

The Research Progress of New Diluted Magnetic Semiconductors

Li Zhang*, Haoze Chen, Linxian Li, Shan Feng, Shaolei Wang

School of Science, China Jiliang University, Hangzhou Zhejiang
Email: *Lzhang6688@sina.com

Received: Jan. 23rd, 2018; accepted: Feb. 7th, 2018; published: Feb. 14th, 2018

Abstract

The research progress of new diluted magnetic semiconductors which are based on the types of iron-based superconductor systems was reviewed. From the viewpoint of the three types of new diluted magnetic semiconductors, the synthesis methods and crystal structure, the property measurements and calculation methods were introduced, respectively. In particular, the new idea of synthesis and new measurement technologies were analyzed. Finally, some suggestions were presented for exploring higher ferromagnetic Curie temperatures and better characters of diluted magnetic semiconductors.

Keywords

Diluted Magnetic Semiconductors, Charge, Spin, Double-Site Doping, Iron-Based Superconductor

新型稀磁半导体研究的最新进展

张 莉*, 陈浩泽, 李林先, 冯 山, 王少雷

中国计量大学理学院, 浙江 杭州
Email: *Lzhang6688@sina.com

收稿日期: 2018年1月23日; 录用日期: 2018年2月7日; 发布日期: 2018年2月14日

摘 要

本文综述了基于铁基超导体体系掺杂调控的新型稀磁半导体研究进展。首先从阐述稀磁半导体和铁基超导体的研究现状入手, 指出研究基于铁基超导体体系掺杂调控的新型稀磁半导体的优势, 然后对于“111”、“1111”、“122”相, 分别简述了其制备方法和晶体结构、物性测量手段和方法、理论分析和模拟计

*通讯作者。

文章引用: 张莉, 陈浩泽, 李林先, 冯山, 王少雷. 新型稀磁半导体研究的最新进展[J]. 凝聚态物理学进展, 2018, 7(1): 27-42. DOI: 10.12677/cmp.2018.71005

算等。特别地,对新型稀磁半导体研究中报道的最新样品合成思路和最新测量手段作了分析和说明。最后,对探索铁磁居里转变温度更高、性能更好的新型稀磁半导体作了总结和展望。

关键词

稀磁半导体, 电荷, 自旋, 双位掺杂, 铁基超导体

Copyright © 2018 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

当代和未来都是信息主宰的社会,信息的处理、传输和存储将要求空前的规模和速度,建立在半导体基础上的自旋电子学被认为是今后发展的主流方向,稀磁半导体由于具有电子的电荷和自旋两种属性,可制成相应的自旋电子器件,引起了人们极大的研究兴趣。最近几年在铁基超导体研究中,通过掺杂调控合成的自旋和电荷分离的新型稀磁半导体,呈现了许多与以往稀磁半导体不同的新现象、新效应和新问题。

稀磁半导体(简称 DMS): 主要指利用 3d 族过渡金属或 4f 族稀土金属的磁性离子替代 III-V、II-VI 和 IV-VI 族等化合物半导体部分非磁性阳离子而形成的新型半导体材料。由于利用电子的电荷和自旋两种属性,因而具有许多独特的物理性质,如:磁滞现象、磁光效应、异常霍尔效应、负巨磁阻效应等,可制成相应的自旋电子学器件,如:自旋场效应晶体管、自旋发光二极管、自旋共振磁隧道结和磁传感器等,在信息存储,传输和处理方面具有潜在的、广阔的应用前景[1] [2]。稀磁半导体的研究可追溯到 20 世纪 60 年代。2000 年, Dietl 等人在理论上预测了室温稀磁半导体的存在,掀起了探索具有室温铁磁性稀磁半导体的研究热潮。经过十多年的研究,目前主要面临如下问题:一是如何寻找更多种类、更多类型离子掺杂的高居里温度 DMS 材料;二是如何解释 DMS 材料的磁性来源;三是如何实现 DMS 材料、磁性材料和半导体材料的有机结合[3] [4] [5]。

铁基超导体:2008 年 2 月,日本的 Hosono 小组报道了 Tc 高达 26 K 的 $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ 新型超导体[6],随后,通过掺杂、氧空位和加压等方法,超导转变温度迅速提高至 56 K [7] [8] [9] [10] [11],在全世界范围掀起了铁基超导体的研究热潮。其基本类型有:1) 1111 相,如 SmFeAsO ; 2) 122 相,如 BaFe_2As_2 ; 3) 111 相,如 LiFeAs ; 4) 11 相,如 FeSe 。通过插层,先后获得 32522 相(如 $\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{O}_5\text{Fe}_2\text{As}_2$)和 42622 相(如 $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6\text{Fe}_2\text{As}_2$)等结构较为复杂的类钙钛矿超导体。2010 年,陈小龙小组[12]合成了 $\text{A}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ (A = K, Tl, Cs, Rb 等)新型铁基超导体,再一次掀起了铁基超导体的研究热潮。目前铁基超导的研究主要往纵深发展,铁基超导体的最高转变温度仍维持在 56 K; 超导机理研究中磁性作用越来越引起重视[13] [14] [15]。如:超导和铁磁共存问题,铁基铁磁超导体的研究[16]等。

2013 年 2 月,靳常青和宁凡龙等人在前期工作基础上[17]进一步报道[18]:对 122 相铁基超导体系(Ba, K) Fe_2As_2 (超导转变温度 38 K)的双位掺杂调控发现了一类新型稀磁半导体材料(Ba, K)(Zn, Mn) $_2\text{As}_2$, 铁磁居里温度可达 180 K 以上,目前通过优化($\text{Ba}_{0.7}\text{K}_{0.3}$)($\text{Zn}_{0.85}\text{Mn}_{0.15}$) $_2\text{As}_2$ 的 Tc 已高达 230 K [19],接近室温。与先后被广泛研究的 GaAs 基[20] [21] [22] [23]、GaN 基[24] [25] [26] [27]和 ZnO 基[28] [29] [30] [31]稀磁半导体相比,基于铁基超导体系掺杂调控的新型稀磁半导体除了可分离调控电荷和自旋外还具有如下特

点: 1) 新型稀磁半导体为“体”材料。不同于以往的薄膜材料, 有利于用中子衍射、核磁共振和 μ SR 谱这些强有力的体材料磁性探针进行磁性测量和研究, 有利于解释稀磁半导体内“铁磁有序是内禀属性还是颗粒团簇或者其它第二相”这个颇为争议的根本性问题; 2) 新型稀磁半导体“母体”多。铁基超导体系具有丰富的各相结构, 掺杂调控时可供选择的离子种类、掺杂位置和掺杂量可变, 有利于寻找铁磁居里温度更高、性能更好的稀磁半导体; 3) 新型稀磁半导体具有多种同型结构。如新型稀磁半导体 $(\text{Ba}, \text{K})(\text{Zn}, \text{Mn})_2\text{As}_2$ 和铁基超导体 $(\text{Ba}, \text{K})\text{Fe}_2\text{As}_2$ 、反铁磁半导体 BaMn_2As_2 、半导体 BaZn_2As_2 同构, 有利于制作基于超导、磁性和半导体的多功能异质结。4) P 型和 N 型稀磁半导体都可合成。另外, 新型稀磁半导体的掺杂离子还具有较高的固溶度、掺杂均匀, 制备的样品重复性好、磁性稳定等。为此, 新型稀磁半导体由于其优异的性能, 在自旋电子学器件中具有潜在的应用前景, 引起了广泛的研究兴趣。下面将从样品的合成、分类及结构, 物性测量手段及其方法, 理论分析及模拟计算等方面分别介绍其研究进展, 重点关注最新合成的样品和最新使用的测量手段。

