1 (a) $\text{Li}(\text{Zn},\text{Mn})\text{As}$ 的晶体结构; (b) 不同 Mn 掺杂浓度的 $\text{Li}_{1.1}(\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{As}$ 磁矩-温度 $M(T)$ 关系; (c) 不同 Mn 掺杂浓度的 $\text{Li}_{1.1}(\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{As}$ 的 $M(H)$ 曲线^[17]

Fig. 1. (a) Crystal structure of $\text{Li}(\text{Zn},\text{Mn})\text{As}$; (b) temperature-dependent magnetization $M(T)$ of $\text{Li}_{1.1}(\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{As}$ with different Mn doping concentrations; (c) field-dependent magnetization $M(H)$ of $\text{Li}_{1.1}(\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{As}$ with different Mn doping concentrations^[17].

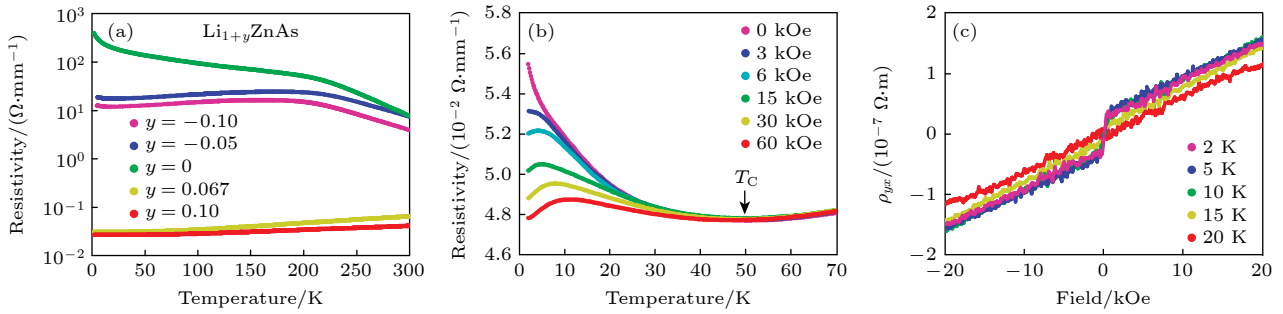


图 2 (a) LiZnAs 及其在 Li 过掺杂 ($y > 0$) 和欠掺杂 ($y < 0$) 条件下的电阻率-温度关系 $\rho(T)$; (b) 不同外磁场下 $\text{Li}_{1.1}(\text{Zn}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})\text{As}$ 的 $\rho(T)$ 曲线, 反映了样品低温下负磁阻的特点; (c) 不同温度下 $\text{Li}_{1.1}(\text{Zn}_{0.95}\text{Mn}_{0.05})\text{As}$ 的霍尔电阻率, 2 K 下的图像表现出了低场下的反常霍尔效应, 同时说明了样品属于 p 型半导体^[17]

Fig. 2. (a) Temperature-dependent resistivity of LiZnAs with overdoped and underdoped Li⁺; (b) temperature-dependent resistivity of $\text{Li}_{1.1}(\text{Zn}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})\text{As}$ under varying fields; (c) Hall resistivity of $\text{Li}_{1.1}(\text{Zn}_{0.95}\text{Mn}_{0.05})\text{As}$ at different temperatures, manifesting the anomalous Hall effect at 2 K and p-type semiconductor^[17].

中心, 而外磁场对电阻的负相关的作用, 即低温下负磁阻, 则一定程度地减弱了磁性离子的散射, 如图 2(b) 所示^[17]. 图 2(c) 是样品霍尔效应测试的结果, 明显地表现出了低场下反常霍尔效应的特点, 以及通过高场区间图像的斜率计算出了载流子浓度 n , 约为 10^{20} cm^{-3} ^[17]. 由于反常霍尔效应来自于铁磁材料内的自旋轨道耦合的作用, 其大小可唯象地表示为与磁矩成正比的关系, 因此这一现象代表着材料磁性是其具有的本征属性, 明确地证明了 Li(Zn,Mn)As 的铁磁性是载流子与局域磁矩耦合的结果^[17].

在 Li(Zn,Mn)As 之后, 很快便有了其他“111”型稀磁半导体的研究, 包括 Li(Zn,Mn)P 以及 Li(Cd,Mn)P 等, 它们均与 LiZnAs 有着相同的晶体结构和相似的能带结构, 基于同样的掺杂设计, 它们也同样因过掺杂的 Li 而成为一种 p 型半导体. 对于 Li(Zn,Mn)P 来讲, 最高 T_C 为 34 K, 且在低温下具有与 Li(Zn,Mn)As 相当的饱和磁矩和同样低的矫顽力 (小于 100 Oe), 但 Li(Zn,Mn)P 的电导率始终随温度上升而下降, 即为半导体性; 同时, Li(Zn,Mn)P 也具有负磁阻, 最大超过 -30%^[24,25]. 对于 Li(Cd,Mn)P, 其最高 T_C 为 45 K, 且掺杂后电导性同样为半导体, 其磁阻则在低温下最高超过了 -80%^[26,27].

2.2 “122”型新一代稀磁半导体材料

和 Li(Zn,Mn)As 相似, 在半导体 BaZn_2As_2 中掺杂 K 和 Mn 构成了另一种新一代稀磁半导体 ($\text{Ba}, \text{K})(\text{Zn}, \text{Mn})_2\text{As}_2$, 具有四方 ThCr_2Si_2 结构, 空间群为 $I4/mmm$, 如图 3(a) 所示, 其中 Mn^{2+} 替位 Zn^{2+}

单独提供自旋, K^+ 替位了 Ba^{2+} 单独提供电荷^[18]. 自合成报道至今, 多晶 BZA 的最高 T_C 已超过 230 K, 图 3(c) 给出了 $(\text{Ba}_{0.7}\text{K}_{0.3})(\text{Zn}_{0.85}\text{Mn}_{0.15})_2\text{As}_2$ 在场冷 (field cooling, FC) 及零场冷 (zero field cooling, ZFC) 过程下磁化率随温度的变化关系, 插图是 2 K 下的磁滞回线图像^[19]. 值得注意的是, BZA 的掺杂设计较 Li(Zn,Mn)As 而言更好地体现了电荷-自旋分离的掺杂特点, 由于 Mn^{2+} 所在的 ZnAs 四面体层与 K^+ 所在的 Ba 层互相分隔开, 因此电荷对自旋的影响也在空间上隔开了. 关于更多组分下 BZA 体系下的磁性数据分别如图 3(b), (d) 所示^[18]. 从不同掺杂组分下样品的电阻率与温度的变化关系中, 容易发现仅仅 5% 的 K 掺杂量就大幅降低了样品的电阻, 并使母体相的电导性质从半导体性转变为金属性, 而 Mn 的影响则与在 Li(Zn,Mn)As 中类似, 它的加入形成了自旋散射中心, 会一定程度增大电阻并改变电导性质, 电阻随温度的变化将不再单调. 类似地, BZA 的磁阻曲线在高场 (7 T) 下同样表现为负磁阻, 而整体则表现为受磁滞影响下的更为明显的蝴蝶状变化曲线. 同样地, 也观察到了反常霍尔效应, 与其 $M(H)$ 相似的曲线也同样证明了材料本征的铁磁性. 通过高场处的线性拟合也计算得到了样品 $(\text{Ba}_{0.7}\text{K}_{0.3})(\text{Zn}_{0.85}\text{Mn}_{0.15})_2\text{As}_2$ 的载流子浓度约为 $4.3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ^[18].

具有以上这些性质的 BZA 也自然成为了新一代稀磁半导体的代表性材料, 为了能更加深入地研究这一材料的磁性机理, 高质量单晶的生长也成为了最关键的一步. 随后的研究中, 成功地使用 ZnAs 作为助溶剂生长得到了高质量大面积的 BZA 单晶样品, 图 4(a) 为单晶的 X 射线衍射图谱及完整

