



自旋和电荷分别掺杂的新一类稀磁 半导体研究进展

邓正 赵国强 靳常青

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

Deng Zheng Zhao Guo-Qiang Jin Chang-Qing

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 68, 167502 (2019) DOI: 10.7498/aps.68.20191114

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.68.20191114>

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

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>

Cu掺杂ZnO稀磁半导体磁电性能影响的模拟计算

Effects of Cu doped ZnO diluted magnetic semiconductors on magnetic and electrical performance from simulation and calculation

物理学报. 2015, 64(16): 167201 <https://doi.org/10.7498/aps.64.167201>

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>

高质量稀磁半导体(Ga, Mn)Sb单晶薄膜分子束外延生长

Molecular-beam epitaxy of high-quality diluted magnetic semiconductor (Ga, Mn)Sb single-crystalline films

物理学报. 2015, 64(7): 077501 <https://doi.org/10.7498/aps.64.077501>

源于非晶合金的透明磁性半导体

Transparent magnetic semiconductors from ferromagnetic amorphous alloys

物理学报. 2017, 66(17): 176113 <https://doi.org/10.7498/aps.66.176114>

一种数据非易失性、多功能和可编程的自旋逻辑研究进展

Recent progress of nonvolatile, multifunctional and programmable spin logic

物理学报. 2018, 67(12): 127201 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180906>

专题：纪念黄昆先生诞辰百年

自旋和电荷分别掺杂的新一类稀磁 半导体研究进展*

邓正¹⁾²⁾ 赵国强¹⁾²⁾ 靳常青^{1)2)3)†}

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)

3) (松山湖材料实验室, 东莞 523808)

(2019年7月19日收到; 2019年8月15日收到修改稿)

稀磁半导体兼具半导体材料和磁性材料的双重特性, 是破解摩尔定律难题的方案之一. 我们团队通过提出自旋和电荷分别掺杂的机制, 研制发现了一类新型稀磁半导体材料, 为突破经典稀磁半导体材料自旋和电荷一体掺杂引起的材料制备瓶颈提供了有效解决方案. $(\text{Ba}, \text{K})(\text{Zn}, \text{Mn})_2\text{As}_2$ (BZA) 等新型稀磁半导体通过等价掺杂磁性离子引入自旋、异价非磁性离子掺杂引入电荷, 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. 本文重点介绍 1) 几种代表性的自旋和电荷掺杂机制分离的新型稀磁半导体的发现与研制; 2) 新型稀磁半导体的 μ 子自旋弛豫与高压物性结构的调控; 3) 大尺寸单晶生长、基于单晶的安德烈夫异质结研制以及自旋极化率的测量. 通过新材料设计研制、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, 展现了这类新型稀磁半导体材料潜在的光明前景.

关键词: 新型稀磁半导体, 自旋电荷分别掺杂, 高居里温度, 单晶异质结**PACS:** 75.50.Pp, 74.62.Fj, 75.50.-y, 85.75.-d**DOI:** 10.7498/aps.68.20191114

1 引言

现代信息社会进入物联网和大数据时代, 对信息载体提出了运算更快、容量更大、能耗更低的要求, 然而基于传统半导体材料的信息技术正面临摩尔定律已接近极限的挑战. 从新材料探索这一源头出发, 探索颠覆性信息技术成为破解后摩尔时代难题的共识. 在诸多候选材料中, 兼具半导体材料和磁性材料双重特性的稀磁半导体, 因其与现有半导体产业的兼容性而被人们寄予厚望. 稀磁半导体早在 1991 年就受到美国国家科学研究委员会的关

注, 在其发布的咨文中指出, 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^[1]. 如果稀磁半导体在操控电荷的同时亦能调控其自旋自由度, 那将获得集运算、通讯、存储于一体的单一器件. 例如, 稀磁半导体将能用于半导体自旋场效应晶体管 (spin-FET)、非易失性存储器 (NVM)、自旋发光二极管 (spin-LED) 和光隔离器等^[2-4]. 这些器件会实现新一代低功耗、超高速的信息处理技术, 让未来的生活发生翻天覆地的变化^[5].

最初的稀磁半导体材料可以追溯到 20 世纪 60 年代的 EuSe 等化合物, 但是这些材料的磁性难以调控, 居里温度过低 (150 K 以下), 再加上其单

* 国家重点研发计划 (批准号: 2017YFB0405703, 2018YFA03057001) 和国家自然科学基金 (批准号: 11534016) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: jin@iphy.ac.cn

晶难以生长,使研究逐渐淡出人们的视线.之后虽然也陆续出现的II-IV、II-VI等稀磁半导体,但使稀磁半导体受到人们的广泛关注,还要归功于以(Ga,Mn)As为代表的III-V体系^[6,7].它能够与已经成熟的III-V族半导体产业集成,与III-V稀磁半导体构成的器件可能拥有丰富的磁、光、电耦合现象.稀磁半导体的实际应用既需要异质结又需要高于室温的居里温度(T_C),而“能否得到室温下工作的磁性半导体”也是《Science》创刊125周年之际发布的125个重大科学问题之一^[8].中国科学院半导体研究所的科研团队在这个领域做出了突出的贡献,他们将(Ga,Mn)As的最高居里温度提高到200 K^[9,10].

然而在(Ga,Mn)As等III-V体系中,也存在一些难以克服的瓶颈:(Ga³⁺,Mn²⁺)异价掺杂使Mn的含量难以有效提高,并且Mn离子极易进入间隙位.这既阻碍了材料居里温度的提升,又使得材料性能对生长工艺极为敏感.另一方面,(Ga³⁺,Mn²⁺)异价掺杂同时引入自旋和电荷(图1(a)),这种捆绑使得材料的载流子浓度和类型难以单独调控,导致得理论模型构建困难,难以得到一个普适性的物理图像^[11].这些难题成为制约(Ga,Mn)As等III-V体系进一步走向实用化的主要瓶颈.

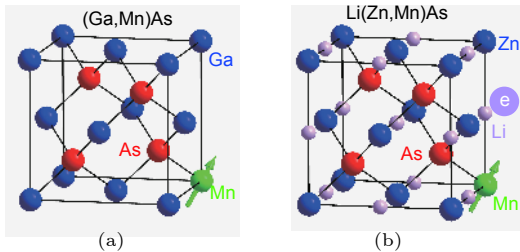


图1 (a) (Ga,Mn)As的晶体结构,其中Mn同时引入电荷和自旋;(b) Li(Zn,Mn)As的晶体结构,其中Mn仅引入自旋,电荷来自Li含量的变化^[12]

Fig. 1. (a) Crystal structure of (Ga,Mn)As, in which dependent charge and spin doping by Mn²⁺ dopant; (b) crystal structure of Li(Zn,Mn)As, in which spin is doped by isovalent (Zn,Mn) substitution while charge is doped by controlling Li concentration^[12].

为了破解上述难题,我们设计了通过自旋、电荷掺杂机制分离研制新型稀磁半导体(简称新型稀磁半导体)材料的方案:通过等价掺杂磁性离子引入自旋,在不同阳离子位进行异价非磁性离子掺杂引入电荷^[12-16].例如在新型稀磁半导体(Ba,K)(Zn,

Mn)₂As₂(简称BZA)中,通过等价的(Zn²⁺,Mn²⁺)掺杂引入自旋(局域磁矩),另一方面通过(Ba²⁺,K⁺)掺杂引入电荷(载流子),从而成功实现了稀磁半导体中电荷、自旋掺杂的分离,克服了(Ga,Mn)As的主要瓶颈^[17,18].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的纪录^[11,19].本文依照新材料研制、物性研究、简单原型器件构建这一“全链条”研究模式,介绍新型稀磁半导体的发展^[14,15,20-37].

