

Fe₃GeTe₂/Te-doped BP/Fe₃GeTe₂ 范德华异质结构中的自旋 阀效应*

孔令琪^{1) #} 田雨心^{1) #} 胡帅^{1) †} 叶坤^{1) †} 张芳^{2) †} 贾志研¹⁾

1) (天津工业大学, 材料科学与工程学院, 天津 300387)

2) (天津工业大学, 物理科学与技术学院, 天津 300387)

摘要

自旋阀由铁磁层/间隔层/铁磁层构成, 作为自旋电子学的核心部件, 广泛应用于磁随机存储器、磁传感器和可编程逻辑器件等存储技术领域. 基于二维范德华(vdW)异质构建的自旋阀, 为实现自旋电子器件的低功耗与小型化提供了新的可能. 在自旋阀中, 间隔层材料的选择对器件性能至关重要. 碲掺杂的黑磷晶体(Te-doped BP)带隙不仅具有可调性, 而且碲掺杂显著提升了黑磷的环境稳定性并有效抑制了氧化降解过程. 本文报道了一种全二维范德华异质结, 以二维层状半导体 Te-doped BP 作为间隔层, 二维层状 Fe₃GeTe₂ 作为铁磁层. 在磁电阻的测量中, 曲线呈台阶状, 表明 Fe₃GeTe₂/Te-doped BP/Fe₃GeTe₂ 异质结的自旋阀效应. 低温 10 K 时, 异质结的磁电阻率达到 0.30 %. 当磁场方向变化时, 磁电阻基本保持不变, 这可能源于 Fe₃GeTe₂ 的垂直磁各向异性. 这些结果证实了 Te-doped BP 作为自旋输运通道的可行性, 并突显了 Fe₃GeTe₂/Te-doped BP/Fe₃GeTe₂ 异质结在具有角度无关磁阻特性的自旋阀中的应用潜力.

关键词: 自旋阀, 二维材料, Fe₃GeTe₂, Te-doped BP

PACS: 72.25.-b, 73.40.-c, 75.70.-i

基金: 国家自然科学基金项目(批准号: U24A6002, 52571263, 52571229)、国家重点基础研究发展计划(批准号: 2022YFA1204003)、天津市重点研发项目(批准号: 24YFXTZH00150)、天津市自然科学基金项目(批准号: 25JCQNJC00910)、河北省教育厅青年顶尖人才计划科技项目(批准号: BJK2023082)资助的课题.

同等贡献作者.

† 通信作者. E-mail: hushuai@tiangong.edu.cn

通信作者. E-mail: yekun@tiangong.edu.cn

通信作者. E-mail: zhangf@tiangong.edu.cn

第一作者. E-mail: lingqikong02@163.com

1 引言

随着半导体产业的飞速发展，摩尔定律逐渐触及物理极限，传统电子器件的性能提升面临瓶颈。为满足未来信息器件对高速率、低能耗及高集成密度的需求，探索新材料体系与创新技术已成当务之急。有别于传统半导体技术中依赖电荷输运的电子器件，自旋电子器件通过操控电子自旋属性实现信息处理，具备运行速度快、能耗低、易集成等显著优势，被视为有望突破现有技术局限、接替传统半导体晶体管的重要候选方案之一^[1-4]。

自旋阀作为自旋电子学领域的核心器件，在非易失性磁随机存取存储器、高灵敏度磁传感器及可编程逻辑器件等现代存储技术中具有广泛应用前景^[5]。二维材料以其原子级厚度和原子级平整的界面为显著特征，层间以范德华力耦合为主，界面元素扩散极小，展现出优异的界面质量。得益于其本征的二维限域结构，这类材料的物理性质可通过外加电场或邻近效应实现高效调控^[6]。二维材料可涵盖从金属、绝缘体、半导体到铁磁体或反铁磁体等多种电子态，其晶体结构既可保持完整，也可呈现对称性破缺，并可按需以任意顺序进行异质集成^[7]。因此，二维材料所具备的独特物理性质与结构可调性，使其在自旋电子学研究中备受关注，尤其适用于对超薄材料与界面质量要求极高的存储和传感应用。在此背景下，基于范德华异质结构的自旋电子器件已成为该领域的研究热点^[8-10]。

在目前已发现的多种范德华磁性材料中， Fe_3GeTe_2 因其金属导电性、垂直磁各向异性、良好的原子层稳定性以及相对较高的居里温度（块体约为220 K，单层约为130 K），在原子级厚度下仍能保持稳定磁序^[11-14]，从而成为备受关注的二维铁磁候选材料^[15-18]。与此同时，黑磷作为一种新型二维半导体材料，近年来在高性能光电器件构建方面展现出巨大潜力。在已发现的二维材料中，石墨烯虽具有超高载流子迁移率，却因零带隙而无法实现有效的逻辑开关功能^[19]；过渡金属硫

化物虽具有直接带隙，但其带隙难以调控，同时载流子迁移率较低^[20]。黑磷则兼具两者的优点：带隙随层数可调(0.3~2.0 eV)，同时，黑磷的载流子迁移率远高于过渡金属硫化物^[21]。此外，黑磷具有典型的层状晶体结构，易于剥离，而且表面不存在悬挂键，为构筑高性能器件集成奠定了基础。研究表明，黑磷纳米片在场效应晶体管、锂/钠离子电池电极^[22]、气体传感器^[23]、热电器件^[24]、超级电容器及电阻随机存取存储器^[25]等多个领域均具有广阔的应用前景。然而，黑磷在实际应用中仍面临关键瓶颈：在环境条件下易与空气中的水和氧气发生反应，导致表面氧化和结构退化，严重制约了器件的长期稳定性与使用寿命。针对这一问题，研究表明碲掺杂可显著提升黑磷的环境稳定性，有效抑制其表面氧化进程，延缓结构降解，从而改善其在实际器件中的可靠性^[26]。因此，碲掺杂为提高黑磷的环境稳定性提供了一条有效途径，对推动其在未来光电子器件中的实际应用具有重要意义。

本文以 Fe_3GeTe_2 为铁磁层，碲掺杂的黑磷晶体作为间隔层，构建了 $\text{Fe}_3\text{GeTe}_2/\text{Te-doped BP}/\text{Fe}_3\text{GeTe}_2$ 异质结，系统研究了异质结的磁电输运特性。台阶状磁电阻曲线的出现标志着异质结具有自旋阀效应。实验结果表明，在5 μA 偏置电流和10 K低温下，该异质结的磁电阻率达到0.30 %；磁阻值随温度升高而逐渐降低，并随偏置电流增大而显著衰减。此外，由于 Fe_3GeTe_2 的垂直磁各向异性，该器件的磁电阻率对外加磁场方向呈现不敏感特性，在新型自旋阀开发中具有一定的应用前景。

2 实验方法与表征

2.1 晶体生长和性能表征

采用化学气相输运法制备 Fe_3GeTe_2 块状单晶。将高纯度Fe、Ge、Te单质粉末(纯度均为99.999 %，摩尔比 $\text{Fe}:\text{Ge}:\text{Te} = 3:1:2$)密封于真空石英管中，置于马弗炉