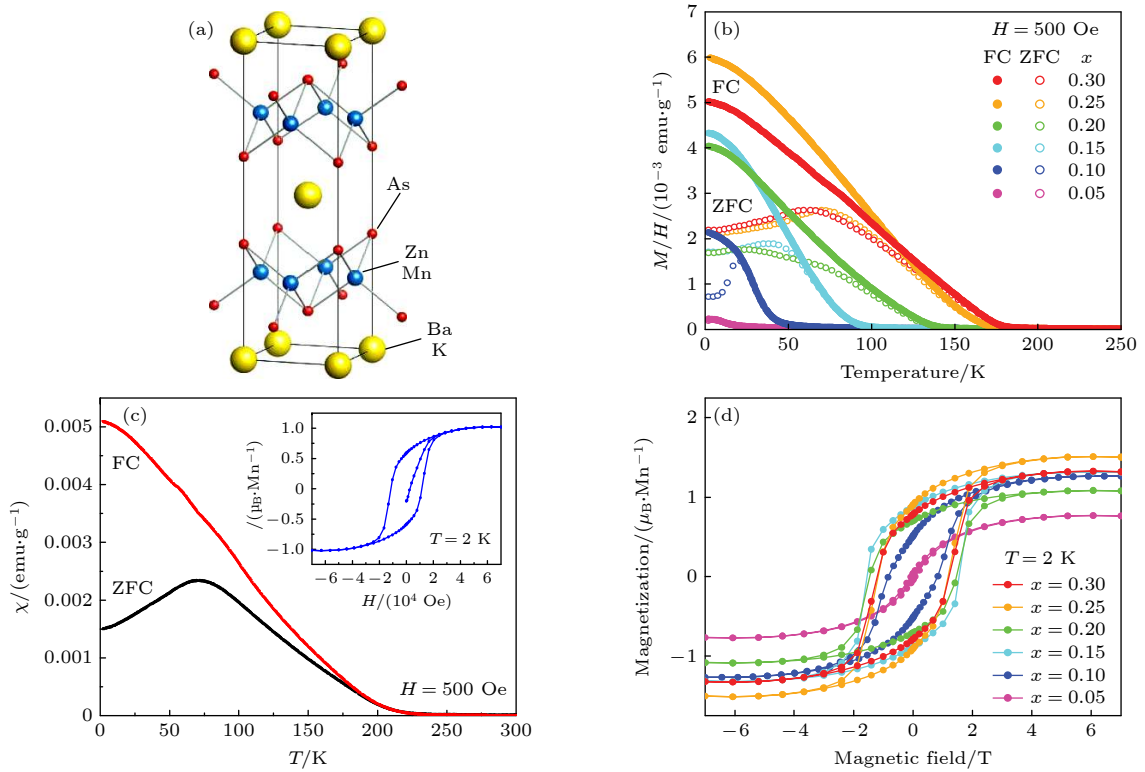


图 3 (a) $(\text{Ba},\text{K})(\text{Zn},\text{Mn})_2\text{As}_2$ 的晶体结构^[18]; (b) 在 FC 和 ZFC 过程中不同 K 掺杂浓度下 $(\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x)(\text{Zn}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})_2\text{As}_2$ 的 $M(T)$ 曲线^[18]; (c) $(\text{Ba}_{0.7}\text{K}_{0.3})(\text{Zn}_{0.85}\text{Mn}_{0.15})_2\text{As}_2$ 的磁化率-温度变化关系, 样品具有 230 K 的 T_C , 插图对应 2 K 下 $M(H)$ 曲线^[19]; (d) 2 K 时不同 K 掺杂浓度下 $(\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x)(\text{Zn}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})_2\text{As}_2$ 的 $M(H)$ 曲线^[18]

Fig. 3. (a) Crystal structure of $(\text{Ba},\text{K})(\text{Zn},\text{Mn})_2\text{As}_2$ ^[18]; (b) temperature-dependent magnetization of $(\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x)(\text{Zn}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})_2\text{As}_2$ for FC and ZFC process^[18]; (c) temperature-dependent magnetization of $(\text{Ba}_{0.7}\text{K}_{0.3})(\text{Zn}_{0.85}\text{Mn}_{0.15})_2\text{As}_2$, the inset is field-dependent magnetization at 2 K^[19]; (d) field-dependent magnetization of $(\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x)(\text{Zn}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})_2\text{As}_2$ at 2 K with different K doping concentrations^[18].

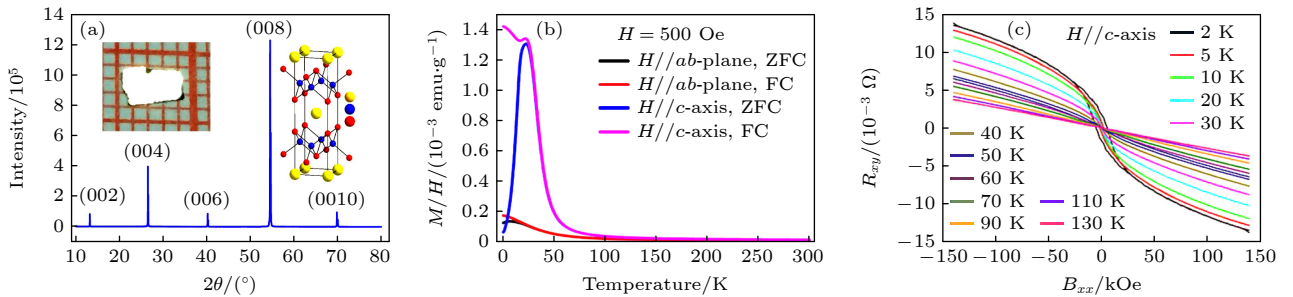


图 4 (a) 单晶 $(\text{Ba}_{0.904}\text{K}_{0.096})(\text{Zn}_{0.805}\text{Mn}_{0.195})_2\text{As}_2$ 的 XRD 图谱, 插图为晶体结构和单晶照片; (b) 外场垂直和平行于该单晶 ab 面的 $M(T)$ 曲线, 这说明了晶体 c 方向为易磁化轴; (c) 不同温度下该单晶的霍尔电阻, 外场方向垂直于 ab 面外^[21]

Fig. 4. (a) XRD pattern of single crystal $(\text{Ba}_{0.904}\text{K}_{0.096})(\text{Zn}_{0.805}\text{Mn}_{0.195})_2\text{As}_2$, and the illustrations are crystal structure and single crystal photos; (b) temperature-dependent magnetization of this single crystal with field vertical and parallel to ab -plane, indicating the easy axis is along c axis; (c) Hall resistance of this single crystal under varying temperature with field vertical to ab -plane^[21].

单晶图片^[21]. 图 4(b) 展示了单晶在外磁场沿 c 轴方向以及垂直于 c 轴方向下的磁化率-温度关系, 测试结果表现出样品明显的磁各向异性, 并证明了 c 轴为易磁化轴^[21]. 另外, 基于对单晶霍尔效应的测试, 同样观察到了明显的反常霍尔效应, 正如图 4(c) 所示, 计算得到的 2 K 下的空穴载流子浓度为 $2.82 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ^[21].

继 BZA 之后, 又相继报道了与之有相同母体相 BaZn_2As_2 的其他新一代稀磁半导体, 如由 Man 等^[28] 和 Guo 等^[29] 研究报道的 $\text{Ba}(\text{Zn},\text{Cu},\text{Mn})_2\text{As}_2$, $\text{Ba}(\text{Zn},\text{Co})_2\text{As}_2$ 等. 尤其是在 $\text{Ba}(\text{Zn},\text{Co})_2\text{As}_2$ 中通过 Co 掺杂引入了电子掺杂, 得到了 N 型稀磁半导体, 这是该研究方向上的一个重要突破. 其他母体相的“122 型”稀磁半导体, 如 $(\text{Ca},\text{Na})(\text{Zn},\text{Mn})_2\text{As}_2$,

(Ca,K)(Zn,Mn)₂As₂, (Sr,Na)(Zn,Mn)₂As₂, (Sr,Na)(Cd,Mn)₂As₂ 等材料也有报道. 这几种材料为六方 CaAl₂Si₂ 结构, 虽然不同于 (Ba,K)(Zn,Mn)₂As₂, 但类似地分别在 ZnAs 或 CdAs 四面体中掺杂引入了自旋, 在中间层引入了电荷^[20,30,31]. 尽管后来这些材料均表现出了材料中具有铁磁序的特征, 但它们的 T_C 都明显低于 BZA, 如果从晶体结构的角度, 其原因可能是这些六方晶格中的 ZnAs 或 CdAs 四面体相较于 BZA 中的 ZnAs 四面体, 都更偏离理想的四面体构型, 这将导致轨道杂化减弱, 不利于稀磁半导体中的铁磁交换作用.

2.3 “1111”型稀磁半导体材料

受 Li(Zn,Mn)As 和 BZA 的启发, 更多其他类的新一代稀磁半导体也相继有了报道. 参考“1111”型铁基超导体而出现了同结构的“1111”型稀磁半导体, 如 (La,Ca)(Zn,Mn)SbO, (Ba,K)F(Zn,Mn)As, (Ba,Na)F(Zn,Mn)Sb 等, 它们同为四方 ZrCuSiAs 结构^[23,32-36]. (La,Ca)(Zn,Mn)SbO 在最优掺杂配比下 T_C 最高达到 40 K, 电输运性质方面电阻率和前述的两类稀磁半导体一样有着当 Mn 掺杂含量增大时电阻率增大的特点, 也就是说同样 Mn 作为磁性杂质构成了散射中心, 当外加磁场时电阻率会降低, 实验结果也符合该推论. (Ba,K)F(Zn,Mn)As 这一体系的最高 T_C 为 30 K, 仍为铁磁性材料, 而 (Ba,Na)F(Zn,Mn)Sb 通过交流磁化率测试证明了材料中磁有序已经变成短程, 整体磁性表现为自旋玻璃的特点. 总体而言“1111”型稀磁半导体拓展了新一代稀磁半导体的材料体系, 并表现出其独有的物理性能, 为构建稀磁半导体统一的物理机制提供了宝贵研究对象.

3 综合物性研究

3.1 新一代稀磁半导体的长程磁有序表征

一般而言, 中子衍射技术是表征材料磁有序的有效工具, 不过稀磁半导体中磁性掺杂天然较低. 大多数稀磁半导体中每个晶格的平均磁矩都小于 $0.1 \mu_B$, 这使得中子衍射技术难以获取足够的磁峰衍射强度^[37]. 与中子技术相比, μ 子自旋弛豫 (muon spin relaxation, μ SR) 可以探测的磁信号提高了 10 倍以上, 因此非常适用于研究稀磁半导体的磁有序以及磁动力学性质. μ SR 可用于探测样

品中微观磁结构以及获得磁动力学信息, 对于稀磁半导体而言, 这一测试有助于了解铁磁相体积分数, 判断材料中是否有长程有序的自旋排列^[38]. 图 5(a) 为零场模式 (zero field, ZF) 下 Li(Zn,Mn)As 不同温度下的 μ SR 谱测试图像, 图像纵轴大小代表铁磁谱和顺磁谱的叠加, 通过拟合叠加关系可以计算得到每个温度点下的铁磁相和顺磁相体积分数, 图 5(b) 为 ZF 和弱垂直场 (weak transverse field, WTF) 模式下的 Li(Zn,Mn)As 铁磁相体积分数, 可以注意到在 T_C 之后材料中铁磁相含量快速增至 100%, 验证了低温下铁磁相为材料的本征性质. 同样, 对于 BZA 的 μ SR 谱 (图 5(c)) 也具有相似的结果, 拟合计算得到的体积分数在两种模式下偏差极小 (图 5(d)), 也充分说明材料在 T_C 以下具有长程有序的局域自旋排布.