2 新材料研制

2.1 I-II-V型Li(Zn,Mn)As

Li(Zn,Mn)As是首个发现的电荷与自旋掺杂分离的新型稀磁半导体材料,它与铁基超导LiFeAs化学组分接近.Li(Zn,Mn)As和(Ga,Mn)As有着相近的晶体结构,同属立方晶系,空间群均为 $F-43m$. $[ZnAs_4]$ 四面体构成了Li(Zn,Mn)As晶格的“骨架”,而Li⁺离子穿插于Zn²⁺离子之间(图1(b)).GaAs和LiZnAs均为直接带隙半导体,有着相近的能带结构和能隙宽度(LiZnAs为1.61 eV,GaAs为1.52 eV)^[12].Li(Zn,Mn)As中通过(Zn²⁺,Mn²⁺)等价磁性元素替代引入自旋、非磁性元素Li的过量掺杂引入电荷,从而实现了电荷与自旋掺杂机制的分离.通过调控Li的含量引入电荷,可以使电导行为从半导体性转变为金属性,同时载流子浓度也急剧增加,例如母体LiZnAs中载流子浓度为 $n_p \sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ (空穴型),而Li_{1.1}ZnAs的载流子浓度为 $n_p \sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ (同样为空穴型)^[12].同时掺杂电荷和局域自旋(即Mn离子)的样品呈现铁磁性,在固定Li的含量时,样品的居里温度随Mn浓度的增加而上升.如图2(a)所示, Li(Zn,Mn)As系列在配比为Li_{1.1}(Zn_{0.9}Mn_{0.1})As的样品中得到了50 K的 T_C .图2(b)是样品磁滞回线 $M(H)$ 的测量结果, Li(ZnMn)As的矫顽力仅为30 Oe左右,这为瞄准应用的自旋低场调控提供了可能.

传统稀磁半导体中,由于天然的“低固溶度”的限制,一些情况下会出现磁性团簇,而这些磁性团簇将干扰人们对材料本征铁磁的研究.为了排除Li(Zn,Mn)As的铁磁性来源与团簇的可能性,我们进行了反常霍尔效应的观测.反常霍尔效应(anomalous Hall effect, AHE)源于磁性材料内的自旋轨道耦合,是铁磁半导体的重要表现,是载流

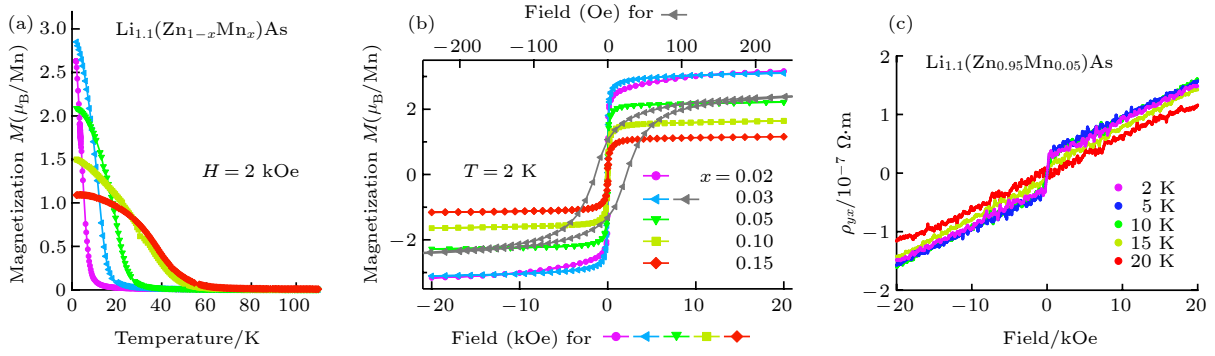


图 2 (a) 不同 Mn 含量 $\text{Li}_{1.1}(\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{As}$ 的 $M(T)$ 曲线; (b) 不同 Mn 含量 $\text{Li}_{1.1}(\text{Zn},\text{Mn})\text{As}$ 的 $M(H)$ 曲线, 其中灰色的磁滞回线对应了上方的横坐标; (c) 样品 $\text{Li}_{1.1}(\text{Zn}_{0.95}\text{Mn}_{0.05})\text{As}$ 在低温下的霍尔电阻, 15 K 以下表现出了明显的反常霍尔效应^[12]

Fig. 2. (a) Temperature dependence of magnetization of $\text{Li}_{1.1}(\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{As}$; (b) field dependence of magnetization of $\text{Li}_{1.1}(\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{As}$ at various temperatures; (c) Hall resistance of $\text{Li}_{1.1}(\text{Zn}_{0.95}\text{Mn}_{0.05})\text{As}$ and the anomalous Hall effect below 15 K^[12].

子与局域磁矩耦合的重要证据. 如图 3(c) 所示, 在居里温度以下 $\text{Li}(\text{Zn},\text{Mn})\text{As}$ 呈现出显著的反常霍尔效应, 证实了铁磁序是 $\text{Li}(\text{Zn},\text{Mn})\text{As}$ 的本征属性^[12].

2.2 II - II - V 型 $(\text{Ba},\text{K})(\text{Zn},\text{Mn})_2\text{As}_2$

稀磁半导体中磁性离子相距较远, 在维持一定浓度的前提下, 寻找更为理想的晶体结构以缩小磁性离子的平均间距, 这可以理解为变相引入“化学压力”, 将极有可能得到更高的居里温度. 在这一材料设计思路的指导下, 我们合成了 $(\text{Ba},\text{K})(\text{Zn},\text{Mn})_2\text{As}_2$, 属于四方 ThCr_2Si_2 结构, 空间群为 $I4/mmm$ (图 3(a)). 其中同价态 ($\text{Zn}^{2+},\text{Mn}^{2+}$) 掺杂提供自旋, 异价 ($\text{Ba}^{2+},\text{K}^{1+}$) 替代引入电荷, 同样使得电荷与自旋掺杂机制分离^[15]. 相比于 $\text{Li}(\text{Zn},\text{Mn})\text{As}$,

最近邻 Mn 离子的距离从 4.20 Å 压缩到 2.91 Å (图 3(b) 和图 3(c)), 最高居里温度从而由 $\text{Li}(\text{Zn},\text{Mn})\text{As}$ 中的 50 K 大幅增加至 BZA 中的 230 K^[18]. 此结构的另一大优势在于, 掺杂电荷载流子 (K^+) 的 Ba^{2+} 层与掺杂磁性离子 (Mn^{2+}) 的 ZnAs 层彼此分离, 在空间上避免了电荷对自旋的干扰. 这一点对针对 BZA 理论模型的构建尤为重要^[38].

如图 4(a) 所示, $(\text{Ba},\text{K})(\text{Zn},\text{Mn})_2\text{As}_2$ 的电阻测量结果同样表明 K 的掺杂量对材料的导电性起着至关重要的作用, 仅 5% 的 K 就将材料从半导体行为转变为金属行为. 对于结构相同仅掺杂量略微变化的一系列样品, 可以认为载流子的迁移率几乎相同, 那么电阻率的减小就意味着载流子浓度的增加. $(\text{Ba},\text{K})(\text{Zn},\text{Mn})_2\text{As}_2$ 的磁性同时受载流子浓度 (K 含量) 和局域磁矩浓度 (Mn 含量) 的影响, 通过成分优化, 我们在配比为 $\text{Ba}_{0.7}\text{K}_{0.3}(\text{Zn}_{0.85}\text{Mn}_{0.15})_2\text{As}_2$ 的样品中获得了 230 K 的居里温度 (图 4(b))^[18,39]. 居里温度以下, 样品中同样观察到了 AHE 效应 (图 4(c)), 证实了铁磁序是 $(\text{Ba},\text{K})(\text{Zn},\text{Mn})_2\text{As}_2$ 的本征属性.

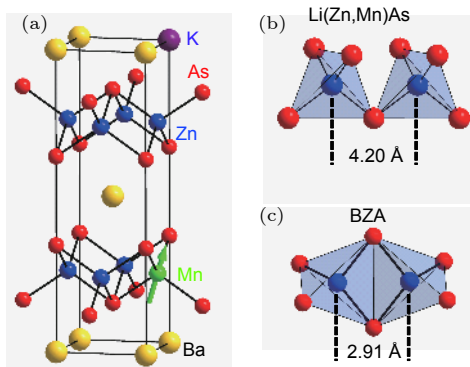


图 3 (a) BZA 的晶体结构中, Mn 引入自旋, K 引入电荷; (b) $\text{Li}(\text{Zn},\text{Mn})\text{As}$ 中 $[\text{Zn}/\text{MnAs}_4]$ 四面体的间距; (c) BZA 中 $[\text{Zn}/\text{MnAs}_4]$ 四面体的间距^[17]

Fig. 3. (a) Crystal structure of BZA, in which spin is doped by isovalent (Zn,Mn) substitution while charge is doped by (Ba,K) substitution; (b) distance of nearest $[\text{Zn}/\text{MnAs}_4]$ tetrahedra (4.20 Å) in $\text{Li}(\text{Zn},\text{Mn})\text{As}$; (c) distance of nearest $[\text{Zn}/\text{MnAs}_4]$ tetrahedra (2.91 Å) in BZA^[17].