内由室温经500分钟升温至780 °C，恒温保持14天。原料置于热端，单晶于冷端析出。

碲掺杂黑磷晶体通过高温高压共合成法制备。以红磷与碲粉为原料(Te摩尔比0.1 %-5 %)，在2 GPa、1000 °C下液化并保温10分钟，随后于800 °C退火3小时，使Te原子渗入黑磷层间及表面，从而提升材料的环境稳定性。

采用X射线衍射(XRD)、拉曼光谱(Raman)和X射线光电子能谱(XPS)进行结构表征。

2.2 器件制备和测试

首先，在SiO₂衬底上通过激光直写图案化电极，采用电子束蒸发沉积Ti/Au(5/15 nm)电极。机械剥离得到Fe₃GeTe₂和Te-doped BP纳米片，通过干法转移依次转移到预制电极。为防止氧化，用h-BN层进行封装，随后在120 °C下背烘10分钟以改善界面接触。所有剥离和转移步骤均在充满氩气(H₂O and O₂ < 0.1 ppm)的手套箱中进行。

采用光学显微镜(OM)对器件进行形貌表征，利用原子力显微镜(AFM)测量样品的厚度，通过物性测量系统(ColdTUBE™, MultiFields)进行电学和磁输运性能测量。

3 实验结果与讨论

3.1 Fe₃GeTe₂块状单晶和碲掺杂黑磷晶体性能表征

对合成的样品进行物相表征，图1(a)为Te-doped BP晶体的拉曼光谱，拉曼谱中有三个拉曼特征峰分别在361 cm⁻¹、438 cm⁻¹和465 cm⁻¹，分别对应着黑磷的三个振动模式 A_g^1 、 B_{2g} 和 A_g^2 [27]。进一步测量了Te-doped BP晶体的XRD图谱，在 $2\theta \approx 17^\circ$ ， 34° ， 52° 处观察到三个尖锐的衍射峰，分别对应(002)、(004)和(006)晶面，如图1(b)所示。在Fe₃GeTe₂材料的XRD图谱中，主要观察到(002)、(004)、(006)和(0012)

衍射峰，表明单晶 Fe_3GeTe_2 沿c轴具有优先取向，如图1(c)所示。

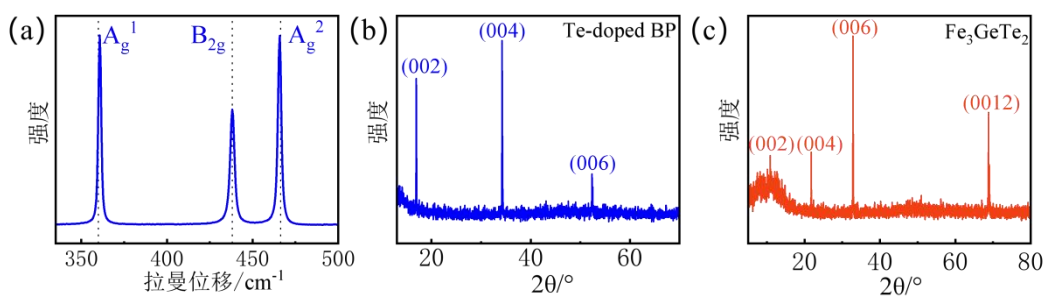


图1 (a) Te-doped BP晶体的拉曼光谱；(b) Te-doped BP晶体的XRD图谱；(c) Fe_3GeTe_2 晶体的XRD图谱

Fig. 1. (a) Raman spectrum of Te-doped BP crystals; (b) XRD pattern of Te-doped BP crystals; (c) XRD pattern of Fe_3GeTe_2 crystals.

进一步分析化学状态，测量了掺碲的黑磷晶体的高分辨XPS谱图。其中，位于130.18 eV和131.18 eV处的两个峰分别对应 $\text{P}2\text{p}_{3/2}$ 和 $\text{P}2\text{p}_{1/2}$ ，归属于黑磷中的P-P键；而在结合能较高的134.58 eV处出现的峰则为 P_2O_5 的特征峰，如图2(a)所示。由于磷原子周围的电子向电负性更强的氧原子转移，并在其周围局域化，从而使 P_2O_5 的结合能升高。图2(b)为Te3d的能级变化图，573.18 eV和583.58 eV处的两个峰分别对应 $\text{Te}3\text{d}_{5/2}$ 和 $\text{Te}3\text{d}_{3/2}$ 。

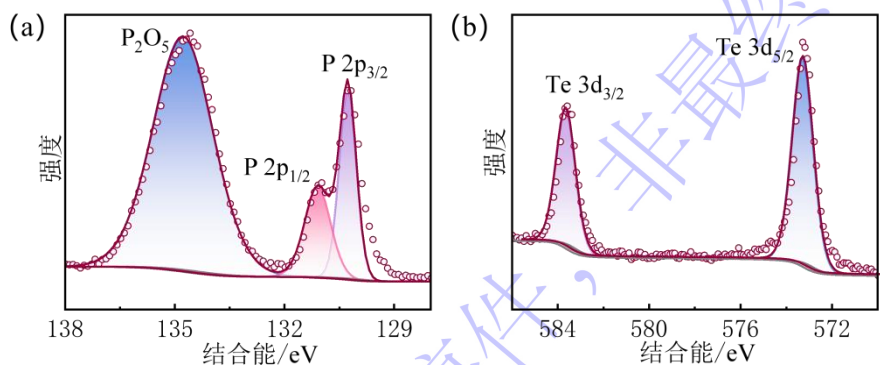


图2 (a) Te-doped BP晶体P2p的高分辨XPS谱图；(b) Te-doped BP晶体Te3d的高分辨XPS谱图

Fig. 2. (a) High-resolution XPS spectrum of P 2p in Te-doped BP crystals; (b)

3.2 Fe₃GeTe₂纳米片的电学和磁输运性能

图3(a)为Fe₃GeTe₂器件光学图像，顶层有 h -BN覆盖。通过AFM测量得到Fe₃GeTe₂薄层厚度约为27 nm(图3(b)左上角插图)。薄层的电阻率(ρ)随温度降低呈单调递减趋势，表明Fe₃GeTe₂具有典型的金属特性；由于Kondo效应，低温下电阻率随温度的降低而增加，如图3(b)所示。通过反常霍尔效应，进一步测量Fe₃GeTe₂器件的磁性能。图3(c)给出了不同温度下反常霍尔电阻(R_{xy} ，即横向电阻)曲线，磁场垂直于样品表面。随着温度从10 K增加到200 K， R_{xy} - H 曲线呈现出一个接近方形的磁滞回线，表明Fe₃GeTe₂具有很强的垂直磁各向异性。当温度升高到170 K时，观测到了“细腰”形状的反常霍尔电阻曲线；随着温度的进一步升高到200 K，Fe₃GeTe₂薄层仅表现出顺磁性行为，无磁滞行为。当温度为10 K时，Fe₃GeTe₂纳米片矫顽力约为148 Oe，随温度的升高矫顽力单调减小，在200 K时几乎消失，表明Fe₃GeTe₂纳米片居里温度(T_C)约为200 K。Fe₃GeTe₂纳米片具有金属性、较强的垂直磁各向异性和较高的居里温度，因此是制备异质结的潜在材料。