3.2 BZA 的电子结构表征

通过研究稀磁半导体中元素的电子态有助于推断其中磁性的起源, 角分辨光电子能谱 (angle-resolved photoemission spectroscopy, ARPES) 是表征材料电子结构的重要手段. 前人尝试了多次利用 ARPES 表征 (Ga,Mn)As 的电子结构, 但是由于其材料本身的敏感性并且极易受制备工艺的影响, 暂时没有对 (Ga,Mn)As 的电子结构尤其是 Mn 的杂质能级位置形成统一的认识^[39-41]. 而 BZA 能够以体材料的形式在空气中稳定存在, 并且我们已经生长了高质量的 BZA 单晶, 这为探索其电子结构提供了绝佳样本.

首先利用 X 射线吸收谱 (X-ray absorption spectroscopy, XAS) 研究了 Mn 的价态, 因为确定其是否是同价掺杂对后续的特征是极为关键的. 图 6(a) 为包括 BZA 在内的几种材料的 Mn $L_{2,3}$ 边的 XAS, 明显可以看到 (Ba,K)(Zn,Mn)₂As₂ 的 Mn 边与 (Ga,Mn)As 中十分接近, 说明 Mn 原子价态为 +2 价, 而 Mn 的 3d 轨道与 As 的 4p 轨道杂化. 同时谱图形状表明 Mn²⁺ 比起 Mn 单质更加局域化, 对比 LaMnO₃ 和 MnO 又没有那么复杂的结构, 这使之具有符合半金属的导电特征^[42]. 除此以外, 通过 ARPES 观测能带结构也有助于分析电子态. 图 6(b) 为 (Ba_{0.904}K_{0.096})(Zn_{0.805}Mn_{0.195})₂As₂ 的 ARPES 谱图, 其中左图分别是 Mn 元素非共振 (共振能量为 640 eV) 状态下的光电子能谱及其能量二阶导谱, 右图则分别是 Mn 元素 $L_{2,3}$ 吸收共

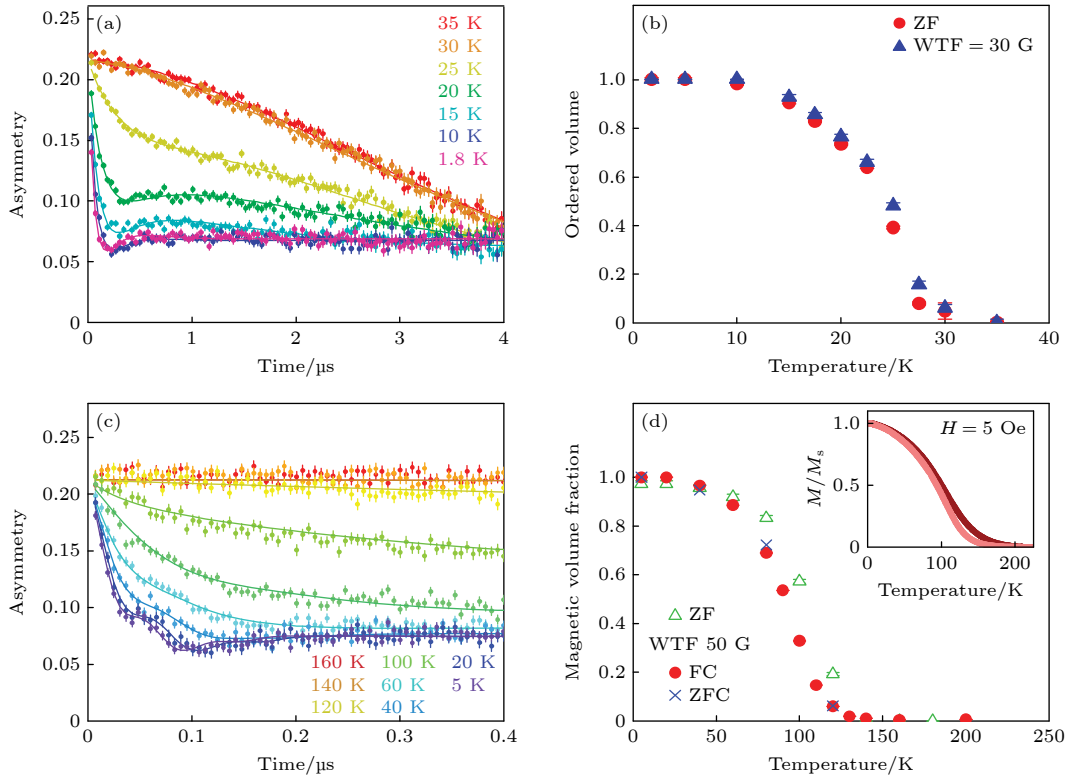


图 5 (a) ZF 模式下 $\text{Li}_{1.1}(\text{Zn}_{0.95}\text{Mn}_{0.05})\text{As}$ 样品的 μSR 谱^[17]; (b) ZF 与 WTF 模式下拟合得到的 $\text{Li}_{1.1}(\text{Zn}_{0.95}\text{Mn}_{0.05})\text{As}$ 样品中铁磁相体积分^[17]; (c) ZF 模式下 $(\text{Ba}_{0.8}\text{K}_{0.2})(\text{Zn}_{0.85}\text{Mn}_{0.15})_2\text{As}_2$ 样品的 μSR 谱^[18]; (d) ZF 与 WTF 模式下拟合得到的 $(\text{Ba}_{0.8}\text{K}_{0.2})(\text{Zn}_{0.85}\text{Mn}_{0.15})_2\text{As}_2$ 样品中铁磁相体积分, 插图为 5 Oe 外场下样品 $M/M_S(T)$ 图像^[18]

Fig. 5. (a) μSR spectra of $\text{Li}_{1.1}(\text{Zn}_{0.95}\text{Mn}_{0.05})\text{As}$ in ZF process^[17]; (b) the volume fraction of ferromagnetic region in $\text{Li}_{1.1}(\text{Zn}_{0.95}\text{Mn}_{0.05})\text{As}$ derived from ZF and WTF process^[17]; (c) μSR spectra of $(\text{Ba}_{0.8}\text{K}_{0.2})(\text{Zn}_{0.85}\text{Mn}_{0.15})_2\text{As}_2$ in ZF process^[18]; (d) the volume fraction of ferromagnetic region in $(\text{Ba}_{0.8}\text{K}_{0.2})(\text{Zn}_{0.85}\text{Mn}_{0.15})_2\text{As}_2$ derived from ZF and WTF process, and the illustration is a $M/M_S(T)$ image of a sample under 5 Oe field^[18].

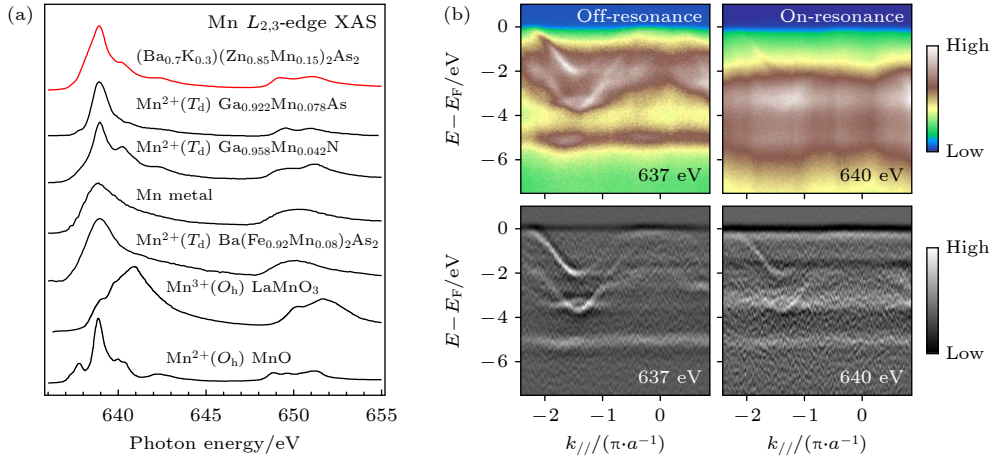


图 6 (a) $(\text{Ba}_{0.7}\text{K}_{0.3})(\text{Zn}_{0.85}\text{Mn}_{0.15})_2\text{As}_2$, Mn 单质以及其他含 Mn 化合物的 Mn $L_{2,3}$ 边的 XAS 图像^[42]; (b) $(\text{Ba}_{0.904}\text{K}_{0.096})(\text{Zn}_{0.805}\text{Mn}_{0.195})_2\text{As}_2$ 在非共振和共振能光子条件下获得的 ARPES 谱图以及对应的能量二阶导的谱图^[43]

Fig. 6. (a) Mn $L_{2,3}$ -edge XAS spectra of $(\text{Ba}_{0.7}\text{K}_{0.3})(\text{Zn}_{0.85}\text{Mn}_{0.15})_2\text{As}_2$, Mn and other compounds containing Mn ions^[42]; (b) ARPES spectra and corresponding second derivative spectra of $(\text{Ba}_{0.904}\text{K}_{0.096})(\text{Zn}_{0.805}\text{Mn}_{0.195})_2\text{As}_2$ taken with on- and off-resonance^[43].

振状态下的光电子能谱及其能量二阶导谱. 先比较图 6(b) 左上和右上的非共振和共振 ARPES 谱, 可以发现它们最大区别在 -3.5 eV 处, 共振谱中

-3.5 eV 附近的强烈信号显示了 Mn 的 3d 电子的发光特征, 这表示 Mn 的 3d 能级主要集中在费米面 (E_F) 以下 -3.5 eV 附近^[43].

另一方面, 通过比较图 6(b) 左下和右上的非共振/共振二阶导谱, 发现 E_F 以下 -0.3 eV 附近, 在所有动量范围内均出现了非分散性的能量特性 (白色部分), 这表明 Mn 的 3d 电子与价带顶的价电子杂化, 形成了较弱的杂质能级. 在许多居里温度较低的稀磁半导体中都没有观察到杂质能级, 因此可以推论, BZA 中在 Mn 3d 和 As 4p 轨道强烈的杂化作用下构成杂质能带, 从而引起了 230 K 的高温铁磁性^[43]. 需要说明的是 Li(Zn,Mn)As, Li(Zn,Mn)P 等材料的能带结构, 以电荷与自旋掺杂对能带结构的影响, 对探索新一代稀磁半导体的磁性机制同样至关重要, 我们将在下一阶段开展相关的表征与研究.