2.3 其他类型的新型稀磁半导体材料

$\text{Li}(\text{Zn},\text{Mn})\text{P}$, $\text{Li}(\text{Cd},\text{Mn})\text{P}$ 是与 $\text{Li}(\text{Zn},\text{Mn})\text{As}$ 同构的稀磁半导体材料, 其显著的特点是: $\text{Li}(\text{Zn},\text{Mn})\text{P}$ 在载流子浓度比 $\text{Li}(\text{Zn},\text{Mn})\text{As}$ 低 2 个数量级的条件下仍然达到 34 K 的居里温度, 未来极有希望通过引入额外的载流子实现高居里温度^[15,40]; 与 $\text{Li}(\text{Zn},\text{Mn})\text{P}$ 相比, 4d 元素 Cd 的加入使 $\text{Li}(\text{Cd},\text{Mn})\text{P}$ 的载流子浓度大幅提升, 并在后者中发现了 80% 以上的巨大负磁阻, 这拓展了新

型稀磁半导体的应用范围^[36]. (Ba,K)F(Zn,Mn)As 是首个发现的氟-砷基的新型稀磁半导体, 其晶体结构与“1111”型铁基超导体相同, 为 ZrCuSiAs 型

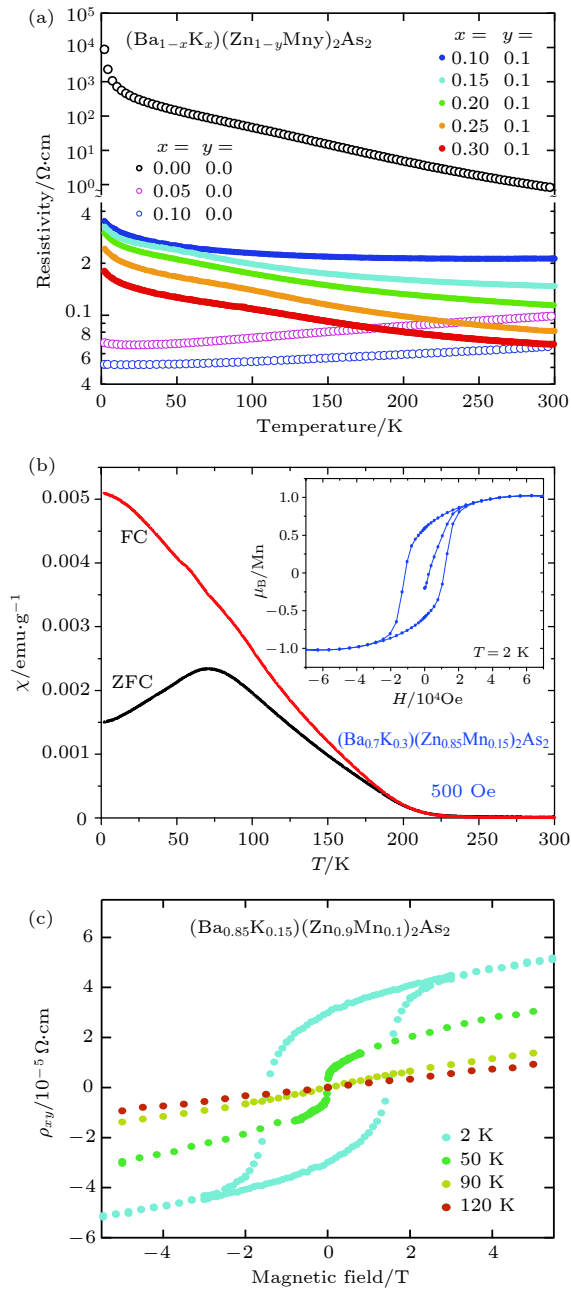


图 4 (a) 不同 K, Mn 含量 $(\text{Ba,K})(\text{Zn,Mn})_2\text{As}_2$ 的 $\rho(T)$ 曲线; (b) 样品 $(\text{Ba}_{0.7}\text{K}_{0.3})(\text{Zn}_{0.85}\text{Mn}_{0.15})_2\text{As}_2$ 的 $M(T)$ 和 $M(H)$, $M(T)$ 中上升的拐点即为 230 K 的居里温度点; (c) 样品 $(\text{Ba}_{0.85}\text{K}_{0.15})(\text{Zn}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})_2\text{As}_2$ 在低温下的霍尔电阻, 50 K 以下表现出了明显的反常霍尔效应^[17]

Fig. 4. (a) Temperature dependence of resistivity of $(\text{Ba,K})(\text{Zn,Mn})_2\text{As}_2$; (b) temperature dependence of magnetization and field dependence of magnetization (inset) of $(\text{Ba}_{0.7}\text{K}_{0.3})(\text{Zn}_{0.85}\text{Mn}_{0.15})_2\text{As}_2$, the upturn point, namely Curie temperature is 230 K; (c) Hall resistance of $(\text{Ba}_{0.85}\text{K}_{0.15})(\text{Zn}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})_2\text{As}_2$ and the anomalous Hall effect below 50 K^[17].

的四方结构. 其中 $[\text{ZnAs}_4]$ 四面体仍然构成结构的主体. 与“122”型 BZA 类似, 通过在 Ba^{2+} 位掺杂 K^+ 控制载流子, 在 Zn^{2+} 位掺杂 Mn^{2+} 引入自旋. 由于加入了负离子性极强的 F-离子, 相比于 BZA, $(\text{Ba,K})\text{F}(\text{Zn,Mn})\text{As}$ 的半导体性得到了极大的增强, 这对材料将来的应用是非常有利的^[29,41,42].

3 综合物性研究

以 $(\text{Ga,Mn})\text{As}$ 为代表的 III-V 体系中, Mn^{2+} 捆绑式掺杂自旋和电荷也给机理研究带来了诸多不便, 以至于至今仍未形成完全统一的磁性机理^[11]. 新型稀磁半导体中电荷掺杂与磁性离子掺杂完全分离, 以 BZA 为例, 电荷掺杂发生在 Ba 位, 在晶体结构和电子结构上与磁性层 $(\text{Zn,Mn})\text{As}$ 层隔离, 这将极大地简化铁磁模型的构建^[38]. 同时 BZA 能够以多晶和单晶的形式制备, 极大地丰富了材料研究手段: μ 子自旋弛豫、中子非弹性散射 (INS) 等对磁性材料至关重要的表征技术可以应用在 BZA 上^[33]. 由于电荷与自旋掺杂的分离, 新型稀磁半导体被认为非常适合理论研究, 并能为阐明稀磁半导体中磁相互作用起源以及磁有序的微观机制提供重要线索.

3.1 新型稀磁半导体材料的 μ 子自旋弛豫表征

μ 子自旋弛豫 (muon spin relaxation, μSR) 利用 μ 子磁矩在样品内部局域磁场中的拉莫进动来探测样品的磁性. 与中子技术相比, μSR 可以探测的磁信号提高了 10 倍以上, 因此非常适合用于研究稀磁半导体的磁有序以及磁动力学性质. 我们以 $\text{Li}_{1.1}(\text{Zn}_{0.95}\text{Mn}_{0.05})\text{As}$ ($T_C = 30\text{K}$) 为例, 介绍 μSR 实验对于新型稀磁材料所能够提供的信息. 一般而言, 样品都会在零场 (zero field, ZF) 模式与弱垂直场 (weak transverse field, WTF) 模式下进行测试, 为了简单起见, 我们仅介绍 ZF 模式的结果. 根据理论模型, 假设样品中存在铁磁相和顺磁相, ZF 谱上铁磁相和顺磁相的响应各不相同, 铁磁谱表现为 A 的快速衰减, 顺磁谱则反之. 因此 ZF 谱由铁磁谱与顺磁谱叠加构成, ZF 谱可以写为 (1) 式的形式^[12]:

$$\text{Asymmetry} = A_{\text{mag}} G_Z^L(t) + A_{\text{para}} \exp(-(\lambda t)^\beta), \quad (1)$$