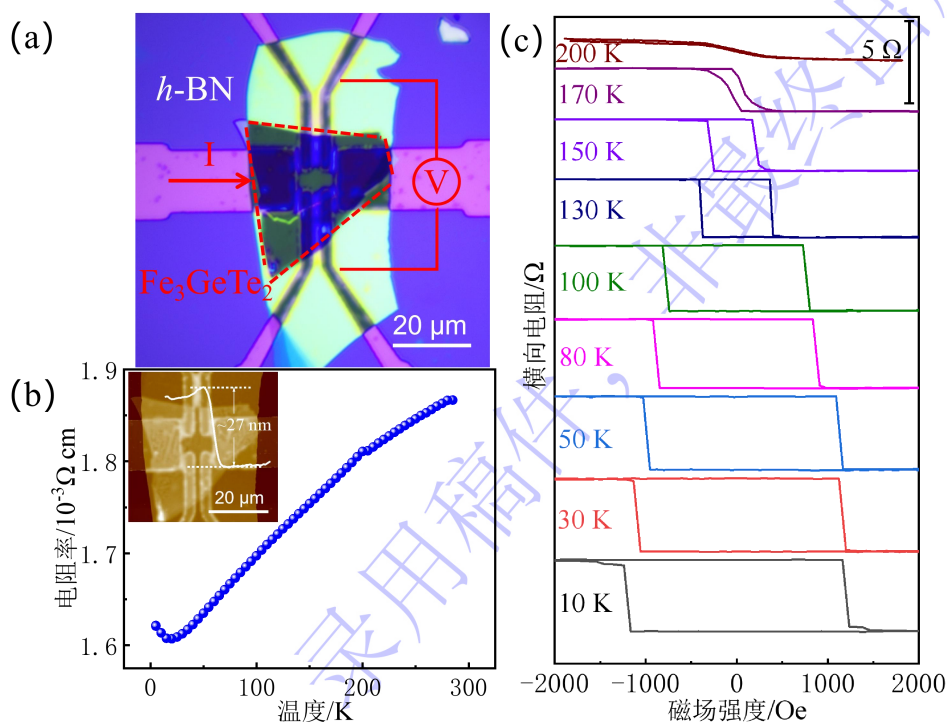


图3 (a) h -BN覆盖的 Fe_3GeTe_2 器件光学图像；(b) 器件电阻率随温度的变化，左上插图：器件的AFM图像；(c) 在10-200 K温度范围内，器件的横向电阻 R_{xy} 与外加磁场 H 的关系

Fig. 3. (a) Optical image of the h -BN-covered Fe_3GeTe_2 device; (b) Temperature dependence of the device resistivity, with the top-left inset showing an AFM image of the device; (c) The transverse resistance R_{xy} as a function of the applied magnetic field H in the temperature range of 10-200 K.

3.3 Te-doped BP纳米片的电学特性

图4(a)所示为Te-doped BP器件光学图像，顶层有 h -BN覆盖。通过AFM测量得到Te-doped BP厚度约为14 nm(图4(b)右上角插图)。测试了Te-doped BP器件纵向电阻随温度变化，如图4(b)所示。随着温度从5 K降低到60 K，电阻率急速下降；当温度升高到60 K以上时，电阻率基本保持不变，表明Te-doped BP纳米片具有典型的半导体特征。

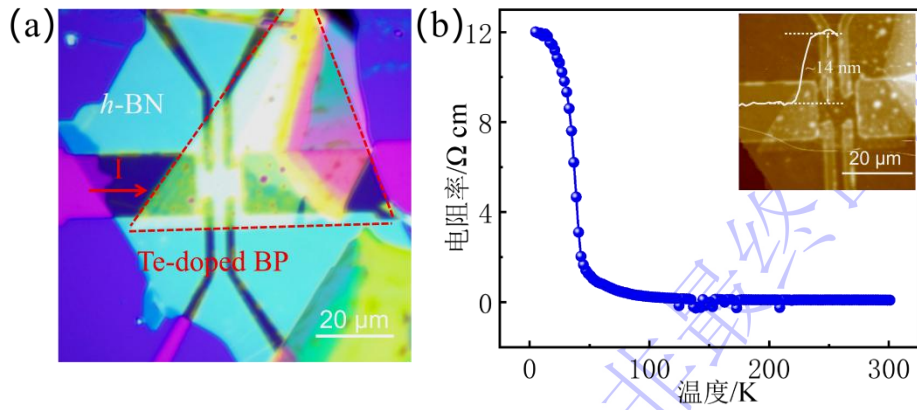


图4 (a) h -BN覆盖的Te-doped BP器件光学图像；(b) 器件电阻率随温度的变化，右上插图：器件的AFM图像

Fig.4. (a) Optical image of the h -BN-covered Te-doped BP device; (b) Temperature dependence of the device resistivity, with the top-right inset showing an AFM image of the device.

3.4 $\text{Fe}_3\text{GeTe}_2/\text{Te-doped BP}/\text{Fe}_3\text{GeTe}_2$ 异质结的结构和电学特性

图5(a)-(b)分别为 $\text{Fe}_3\text{GeTe}_2/\text{Te-doped BP}/\text{Fe}_3\text{GeTe}_2$ 异质结的光学图像和原子力图像。两个金属 Fe_3GeTe_2 铁磁电极被Te-doped BP间隔层分开，在整个器件上覆盖一层 $h\text{-BN}$ ，以防止自旋阀暴露在空气中污染或氧化。原子力图像显示顶部 Fe_3GeTe_2 层厚度为15.9 nm，中间Te-doped BP间隔层厚度为14 nm，底部 Fe_3GeTe_2 层厚度为14.6 nm。进一步研究了 $\text{Fe}_3\text{GeTe}_2/\text{Te-doped BP}/\text{Fe}_3\text{GeTe}_2$ 异质结的电流-电压(I - V)曲线和纵向电阻随温度的变化。如图5(c)所示，当温度为10 K时，测量得到线性的 I - V 曲线，表明 $\text{Fe}_3\text{GeTe}_2/\text{Te-doped BP}$ 界面形成了良好的欧姆接触。由图6(d)可以看出低温时异质结的电阻随温度升高而急剧减小，这是源于Kondo效应^[28]。随着温度的进一步升高，电阻逐渐增大，反映出典型的金属特性；异质结电阻主要由半导体材料Te-doped BP主导，但该异质结构表现出金属特性，这可能源于P原子与Fe/Ge/Te原子之间的杂化作用^[29,30]。