3.3 BZA 的中子对分布函数谱表征

通过分析同步辐射的 X 射线和中子全散射实验中的对分布函数 (pair distribution function, PDF) 谱图能进一步研究出关于稀磁半导体材料的一份完整的、与温度相关的原子与磁结构的信息^[44,45]. 以组分为 $(\text{Ba}_{0.7}\text{K}_{0.3})(\text{Zn}_{0.85}\text{Mn}_{0.15})_2\text{As}_2$ 的多晶样品为例, 它的 X 射线全散射的实验数据、拟合计算数据以及残差结果表明, 在原子间距 r 有 5 \AA ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$) 及以下范围内, 对于四方结构的拟合具有较大的偏差, 在更低对称性条件下, 即正交结构, 近程范围的拟合残差会更小, 但对正交模型的拟合在 r 超过 7 \AA 后残差会急剧增大, 意味着这种低对称性的结构畸变十分局域化. 另外, 基于以上两个模型拟合而得到了精修的原子结构相关参数关于温度的变化关系, 包括原胞体积、Mn—As 键长和 Mn—As—Mn 键角等, 这些参数对应的变化图像在居里温度附近都出现了微小的扭折. 而且从这些结构参数的变化可以定义一个晶格正交程度的参数, 它的值等于晶胞参数 a 和 b 之差与 a 和 b 的平均值之比, 即 $\eta = 2(a-b)/(a+b)$, 拟合结果表明它随着温度降低而降低, 在 100 K 时值降至 0, 如图 7(a) 所示, 这意味着随着温度降低, 局域的正交畸变逐渐减少, 畸变结构将释放为主体的四方结构. 值得说明的是, 在 100 K 这一畸变消失的温度, 样品的磁性并没有发生任何突变 (图 3(c)), 对应的比热测量也没有观察到异常. 目前可推测, 由于畸变量很小 (图 7(a)), 暂时难以表征这一局域结构畸变对材料磁性的影响.

另一方面, 中子 PDF 拟合数据也符合上述结论, 并且说明在持续至 T_C 以上, 沿着 c 方向排布的最近邻 Mn 之间都有着完好的短程铁磁排列.

图 7(b) 列出了 $(\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x)(\text{Zn}_{0.85}\text{Mn}_{0.15})_2\text{As}_2$ 三种组分 ($x = 0, 0.2, 0.4$) 的中子 PDF 拟合残差, 其中 $x = 0$ 的组分样品没有铁磁性. 在图中标注的垂直灰色虚线为最近邻 Mn 间距位置, 可以注意到仅有当材料具有铁磁性 (图中 $x = 0.2$ 和 0.4 的样品) 时这一位置才有特征峰, 结果也符合通常所认为的载流子诱导铁磁性的这一物理图像. 如图 7(c) 所示, 分别展示了 2 K 和 300 K 下的磁性 PDF 实验数据, 图中垂直线依然表示 Mn—Mn 键长, 显然最近邻间的铁磁耦合直到 300 K 时还仍然存在. 同时, 分别采用长程铁磁模型 (long-range-ordered ferromagnetic model, LRO, r 拟合范围至 10 \AA) 和最近邻模型 (nearest-neighbor model, NN, r 拟合范围至 4 \AA) 得到的磁性 PDF 的比例系数关于温度的变化关系也明确证明了这一点. 如图 7(d) 所示, 对于一个 T_C 为 180 K 的 BZA 样品, 长程铁磁模型下得到的比例系数在接近 180 K 时有明显的降低, 然而最近邻模型下的比例系数随温度变化并不明显, 且在 300 K 时依然保持相当的大小, 这也就意味着在整个温度测试区间都保持着很强的最近邻铁磁相互作用.

3.4 新一代稀磁半导体的压力效应研究

基于这一结果, 随后的实验研究尝试使用外部加压的方式进一步强化这种最近邻 Mn—Mn 间的铁磁相互作用^[46], 然而很多实验结果表明加压的调控会导致 T_C 降低^[47-49]. 原因可以从晶格结构的变化来说明, 图 8 为压力对 BZA 晶格相关参数随压力作用的变化. 可以注意到, 将 BZA 晶体结构以层状 ZnAs 层和 Ba 层来考虑时, 一方面随着压力增大, 层间压缩率要高于层内压缩率, 这使得层间 As—As 杂化增强, 从而致使载流子趋向于层间传输. 这种晶格变化同时导致材料的导电性由半导体性变为金属性, 其根本也在于 As—As 杂化导致了更多层间传输的载流子, 此时它们具备了更强的巡游性. 另一方面, 含有 Mn 占位的 ZnAs 四面体的 As—Zn—As 夹角 (插图中的 α 角) 随着压力的增大在逐渐偏离理想四面体构型中对应的夹角 (约 109.4°), 因此 Mn—As 间的 p-d 杂化减弱了, 这最终致使铁磁相互作用强度被削弱^[48,49]. 那么反过来可以推论, 如果可以在保持 Mn—As 四面体理想构型不发生严重扭曲的前提下, 压缩 BZA 或其他新一代稀磁半导体晶格, 则极有可能实现居里温度的进一步提升.

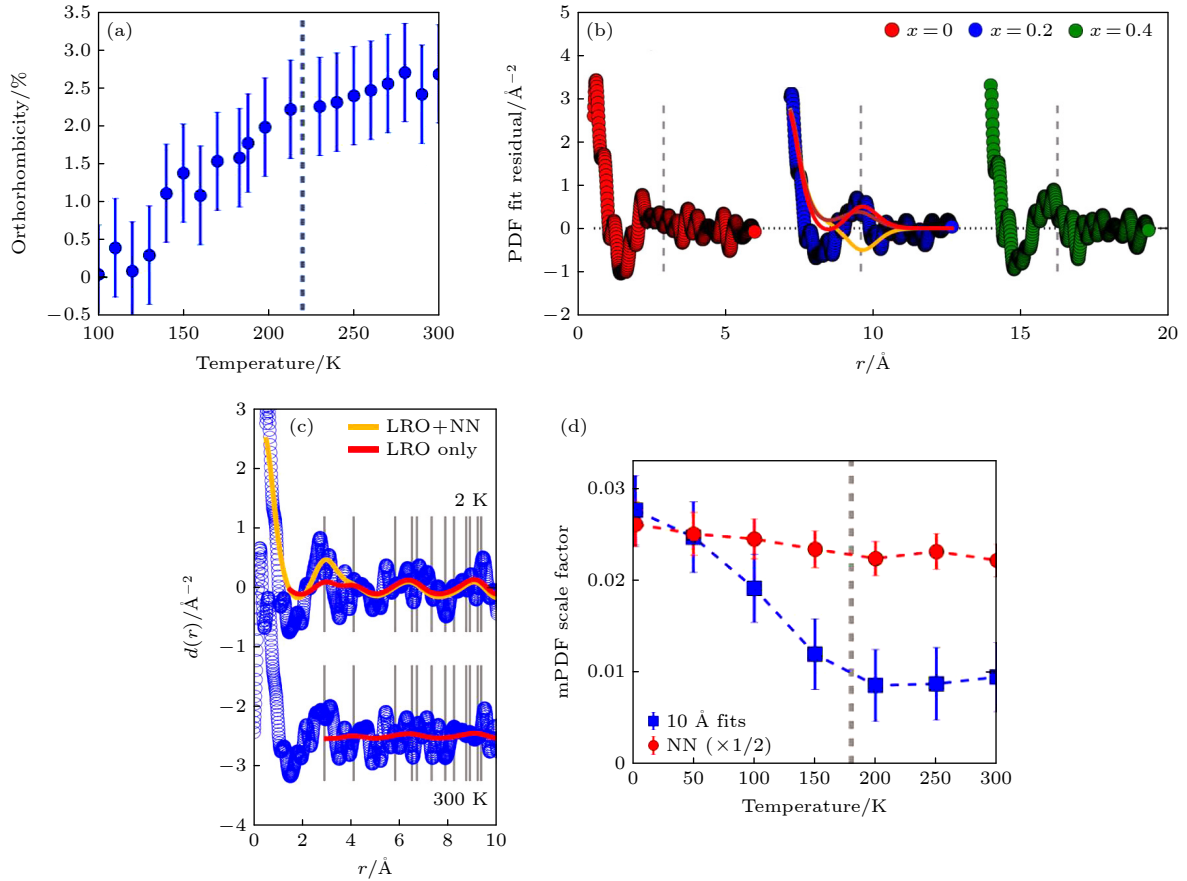


图 7 (a) $(\text{Ba},\text{K})(\text{Zn}_{0.85}\text{Mn}_{0.15})_2\text{As}_2$ 畸变量随温度的变化曲线; (b) 含有以及未含有 K 掺杂情况下的 $(\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x)(\text{Zn}_{0.85}\text{Mn}_{0.15})_2\text{As}_2$ 样品中子全散射的 PDF 拟合结果与实验结果的残差 (垂直虚线代表最近邻 Mn—Mn 间距); (c) 2 K 和 300 K 下 $(\text{Ba}_{0.7}\text{K}_{0.3})(\text{Zn}_{0.85}\text{Mn}_{0.15})_2\text{As}_2$ 样品磁性 PDF 图像 (垂线代表 Mn—Mn 键长); (d) 长程铁磁模型和最近邻模型拟合下磁性 PDF 的比例系数与温度的关系^[44]

Fig. 7. (a) Temperature-dependent structure distortion of $(\text{Ba},\text{K})(\text{Zn}_{0.85}\text{Mn}_{0.15})_2\text{As}_2$; (b) nuclear PDF fit residuals for $(\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x)(\text{Zn}_{0.85}\text{Mn}_{0.15})_2\text{As}_2$ (vertical dashed line represents the nearest neighbor Mn—Mn distance); (c) magnetic PDF patterns for $(\text{Ba}_{0.7}\text{K}_{0.3})(\text{Zn}_{0.85}\text{Mn}_{0.15})_2\text{As}_2$ at 2 K and 300 K (vertical line represents the Mn—Mn bond length); (d) magnetic PDF scale factors from LRO model and NN model at varying temperatures^[44].