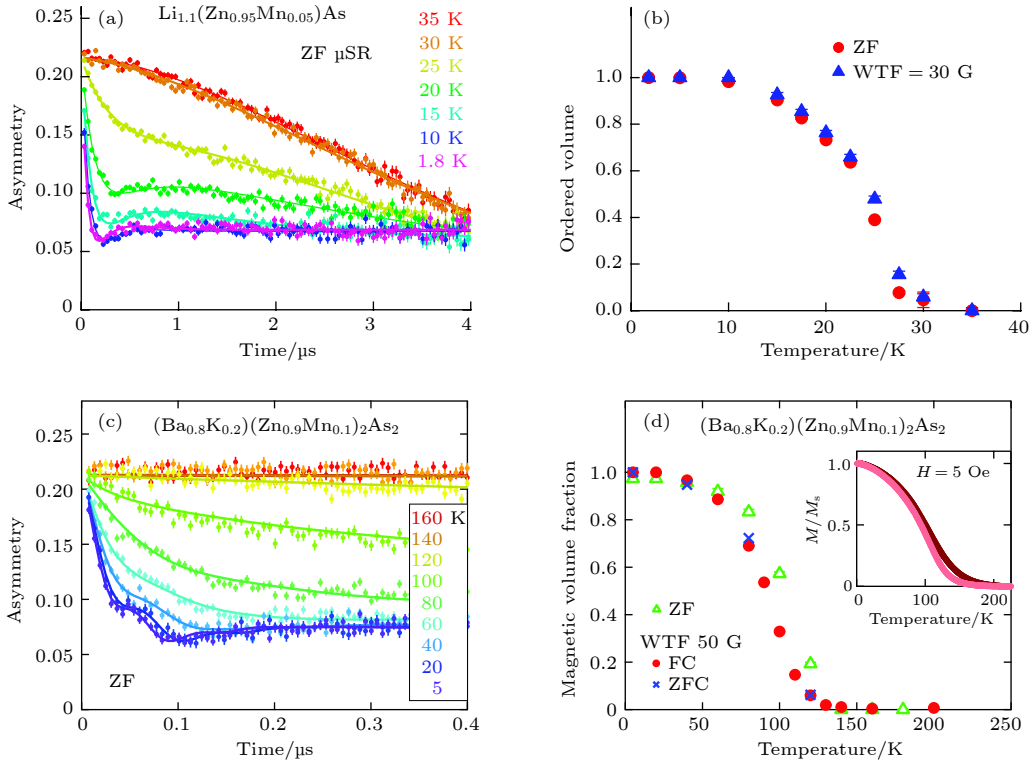


图 5 μ SR 测试结果汇总 (a) ZF 模式下 $\text{Li}_{1.1}(\text{Zn}_{0.95}\text{Mn}_{0.05})\text{As}$ 的时间谱; (b) ZF 模式与 WTF 模式下 $\text{Li}_{1.1}(\text{Zn}_{0.95}\text{Mn}_{0.05})\text{As}$ 铁磁含量的拟合结果, 两者互相吻合^[12]; (c) ZF 模式下 $(\text{Ba}_{0.8}\text{K}_{0.2})(\text{Zn}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})_2\text{As}_2$ 的时间谱; (d) ZF 模式与 WTF 模式下 $(\text{Ba}_{0.8}\text{K}_{0.2})(\text{Zn}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})_2\text{As}_2$ 铁磁含量的拟合结果, 铁磁体积含量与 SQUID 的测量结果吻合^[17]

Fig. 5. Results of muon spin relaxation measurements: (a) Time spectra of $\text{Li}_{1.1}(\text{Zn}_{0.95}\text{Mn}_{0.05})\text{As}$ in ZF process; (b) the volume fraction of the magnetically ordered region in $\text{Li}_{1.1}(\text{Zn}_{0.95}\text{Mn}_{0.05})\text{As}$, derived from ZF and WTF spectra^[12]; (c) time spectra of $(\text{Ba}_{0.8}\text{K}_{0.2})(\text{Zn}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})_2\text{As}_2$ in ZF process; (d) the volume fraction of the magnetically ordered region in $(\text{Ba}_{0.8}\text{K}_{0.2})(\text{Zn}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})_2\text{As}_2$, derived from ZF and WTF spectra^[17].

其中 A_{mag} 代表铁磁相比例, A_{para} 代表顺磁相比例. 如图 5(a) 所示, 随着温度的下降, 快速衰减的成分出现, 并且其所占比例逐渐增多, 说明样品中铁磁体积分数迅速上升. 通过拟合 (1) 式, 可以分别获得铁磁相和顺磁相的体积分数. 拟合结果汇总在图 5(b) 中, 图中清晰地显示 T_C 以下铁磁相含量迅速升高, 直到达到 100%. 并且 ZF 与 WTF 得到的体积分数非常吻合, 十分有力地表征了铁磁相变. 这个结果表明进入铁磁态后 $\text{Li}(\text{Zn}, \text{Mn})\text{As}$ 中的所有的局域自旋长程有序排列, 也就证明铁磁性是 $\text{Li}(\text{Zn}, \text{Mn})\text{As}$ 的本征属性. 同样, 我们在 BZA 和 $(\text{Ba}, \text{K})\text{F}(\text{Zn}, \text{Mn})\text{As}$ 等新型稀磁半导体上也获得了类似的结果 (图 5(c) 和 5(d)), 均证明了铁磁性是材料的本征属性^[17].

3.2 新型稀磁半导体材料的高压物性研究

BZA 的 T_C 已经达到 230 K, 距室温仅有一步之遥, 而物理压力是调节稀磁半导体磁性的有效手

段^[43]. BZA 等新型稀磁半导体材料具有较小的体弹模量, 易于压缩, 在较低的压力范围内就可以有效地调控材料的物理性能. 在得到居里温度的最优化压力区间后, 可以设计相应的等价态化学替代, 产生相应化学内压从而将物理压力的效果固化, 这将开辟常规条件下提升 BZA 的居里温度的新途径^[32,37]. 之前报道稀磁半导体压力调节实验中, 普遍选用活塞圆筒装置结合电输运测量的手段进行压力研究, 这种方式存在测量方式不直接, 压力范围有限 ($< 3 \text{ GPa}$) 等缺点^[43,44]. 由于 BZA 能够以体材料的形式制备, 因此可以结合金刚石压砧技术与同步辐射磁圆二色 (XMCD) 这种直接观测铁磁序的手段, 研究其铁磁序在高压下的演化.

图 6(a) 是样品 $(\text{Ba}_{0.75}\text{K}_{0.25})(\text{Zn}_{0.95}\text{Mn}_{0.05})_2\text{As}_2$ ($T_C = 150 \text{ K}$) 常压下 As 的 K 边 X 射线吸收谱 (XAS) 以及 XMCD 谱. 由于 BZA 中载流子大多集中在 As 的 p 轨道, 因此 As 的 K 边上观察到的 XMCD 信号表明 p 轨道电子出现了很大程度的极