2. 样品的合成、分类及结构

异于传统稀磁半导体的制备方法, 基于铁基超导体系掺杂调控的新型稀磁半导体的合成主要采用固态反应法, 单晶采用 SELF-FLUX 方法, 利用双位掺杂分别调控电荷和自旋。例如: 在 La^{3+} 位掺杂二价的碱土金属离子 Sr^{2+} , Ba^{2+} 引入空穴; 同时在 Zn^{2+} 位掺杂 Mn^{2+} 引入局域磁矩, 可以制备出“1111”型块材稀磁半导体 $(\text{La}, \text{A})(\text{Zn}, \text{Mn})\text{AsO}$ ($\text{A} = \text{Sr}, \text{Ba}$) [32] [33], 居里温度大约为 40 K。目前, 已经制备出三类基于铁基超导体系掺杂调控的新型稀磁半导体, 分别为 1111 型, 122 型及 111 型。它们的结构见图 1。

2.1. “111”新型稀磁半导体——第一类合成的基于铁基超导体系掺杂调控的新型稀磁半导体

2011 年 5 月, 中科院物理研究所靳常青小组首次报道了基于 I-II-V 族的新稀磁半导体 $\text{Li}(\text{Zn}, \text{Mn})\text{As}$ [17]。它乃在铁基母体 111 相化合物 LiZnAs 中用 Mn^{2+} 去掺杂取代 Zn^{2+} 调控其自旋, 且改变 Li^+ 的量调控其电荷浓度, 归为 111 相新型稀磁半导体(见图 1(a))。其样品 $\text{Li}_y(\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{As}$ ($y = 0.05 \sim 0.2$, $x = 0.02 \sim 0.15$) 最高铁磁转变温度可达 50 K。这也是在稀磁半导体的研究史上, 首次实现了电荷与自旋注入机制的分离,

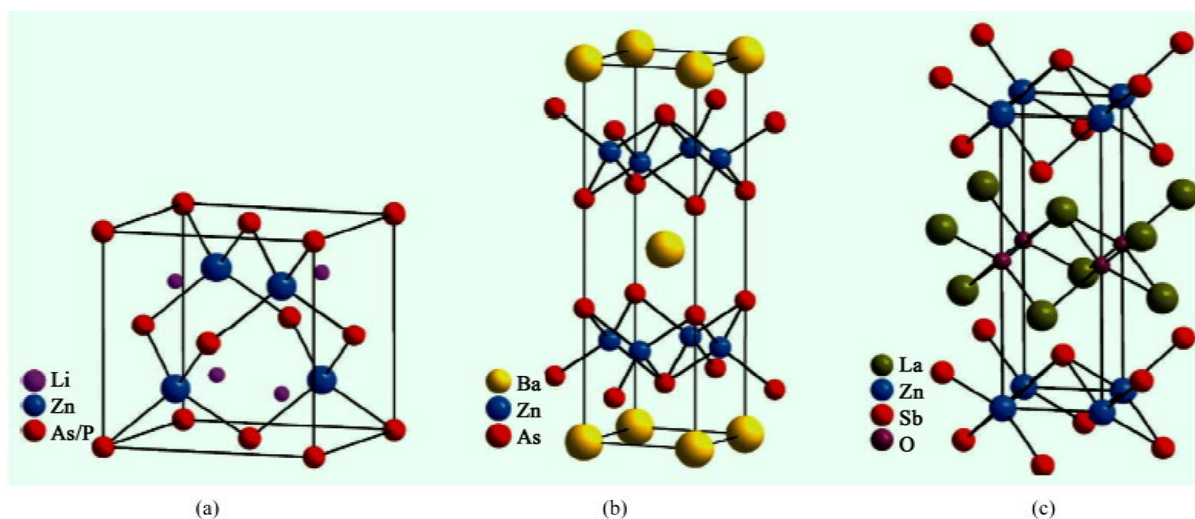


Figure 1. (a) The crystal structure of LiZnAs and LiZnP in type 111; (b) the crystal structure of BaZn_2As_2 in type 122; (c) the crystal structure of LaZnSbO in type 1111 [34]

图 1. (a) “111”型 LiZnAs 和 LiZnP 的晶体结构; (b) “122”型 BaZn_2As_2 的晶体结构; (c) “1111”型 LaZnSbO 的晶体结构[34]

为今后稀磁半导体的研究与发展开拓了新思路。2013 年 5 月, 靳常青研究小组又报道了 $\text{Li}(\text{Zn}, \text{Mn})\text{P}$ 的合成[35], 实现了 P 元素替代常用元素 As。值得注意的是, $\text{Li}(\text{Zn}, \text{Mn})\text{P}$ 的最高转变温度虽然只有 34 K, 但它的载流子浓度比 $\text{Li}(\text{Zn}, \text{Mn})\text{As}$ 低三个数量级。

2.2. “122”新型稀磁半导体——目前铁磁居里转变温度 T_c 最高的新型稀磁半导体

2013 年 1 月, 靳常青组的赵侃等合成了 $(\text{Ba}, \text{K})(\text{Zn}, \text{Mn})_2\text{As}_2$ [18], 与“122”型铁基超导体的结构极其类似, 都为四方 ThCr_2Si_2 型结构(如图 1(b)所示), 故尔归为 122 相稀磁半导体。 $x = 0.1 \sim 0.3$, $y = 0.05 \sim 0.15$ 时, 样品铁磁温度最高可达 180 K。后来该研究小组对 $(\text{Ba}, \text{K})(\text{Zn}, \text{Mn})_2\text{As}_2$ 体系作了进一步研究与优化, 通过提高体系载流子浓度, 把它的铁磁转变温度提高到了 230 K [19], 比 185 K 的 GaMnAs 还高[36], 这也是目前铁磁居里转变温度 T_c 最高的新型稀磁半导体。非常值得关注的是, 稀磁半导体 $(\text{Ba}, \text{K})(\text{Zn}, \text{Mn})_2\text{As}_2$ 和半导体材料 BaZn_2As_2 , 反铁磁材料 BaMn_2As_2 以及超导材料 $(\text{Ba}, \text{K})\text{Fe}_2\text{As}_2$ 都为“122”型的晶体结构, 结构类似, 易于制备基于超导、磁性和半导体的多功能异质结。

2.3. “1111”新型稀磁半导体——种类繁多

2013 年 6 月, 浙江大学宁凡龙课题组报道了稀磁半导体 $(\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x)(\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{AsO}$ 的合成与物性。利用 La^{3+} 位的 Ba^{2+} 掺杂和 Zn^{2+} 位的 Mn^{2+} 掺杂实现了载流子和自旋的双位调控[32]。该体系与“1111”铁基超导体 LaOFeAs 具有相同的层状结构, 这也是继 $\text{Li}(\text{Zn}, \text{Mn})\text{As}$ 、 $(\text{Ba}, \text{K})(\text{Zn}, \text{Mn})_2\text{As}_2$ 之后的第三类基于铁基超导体体系掺杂调控的稀磁半导体, 归为 1111 相。由于对 1111 相铁基母体双位掺杂调控种类繁多, 故尔发现 T_c 较高, 性能较好的新型稀磁半导体的几率较大。与 $(\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x)(\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{AsO}$ 同时展开研究的还有 1111 相的 $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)(\text{Cu}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{SO}$, 由浙江大学许祝安课题组杨小军等完成[37], 它的铁磁居里温度最高可达 200 K, 也是在块材稀磁半导体中所得到的最高的铁磁转变温度。据分析, 其母体 LaCuSO 满足 Dietl 等所预测能达到室温稀磁半导体的所有条件, 并且 Sr 和 Mn 溶解度在分子束外延或是纳米技术下能提高很多, 这也使得 $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)(\text{Cu}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{SO}$ 体系在薄膜或是纳米技术下得到室温稀磁半导体成为可能。