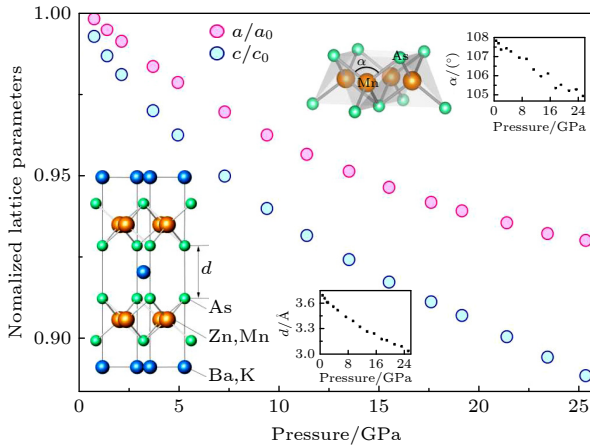


图 8 $(\text{Ba}_{0.8}\text{K}_{0.2})(\text{Zn}_{0.95}\text{Mn}_{0.05})_2\text{As}_2$ 在压力作用下晶格常数的变化. 左下插图层间 As—As 间距随压力的变化, 右上插图层间 As—Zn—As 夹角随压力的变化^[49]

Fig. 8. Pressure-dependent lattice parameters of $(\text{Ba}_{0.8}\text{K}_{0.2})(\text{Zn}_{0.95}\text{Mn}_{0.05})_2\text{As}_2$. Lower-left inset is the pressure-dependent inter-layered As—As distance and upper-right inset is the pressure-dependent As—Zn—As bond angle^[49].

虽然目前为止物理压力较难实现新一代稀磁半导体内 MnAs 四面体的各向同性压缩, 但是我们可以另辟蹊径, 尝试使用化学压力提供材料晶格的等效收缩. 所谓化学压力即利用不同尺寸的等价离子对材料进行掺杂, 从而导致材料的晶胞体积发生变化, 如果晶胞体积减小则视为正压力 (因为正的物理外压也产生同样的效果), 反之则为负压力. 与物理外压一样, 化学压力也能有效调控材料的物理性能^[50,51]. 为了试图提升居里温度, 在 BZA 上也进行了类似的化学压力探索. 我们在 As 位上分别进行了 P 和 Sb (在材料中均为 -3 价) 掺杂, P 的离子半径较 As 小, 而 Sb 的离子半径比 As 大, 将分别产生正压力效应和负压力效应. 结果居里温度在正化学压力和负化学压力都使 BZA 的铁磁性减弱. 我们猜想可能的原因是: 由于 P, Sb 与 As 的电负性的差别较大, 所以 P 和 Sb 掺杂除了引入化

学压力, 还可能较大幅度地改变了 BZA 的电子结构, 进而破坏了原有的铁磁性.

另一方面, 通过材料筛选, 我们在 (Sr,Na)(Cd,Mn)₂As₂-(Ca,Na)(Cd,Mn)₂As₂ 体系中成功实现了化学压力提升居里温度^[20,52]. 图 9(a) 为 (Ca,Na)(Cd,Mn)₂As₂ 的晶体结构, 属于六方晶系, 这与四方晶系的 (Ba,K)(Zn,Mn)₂As₂ 完全不同. 相比于 (Sr,Na)(Cd,Mn)₂As₂ 和 (Ca,Na)(Cd,Mn)₂As₂ 的晶胞体积减小了 6%, 这表明小尺寸的 Ca 替换大尺寸的 Sr 确实引入了化学压力. 从微观结构上看, 图 9(a) 中用黄色标记了 CdAs 层, 与 SrCd₂As₂ 相比, CaCd₂As₂ 的层内 Cd—As 键长更短, 并且 As—Cd—As 键角更接近理想的构型 (~109.5°), 如图 9(b) 所示. 这些结构特性都利于 CdAs 杂化的增强, 从而可以提高 (Ca,Na)(Cd,Mn)₂As₂ 的电子巡游性, 进而提升居里温度.

图 9(c) 为 (Ca,Na)(Cd,Mn)₂As₂ 的磁化率随温度变化曲线, 最高居里温度为 19 K, 相对于 (Sr,Na)(Cd,Mn)₂As₂ (13 K) 上升了 50% 左右. 而 (Ca,Na)(Cd,Mn)₂As₂ 的饱和磁矩达到 3 μ_B/Mn, 达到了

(Sr,Na)(Cd,Mn)₂As₂ (1 μ_B/Mn) 的 3 倍. 这些结果表明化学压力在 (Sr,Na)(Cd,Mn)₂As₂-(Ca,Na)(Cd,Mn)₂As₂ 体系中起到了至关重要的作用, 并且有效提高了居里温度并增强了铁磁关联. 并且 (Ca,Na)(Cd,Mn)₂As₂ 样品处于铁磁态时出现明显的反常霍尔效应, 其矫顽力与磁滞回线的矫顽力吻合, 这证明反常霍尔的确来自样品的铁磁有序, 同时也证明了样品的本征铁磁性.

3.5 BZA 单晶的自旋极化率研究及未来多组分异质结探索

考虑到未来在自旋电子器件方面的应用, 稀磁半导体的自旋极化率自然成为了值得关注的重要参数. Mazin 等^[53,54] 通过构建 (Ga,Mn)As/Ga 异质结结构测试界面的安德烈夫反射, 成功得到了材料的自旋极化率. 仿照这一方法, 利用外延生长技术生长了 Pb/单晶 BZA 的安德烈夫反射结, 以研究 BZA 的自旋极化率 (spin polarization, *P*). 图 10(a) 给出了该异质结的结构示意图以及零偏压下归一化微分电导谱 $G/G_0 = dI/dV$ 随温度的变化关系,

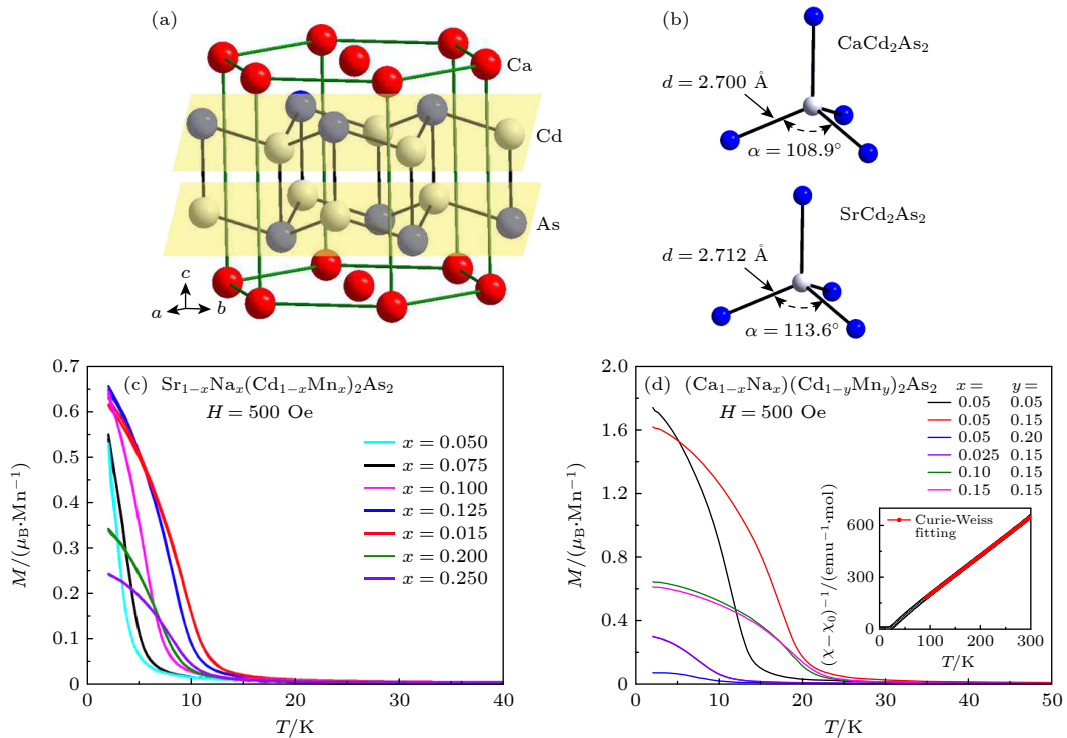


图 9 (a) (Ca,Na)(Cd,Mn)₂As₂ 晶体结构; (b) 在 (Sr,Na)(Cd,Mn)₂As₂ 和 (Ca,Na)(Cd,Mn)₂As₂ 中的 CdAs 四面体 Cd—As 键长与 As—Cd—As 键角的对比; (c) (Sr,Na)(Cd,Mn)₂As₂ 样品的 $M(T)$ 曲线; (d) (Ca,Na)(Cd,Mn)₂As₂ 样品的 $M(T)$ 曲线, 插图为磁化率倒数-温度关系^[20,52]

Fig. 9. (a) Crystal structure of (Ca,Na)(Cd,Mn)₂As₂; (b) comparison of Cd—As distance and As—Cd—As bond angle between (Sr,Na)(Cd,Mn)₂As₂ and (Ca,Na)(Cd,Mn)₂As₂; (c) temperature-dependent magnetization of (Sr,Na)(Cd,Mn)₂As₂; (d) temperature-dependent magnetization of (Ca,Na)(Cd,Mn)₂As₂, the inset is the Curie-Weiss fitting^[20,52].