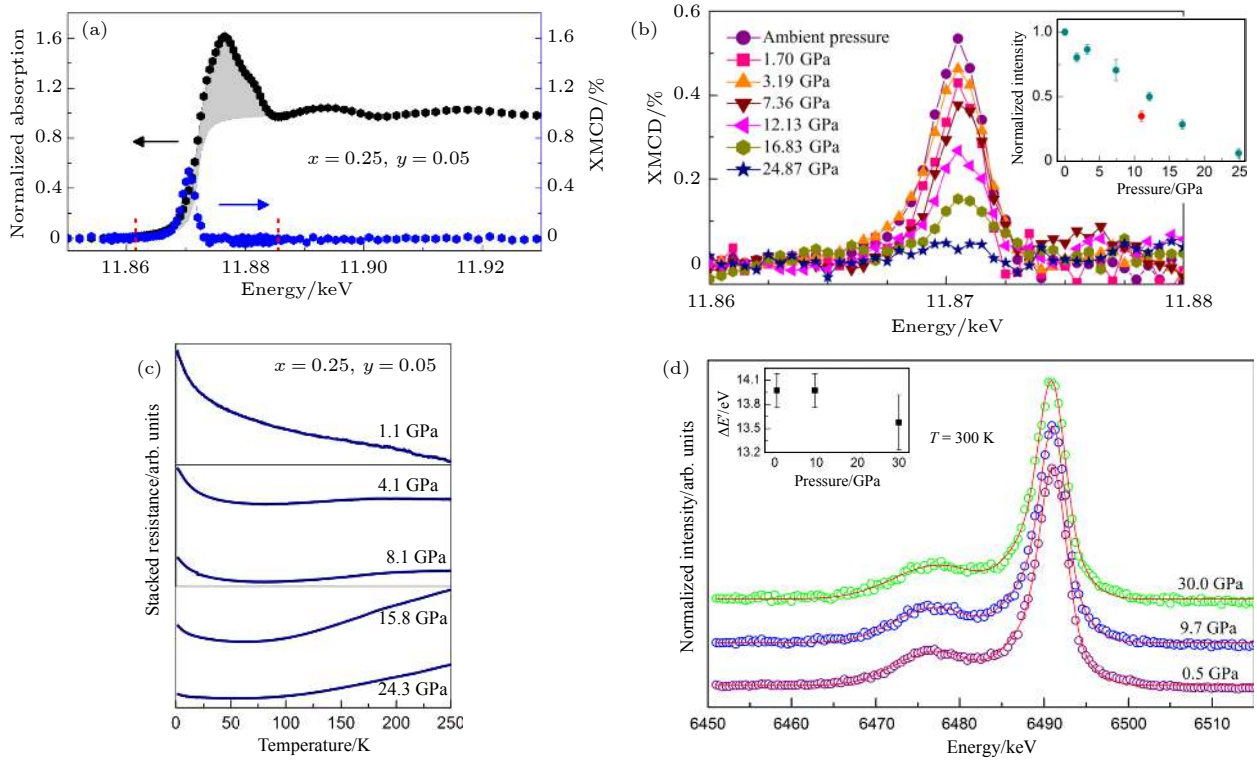


图 6 $(\text{Ba}_{0.75}\text{K}_{0.25})(\text{Zn}_{0.95}\text{Mn}_{0.05})_2\text{As}_2$ 的高压表征 (a) 常压下 As 的 K 边 XAS 和 XMCD 谱; (b) 2 K 时高压原位的 As-K 边 XMCD 谱, 插图为 XMCD 谱的最高值随压力的变化; (c) 不同压力的电阻-温度曲线; (d) 常温下 XES 谱随压力的演化, 插图为 $\Delta E'$ 随压力变化^[26,34]

Fig. 6. *In-situ* high pressure properties of $(\text{Ba}_{0.75}\text{K}_{0.25})(\text{Zn}_{0.95}\text{Mn}_{0.05})_2\text{As}_2$: (a) As K-edge XAS near edge structure (black curve) and XMCD (blue curve) data taken at $T = 2$ K and ambient pressure; (b) pressure-dependent As K-edge XMCD signal, the inset is XMCD peak intensity normalized to unity at ambient pressure, green data points are compression data, while the red data point was obtained on decompression; (c) temperature-dependent resistance plots at various pressures; (d) X-ray emission spectra at high pressures and room temperature, the spectra were shifted in the vertical for clarity, red solid lines are fits using three Gaussian functions; left corner inset: energy difference $\Delta E'$ ^[26,34].

化, 这是 BZA 内 Mn-As 之间产生 p-d 电子杂化的直接证据, 也证明了 BZA 中铁磁性来源于巡游电子的诱导^[26]. 图 6(b) 2 K 时高压原位的 As-K 边 XMCD 谱, 其强度随着压力的变化而下降, 说明压力对材料磁性的有效调控. 由于 XMCD 谱的强度与 T_C 成正相关, 因此可以推测样品的 T_C 随压力增加而持续下降^[26].

稀磁半导体的铁磁序来源于载流子诱导的长程有序局域磁矩. 因此为了研究 T_C 下降的原因, 需要研究载流子和局域磁矩分别随压力的演化. 通过高压原位电输运测量, 我们发现 BZA 在压力作用下, 其导电性发生半导体行为到金属行为的转变 (图 6(c)), 说明压力使载流子巡游性增加, 这与 T_C 下降的结果并不吻合^[26]. 为了研究 Mn 离子局域磁矩随压力的演化, 我们进行了原位 X 射线发射谱 (XES) 研究. 这里重点关注 Mn 的 $K\beta$ 谱, 它由主峰 $K\beta_{1,3}$ 和卫星峰 $K\beta'$ 组成, $K\beta_{1,3}$ 与 $K\beta'$ 的能

量差 ($\Delta E'$) 与 Mn 离子上的局域磁矩成正比. 我们发现 $\Delta E'$ 随压力变化并不大, 尤其是 0 GPa 和 10 GPa 下的 $\Delta E'$ 几乎完全相同 (图 6(d)), 这说明 Mn 离子上的局域磁矩并不随压力发生明显变化^[34].

我们进一步通过高压同步辐射 XRD 研究材料晶体结构随压力的演化, 图 7 所示 BZA 的晶格在高压下发生各向异性畸变, 具体表现在: 1) ZnAs 层间 As-As 压缩率远高于层内压缩率, 导致层间 As-As 发生强烈杂化, 进而导致层内载流子向层间转移, 使得 Mn 之间铁磁耦合减弱^[45]; 2) ZnAs 层内的 $[\text{MnAs}_4]$ 四面体产生畸变, 偏离理想的四面体构型, As-Zn-As 夹角 α 逐渐偏离理想四面体构型的夹角 ($\sim 109.4^\circ$), 这使得 Mn 的 d 电子与 As 的 p 电子交叠减少, 进而导致 p-d 杂化减弱^[34].

总而言之, 压力使晶格发生畸变, 从而使 p-d 交换作用减弱, 进而削弱了铁磁关联并降低居里温度. 尽管如此, 未来如果能通过不同尺寸离子的

化学掺杂抵消压力下结构的畸变, 将很有可能得到更高的居里温度. 另一方面, 可以通过薄膜应力模拟定向外压力, 比如如在 Zn/MnAs 层内产生压力, 从而避免物理压力带来的晶格畸变, 则极有可能实现居里温度的提升.

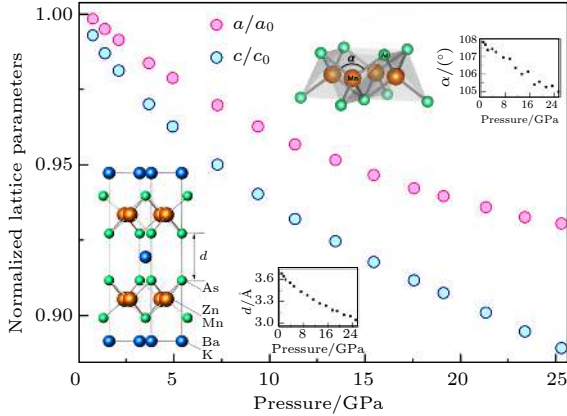


图 7 $(\text{Ba}_{0.80}\text{K}_{0.20})(\text{Zn}_{0.95}\text{Mn}_{0.05})_2\text{As}_2$ 的晶格常数随压力的变化, 左下角插图显示了 ZnAs 层间 As-As 距离, 右上角插图显示了 MnAs_4 四面体内的 As-Zn-As 夹角 α ^[34]

Fig. 7. Lattice parameters of $(\text{Ba}_{0.80}\text{K}_{0.20})(\text{Zn}_{0.95}\text{Mn}_{0.05})_2\text{As}_2$ as a function of pressure. Data were normalized to unity at ambient pressure. Left corner inset: crystal structure of $(\text{Ba},\text{K})(\text{Zn},\text{Mn})_2\text{As}_2$, and the pressure dependence of inter-layer As-As distance d . Upper right corner inset: MnAs_4 tetrahedron geometry, and the pressure dependence of As-Mn-As bond angle α in the MnAs_4 tetrahedron^[34].

3.3 新型稀磁半导体材料的自旋极化率研究

无论是为了机理研究还是未来的自旋器件应用, 自旋极化率对稀磁半导体材料而言都是一个关键参数. 前人已经利用安德烈夫反射结研究了经典稀磁体系的自旋极化率, 证明了这是目前测量自旋极化率最为有效的方法之一^[46]. 我们以 BZA 单晶为基础, 使用材料外延生长技术, 成功构建了 Pb-BZA 安德烈夫反射结, 并测量到了较高的自旋极化率. 关于安德烈夫反射结的构建将在下一节进行详细讨论.