至此, 目前已合成了众多的新型稀磁半导体, 它们是:

111 相- $\text{Li}(\text{Zn}, \text{Mn})\text{As}$, $\text{Li}(\text{Zn}, \text{Mn})\text{P}$; 1111 相- $(\text{La}, \text{Ca})(\text{Zn}, \text{Mn})\text{SbO}$, $(\text{La}, \text{Ba})(\text{Zn}, \text{Mn})\text{AsO}$, $(\text{La}, \text{Sr})(\text{Cu}, \text{Mn})\text{SO}$; 122 相- $(\text{Sr}, \text{Na}, \text{K})(\text{Cd}, \text{Mn})_2\text{As}_2$, 和 $(\text{A}, \text{Na}, \text{K})(\text{Zn}, \text{Mn})_2\text{As}_2$ ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}$) 以及 325 相有 $(\text{Sr}_3\text{La}_2\text{O}_5)(\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{As}_2$ [38] 等。下面关注两种最新合成的新型稀磁半导体, 它们的合成思路值得借鉴。

2.4. $(\text{Ba}, \text{K})\text{F}(\text{Zn}, \text{Mn})\text{As}$ 和 $\text{Ba}(\text{Zn}_{1-2x}\text{Mn}_x\text{Cu}_x)_2\text{As}_2$

1) $(\text{Ba}, \text{K})\text{F}(\text{Zn}, \text{Mn})\text{As}$

$(\text{Ba}, \text{K})\text{F}(\text{Zn}, \text{Mn})\text{As}$ [39] 是第一个发现的自旋和电荷分离的 F-As 基稀磁半导体, 结构类似于四方 ZCuSiAs -型, T_c 为 30 K, μSR 谱确定了其体铁磁相, 与早先的 LaOZnSb 相比, 它的半导体特性得到进一步提高。 $(\text{Ba}, \text{K})\text{F}(\text{Zn}, \text{Mn})\text{As}$ 的结构与母体 BaFZnAs 类似, 由 ZnAs 层和 BaF 层以 ABAB 形式排列, 晶格参数 $a = 4.2380 \text{ \AA}$ 和 $c = 9.5284 \text{ \AA}$ 。如图 2 上所示, 当只掺 Mn 时, $\text{BaF}(\text{Zn}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})\text{As}$ 从 2 K 到室温都是顺磁性, 无磁序。只有当 (Ba, K) 同时掺杂时, 磁序可见, T_c 随 K 的掺杂量增加而增加。磁序也得到 μSR 实验进一步确认。

进行第一性原理计算时, 取实验的晶格参数, 用 LAPW 方法和 WIEN2k 程序包, 可得 BaFZnAs 母体是半导体, 能隙为 0.86 eV, 比 BaFMnAs 的 0.73 eV 大一点, 比 BaZn_2As_2 的 0.23 eV 大很多。若 As 移向 BaF 层, 能隙变大, K 掺杂导致电阻变小。单带模型计算的空穴载流子浓度为 $1.21 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 。和 $(\text{Ga}, \text{Mn})\text{As}$ [40]、 $(\text{In}, \text{Mn})\text{As}$ [41]、 $\text{Li}(\text{Zn}, \text{Mn})\text{As}$ [17]、 $(\text{Ba}, \text{K})(\text{Zn}, \text{Mn})_2\text{As}_2$ [18] 一样, 体系 T_c 和空穴浓度的关