图 10(b) 为测试得到的不同温度下归一化微分电导谱 G/G_0 , 这里 G_0 为 0.25 T 下的微分电导, 此时 Pb 的超导已被完全抑制. 通过修正 BTK (Blonder-Tinkham-Klapwijk) 理论对谱进行分析, 拟合得到低温下的自旋极化率达到了 66%. 这一结果已经高出 (Ga,Mn)As 的结果 (57%). 而且这些安德烈夫反射谱图中还注明了拟合得到的 Pb 的超导能隙 Δ 以及界面势垒 Z , 其中后者侧面反映了界面的干净程度, 这些拟合结果中前者 Δ 符合实际, 而后者 $Z \ll 1$ 也充分证明了拟合结果的可靠性. 除此以外, 同为“122”型的稀磁半导体 (Ba,Na)(Zn,Mn)₂As₂

也通过同样的手段测试得到了低温下超过 50% 的自旋极化率. 这些实验的成功为后来更多的稀磁半导体异质结制备铺开了道路.

基于 BZA 单晶的安德烈夫反射结的构建, 为进一步研制其多组分异质结做好了技术铺垫. 以 BZA 为代表的新一代稀磁半导体有着与之相匹配的多种功能材料. 比如 Li(Zn,Mn)As 与超导体 LiFeAs、反铁磁体 LiMnAs 之间在恰当选择的晶面上能实现很好的晶格匹配, 更进一步 BZA 与 (Ba,K)Fe₂As₂、反铁磁体 BaMn₂As₂ 则具有完全相同的晶体结构, 并且晶格失配度小于 5%.

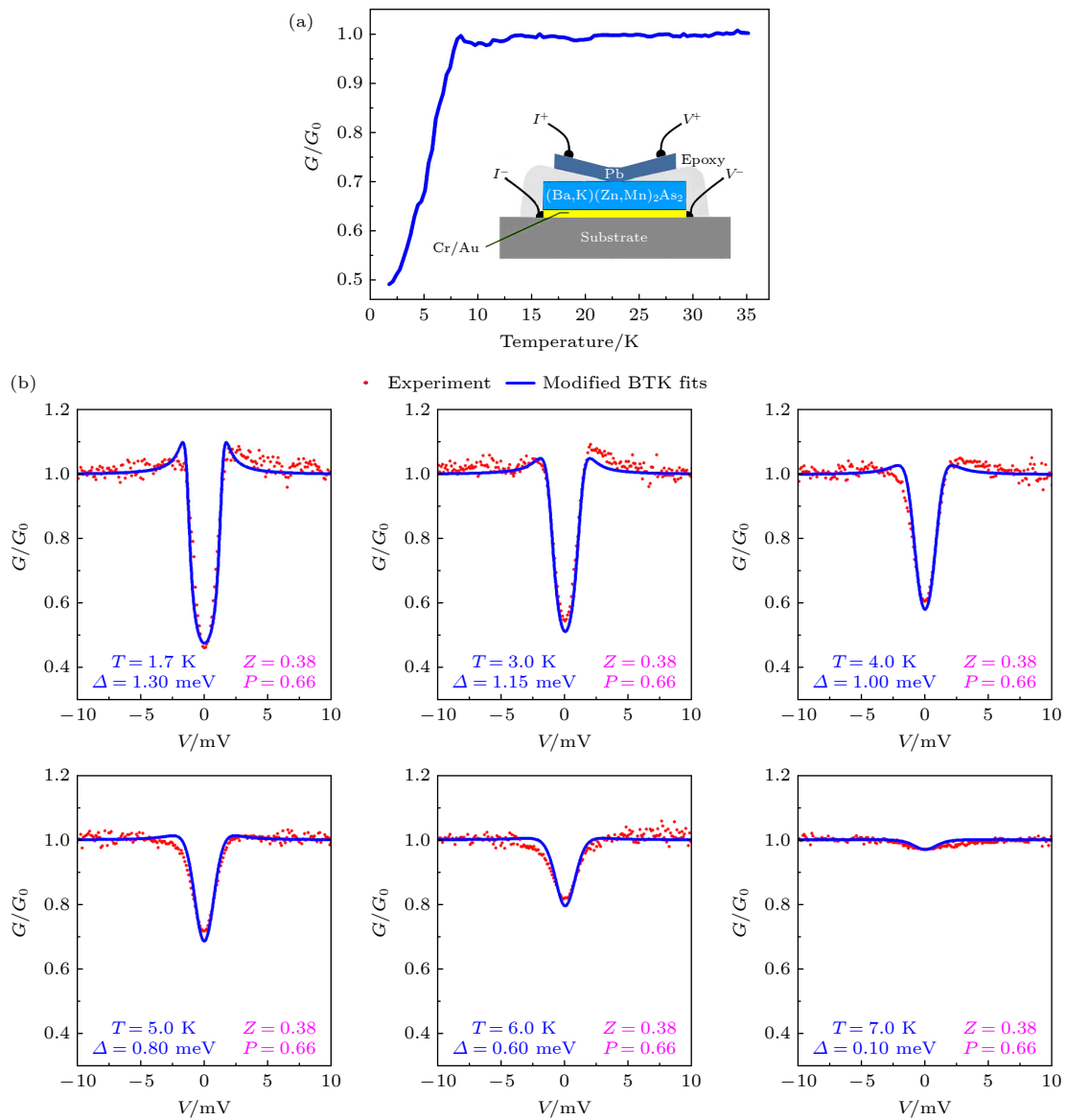


图 10 (a) 零偏压下归一化 G/G_0 随温度的变化关系, 插图为 Pb/(Ba,K)(Zn,Mn)₂As₂ 安德烈夫反射结示意图; (b) 不同温度下 Pb/(Ba,K)(Zn,Mn)₂As₂ 安德烈夫反射谱以及在修正 BTK 理论模型下拟合的结果^[21]

Fig. 10. (a) Temperature-dependent normalized G/G_0 and the sketch of the Pb/(Ba,K)(Zn,Mn)₂As₂ Andreev reflection junction; (b) Andreev reflection spectra of Pb/(Ba,K)(Zn,Mn)₂As₂ junction and the modified BTK fit at different temperature^[21].

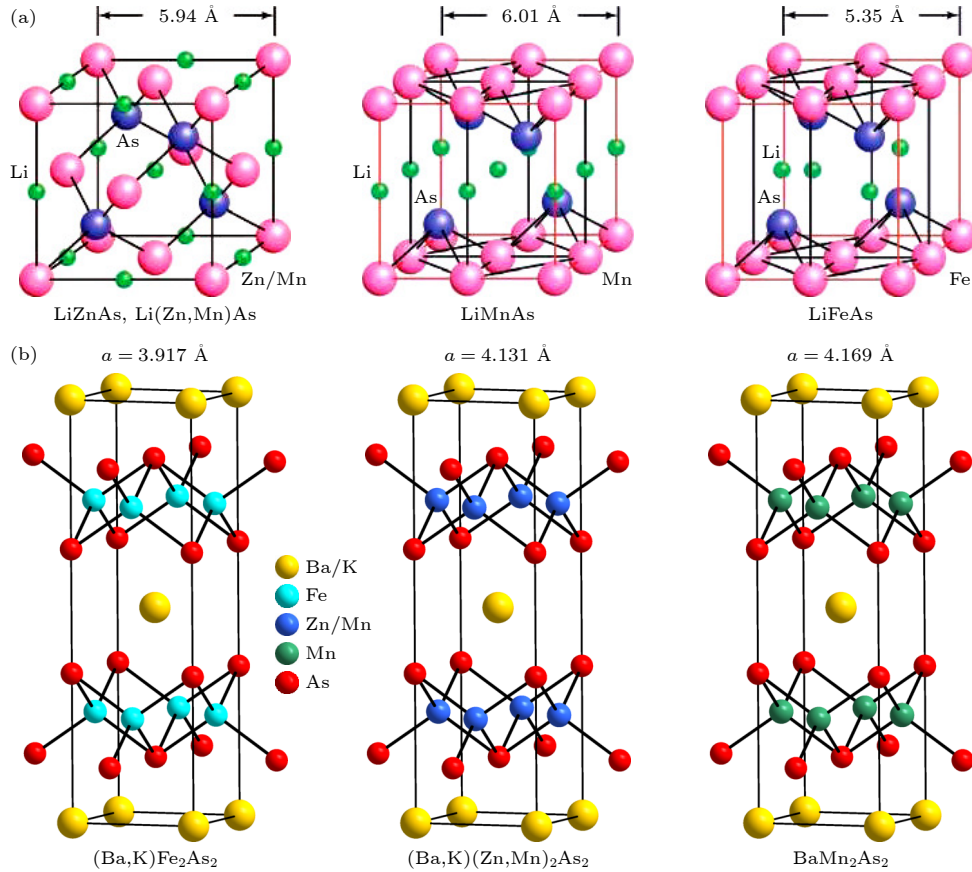


图 11 (a) Li(Zn,Mn)As, LiMnAs 和 LiFeAs 的晶体结构和晶胞参数的对比; (b) (Ba,K)Fe₂As₂, (Ba,K)(Zn,Mn)₂As₂ 和 BaMn₂As₂ 的晶体结构和晶胞参数的对比^[17]

Fig. 11. (a) Comparison of crystal structure and lattice parameter among Li(Zn,Mn)As, LiMnAs and LiFeAs; (b) comparison of crystal structure and lattice parameter among (Ba,K)Fe₂As₂, (Ba,K)(Zn,Mn)₂As₂ and BaMn₂As₂^[17].

图 11(a), (b) 为这些材料晶体结构的对比. 如果使用上述材料构筑异质结, 那么将在很大程度上避免晶格失配导致的平庸界面散射, 从而观察到异质结的本征特性, 并实现新功能, 这是传统 III-V 族等体系所不具备的优势. 如在 Li(Zn,Mn)As/LiFeAs 异质结中通过界面处的近邻效应诱发磁性-超导拓扑之间的交叉耦合, 从而极有可能观察到之前被掩盖的奇异物理现象. 而除了与同结构的超导体组合以外, 还能与同结构的反铁磁体组合, 如 Li(Zn, Mn)As/LiMnAs 和 (Ba,K)(Zn,Mn)₂As₂/BaMn₂As₂ 等可以构成交换偏置结, 和无磁母体相之间组合能构成磁性隧道结等. 这些同结构多组分异质结的构建将为新一代稀磁半导体的进一步应用提供技术支持.