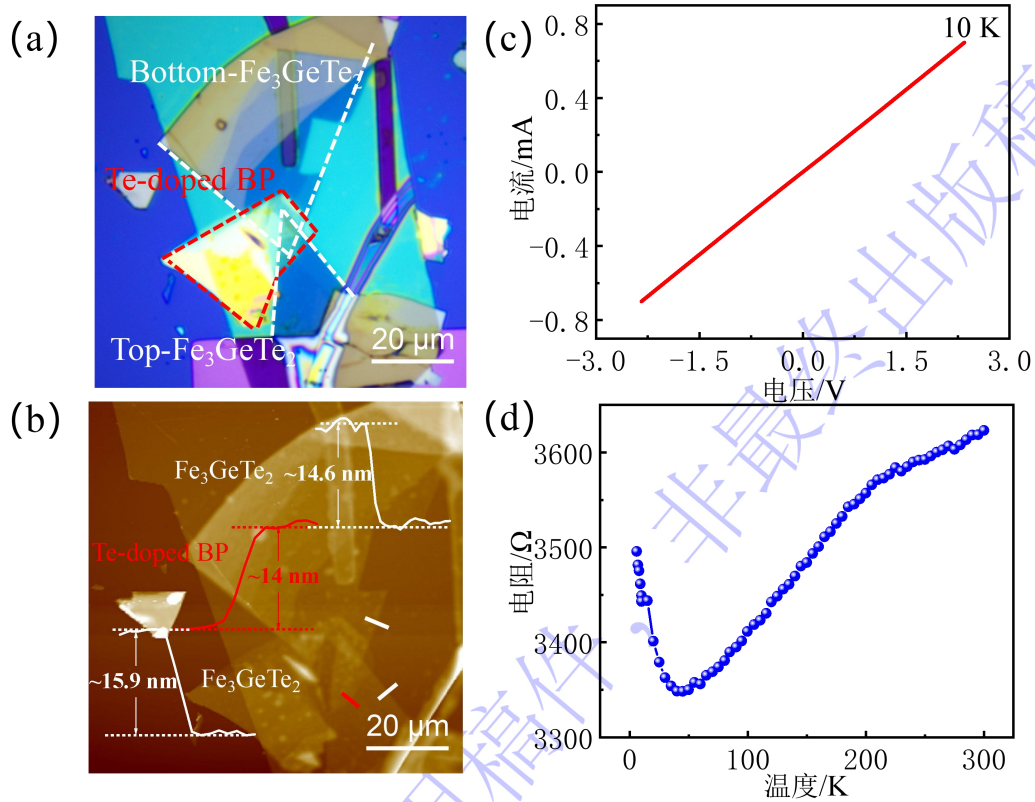


图5 (a) $h\text{-BN}$ 覆盖的 $\text{Fe}_3\text{GeTe}_2/\text{Te-doped BP}(14\text{ nm})/\text{Fe}_3\text{GeTe}_2$ 异质结器件的光学图像；(b) 器件的AFM图像；(c) 10 K时器件电压随电流变化曲线；(d) 电阻随温度的变化

Fig.5. (a) Optical image of the *h*-BN-covered Fe₃GeTe₂/Te-doped BP(14 nm)/ Fe₃GeTe₂ heterojunction device; (b) AFM image of the device; (c) Voltage versus current curve of the device at 10 K; (d) Temperature dependence of the resistance.

为了研究异质结的自旋阀效应，进一步测量了 Fe₃GeTe₂/Te-doped BP/Fe₃GeTe₂ 异质结的磁电阻曲线。众所周知，磁电阻的大小与铁磁层中磁化方向的排列紧密相关^[26]。图6(a)为10 K-170 K的磁电阻曲线，磁场方向垂直于样品表面。10 K时，在正向饱和磁场时，上下两层Fe₃GeTe₂的磁化方向平行排列，电阻(R_P)较低；随着磁场的减小，由于上下两层Fe₃GeTe₂的厚度不同，顶层Fe₃GeTe₂的矫顽力较小磁矩首先发生翻转，电阻逐渐增大；进一步减小磁场，磁电阻曲线出现一个平台，而平台上上下两层Fe₃GeTe₂磁化方向反平行排列则导致了高电阻(R_{AP})；继续降低磁场，底层Fe₃GeTe₂的磁矩发生翻转，上下两铁磁层的磁化方向再次平行排列，电阻重新回到低阻态。同样地，在升场分支中也观察到类似的磁电阻变化。在Fe₃GeTe₂/Te-doped BP/Fe₃GeTe₂异质结中，当温度从10 K升高到150 K时，观测到的台阶状的磁电阻曲线表明异质结的自旋阀效应。此外，低温下，降场分支和升场分支FGT的矫顽力存在差异，在Fe₃GeTe₂/MoSe₂/Fe₃GeTe₂^[31]和Fe₃GaTe₂/WSe₂/Fe₃GaTe₂^[32,33]异质结中也观察到了正场与负场的矫顽场存在差异。文献报道指出，Fe₃GeTe₂的磁化翻转主要由畴壁运动主导^[34]。在Fe₃GeTe₂/Te-doped BP/Fe₃GeTe₂异质结构中，观测到的不对称磁翻转行为可能与缺陷和杂质引起的钉扎效应有关。根据磁电阻曲线，磁电阻率可以表示为

$$MR = \frac{R_{AP} - R_P}{R_P} \times 100\% \quad (1)$$

在10 K时，异质结的磁电阻率大约为0.30%。在Fe₃GeTe₂/*h*-BN/Fe₃GeTe₂范德华异质结中，由于*h*-BN的隧穿势垒作用，低温下观测到高达160%和36%的磁电阻效应^[35,36]。与之相比，半导体MoS₂作为间隔层构建Fe₃GeTe₂范德华异质结，最大的

磁电阻约为4%，源于 $\text{Fe}_3\text{GeTe}_2/\text{MoS}_2$ 界面良好的欧姆接触和 MoS_2 非隧穿势垒作用^[30]。本研究结果表明， $\text{Fe}_3\text{GeTe}_2/\text{Te-doped BP}$ 异质结界面呈现欧姆接触，说明Te掺杂黑磷也不是隧穿层。尽管Te掺杂能够有效增强黑磷的环境稳定性，但掺杂工艺易诱发晶格畸变与空位缺陷，导致体系磁电阻率数值偏小。随着温度的升高，磁电阻率呈单调下降趋势，源于铁磁层 Fe_3GeTe_2 的自旋极化的减小，如图6(c)所示。进一步研究了100 K时磁电阻的偏置电流依赖性。在偏置电流50 nA到30 μA 的范围内，异质结中观察到显著的自旋阀效应，如图6(b)所示。当偏置电流从50 nA增至500 nA时，磁电阻率快速减小；随着偏置电流进一步增加到30 μA ，磁电阻率缓慢降低，如图6(d)所示，这可能源于高能电子在Te-doped BP间隔层或 $\text{Fe}_3\text{GeTe}_2/\text{Te-doped BP}$ 界面处被局域陷阱态散射的概率更大有关。以上结果表明，半导体Te-doped BP层在异质结中对铁磁层之间的自旋输运起到关键作用。