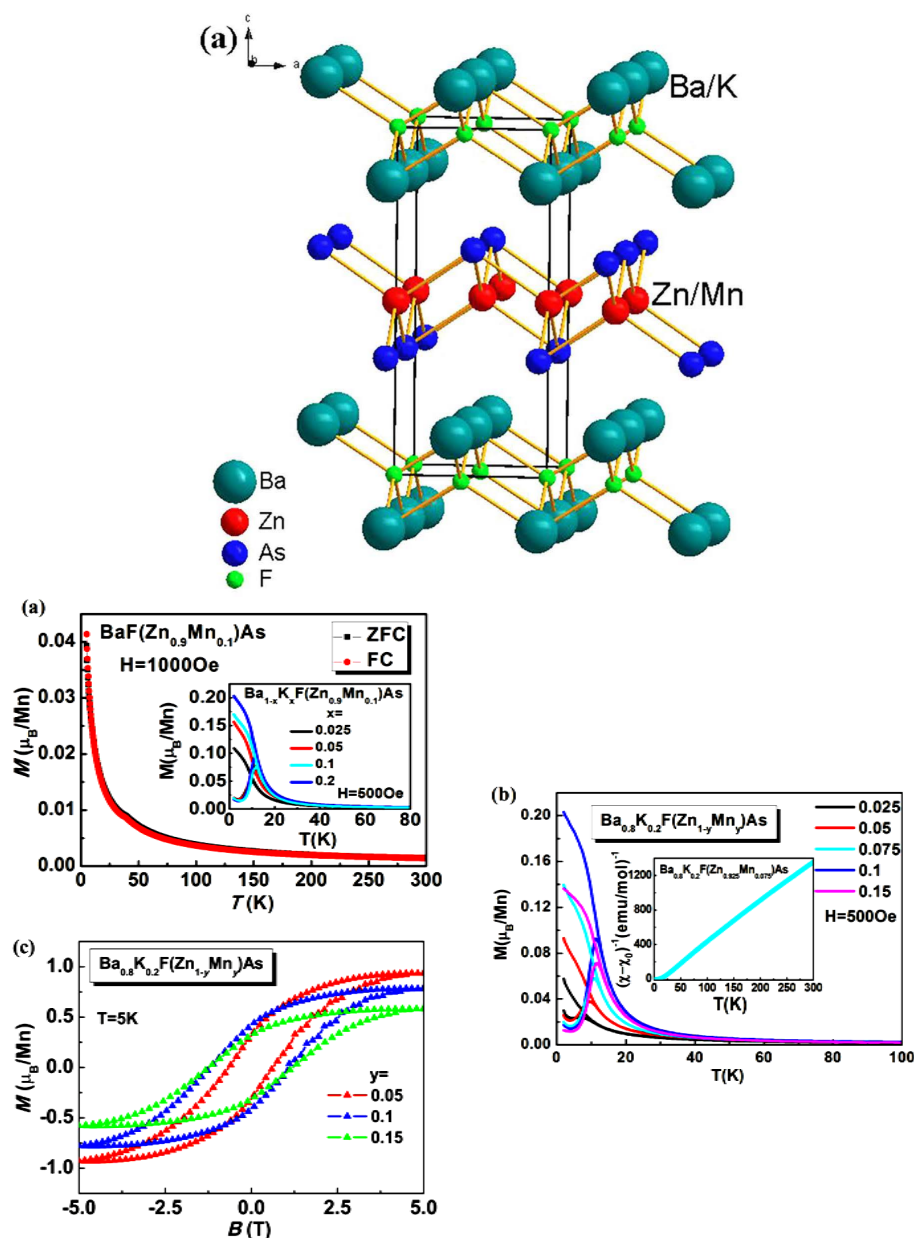


Figure 2. Up: (a) Tetragonal ZrCuSiAs-type crystal structure of (Ba, K)F(Zn, Mn)As; Down: (a) DC $M(T)$ measurements measured in $H = 1000$ G for $\text{BaF}(\text{Zn}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})\text{As}$ without charge doping. Inset shows the magnetization curve of $(\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x)\text{F}(\text{Zn}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})\text{As}$ specimens with several charge doping; (b) $M(T)$ measured in $H = 500$ G for $(\text{Ba}_{0.8}\text{K}_{0.2})\text{F}(\text{Zn}_{1-y}\text{Mn}_y)\text{As}$ with ZFC and FC procedures. Inset shows the temperature dependence of the inverse susceptibility for $(\text{Ba}_{0.8}\text{K}_{0.2})\text{F}(\text{Zn}_{0.925}\text{Mn}_{0.075})\text{As}$; (c) $M(H)$ curves of $(\text{Ba}_{0.8}\text{K}_{0.2})\text{F}(\text{Zn}_{1-y}\text{Mn}_y)\text{As}$ samples at temperature $T = 5$ K [39]

图 2. 上图: (Ba, K)F(Zn, Mn)As 的晶体结构。下图: (a) $H = 1000$ G 下无电荷掺杂的 $\text{BaF}(\text{Zn}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})\text{As}$ 体系的 DC $M(T)$ 曲线, 插图显示电荷掺杂时 $(\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x)\text{F}(\text{Zn}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})\text{As}$ 体系的磁化曲线与电荷掺杂量的关系; (b) $H = 500$ G 下 $(\text{Ba}_{0.8}\text{K}_{0.2})\text{F}(\text{Zn}_{1-y}\text{Mn}_y)\text{As}$ 体系在场冷和零场冷时的 $M(T)$ 曲线, 插图显示 $(\text{Ba}_{0.8}\text{K}_{0.2})\text{F}(\text{Zn}_{0.925}\text{Mn}_{0.075})\text{As}$ 反磁化率随温度变化的关系; (c) 5 K 时 $(\text{Ba}_{0.8}\text{K}_{0.2})\text{F}(\text{Zn}_{1-y}\text{Mn}_y)\text{As}$ 的磁滞回线 [39]

系显示电荷和自旋的共同掺杂导致 (Ba, K)F(Zn, Mn)As 呈金属性, 呈现较高的磁转变 T_c 。

(Ba, K)F(Zn, Mn)As 稀磁半导体的合成成为我们寻找更多的其它的非 Fe-As 基稀磁半导体的提供了借鉴。

2) $\text{Ba}(\text{Zn}_{1-2x}\text{Mn}_x\text{Cu}_x)_2\text{As}_2$

$\text{Ba}(\text{Zn}_{1-2x}\text{Mn}_x\text{Cu}_x)_2\text{As}_2$ [42] ($0.025 \leq x \leq 0.2$) 稀磁半导体的合成思路非常有趣, 与前述新型稀磁半导体不同, 它是把 Mn 和 Cu 同时掺杂在 Zn 位, 虽然同位掺杂, 但自旋和电荷仍可分离调控。铁磁转变温度 $T_c \sim 80$ K, n 型半导体, 霍尔浓度为 $10^{17}/\text{cm}^3$ 。值得注意的是: BaZn_2As_2 中 Mn 独立掺杂在 Zn 位或 Cu 独立掺杂在 Zn, 都无铁磁序, 只有当 Mn 和 Cu 同时掺杂在 Zn 位时, 在 $T_c = 70$ K 以下才发生铁磁相变(见图 3)。可见, 电荷和自旋两种掺杂互相关联, 互相影响, 需同时掺杂才能产生铁磁序, 才能合成稀磁半

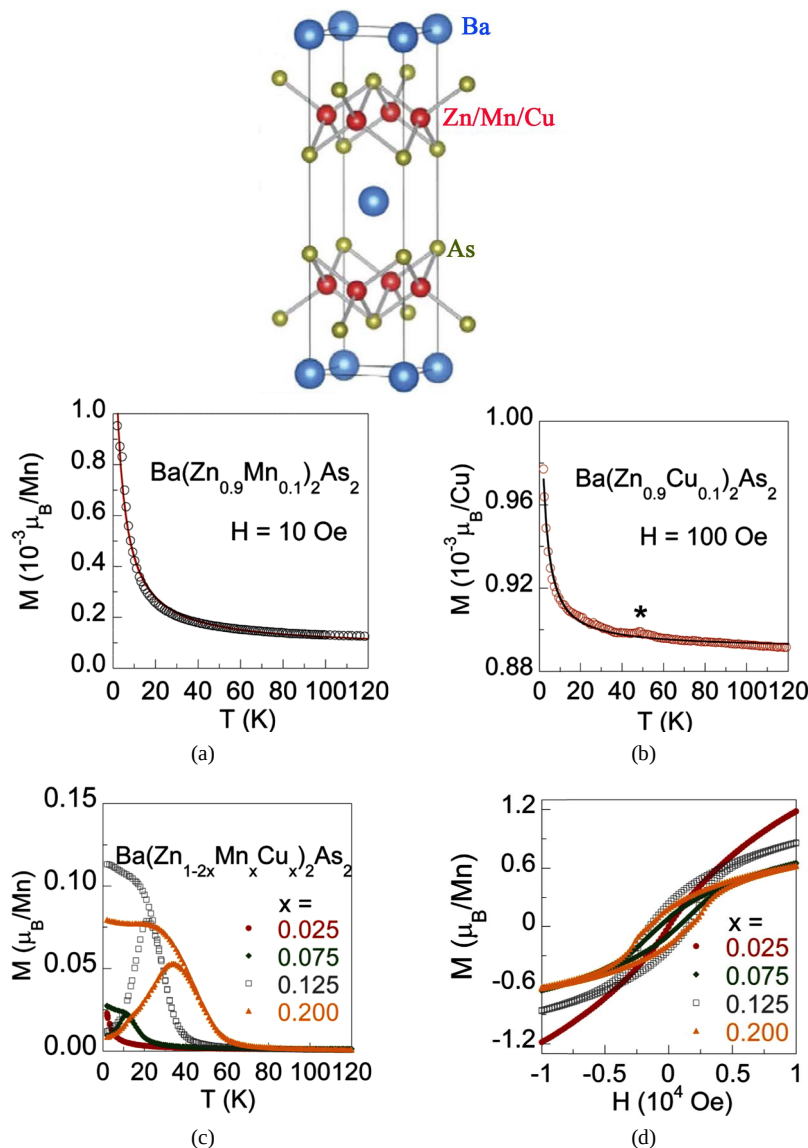


Figure 3. Up: The layered crystal structure of $\text{Ba}(\text{Zn}_{1-2x}\text{Mn}_x\text{Cu}_x)_2\text{As}_2$. Down: Magnetic properties of $\text{Ba}(\text{Zn}_{1-2x}\text{Mn}_x\text{Cu}_x)_2\text{As}_2$. Temperature dependent magnetization M for (a) $\text{Ba}(\text{Zn}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})_2\text{As}_2$ in an external field of $H = 10$ Oe and (b) $\text{Ba}(\text{Zn}_{0.9}\text{Cu}_{0.1})_2\text{As}_2$ with $H = 100$ Oe. The solid lines represent the Curie-Weiss law $M = M_0 + C/(T - \theta)$. The star marks the signal from adsorbed oxygen; (c) T-dependent magnetization M for $\text{Ba}(\text{Zn}_{1-2x}\text{Mn}_x\text{Cu}_x)_2\text{As}_2$ ($x = 0.025, 0.075, 0.125, 0.20$) in the zero field cooling (ZFC) and field cooling (FC) modes with an external field of $H = 100$ Oe; (d) The isothermal magnetization measured at 2 K [42]