我们通过测量安德烈夫反射结的 $I-V$ 曲线可以得到归一化的安德烈夫反射谱 $G/G_0(V)$, 这里微分电导 $G(V) = dI/dV$, 而 G_0 是 0.25 T 磁场下, 将铅的超导完全压制后得到的微分电导. 图 8(a) 所示的是不同温度下的反射谱, 我们利用修正的 Blonder-Tinkham-Klapwijk (BTK) 理论对测量安德烈夫反射谱进行分析, 拟合结果中的两个关键参数 Pb 的超导能隙 $\Delta = 1.3$ meV, 界面势垒 $Z =$

0.38, 均在合理范围, 说明拟合过程是正确的^[47]. 最终得到的自旋极化率为 $P = 66\%$, 这个数值高于 $(\text{Ga},\text{Mn})\text{Sb}$ 中得到的 57%, 以及第一种被预言半金属 NiMnSb 的 50%. 紧接着我们在散铁磁性 (asperomagnetic ordering) 的 $(\text{BaNa})(\text{ZnMn})_2\text{As}_2$ (简称 BNZA) 单晶上也构建了同样的 AR 结, 尽管 $(\text{BaNa})(\text{ZnMn})_2\text{As}_2$ 并不具有长程铁磁序, 但是如图 8(b) 所示仍在其中观测到了约为 50% 的自旋极化率^[48].

4 基于新型稀磁半导体构建同结构多组合异质结

探索基于新型稀磁半导体的简单异质结器件, 是将其向应用推广的关键一步. 结合新型稀磁半导体的特征, 我们设计并构建了基于 BZA 单晶的安德烈夫反射结. 首先, 我们成功生长了接近厘米尺寸的 BZA 单晶样品. 如图 9(a) 所示, 2θ 模式下的 XRD 谱中仅得到 (00K) 的衍射峰, 说明 BZA 单晶是沿着 ab 面生长的, 这与其层状的晶体结构是对应的. 如图 9(b) 所示, BZA 单晶表现出了显著的磁各向异性, 沿 c 方向的磁矩比 ab 面内的磁矩大一个数量级, 表明其易磁化轴是沿着 c 方向的. 无论 c 方向或者 ab 面内的磁矩, 均在 50 K 附近出现了磁化率的突然上升, 表明其居里温度为 50 K^[47]. 利用环氧树脂作为包覆层, 我们采用点接触的方式在 BZA 单晶上外延了铅 (Pb) 薄膜, 构成安德烈夫反射结的核心部分 (Pb-BZA 结), 反射结的整体结构如图 9(c) 所示. 利用此反射结, 我们成功测量了 BZA 的自旋极化率.

基于 BZA 单晶的安德烈夫反射结的成功构建, 为下一步探索基于新型稀磁半导体的多组合异质结奠定了技术基础. 源于新型稀磁半导体结构的特殊性, 它拥有多种结构相同的功能材料. 新型稀磁半导体发现之初, 人们就注意到 $\text{Li}(\text{Zn},\text{Mn})\text{As}$ 与“111”型铁基超导体 LiFeAs 和反铁磁体 LiMnAs 在合适的晶面上拥有匹配的晶格, 将可以互相组合, 形成界面完美的异质结. 这个特点在 BZA 上表现得更加显著, 如图 10 所示, “122”型铁基超导体 $(\text{Ba},\text{K})\text{Fe}_2\text{As}_2$ (超导转变温度 38 K) 和反铁磁体 BaMn_2As_2 (奈尔温度 625 K) 与 BZA 同属与四方 ThCr_2Si_2 结构, 它们在 ab 面内的晶格失配度小于 5%. 如果利用外延生长技术生长这些材料

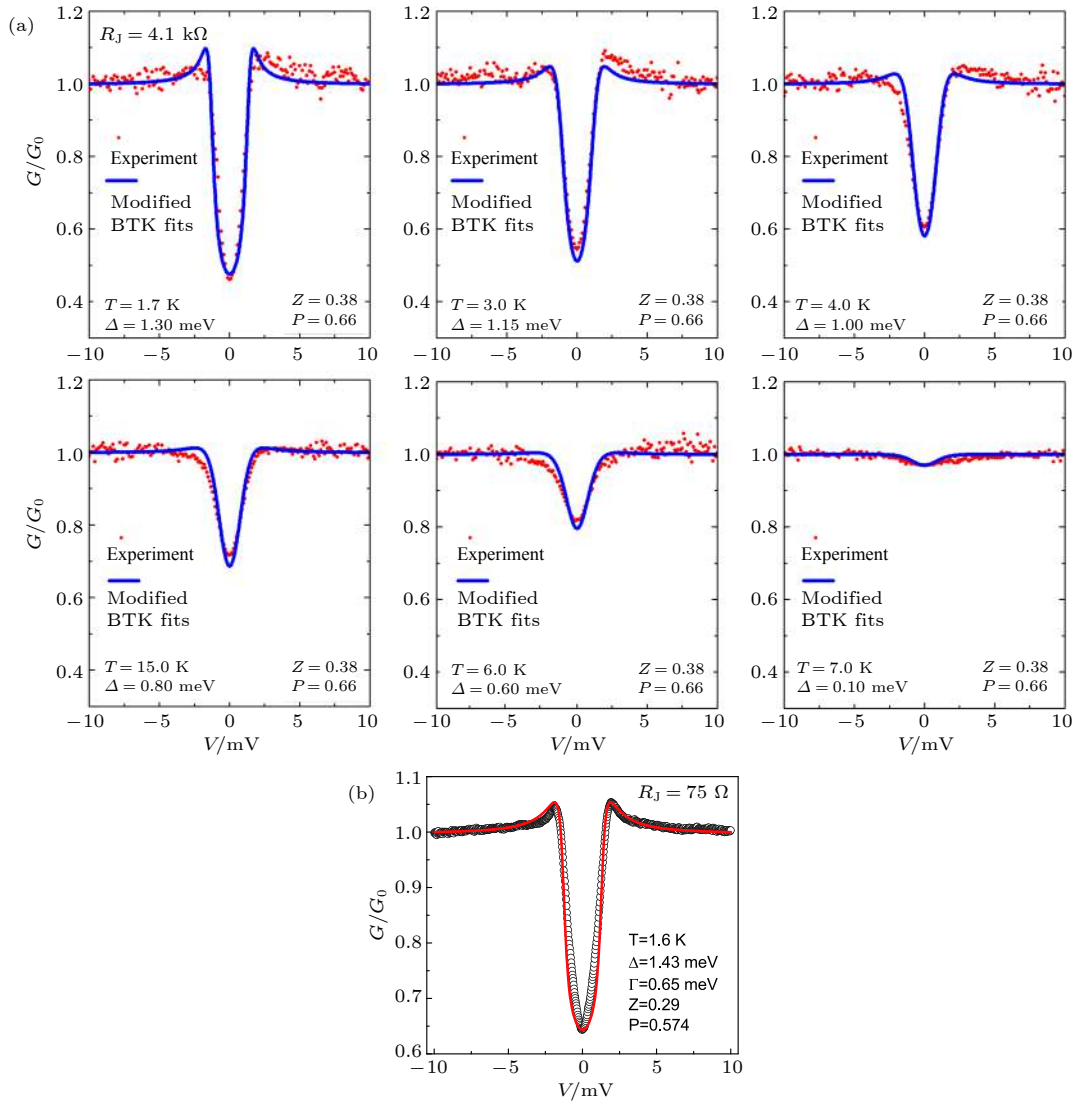


图 8 (a) 不同温度下 Pb-BZA 结的安德烈夫反谱以及拟合结果^[47]; (b) 低温下 Pb-BNZA 结的安德烈夫反谱以及拟合结果^[48]
 Fig. 8. (a) The Andreev reflection spectra of Pb-BZA heterjunction and the best BTK fit^[47]; (b) Andreev reflection spectra of Pb-BNZA and the best BTK fit^[48].