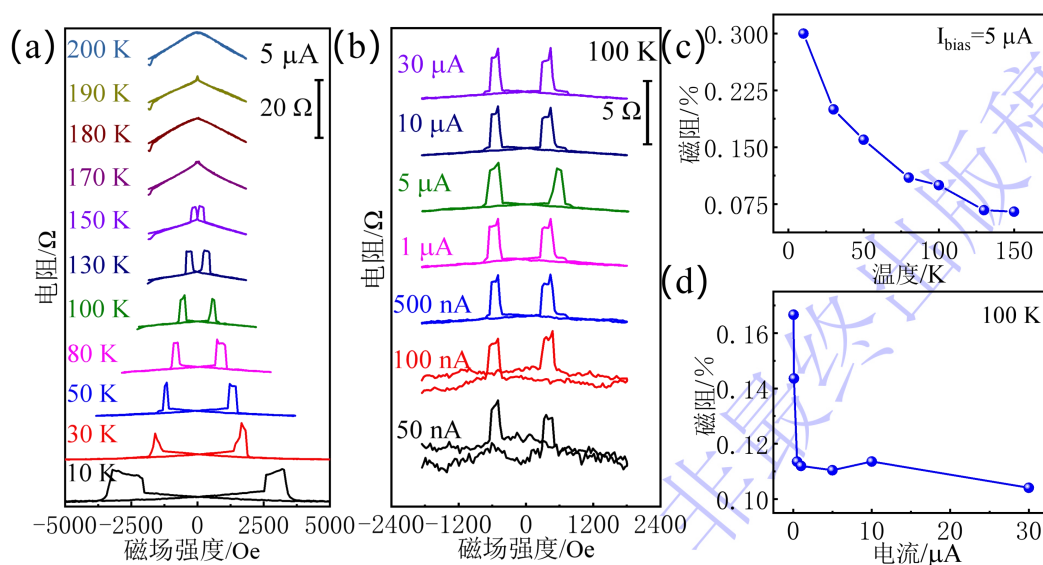


图6 (a) 不同温度下 $\text{Fe}_3\text{GeTe}_2/\text{Te-doped BP}(14\text{ nm})/\text{Fe}_3\text{GeTe}_2$ 异质结的磁电阻曲线；(b) 100 K时，不同偏置电流下异质结的磁电阻曲线；(c) 磁电阻率随温度变化曲线；(d) 磁电阻率随偏置电流变化曲线

Fig. 6. (a) Magnetoresistance curves of the $\text{Fe}_3\text{GeTe}_2/\text{Te-doped BP}(14\text{ nm})/\text{Fe}_3\text{GeTe}_2$

heterojunction at different temperatures; (b) Magnetoresistance curves of the heterojunction at

different bias currents at 100 K; (c) Temperature dependence of magnetoresistance ratio; (d)

Dependence of magnetoresistance ratio on bias current.

为探究磁场方向对异质结磁输运行行为的影响，如图7(a)所示，在温度100 K、偏置电流1 μA 的条件下，测量了磁场360°翻转下 $\text{Fe}_3\text{GeTe}_2/\text{Te-doped BP}/\text{Fe}_3\text{GeTe}_2$ 异质结的磁电阻曲线，均呈现自旋阀效应。在不同的磁场(即磁场与法线之间的夹角)方向下，异质结的磁电阻率基本保持恒定，不依赖于磁场的方向，如图7(b)所示。在100 K温度条件下，测量了二维 Fe_3GeTe_2 纳米片的角度依赖 R_{xy} - H 回线(图8(a))。当磁场方向改变时，二维 Fe_3GeTe_2 的磁化方向始终接近两种面外取向，并在这两种取向之间突然切换，而非持续朝磁场方向旋转，表明二维 Fe_3GeTe_2 的强垂直磁各向异性。图8(b)给出了二维 Fe_3GeTe_2 的矫顽力随角度的变化关系。当磁场角度从0°增加到90°时，二维 Fe_3GeTe_2 的矫顽力逐渐增大；0°时矫顽力最小，90°时矫顽力最大。在 $\text{Fe}_3\text{GeTe}_2/\text{Te-doped BP}/\text{Fe}_3\text{GeTe}_2$ 异质结中，当外加磁场的方向改变时，只要磁场强度足够驱动磁化翻转，由于 Fe_3GeTe_2 的垂直磁各向异性，翻转完成后磁矩稳定在垂直方向。因此，两个铁磁层磁化方向要么平行于法线方向，要么反平行于法线方向。磁电阻率只取决于这两种状态间的电阻差，与外加磁场的原始方向无关。观测到的各向同性磁电阻可能与 Fe_3GeTe_2 的垂直磁各向异性紧密相关。此外，两个 Fe_3GeTe_2 铁磁层的矫顽力表现出明显的角度依赖性，如图7(c)所示。当外加磁场角度为90°和270°时，两个 Fe_3GeTe_2 铁磁层矫顽力均达到最大值；当外加磁场角度为0°和180°时，两个 Fe_3GeTe_2 铁磁层矫顽力均为最小，进一步证实了 Fe_3GeTe_2 的垂直磁各向异性。异质结的矫顽力具有各向异性，为开发新型磁方向传感器提供了物理基础。

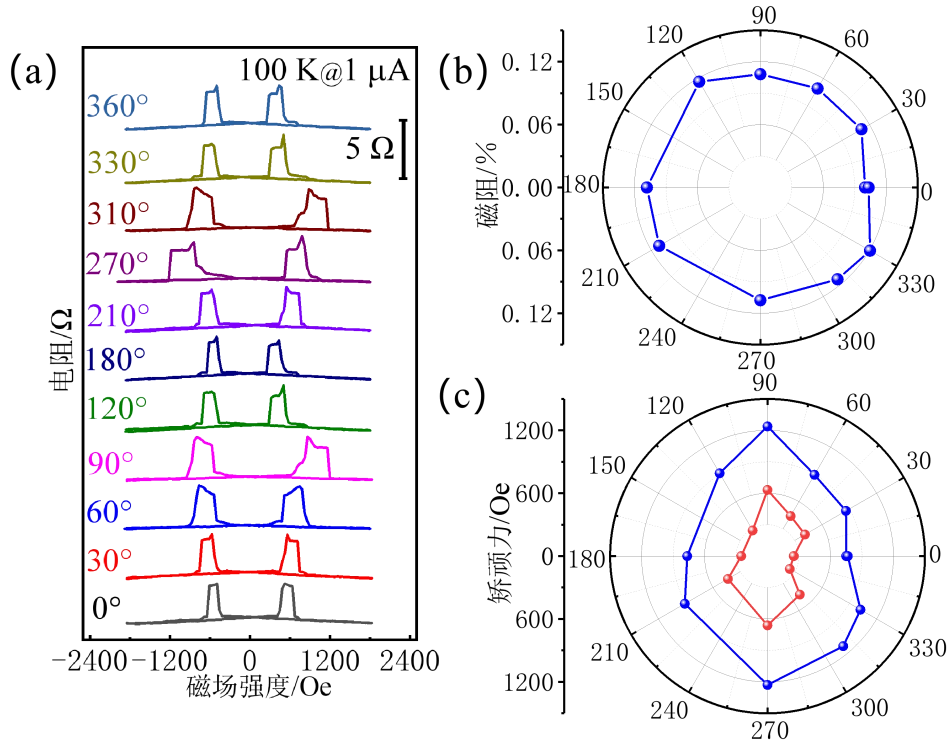


图7 (a) 100 K时，不同磁场方向（即磁场与法线之间的夹角）下 $\text{Fe}_3\text{GeTe}_2/\text{Te-doped BP}(14 \text{ nm})/\text{Fe}_3\text{GeTe}_2$ 异质结的磁电阻曲线；(b) 异质结的磁电阻率随磁场方向变化关系；(c) 异质结的矫顽力随磁场方向变化关系

Fig.7. (a) Magnetoresistance curves of the $\text{Fe}_3\text{GeTe}_2/\text{Te-doped BP}(14 \text{ nm})/\text{Fe}_3\text{GeTe}_2$ heterojunction at 100 K under different magnetic field orientations (i.e., the angle between the magnetic field and the normal direction); (b) Dependence of the magnetoresistance ratio of the heterojunction on magnetic field orientation; (c) Dependence of the coercivity of the heterojunction on magnetic field orientation.