图 3. 上图: $\text{Ba}(\text{Zn}_{1-2x}\text{Mn}_x\text{Cu}_x)_2\text{As}_2$ 的晶体结构。下图: $\text{Ba}(\text{Zn}_{1-2x}\text{Mn}_x\text{Cu}_x)_2\text{As}_2$ 的磁性, (a) $H = 10$ Oe 时, $\text{Ba}(\text{Zn}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})_2\text{As}_2$ 的磁化曲线; (b) $H = 100$ Oe 时, $\text{Ba}(\text{Zn}_{0.9}\text{Cu}_{0.1})_2\text{As}_2$ 的磁化曲线。实线表示其关系满足居里—外斯定律 $M = M_0 + C/(T - \theta)$; (c) ZFC 和 FC 时 $\text{Ba}(\text{Zn}_{1-2x}\text{Mn}_x\text{Cu}_x)_2\text{As}_2$ ($x = 0.025, 0.075, 0.125, 0.20$) 的磁化曲线; (d) 2 K 时不同掺杂量的磁滞回线 [42]

导体。这对阐述新型稀磁半导体的本质非常有用。同思路, 111 型[43]和 1111 型[44] Mn 和 Cu 同时掺杂在 Zn 位的样品也很快合成, 1111 型 $\text{La}(\text{Zn}, \text{Mn}, \text{Cu})\text{AsO}$ 的 T_c 只有 8K。111 型 $\text{Li}(\text{Zn}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y)\text{As}$ T_c 约有 40 K, 最大饱和磁矩为 $2.17 \mu\text{B}/\text{Mn}$, 与 $\text{Li}(\text{Zn}, \text{Mn})\text{As}$ 相当。同样的, 只有当 Mn 和 Cu 同时掺杂在 Zn 位时, 才发生铁磁相变。

在上述各体系中, 1111 体系制备成单晶样品的难度较大。目前 122 体系的 $(\text{Ba}, \text{K})(\text{Zn}, \text{Mn})_2\text{As}_2$ 的单晶样品和薄膜样品[45]均已制备成功, 且稀磁半导体和 $(\text{Ba}, \text{K})(\text{Zn}, \text{Mn})_2\text{As}_2$ 半导体材料 BaZn_2As_2 , 反铁磁材料 BaMn_2As_2 以及超导材料 $(\text{Ba}, \text{K})\text{Fe}_2\text{As}_2$ 都为“122”型的晶体结构, 结构类似, 易于制备基于超导、磁性和半导体的多功能异质结。故可望在 122 体系最早实现器件化!

3. 物性测量手段和方法

新型稀磁半导体物性测量方法也进一步扩展, 除了早年靳常青组和宁凡龙组综述详细报道的 PPMS 输运性质测量、MPMS 磁性测量和 μSR 谱磁确认测量外[34][46], 目前还报道了关于软 X 射线角分辨光电子能谱和 X 光磁圆二色性测量, 本组还尝试了拉曼 PL 谱测量。 μSR 、ND 和 NMR 是测量体结构铁磁性常用方法, 但在新型稀磁半导体中子散射实验研究中, 由于饱和磁矩小于中子散射的分辨率约 $0.1 \mu\text{B}$, 实验上没有分离出和磁性散射相关的衍射峰, 其铁磁性主要依靠 μSR 方法来确定, 宁凡龙组对其作了较详细的分析说明[46]。

为了实现以新型稀磁半导体为基础的器件化, 不仅要深入研究其电、磁性质, 还要清楚地理解其光学性质, 才能将电、光和磁结合到一起, 形成所谓的金三角, 为制作多种功能异质结打下坚实基础。下面重点介绍两种新测量方法以及本组所做的拉曼 PL 谱测量尝试。

3.1. 软 X 光角分辨光电子能谱(ARPES)测量

为了研究 $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x(\text{Zn}_{1-y}\text{Mn}_y)_2\text{As}_2$ ($x = 0.3$, $y = 0.15$, $T_c = 60 \text{ K}$) 的电子结构, 并与 GaMnAs 比较, H. Suzuki, Y.J. Uemura, C.Q. Jin 和 A. Fujimori[47 对 $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x(\text{Zn}_{1-y}\text{Mn}_y)_2\text{As}_2$ 进行了软 X 射线角分辨光电子能谱探测, 由于穿过 $\text{As}4p$ 轨道横截面探测深度长, 得到是体电子结构(如图 4)。结合第一性原理计算所得费米面如下: 两个空穴口袋绕 Γ 点, 一个波纹空穴圆柱在带中, 一个电子口袋绕 Z 点, 增加了 $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x(\text{Zn}_{1-y}\text{Mn}_y)_2\text{As}_2$ 的导电性, BaZn_2As_2 的价带由 $4p$ 电子组成。为了研究 Mn3d 杂质的影响, 在 MnL3 边作 ARPES 测量(如图 5), 发现和 GaMnAs 一样, 在费米面附近观察到 Mn3d 杂质带的出现。经过分析得出, 尽管各种 Mn 自旋之间磁相互作用为媒介的载流子本质不同, 但只要当 Mn3d 和 $\text{As}4p$ 耦合足够强, 铁磁性就产生, 可见 Mn 杂质带对铁磁产生意义重大。ARPES 实验使得我们对新型稀磁半导体的电子结构有了更为清晰的认识。

3.2. X 光磁圆二色性(XMCD)测量

XMCD 是稀磁半导体测量中常用手段。X 光磁圆二色是 X 射线波段的磁光效应。对于铁磁性材料来说, 就是原子的 3d 能带由于自旋向上和自旋向下的电子数不等, 根据电偶极选择定则导致了材料对左右旋圆偏振光的吸收系数不相等, 可以通过求和规则分别得到轨道磁矩和自旋磁矩。XMCD 测量灵敏度高, 所需样品少。

F. Sun, N. N. Li 等人[48]第一次将 XMCD 用于新型稀磁半导体 $(\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x)(\text{Zn}_{1-y}\text{Mn}_y)_2\text{As}_2$ 的研究, As 自旋磁矩与 Mn 平行, 轨道磁矩与 Mn 相反, 每个 As 离子的轨道磁矩与 T_c 成线性关联(如图 6), 载流子偏振化与铁磁序密切相关; $(\text{Ba}_{0.75}\text{K}_{0.25})(\text{Zn}_{0.95}\text{Mn}_{0.05})_2\text{As}_2$ 的 AsK-边 XMCD 信号随加压增加而减小, 加压下 AsXMCD 强度的减少显示 Mn 离子间铁磁交换作用的减小, 说明加压是调控磁性的有效途径(如图 7);