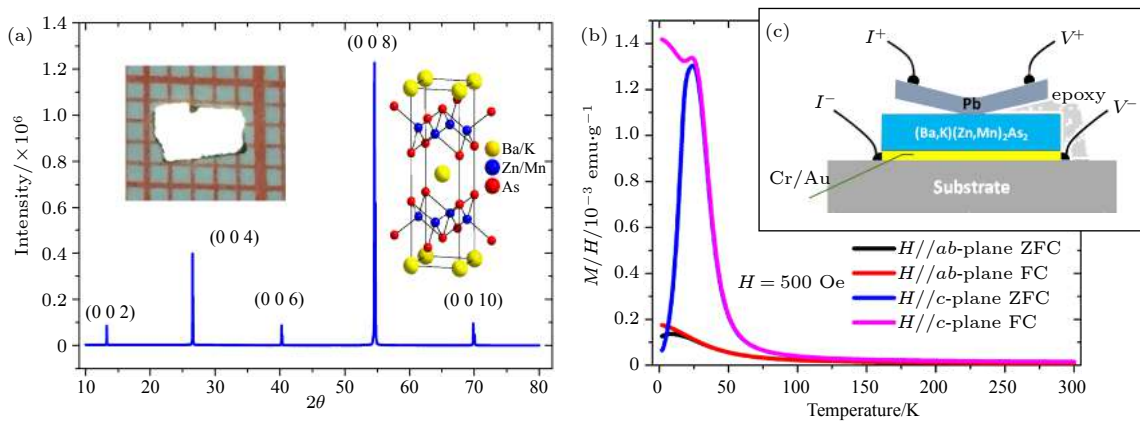


图 9 (a) 2θ 模式下 BZA 单晶的 XRD 谱, 插图为单晶照片以及晶体结构示意图; (b) 沿不同方向测量的 BZA 单晶的 $M(T)$ 曲线; (c) 以 BZA 单晶为基础构造的安德烈夫反射结示意图^[47]
 Fig. 9. (a) XRD pattern of BZA single crystal with 2θ process, the insets are photographic of the single crystal and crystal structure of BZA; (b) temperature dependence of magnetization of the single crystal along ab -plane and c -axis; (c) sketch of the Andreev reflection junction based on BZA single crystal^[47].

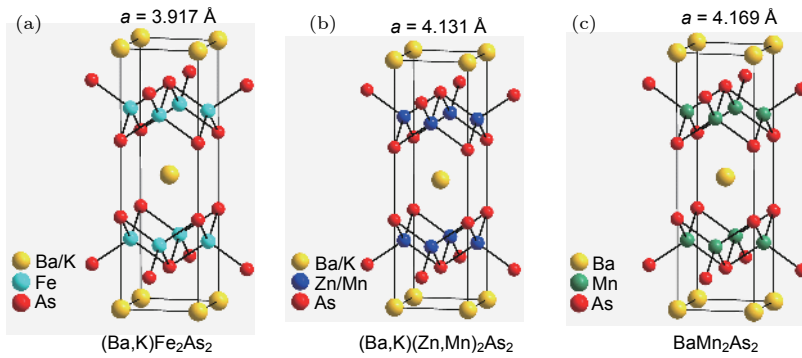


图 10 三类不同功能材料的结构示意图 (a) 超导体 $(\text{Ba,K})\text{Fe}_2\text{As}_2$; (b) 铁磁性稀磁半导体 BZA; (c) 反铁磁体 BaMn_2As_2 ^[17]

Fig. 10. Crystal structure and lattice parameters of (a) superconductor $(\text{Ba,K})\text{Fe}_2\text{As}_2$; (b) ferromagnetic DMS BZA; (c) antiferromagnetic BaMn_2As_2 ^[17].

的异质结,可以预期它们将拥有近乎完美的界面。这个结构上的优势是 $(\text{Ga,Mn})\text{As}$ 等传统稀磁半导体材料所不具备的。

我们将能设计铁磁体、反铁磁体以及超导体等多种功能材料构成的多组合异质结,为探索新的物理效应和新的应用提供重要基础。例如 BZA 与铁基超导体 $(\text{Ba,K})\text{Fe}_2\text{As}_2$ 构成的安德烈夫反射结,将能用于研究自旋轨道耦合、超导配对机制等凝聚态物理的关键问题。这一先进的设计理念与诸多国际同行不谋而合,国际电气与电子工程师学会在近期发布的关于自旋电子学衍生材料的路线图文章中,将发展基于 BZA 的同结构多组合异质结

(isostructural DMS junction with multiple order parameters) 选为未来稀磁半导体的主要研究方向之一^[11]。

5 总结与展望

目前新型稀磁半导体材料的最高 T_C 已经达到 230 K,更加接近室温铁磁^[11]。事实上我们已经发现 BZA 中,最近邻 Mn 离子间在室温以上仍然存在铁磁关联^[24]。如果能通过组分优化、压力调控等手段增强这一铁磁交换作用,则极有希望将 BZA 的居里温度提升至室温以上。

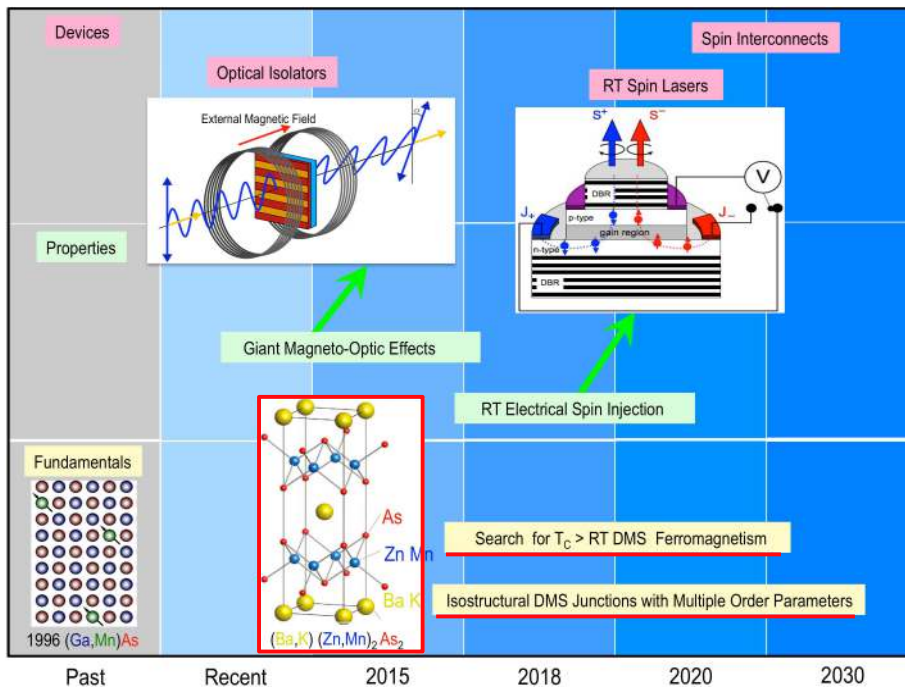


图 11 稀磁半导体发展路线图^[11]

Fig. 11. Roadmap on DMS^[11].

新型稀磁半导体实现了电荷与自旋掺杂机制的分离,能够以单晶的形式制备,这为稀磁半导体的实验表征与理论研究提供了理想对象.稀磁半导体理论学家认为BZA上得到的物理图像将具有普适性,这为探索稀磁半导体中磁相互作用起源以及磁有序的微观机制提供了一个机会^[19,38].

得益于BZA上已经达到的高居里温度以及可能实现的同结构多组合异质结,国际电气与电子工程师学会将BZA选为稀磁半导体未来15年发展的重点材料之一.如图11所示,他们在近期发布的关于自旋电子学衍生材料的路线图文章中,规划了基于BZA的两个主要研究方向,即1)在BZA基础上寻找居里温度高于室温的稀磁半导体材料;2)发展基于BZA的同结构多组合异质结^[11].总而言之,BZA等自旋、电荷掺杂机制分离新型稀磁半导体的出现,为人们呈现了稀磁半导体领域发展的光明前景.

感谢与Y. J. Uemura, 宁凡龙, A. Fujimori, 顾波, S. J. L. Billinge, 赵建华, S. Maekawa, 李永庆等的卓有成效的合作与讨论.