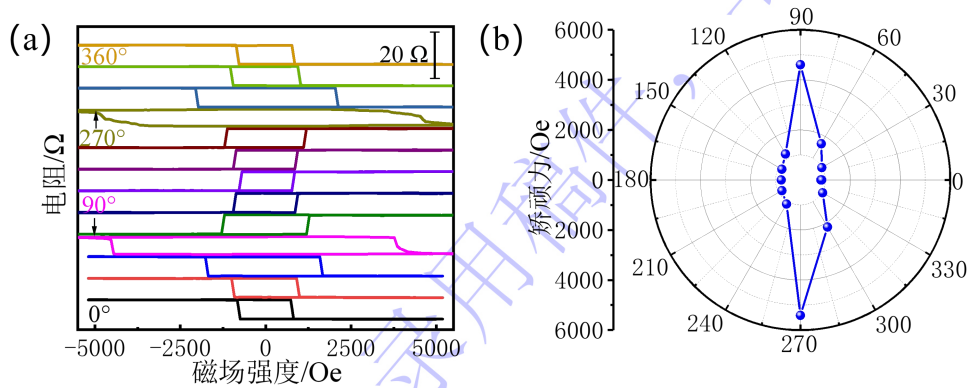


图8 (a) 100 K时，不同磁场方向（即磁场与法线之间的夹角）下 Fe_3GeTe_2 纳米片的磁电

阻曲线；(b) Fe_3GeTe_2 纳米片的矫顽力随磁场方向变化关系

Fig.8. (a) Magnetoresistance curves of Fe_3GeTe_2 nanoflake under different magnetic field directions at 100 K; (b) Coercivity of Fe_3GeTe_2 as a function of the magnetic field direction.

为了进一步研究Te-doped BP的厚度对磁电阻率的影响,我们制备了另外一个不同厚度的 Fe_3GeTe_2 (6.9 nm)/Te-doped BP(5.8 nm)/ Fe_3GeTe_2 (13.6 nm)异质结. 图9给出了温度为100 K时,不同偏置电流下异质结的磁电阻曲线. 与Te-doped BP(14 nm)异质结相比,不同偏置电流下该异质结的磁电阻率均降低. 理论计算表明,Te-doped BP的能隙随着厚度的增加逐渐减小^[26]. 在 Fe_3GeTe_2 /Te-doped BP/ Fe_3GeTe_2 异质结中,观测到的磁电阻率降低可能与Te-doped BP的能隙增大有关。

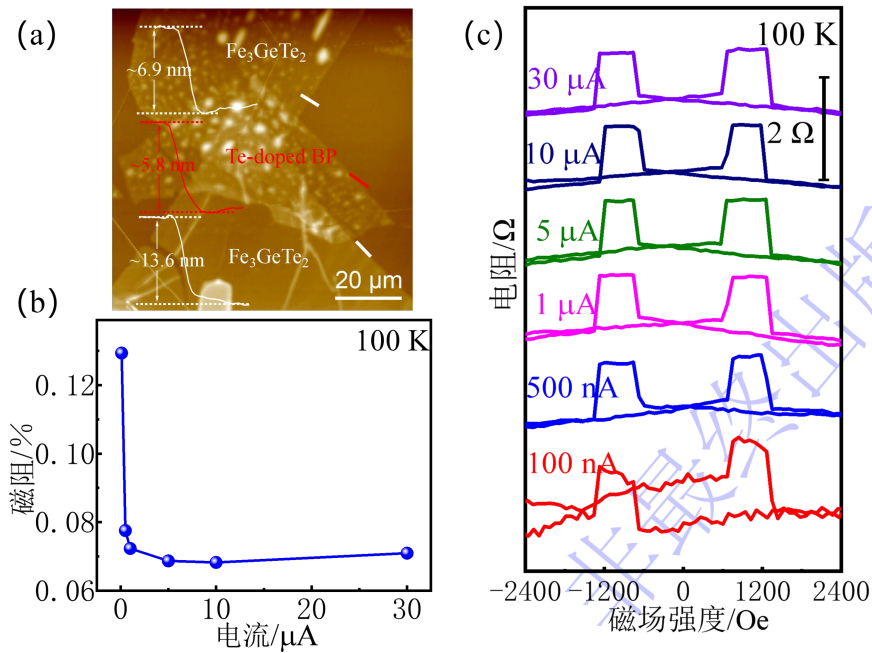


图9 (a) h -BN覆盖的 Fe_3GeTe_2 /Te-doped BP(5.8 nm)/ Fe_3GeTe_2 异质结器件的原子力图像；(b) 异质结磁电阻率随偏置电流变化曲线；(c) 100 K时,不同偏置电流下异质结的磁电阻曲线

Fig.9. (a) Atomic force microscopy image of the h -BN covered Fe_3GeTe_2 /Te-doped BP(5.8nm)/ Fe_3GeTe_2 heterostructure device; (b) Magnetoresistivity of the heterostructure as a function of bias current; (c) Magnetoresistance curves of the heterostructure under different bias

currents at 100 K.

4 结 论

本文研究了 $\text{Fe}_3\text{GeTe}_2/\text{Te-doped BP}/\text{Fe}_3\text{GeTe}_2$ 异质结的自旋阀效应。

(1) 采用化学气相输运方法和高温高压法分别合成了 Fe_3GeTe_2 块体单晶和碲掺杂的黑磷晶体。通过机械剥离、干法转移和微纳加工技术工艺制备了 $\text{Fe}_3\text{GeTe}_2/\text{Te-doped BP}/\text{Fe}_3\text{GeTe}_2$ 异质结器件。

(2) 低温10 K时, 测量得到异质结 I - V 曲线呈线性, 这表明 $\text{Fe}_3\text{GeTe}_2/\text{Te-doped BP}$ 界面形成了良好的欧姆接触。低温区电阻随升温急剧降低的现象归因于Kondo效应, 而高温区电阻随升温逐渐增大的趋势则揭示了异质结的金属特性。

(3) 在变温和变电流的磁电阻测试中, 均观测到了台阶状的曲线, 表明异质结具有明显的自旋阀效应。低温10 K下, 器件的磁电阻率为0.30 %, 此后随温度上升单调降低, 该现象源于铁磁层 Fe_3GeTe_2 自旋极化随温度减小特性。此外, 磁电阻率可以通过偏置电流调控。磁电阻率表现出随偏置电流增大而下降的趋势, 源于高能电子在Te-doped BP间隔层或界面处散射概率增大。