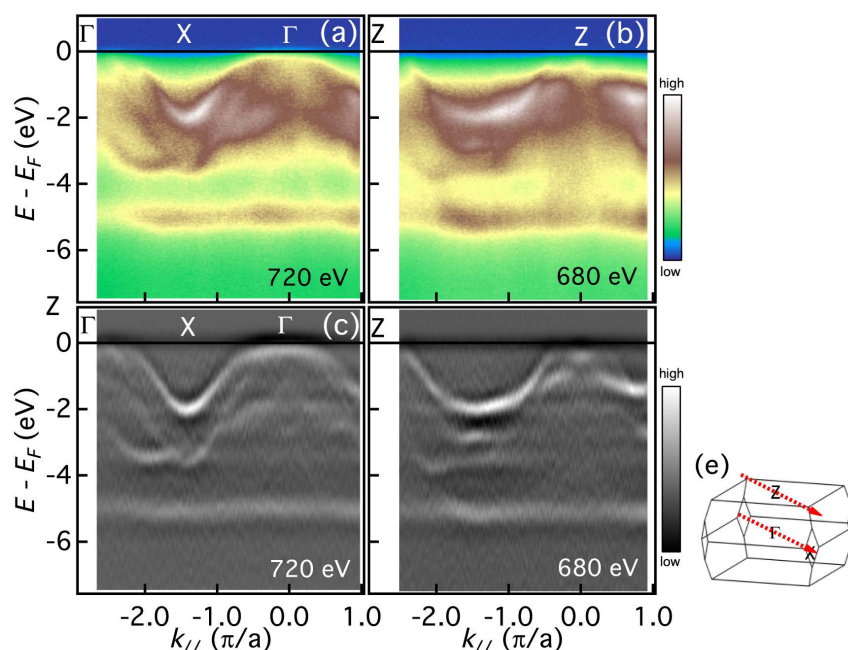


Figure 4. (a); (b) Soft x-ray angle-resolved photo e-mission spectroscopy (ARPES) of $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x(\text{Zn}_{1-y}\text{Mn}_y)_2\text{As}_2$ ($x = 0.3$, $y = 0.15$, $T_c = 60$ K) taken with $h\nu = 720$ and 680 eV photons; (c); (d) Corresponding second derivatives with respect to energy; (e) The first Brillouin zone. The momentum cuts are shown by arrows [47]

图 4. (a); (b) $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x(\text{Zn}_{1-y}\text{Mn}_y)_2\text{As}_2$ ($x = 0.3$, $y = 0.15$, $T_c = 60$ K) 当光子能量为 720 和 680 eV 时分别测得的软 X 射线角分辨光电子能谱。(c); (d) 相应光子能量 720 和 680 eV 时的二阶导数, 在费米面附近可见多个散射能带。(e) 第一布里渊区, 箭头显示动量切面[47]

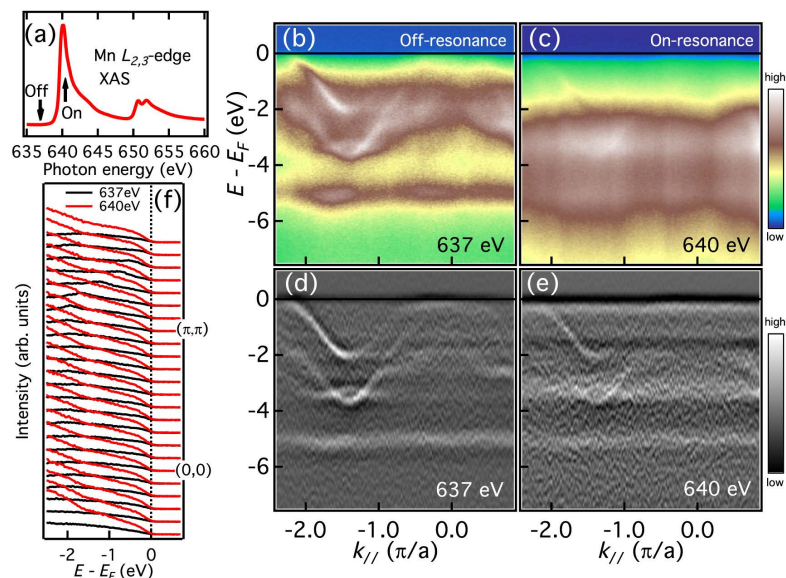


Figure 5. (a) Mn L 2,3-edge x-ray absorption spectrum of $\text{Mn-BaZn}_2\text{As}_2$. Off- and on-resonance photon energies are chosen to be 637 and 640 eV, respectively; (b); (c) ARPES energy-momentum intensity taken with on- and off-resonance energy photons; (d); (e) Second derivatives of the on- and off-resonance ARPES spectra; (f) Energy distribution curves of on-resonance (red) and off-resonance (black) ARPES spectra [47]

图 5. (a) $\text{Mn-BaZn}_2\text{As}_2$ 的 MnL 边光吸收谱。选择的 Off 和 on 共振光子能量分别为 637 和 640 eV; (b); (c) Off 和 on 共振光子能量分别为 637 和 640 eV 时的 ARPES 能量-动量图; (d); (e) off 和 on 共振 ARPES 谱的二阶导数; (f) off-共振(黑)和 on-共振(红)ARPES 谱的能量散射曲线[47]

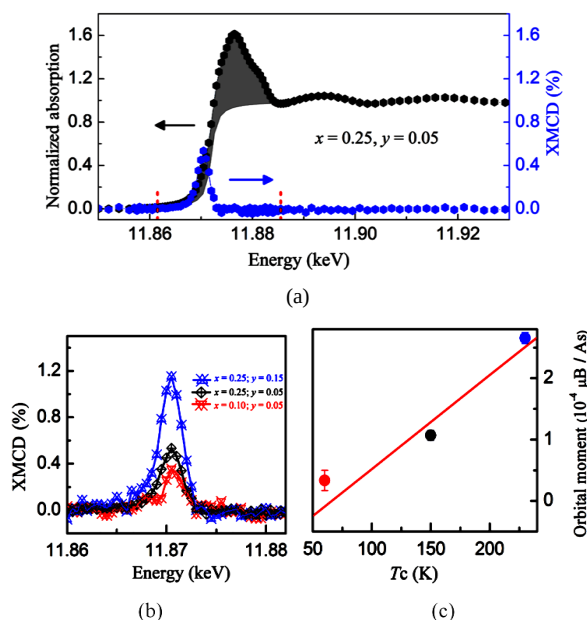


Figure 6. (a) As K-edge x-ray absorption near edge structure (black curve) and XMCD (blue curve) data taken for $(\text{Ba}_{0.75}\text{K}_{0.25})(\text{Zn}_{0.95}\text{Mn}_{0.05})_2\text{As}_2$ at $T = 2$ K, $P = 1$ bar. Red dashed lines show the XAS and XMCD integrated range that was used in the sum rule. (b) XMCD spectra for $x = 0.25, y = 0.15$; $x = 0.25, y = 0.05$; $x = 0.10, y = 0.05$ compositions at $T = 2$ K, $P = 1$ bar; (c) Orbital magnetic moment per As ion vs Curie temperature T_c for the same series of compositions [48]