4 结 论

BZA 因具有可控居里温度的最高纪录, 而成

为自旋与电荷掺杂分离的新一代稀磁半导体中最具代表性的材料. 未来基于该材料体系的探索仍然存在很大的研究与发展空间. 一方面, 根据目前的研究进展, BZA 中的最近邻 Mn—Mn 离子间在室温时仍然保留有铁磁交换作用, 这意味着可利用优化组分、改进合成工艺以及影响晶体结构的压力调控等手段进一步增强这种铁磁相互作用, 从而提升 BZA 的 T_C . 而且对六方晶系“122”型稀磁半导体的研究也证明了, 通过适当的化学压力能够提升体系材料的居里温度. 另一方面, 利用与同结构超导体、反铁磁体等功能材料间高晶格匹配的特点, BZA 及其他的新一代稀磁半导体都有希望能构建未曾深入研究的同结构多组合异质结. 这些未来潜在的研究方向正与国际电气与电子工程师学会所规划的稀磁半导体材料路线图 (图 12)^[1] 相吻合, 即: 1) 基于 BZA 寻找居里温度高于室温的铁磁性稀磁半导体材料; 2) 研制基于 BZA 的同结构多组分异质结.

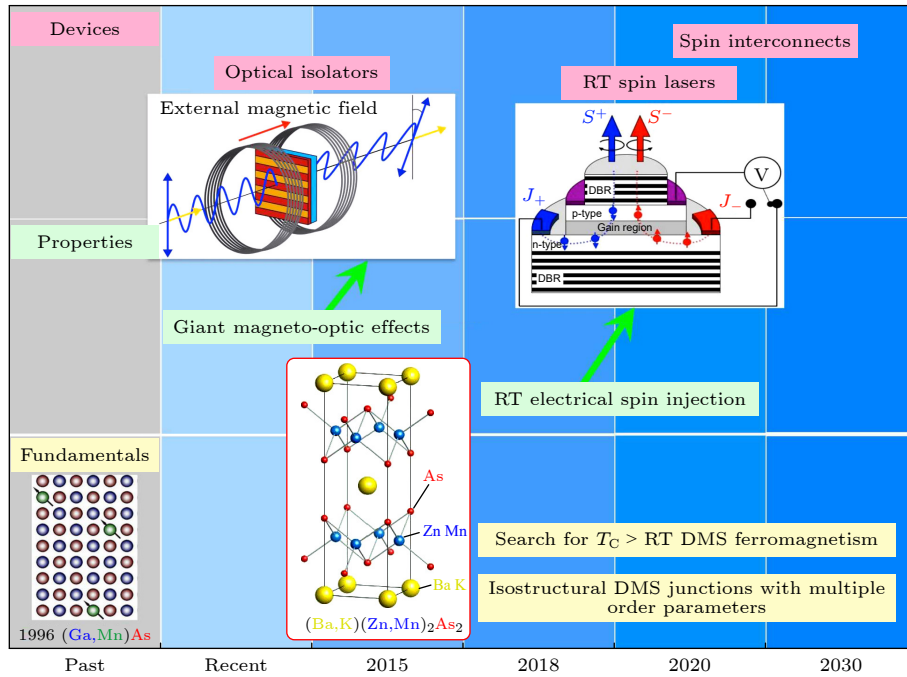


图 12 稀磁半导体发展路线图^[1]

Fig. 12. Roadmap of DMS^[1].

感谢美国哥伦比亚大学 Uemura 教授、波兰科学院物理研究所 Dietl 教授、日本理化学研究所 Maekawa 教授、美国圣母大学 Furdyna 教授、纽约州立大学布法罗分校 Zutic 教授、日本东京大学 Fujimori 教授、中国科学院半导体研究所赵建华研究员、中国科学院物理研究所李永庆研究员、浙江大学宁凡龙教授和中国科学院大学顾波教授等提供的讨论与帮助。

参考文献

- [1] Hirohata A, Sukegawa H, Yanagihara H, Zutic I, Seki T, Mizukami S, Swaminathan R 2015 *IEEE Trans. Magn.* **51** 0800511
- [2] Furdyna J K 1991 *Diluted Magnetic Semiconductors* (Washington, D. C: National Academy Press)
- [3] Zhao J H 2016 *Chin. Sci. Bull.* **61** 1401
- [4] Deng Z, Zhao G Q, Jin C Q 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 167502 (in Chinese) [邓正, 赵国强, 靳常青 2019 *物理学报* **68** 167502]
- [5] Žutić I, Zhou T 2018 *Sci. China Phys. Mech.* **61** 067031
- [6] Zutic I, Fabian J, Das Sarma S 2004 *Rev. Mod. Phys.* **76** 323
- [7] Wei D 2023 *J. Semicond.* **44** 040401
- [8] Furdyna J K 1988 *J. Appl. Phys.* **64** R29
- [9] Dietl T 2010 *Nat. Mater.* **9** 965
- [10] Dietl T, Ohno H 2014 *Rev. Mod. Phys.* **86** 187
- [11] Tu N T, Hai P N, Anh L D, Tanaka M 2015 *Phys. Rev. B* **92** 144403
- [12] Chen L, Yang X, Yang F H, Zhao J H, Misuraca J, Xiong P, von Molnar S 2011 *Nano Lett.* **11** 2584
- [13] Kennedy D, Norman C 2005 *Science* **309** 75
- [14] Glasbrenner J K, Zutic I, Mazin I I 2014 *Phys. Rev. B* **90** 140403(R)
- [15] Mašek J, Kudrnovský J, Mácá F, Gallagher B, Campion R, Gregory D, Jungwirth T 2007 *Phys. Rev. Lett.* **98** 067202
- [16] Liu X Y, Riney L, Guerra J, Powers W, Wang J S, Furdyna J K, Assaf B A 2022 *J. Semicond.* **43** 112502
- [17] Deng Z, Jin C Q, Liu Q Q, Wang X C, Zhu J L, Feng S M, Chen L C, Yu R C, Arguello C, Goko T, Ning F, Zhang J, Wang Y, Aczel A. A, Munsie T, Williams T J, Luke G M, Kakeshita T, Uchida S, Higemoto W, Ito T U, Gu B, Maekawa S, Morris G D, Uemura Y J 2011 *Nat. Commun.* **2** 422
- [18] Zhao K, Deng Z, Wang X C, Han W, Zhu J L, Li X, Liu Q Q, Yu R C, Goko T, Frandsen B, Liu L, Ning F, Uemura Y J, Dabkowska H, Luke G M, Luetkens H, Morenzoni E, Dunsiger S R, Senyshyn A, Boni P, Jin C Q 2013 *Nat. Commun.* **4** 1442
- [19] Zhao K, Chen B J, Zhao G Q, Yuan Z, Liu Q, Deng Z, Zhu J, Jin C Q 2014 *Chin. Sci. Bull.* **59** 2524
- [20] Chen B J, Deng Z, Li W, Gao M, Li Z, Zhao G Q, Yu S, Wang X, Liu Q Q, Jin C Q 2016 *J. Appl. Phys.* **120** 083902
- [21] Zhao G Q, Lin C J, Deng Z, Gu G X, Yu S, Wang X C, Gong Z Z, Uemura Y J, Li Y Q, Jin C Q 2017 *Sci. Rep.* **7** 14473
- [22] Zhao G Q, Deng Z, Jin C Q 2019 *J. Semicond.* **40** 081505
- [23] Han W, Zhao K, Wang X, Liu Q Q, Ning F L, Deng Z, Liu Y, Zhu J, Ding C, Man H Y, Jin C Q 2013 *Sci. China Phys. Mech.* **56** 2026
- [24] Deng Z, Zhao K, Gu B, Han W, Zhu J L, Wang X C, Li X, Liu Q Q, Yu R C, Goko T, Frandsen B, Liu L, Zhang J, Wang Y, Ning F L, Maekawa S, Uemura Y J, Jin C Q 2013 *Phys. Rev. B* **88** 081203(R)
- [25] Ning F L, Man H Y, Gong X, Zhi G, Guo S, Ding C, Wang Q, Goko T, Liu L, Frandsen B A, Uemura Y J, Luetkens H, Morenzoni E, Jin C Q, Munsie T, Luke G M, Wang H, Chen B J 2014 *Phys. Rev. B* **90** 085123
- [26] Han W, Chen B J, Gu B, Zhao G Q, Yu S, Wang X C, Liu Q Q, Deng Z, Li W M, Zhao F, Cao L P, Peng Y, Shen X, Zhu X H, Yu R C, Maekawa S, Uemura Y J, Jin C Q 2019 *Sci. Rep.* **9** 7490