(4) 当磁场方向改变时, 异质结具有各向同性的磁电阻和各向异性的矫顽力, 展现出这类材料在磁传感与自旋电子器件中的应用潜力。

参考文献

- [1] Albarakati S, Tan C, Chen Z-J, Partridge J G, Zheng G L, Farrar L, Mayes E L H, Field M R, Lee C G, Wang Y H, Xiong Y M, Tian M L, Xiang F X, Hamilton A R, Tretiakov O A, Culcer D, Zhao Y-J, Wang L 2019 *Sci. Adv.* **5** eaaw0409
- [2] He X, Zhang C H, Zheng D X, Li P, Xiao J Q, Zhang X X 2023 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **15** 9649

- [3] Wang Z, Sapkota D, Taniguchi T, Watanabe K, Mandrus D, Morpurgo A F 2018 *Nano Lett.* **18** 4303
- [4] Yang H Z, Ormaza M, Chi Z D, Dolan E, Ingla-aynés J, Safeer C K, Herling F, Ontoso N, Gobbi M, Martín-García B, Schiller F, Huseo L E, Casanova F 2023 *Nano Lett.* **23** 4406
- [5] Yang H, Valenzuela S O, Chshiev M, Couet S, Dieny B, Dlubak B, Fert A, Garello K, Jamet M, Jeong D-E, Lee K, Lee T, Martin M-B, Kar G S, Sénéor P, Shin H-J, Roche S 2022 *Nature* **606** 663
- [6] Edelstein V M 1990 *Solid State Commun.* **73** 233
- [7] Chen Z Y, Lu X Q, Qiao J W, Liu J Q, Qin W 2022 *Nano Lett.* **22** 5481
- [8] Li X L, Lü J-T, Zhang J, You L, Su Y R, Tsymbal E Y 2019 *Nano Lett.* **19** 5133
- [9] Alghamdi M, Lohmann M, Li J X, Jothi P R, Shao Q M, Aldosary M, Su T, Fokwa B P T, Shi J 2019 *Nano Lett.* **19** 4400
- [10] Safeer C K, Ingla-Aynés J, Ontoso N, Herling F, Yan W J, Hueso L E, Casanova F 2020 *Nano Lett.* **20** 4573
- [11] Wu Y S, Hu Y X, Wang C, Zhou X, Hou X F, Xia W, Zhang Y W, Wang J H, Ding Y F, He J D, Dong P, Bao S, Wen J S, Guo Y F, Watanabe K, Taniguchi T, Ji W, Wang Z-J, Li J 2023 *Adv. Mater.* **35** 2302568
- [12] Zhu J-X, Janoschek M, Chaves D S, Cezar J C, Durakiewicz T, Ronning F, Sassa Y, Mansson M, Scott B L, Wakeham N, Bauer E D, Thompson J D 2016 *Phys. Rev. B* **93** 144404
- [13] Tian C-K, Wang C, Ji W, Wang J-C, Xia T-L, Wang L, Liu J-J, Zhang H-X, Cheng P 2019 *Phys. Rev. B* **99** 184428
- [14] Wang H T, Lu H C, Guo Z X, Li A, Wu P C, Li J, Xie W R, Sun Z M, Li P, Damas H, Friedel A M, Migot S, Ghanbaja J, Moreau L, Fagot-Revurat Y, Petit-Watelot S, Hauet T, Robertson J, Mangin S, Zhao W, Nie T X 2023 *Nat. Commun.* **14** 2483
- [15] Fei Z Y, Huang B, Malinowski P, Wang W B, Song T C, Sanchenz J, Yao W, Xiao D, Zhu X Y, May A F, Wu W D, Cobden D H, Chu J-H, Xu X D 2018 *Nat. Mater.* **17** 778
- [16] Fujita R, Bassirian P, Li Z X, Guo Y F, Mawass M A, Kronast F, Van Der Laan G, Hesjedal T 2022 *ACS Nano* **16** 10545

- [17]Wang X, Tang J, Xia X X, He C L, Zhang J W, Liu Y Z, Wan C H, Fang C, Guo C Y, Yang W L, Guang Y, Zhang X M, Xu H J, Wei J W, Liao M Z, Lu X B, Feng J F, Li X X, Peng Y, Wei H X, Yang R, Shi D X, Zhang X X, Han Z, Zhang Z D, Zhang G Y, Yu G Q, Han X F 2019 *Sci. Adv.* **5** eaaw8904
- [18]Zhang G J, Guo F, Wu H, Wen X K, Yang L, Jin W, Zhang W F, Chang H X 2022 *Nat. Commun.* **13** 5067
- [19]SCHWIERZ F 2010 *Nat. Nanotechnol.* **5** 487
- [20]Yu Z H, Ong Z-Y, Li S L, Xu J-B, Zhang G, Zhang Y-W, Shi Y, Wang X R 2017 *Adv. Funct. Mater.* **27** 1604093.
- [21]Fan S, Li J, Cao H-Q, Liu X, Cao M, Liu T, Xu T, Su J 2022 *J. Mater. Chem. C* **10** 14053.
- [22]Sun J, Zheng G Y, Lee H-W, Liu N, Wang H T, Yao H B, Yang W S, Cui Y 2014 *Nano Lett.* **14** 4573
- [23]Kou L Z, Chen C F, Smith S C 2015 *J. Phys. Chem. Lett.* **6** 2794
- [24]Dai J, Zeng X C 2014 *J. Phys. Chem. Lett.* **5** 1289
- [25]Hao C X, Wen F S, Xiang J Y, Yuan S J, Yang B C, Li L, Wang W H, Zeng Z M, Wang L M, Liu Z Y, Tian Y J 2016 *Adv. Funct. Mater.* **26** 2016
- [26]Yang B C, Wan B S, Zhou Q H, Wang Y, Hu W T, Lv W M, Chen Q, Zeng Z M, Wen F S, Xiang J Y, Yuan S J, Wang J L, Zhang B, Wang W, Zhang J Y, Xu B, Zhao Z S, Tian Y J, Liu Z Y 2016 *Adv. Mater.* **28** 9408
- [27]Sugai S, Shirotani I 1985 *Solid State Commun.* **53** 753
- [28]Zhao M T, Chen B B, Xi Y L, Zhao Y Y, Xu H, Zhang H R, Cheng N Y, Feng H F, Zhuang J C, Pan F, Xu X, Hao W C, Li W, Zhou S, Dou S X, Du Y 2021 *Nano Lett.* **21** 6117
- [29]Jin W, Zhang G J, Wu H, Yang L, Zhang W F, Chang H X 2023 *Nanoscale* **15** 5371
- [30]Lin H L, Yan F G, Hu C, Lv Q S, Zhu W K, Wang Z, Wei Z M, Chang K, Wang K Y 2020 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12** 43921
- [31]Zhu S G, Lin H L, Zhu W K, Li W H, Zhang J, Wang K Y 2024 *Appl. Phys. Lett.* **124** 222401
- [32]Pan H Y, Singh A K, Zhang C S, Hu X Q, Shi J Y, An L H, Wang N Z, Duan R H, Liu Z, Parkin S S P, Deb P, Gao W B 2024 *InfoMat.* **6** e12504