图 6. (a) $(\text{Ba}_{0.75}\text{K}_{0.25})(\text{Zn}_{0.95}\text{Mn}_{0.05})_2\text{As}_2$ 在 2 K, 1 Bar 时的归一化 AsK-边 X 光吸收谱(黑曲线)和 XMCD(红曲线)。红虚线为 XAS 和 XMCD 的求和范围; (b) $T = 2$ K, $P = 1$ bar 时几种掺杂量对应的 XMCD 谱; (c) 此系样品每个 As 离子的轨道磁矩与居里温度的关系, 基本在直线上[48]

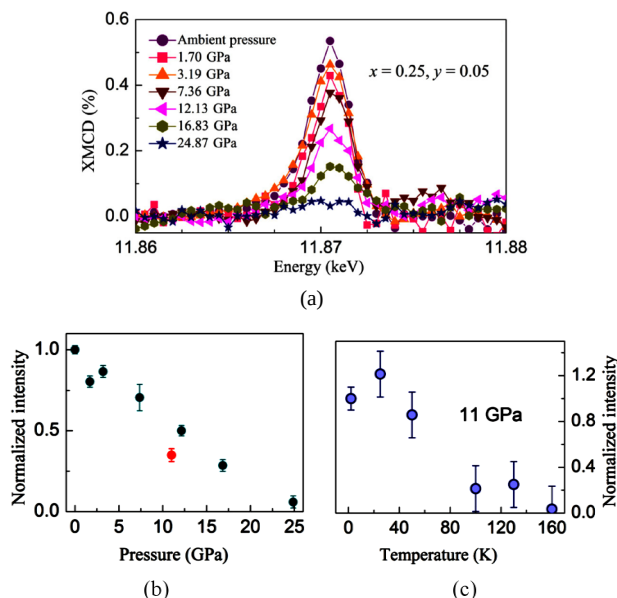


Figure 7. (a) Pressure-dependent As K-edge XMCD signal for $(\text{Ba}_{0.75}\text{K}_{0.25})(\text{Zn}_{0.95}\text{Mn}_{0.05})_2\text{As}_2$; (b) XMCD peak intensity normalized to unity at $P = 1$ bar. Green data points are compression data, while the red data point was obtained on decompression; (c) Temperature-dependent As K-edge XMCD signal (taken after decompression to 11 GPa), normalized to its $T = 2$ K value [48]

图 7. (a) $(\text{Ba}_{0.75}\text{K}_{0.25})(\text{Zn}_{0.95}\text{Mn}_{0.05})_2\text{As}_2$ 的 AsK-边 XMCD 信号随压强的变化, 可见加压越大, 信号越弱; (b) 归一化的 XMCD 峰强度与压强的关系。绿点为加压时数据, 红点减压时数据, 呈线性变化; (c) $T = 2$ K 时, 11 GPa 解压时, 归一化的 As K-边信号随温度变化关系[48]

同时, 输运和 X 光吸收谱显示空穴迁移率与磁序密切相关。通过用 XMCD 研究 $(\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x)(\text{Zn}_{1-y}\text{Mn}_y)_2\text{As}_2$ 中 As4P 载流子在常压和高压时的偏振化, 发现此偏振化与 Tc 关联, 载流子偏振化和载流子迁移率关联。可见, 载流子迁移率和偏振化与体系的铁磁序密切相关, 新型稀磁半导体的磁性和输运性质都可通过加压调制。

3) 拉曼 PL 谱测量尝试

光致发光(PL)是研究半导体电子态的一种手段, 其优点在于灵敏度高、实验数据易于采集。但是至今未见利用拉曼光谱研究新型稀磁半导体的报道, 本组对此作了有益的尝试, 如图 8。

图 8 用波长为 268 nm 光源测量 $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)(\text{Ag}_{0.925}\text{Mn}_{0.075})\text{SO}$ ($x = 0.0, 0.025, 0.05, 0.075, 0.1$) 稀磁半导体的 PL 谱。 $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)(\text{Ag}_{0.925}\text{Mn}_{0.075})\text{SO}$ 的发光光谱主峰位于 350 nm~500 nm 区域。母体化合物 LaAgSO 主峰出现在 500 nm 左右的绿光发光峰带, 掺杂后的样品出现 320 nm~420 nm 的紫外发光峰带和蓝光发光峰带。样品主峰发光强度随 Sr 离子掺杂浓度的增大而减小(减小两个数量级), 半高宽随 Sr 离子掺杂浓度的增大而迅速增加。半高宽增加的一种解释是离子的注入在很大程度上破坏晶格的有序性, 自然也就破坏了晶格中的发光中心, 所以在离子注入的样品中, 很难观测到明显而尖锐的发光峰, 只能观测到较宽的发光包络结构。另一种解释为掺杂后的样品中, 导带与价带可能形成带边态, 即形成多个不同位置的带边发射。多个不同位置的带边发射重叠在一起后就形成了图中主峰的“宽化”现象。样品主峰发光强度随着 Sr 离子掺杂而迅速减小的原因可能是因为 Sr 离子的诱导陷阱中心被光生电子所优先占据才导致的。进一步的分析可得 5 个不同掺杂浓度的样品禁带宽度在 2.44 eV~3.95 eV 之间。其中 3.95 eV, 3.18 eV 和 3.12 eV 显示良好的半导体属性。

4. 理论分析及模拟计算

美国海军国家实验室的 J. K. Glasbrenner 及其合作者[51]利用密度泛函理论和 VASP 及 ELK 计算方法, 对自旋和电荷分离掺杂的 $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x(\text{Zn}_{1-y}\text{Mn}_y)_2\text{As}_2$ 体系的磁相互作用和磁序进行了系统的理论分析和模拟计算, 对纯 BaFe_2As_2 体系, γ 和 Z 点之间的尖隙为 0.25 eV, γ 点为 0.71 eV。对 Mn 掺杂的 $\text{Ba}(\text{Zn}_{1-y}\text{Mn}_y)_2\text{As}_2$ 体系, 计算的 Mn 磁矩分别为 4.7 μB (ELK 结果)和 4.9 μB (VASP 结果)。如图 9 所示, 以载流子为媒介的局域自旋相互作用的卡通图描述了宽 As 的 ϵ^{spin} 能带与窄 Mn 能带 $d_{\uparrow}$ 和 $d_{\downarrow}$ 耦合形成 $\epsilon_{\uparrow,\downarrow}^{\pm}$ 的自旋分辨的概图。插图是 BaFe_2As_2 在掺 Mn 前后的 DOS 图对比, Mn 和 As 的相互作用加宽了 DOS, 减小了间隙带。Mn 掺杂导致自旋向上的价带带顶和自旋向下的导带带底的间隙减小, 直至随着掺杂量增加最终消失。当 K 空穴掺杂时, $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x(\text{Zn}_{1-y}\text{Mn}_y)_2\text{As}_2$ 的 Mn 磁矩改变, 如当 $x = 0.4$, Mn 磁矩减少 40%。As 呈相反磁矩, K 掺杂使得 Mn-As 耦合明显可见。