参考文献

- [1] Furdyna J K 1991 *Diluted Magnetic Semiconductors*(National Academy Press)
- [2] Zutic I, Fabian J, Das Sarma S 2004 *Rev. Modern Phys.* **76** 323
- [3] Ohno Y, Young D K, Beschoten B, Matsukura F, Ohno H, Awschalom D D 1999 *Nature* **402** 790
- [4] ZHAO J 2016 *Chin. Sci. Bull.* **61** 1401
- [5] Chang K, Xia J B 2004 *Physics* **33** 414 (in Chinese) [常凯, 夏建白 2004 *物理* **33** 414]
- [6] Ohno H 1998 *Science* **281** 951
- [7] Dietl T 2000 *Science* **287** 1019
- [8] Kennedy D, Norman C 2005 *Science* **309** 75
- [9] Chen L, Yang X, Yang F, Zhao J, Misuraca J, Xiong P, von Molnar S 2011 *Nano Lett.* **11** 2584
- [10] Zhao J H, Deng J J, Zheng H Z 2007 *Prog. Phys.* **27** 109 (in Chinese) [赵建华, 邓加军, 郑厚植 2007 *物理学进展* **27** 109]
- [11] Hirohata A, Sukegawa H, Yanagihara H, Zutic I, Seki T, Mizukami S, Swaminathan R 2015 *IEEE Trans. Magn.* **51** 0800511
- [12] 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
- [13] Deng Z, Zhao K, Jin C Q 2013 *Physics* **42** 682 (in Chinese) [邓正, 赵侃, 靳常青 2013 *物理* **42** 682]
- [14] Han W, Zhao K, Wang X, Liu Q, Ning F, Deng Z, Liu Y, Zhu J, Ding C, Man H, Jin C 2013 *Sci. China: Phys. Mech. Astron.* **56** 2026
- [15] 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)
- [16] 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
- [17] 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
- [18] Zhao K, Chen B, Zhao G, Yuan Z, Liu Q, Deng Z, Zhu J, Jin C 2014 *Chin. Sci. Bull.* **59** 2524
- [19] Žutić I, Zhou T 2018 *Sci. China: Phys. Mech. Astron.* **61** 067031
- [20] Chen B J, Zhao K, Deng Z, Han W, Zhu J L, Wang X C, Liu Q Q, Frandsen B, Liu L, Cheung S, Ning F L, Munsie T J S, Medina T, Luke G M, Carlo J P, Munevar J, Uemura Y J, Jin C Q 2014 *Phys. Rev. B* **90** 155202
- [21] Ning F L, Man H, 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 2014 *Phys. Rev. B* **90** 085123
- [22] 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
- [23] 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)
- [24] Frandsen B A, Gong Z, Terban M W, Banerjee S, Chen B, Jin C, Feyngenson M, Uemura Y J, Billinge S J L 2016 *Phys. Rev. B* **94** 094102
- [25] Gu B, Maekawa S 2016 *Phys. Rev. B* **94** 155202
- [26] Sun F, Li N N, Chen B J, Jia Y T, Zhang L J, Li W M, Zhao G Q, Xing L Y, Fabbri 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
- [27] Chen B, Deng Z, Wang X, Feng S, Yuan Z, Zhang S, Liu Q, Jin C 2016 *Chin. Phys. B* **25** 077503
- [28] Chen B, Deng Z, Li W, Gao M, Zhao J, Zhao G, Yu S, Wang X, Liu Q, Jin C 2016 *AIP Adv.* **6** 115014
- [29] Chen B, Deng Z, Li W, Gao M, Liu Q, Gu CZ, Hu F X, Shen B G, Frandsen B, Cheung S, Lian L, Uemura Y J, Ding C, Guo S, Ning F, Munsie T J, Wilson M N, Cai Y, Luke G, Guguchia Z, Yonezawa S, Li Z, Jin C 2016 *Sci. Rep.* **6** 36578
- [30] Chen B, Deng Z, Li W, Gao M, Li Z, Zhao G, Yu S, Wang X, Liu Q, Jin C 2016 *J. Appl. Phys.* **120** 083902
- [31] Wang R, Huang Z X, Zhao G Q, Yu S, Deng Z, Jin C Q, Jia Q J, Chen Y, Yang T Y, Jiang X M, Cao L X 2017 *AIP Adv.* **7** 045017
- [32] 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
- [33] 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
- [34] 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
- [35] Zhao G Q, Li Z, Sun F, Yuan Z, Chen B J, Yu S, Peng Y, Deng Z, Wang X C, Jin C Q 2018 *J. Phys.: Condensed Matter* **30** 254001
- [36] Han W, Chen B J, Gu B, Zhao G Q, Yu S, Wang X C, Liu Q Q, Deng Z, Li W M, Zhao J F, Cao L P, Peng Y, Shen X, Zhu X H, Yu R C, Maekawa S, Uemura Y J, Jin C Q 2019 *Scientific Reports* **9** 7490
- [37] Peng Y, Yu S, Zhao G Q, Li W M, Zhao J F, Cao L P, Wang X C, Liu Q Q, Zhang S J, Yu R Z, Deng Z, Zhu X H, Jin C Q 2019 *Chin. Phys. B* **28** 057501
- [38] Glasbrenner J K, Zutic I, Mazin I I 2014 *Phys. Rev. B* **90** 140403(R)
- [39] Furdyna J K 2016 *Rare Earth and Transition Metal Doping of Semiconductor Materials: Synthesis, Magnetic Properties and Room Temperature Spintronics* (Woodhead Publishing)
- [40] Ohno H, Chiba D, Matsukura F, Omiya T, Abe E, Dietl T, Ohno Y, Ohtani K 2000 *Nature* **408** 944
- [41] Ding C, Man H, Qin C, Lu J, Sun Y, Wang Q, Yu B, Feng C, Goko T, Arguello C J, Liu L, Frandsen B A, Uemura Y J, Wang H, 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)
- [42] Ding C, Ning F 2014 *Sci. Sin.: Phys. Mech. Astron.* **44** 1140
- [43] Csontos M, Mihaly G, Janko B, Wojtowicz T, Liu X, Furdyna J K 2005 *Nat. Mater.* **4** 447
- [44] Novak V, Olejnik K, Wunderlich J, Cukr M, Vyborny K, Rushforth A W, Edmonds K W, Champion R P, Gallagher B L, Sinova J, Jungwirth T 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 077201
- [45] Xiao Z, Hiramatsu H, Ueda S, Toda Y, Ran F Y, Guo J, Lei H, Matsuishi S, Hosono H, Kamiya T 2014 *J. Am. Chem. Soc.* **136** 14959
- [46] Braden J G, Parker J S, Xiong P, Chun S H, Samarth N 2003 *Phys. Rev. Lett.* **91** 056602
- [47] 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
- [48] Gu G, Zhao G, Lin C, Li Y, Jin C, Xiang G 2018 *Appl. Phys. Lett.* **112** 032402

SPECIAL TOPIC—In commemoration of the 100th anniversary of the birth of Kun Huang

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

Deng Zheng¹⁾²⁾ Zhao Guo-Qiang¹⁾²⁾ Jin Chang-Qing^{1)2)3)†}1) (*Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*)2) (*School of Physical Sciences, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)3) (*Songshan Lake Materials Laboratory, Dongguan 523808, China*)

(Received 19 July 2019; revised manuscript received 15 August 2019)

Abstract

Due to the potential applications for spintronics devices, diluted ferromagnetic semiconductors (DMS) have received extensive attention for decades. However, in classical III–V based DMS material, such as (Ga,Mn)As, heterovalent (Ga^{3+} , Mn^{2+}) doping results in lack of individual control of carrier and spin doping, and seriously limited chemical solubility. The two difficulties prevent further increase of the Curie temperature of the III–V based DMS. To overcome these difficulties, a series of new types of DMS with independent spin and charge doping have been synthesized, such as I–II–V based LiZnAs and II–II–V based (Ba,K)(Zn,Mn)₂As₂. In these new materials, isovalent (Zn,Mn) substitution is only spin doping, while charge is independently doped by heterovalent substitution of non-magnetic elements. As a result (Ba,K)(Zn,Mn)₂As₂ obtains the reliable record of Curie temperature (230 K) among DMS in which ferromagnetic ordering is mediated by itinerate carriers. In this review, we summarize the recent development of the new DMS materials with following aspects: 1) the discovery and synthesis of several typical new DMS materials; 2) physical properties studies with muon spin relaxation and in-situ high pressure techniques; 3) single crystal growth, Andreev reflection junction based on single crystal and measurements of spin polarization.

Keywords: new type of diluted magnetic semiconductor, independent charge and spin doping, high Curie temperature, heterojunction based on single

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

DOI: 10.7498/aps.68.20191114

* Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant Nos. 2017YFB0405703, 2018YFA03057001) and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11534016).

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