- [33]Zhu W K, Xie S H, Lin H L, Zhang G J, Wu H, Hu T G, Wang Z A, Zhang X M, Xu J H, Wang Y J, Zheng Y H, Yan F G, Zhang J, Zhao L X, Patane A, Zhang J, Chang H X, Wang K Y 2022 *Chinese Phys. Lett.* **39** 128501
- [34]Zhang W J, Ma T P, Hazra B K, Meyerheim H, Rigvedi P, Yin Z H, Srivaatava A K, Wang Z, Gu K, Zhou S M, Wang S G, Yang S-H, Guan Y C, Parkin S S P 2024 *Nat. Commun.* **15** 4851
- [35]Wang Z, Sapkota D, Tanlguchi T, Watanabe K, Mandrus D, Morpurgo A F 2018 *Nano Lett.* **18** 4303
- [36]Zhou L, Huang J W, Tang M, Qiu C Y, Qin F, Zhang C R, Li Z Y, Wu D, Yuan H T 2023 *InfoMat.* **5** e12371

录用稿件，非最终出版稿

Spin-Valve Effect in $\text{Fe}_3\text{GeTe}_2/\text{Te-doped BP}/\text{Fe}_3\text{GeTe}_2$ van der Waals Heterostructures*

Kong Lingqi^{1)†} Tian Yuxin^{1)‡} Hu Shuai^{1)†} Ye Kun^{1)†} Zhang Fang^{2)†} Jia Zhiyan¹⁾

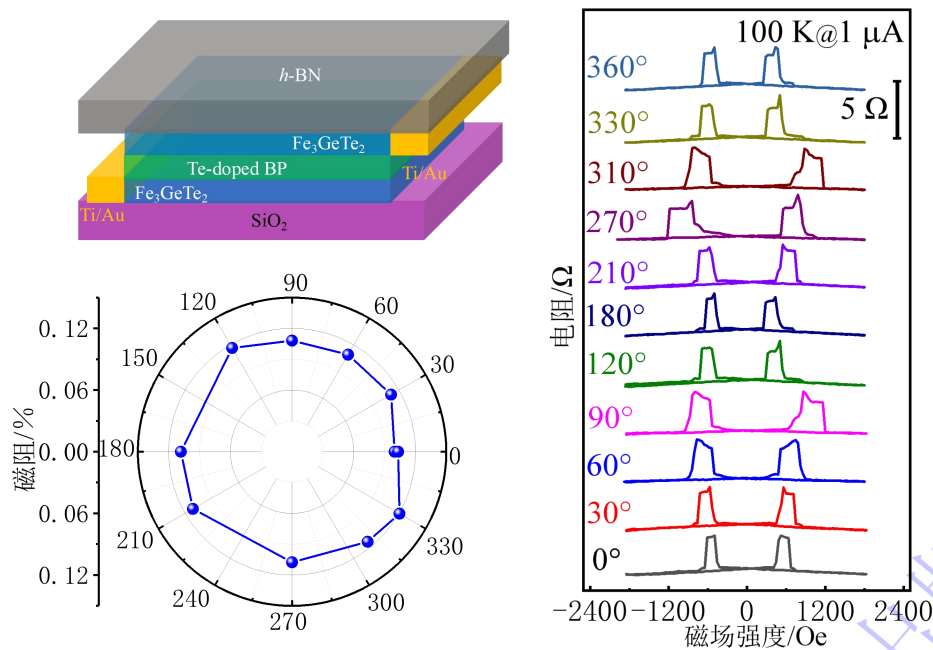
1) (School of Materials Science and Engineering, Tiangong University, Tianjin 300387, China)

2) (School of Physical Science and Technology, Tiangong University, Tianjin 300387, China)

Abstract

A spin valve is a typical multilayer stacked structure composed of two ferromagnetic layers separated by a nonmagnetic spacer layer. As a core component of spintronics, it is widely used in memory technologies such as magnetoresistive random-access memory, magnetic sensors, and programmable logic devices. In recent years, two-dimensional van der Waals (vdW) materials have exhibited unique advantages in atomically flat interfaces, low defect density, and adjustable electronic band structures, providing an effective pathway for the miniaturization and low power consumption of next-generation spin valve devices. In spin valves, the choice of spacer layer material is critical to device performance. Tellurium-doped black phosphorus (Te-doped BP) is a promising two-dimensional semiconductor with a tunable band gap. Te doping can effectively suppress oxidation degradation process of pristine black phosphorus and significantly enhanced environmental stability, which makes it as an ideal candidate for spin transport channels in vdW heterostructures. In this work, we successfully construct an all-two-dimensional $\text{Fe}_3\text{GeTe}_2/\text{Te-doped BP}/\text{Fe}_3\text{GeTe}_2$ vdW heterostructure, where the ferromagnetic Fe_3GeTe_2 nanosheets serve as the upper and lower magnetic electrodes, and the semiconductor Te-doped BP nanosheet acts as the intermediate nonmagnetic spacer layer. Systematic magnetotransport measurements are performed to investigate the spin-dependent transport behavior of the fabricated heterostructure. The measured magnetoresistance curves exhibit step-shape, indicating the spin-valve effect in the $\text{Fe}_3\text{GeTe}_2/\text{Te-doped BP}/\text{Fe}_3\text{GeTe}_2$ heterostructure. At the low temperature of 10 K, the heterostructure achieves a magnetoresistance ratio of 0.30%. Furthermore, the magnetoresistance remains largely unchanged as the direction of the applied magnetic field changes. This angular-insensitive magnetoresistance characteristic

originates from strong perpendicular anisotropy of Fe_3GeTe_2 , namely the fixed orientation of the magnetic moments relative to the applied magnetic field. These results not only confirm the feasibility of using Te-doped BP as a spin transport channel for two-dimensional spintronic devices but also clarify the angular-insensitive magnetoresistance property of Fe_3GeTe_2 -based heterosture. This work broadens the potential application of doped black phosphorus in spintronic devices and provides a feasible experimental reference for the design and fabrication of low-dimensional spin valves with stable magnetotransport performance.



Keywords: Spin valve, two-dimensional, Fe_3GeTe_2 , Te-doped BP

* The project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. U24A6002, 52571263, 52571229), the Key Program of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 2022YFA1204003), the Key Research and Development Program of Tianjin (Grant No. 24YFXTZH00150), Natural Science Foundation Project of Tianjin (Grant No. 25JCQNJC00910), and the Science and Technology Project of the Young Top Talent Program of Hebei Provincial Department of Education (Grant No. BJK2023082).

These authors contributed equally.

† Corresponding author.E-mail: hushuai@tiangong.edu.cn

Corresponding author.E-mail: yekun@tiangong.edu.cn

Corresponding author.E-mail: zhangf@tiangong.edu.cn

The first author.E-mail: lingqikong02@163.com