- [27] Yu S, Peng Y, Zhao G Q, Zhao J F, Wang X C, Zhang J, Deng Z, Jin C Q **2023** *J. Semicond.* **44** 032501
- [28] Man H Y, Guo S L, Sui Y, Guo Y, Chen B J, Wang H D, Ding C, Ning F L **2015** *Sci. Rep.* **5** 15507
- [29] Guo S L, Man H Y, Wang K, Ding C, Zhao Y, Fu L C, Gu Y L, Zhi G X, Frandsen B A, Cheung S C, Guguchia Z, Yamakawa K, Chen B, Wang H D, Deng Z, Jin C Q, Uemura Y J, Ning F L **2019** *Phys. Rev. B* **99** 155201
- [30] Zhao K, Chen B J, Deng Z, Han W, Zhao G Q, Zhu J L, Liu Q Q, Wang X C, Frandsen B, Liu L, Cheung S, Ning F L, Munsie T J S, Medina T, Luke G M, Carlo J P, Munevar J, Zhang G M, Uemura Y J, Jin C Q **2014** *J. Appl. Phys.* **116** 163906
- [31] Dong J O, Zhao X Q, Fu L C, Gu Y L, Zhang R F, Yang Q L, Xie L F, Ning F L **2022** *J. Semicond.* **43** 072501
- [32] Ding C, Man H Y, Qin C, Lu J C, Sun Y L, Wang Q, Yu B Q, Feng C M, Goko T, Arguello C J, Liu L, Frandsen B A, Uemura Y J, Wang H D, Luetkens H, Morenzoni E, Han W, Jin C Q, Munsie T, Williams T J, D'Ortenzio R M, Medina T, Luke G M, Imai T, Ning F L **2013** *Phys. Rev. B* **88** 041102(R)
- [33] Yang X J, Li Y K, Shen C, Si B Q, Sun Y L, Tao Q, Cao G H, Xu Z, Zhang F **2013** *Appl. Phys. Lett.* **103** 022410
- [34] Chen B J, Deng Z, Li W M, Gao M R, Zhao J F, Zhao G Q, Yu S, Wang X C, Liu Q Q, Jin C Q **2016** *AIP Adv.* **6** 115014
- [35] Chen B J, Deng Z, Wang X C, Feng S M, Yuan Z, Zhang S J, Liu Q Q, Jin C Q **2016** *Chin. Phys. B* **25** 077503
- [36] Zhao X Q, Dong J O, Fu L C, Gu Y L, Zhang R F, Yang Q L, Xie L F, Tang Y S, Ning F L **2022** *J. Semicond.* **43** 112501
- [37] Deng Z, Wang X, Wang M Q, Shen F, Zhang J N, Chen Y S, Feng H L, Xu J W, Peng Y, Li W M, Zhao J F, Wang X C, Valvidares M, Francoual S, Leupold O, Hu Z W, Tjeng L H, Li M R, Croft M, Zhang Y, Liu E K, He L H, Hu F X, Sun J R, Greenblatt M, Jin C Q **2023** *Adv. Mater.* **35** 2370120
- [38] Dunsiger S R, Carlo J P, Goko T, Nieuwenhuys G, Prokscha T, Suter A, Morenzoni E, Chiba D, Nishitani Y, Tanikawa T, Matsukura F, Ohno H, Ohe J, Maekawa S, Uemura Y J **2010** *Nat. Mater.* **9** 299
- [39] Kobayashi M, Muneta I, Takeda Y, Harada Y, Fujimori A, Krempaský J, Schmitt T, Ohya S, Tanaka M, Oshima M, Strocov V N **2014** *Phys. Rev. B* **89** 205204
- [40] Edmonds K, van der Laan G, Panaccione G **2015** *Semicond. Sci. Technol.* **30** 043001
- [41] Souma S, Chen L, Oszwaldowski R, Sato T, Matsukura F, Dietl T, Ohno H, Takahashi T **2016** *Sci. Rep.* **6** 27266
- [42] Suzuki H, Zhao K, Shibata G, Takahashi Y, Sakamoto S, Yoshimatsu K, Chen B J, Kumigashira H, Chang F H, Lin H J, Huang D J, Chen C T, Gu B, Maekawa S, Uemura Y J, Jin C Q, Fujimori A **2015** *Phys. Rev. B* **91** 140401(R)
- [43] Suzuki H, Zhao G Q, Zhao K, Chen B J, Horio M, Koshiishi K, Xu J, Kobayashi M, Minohara M, Sakai E, Horiba K, Kumigashira H, Gu B, Maekawa S, Uemura Y J, Jin C Q, Fujimori A **2015** *Phys. Rev. B* **92** 235120
- [44] Frandsen B A, Gong Z, Terban M W, Banerjee S, Chen B J, Jin C Q, Feyngenson M, Uemura Y J, Billinge S J L **2016** *Phys. Rev. B* **94** 094102
- [45] Surmach M A, Chen B J, Deng Z, Jin C Q, Glasbrenner J K, Mazin I I, Ivanov A, Inosov D S **2018** *Phys. Rev. B* **97** 104418
- [46] Csontos M, Mihaly G, Janko B, Wojtowicz T, Liu X, Furdyna J K **2005** *Nat. Mater.* **4** 447
- [47] Sun F, Xu C, Yu S, Chen B J, Zhao G Q, Deng Z, Yang W G, Jin C Q **2017** *Chin. Phys. Lett.* **34** 067501
- [48] Sun F, Zhao G Q, Escanhoela C A, Chen B J, Kou R H, Wang Y G, Xiao Y M, Chow P, Mao H K, Haskel D, Yang W G, Jin C Q **2017** *Phys. Rev. B* **95** 094412
- [49] Sun F, Li N N, Chen B J, Jia Y T, Zhang L J, Li W M, Zhao G Q, Xing L Y, Fabbris G, Wang Y G, Deng Z, Uemura Y J, Mao H K, Haskel D, Yang W G, Jin C Q **2016** *Phys. Rev. B* **93** 224403
- [50] Deng Z, Retuerto M, Liu S, Croft M, Stephens P W, Calder S, Li W M, Chen B J, Jin C Q, Hu Z, Li M R, Lin H J, Chan T S, Chen C T, Kim S W, Greenblatt M **2018** *Chem. Mater.* **30** 7047
- [51] Deng Z, Kang C J, Croft M, Li W M, Shen X, Zhao J F, Yu R, Jin C Q, Kotliar G, Liu S, Tyson T A, Tappero R, Greenblatt M **2020** *Angew. Chem. Int. Ed.* **59** 8240
- [52] Yu S, Zhao G Q, Peng Y, Zhu X H, Wang X C, Zhao J F, Cao L P, Li W M, Li Z M, Deng Z, Jin C Q **2019** *APL Mater.* **7** 101119
- [53] Mazin I I, Golubov A A, Nadgorny B **2001** *J. Appl. Phys.* **89** 7576
- [54] Ren C, Trbovic J, Kallaher R L, Braden J G, Parker J S, von Molnár S, Xiong P **2007** *Phys. Rev. B* **75** 205208

The 90th Anniversary of *Acta Physica Sinica***Recent advances in application-oriented new generation diluted magnetic semiconductors***Peng Yi¹⁾²⁾ Zhao Guo-Qiang¹⁾²⁾ Deng Zheng^{1)2)†} Jin Chang-Qing^{1)2)‡}1) (*Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*)2) (*School of Physics, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)

(Received 8 December 2023; revised manuscript received 19 December 2023)

Abstract

Diluted ferromagnetic semiconductors (DMSs) have attracted widespread attention in last decades, owing to their potential applications in spintronic devices. But classical group-III-IV, and -V elements based DMS materials, such as (Ga,Mn)As which depend on heterovalent (Ga^{3+} , Mn^{2+}) doping, cannot separately control carrier and spin doping, and have seriously limited chemical solubilities, which are disadvantages for further improving the Curie temperatures. To overcome these difficulties, a new-generation DMS with independent spin and charge doping have been designed and synthesized. Their representatives are I-II-V based $\text{Li}(\text{Zn},\text{Mn})\text{As}$ and II-II-V based $(\text{Ba},\text{K})(\text{Zn},\text{Mn})_2\text{As}_2$. In these new materials, doping isovalent Zn^{2+} and Mn^{2+} introduces only spins, while doping heterovalent non-magnetic elements introduces only charge. As a result, $(\text{Ba},\text{K})(\text{Zn},\text{Mn})_2\text{As}_2$ achieves Curie temperature of 230 K, a new record among DMS where ferromagnetic orderings are mediated by itinerate carriers. Herein, we summarize the recent advances in the new-generation DMS materials. The discovery and synthesis of several typical new-generation DMS materials are introduced. Physical properties are studied by using muon spin relaxation, angle-resolved photoemission spectroscopy and pair distribution function. The physical and chemical pressure effects on the title materials are demonstrated. The Andreev reflection junction based on single crystal and the measurement of spin polarization are exhibited. In the end, we demonstrate the potential multiple-parameter heterojunctions with DMSs superconductors and antiferromagnetic materials.

Keywords: new generation diluted magnetic semiconductors, independent charge and spin doping, high Curie temperature, multiple-parameters heterojunctions

PACS: 75.50.Pp, 74.62.Fj, 75.50.-y, 85.75.-d

DOI: [10.7498/aps.73.20231940](https://doi.org/10.7498/aps.73.20231940)

* Project supported by the National Key R&D Program of China (Grant No. 2022YFA1403900), the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11974407), the Project for Young Scientists in Basic Research of Chinese Academy of Sciences, China (Grant No. YSBR-030), and the Youth Innovation Promotion Association of Chinese Academy of Sciences, China (Grant No. 2020007).

† Corresponding author. E-mail: dengzheng@iphy.ac.cn

‡ Corresponding author. E-mail: Jin@iphy.ac.cn

面向应用的新一代稀磁半导体研究进展

彭毅 赵国强 邓正 靳常青

Recent advances in application-oriented new generation diluted magnetic semiconductors

Peng Yi Zhao Guo-Qiang Deng Zheng Jin Chang-Qing

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 73, 017503 (2024) DOI: 10.7498/aps.73.20231940

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231940>

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

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

自旋和电荷分别掺杂的新一类稀磁半导体研究进展

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

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

Ag-Cr共掺LiZnP新型稀磁半导体的光电性质

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

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

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

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

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

高居里温度铋层状结构钛钽酸铋 $(\text{Bi}_3\text{TiTaO}_9)$ 的压电、介电和铁电特性

Piezoelectric, dielectric, and ferroelectric properties of high Curie temperature bismuth layer-structured bismuth titanate-tantalate $(\text{Bi}_3\text{TiTaO}_9)$

物理学报. 2019, 68(14): 147701 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190222>

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

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

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

II-VI族稀磁半导体微纳结构中的激子磁极化子及其发光

Excitonic magnetic polarons and their luminescence in II-VI diluted magnetic semiconductor micro-nanostructures

物理学报. 2019, 68(1): 017101 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181211>