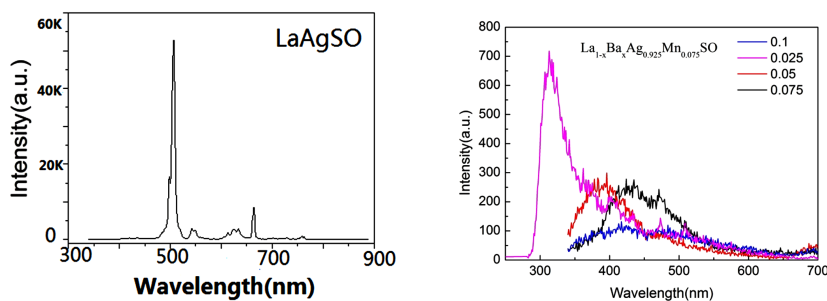


Figure 8. Up: The photoluminescence (PL) spectra of LaAgSO [49]; Down: The photoluminescence (PL) spectra with different dopant Sr when the Mn dopant is 0.075 [50]
图 8. 上: LaAgSO 的 PL 谱[49]; 下: 不同掺杂量的 $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)(\text{Ag}_{0.925}\text{Mn}_{0.075})\text{SO}$ 样品的 PL 谱[50]

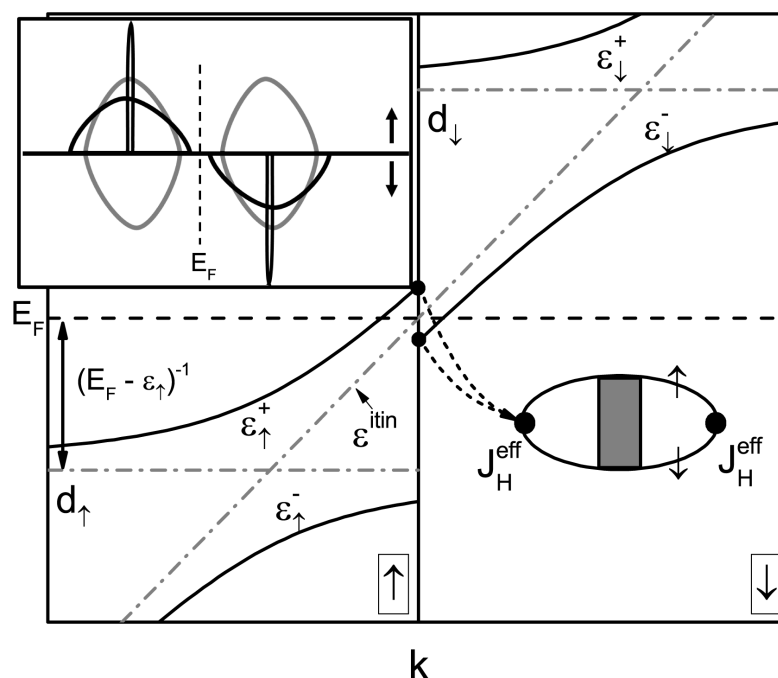


Figure 9. A cartoon of the interaction between localized spins mediated by the itinerant carriers depicting a spin-resolved schematic of the broad As band $\varepsilon^{\text{itin}}$ hybridizing with the narrow Mn bands $d_{\uparrow}$ and $d_{\downarrow}$, forming the bands $\varepsilon^{\pm}_{\uparrow,\downarrow}$. Inset: A schematic of the BaZn 2 As 2 DOS before (gray lines) and after (black lines) Mn doping. The narrow Mn states interact with the As states, broadening the DOS and reducing the indirect band gap [51]

图 9. 以载流子为媒介的局域自旋相互作用的卡通图。描述了宽 As 的 $\varepsilon^{\text{itin}}$ 能带与窄 Mn 能带 $d_{\uparrow}$ 和 $d_{\downarrow}$ 耦合形成 $\varepsilon^{\pm}_{\uparrow,\downarrow}$ 的自旋分辨的情况。插图是 BaFe₂As₂ 在掺 Mn 前后的 DOS 图对比，Mn 和 As 相互作用加宽了 DOS，减小了间隙带[51]

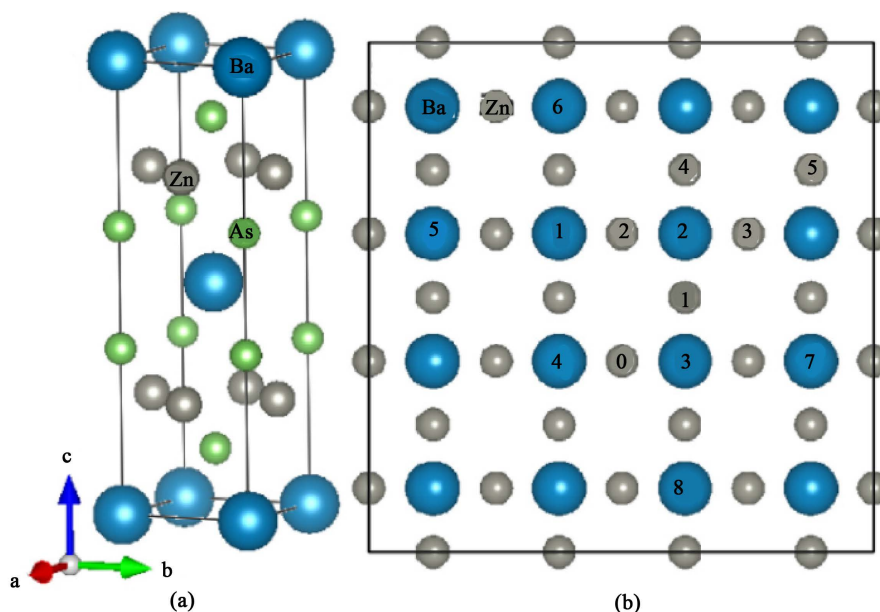


Figure 10. (a) Schematic illustration of unit cell of Ba(ZnAs)₂. Blue, grey and green spheres represent Ba, Zn and As atoms, respectively; (b) A schematic view of two-dimensional Ba planes and Zn planes. The labels indicate the K doped and Mn doped sites, respectively [52]

图 10. 左图代表 BaFe₂As₂ 晶胞，蓝、灰和绿分别代表 Ba、Zn 和 As。右图为 Ba 和 Zn 的二维图，数字代表了 K 和 Mn 的掺杂位置[52]

此物理图像虽然来源于 $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x(\text{Zn}_{1-y}\text{Mn}_y)_2\text{As}_2$, 但可以推广到其他稀磁半导体: 传统的密度泛函理论可精准描述新型稀磁半导体。磁相互作用来源于 As 空穴载流子为中介的短程超交换作用与长程自旋相互作用的竞争, 后者可看作用有效 p-d 耦合 J_H^{eff} 替代 Hund's 耦合 J_H 时对传统双交换作用的修正。

随后, 湖北大学 J.T. Yang [52] 等人用第一性原理具体计算了 $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x(\text{Zn}_{1-y}\text{Mn}_y)_2\text{As}_2$ 体系的电子结构和磁性质。对 $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x(\text{Zn}_{1-y}\text{Mn}_y)_2\text{As}_2$, 考虑 160 个原子的 $4 \times 4 \times 1$ 结构。y = 0.03125, Mn-Mn 对掺杂, 其中一个 Zn 固定在 0 位置, 另一个放在 1~5 其中之一; x = 0.0625 时, 二个 K 原子分别掺杂在 Ba 的 2 和 4; x = 0.125 时, 4 个 K 原子可以分别掺杂在 Ba1-4, 或 Ba2468 或 Ba1357, 分别计算 FM 态和 AFM 态的结合能, 令交换能 $\Delta E = E(\text{AFM}) - E(\text{FM})$, 若 ΔE 为正, FM 态更稳定, 反之 AFM 态更稳定。VASP 计算表明 Mn-Mn 次近邻时, 随着 K 增加, $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x(\text{Zn}_{1-y}\text{Mn}_y)_2\text{As}_2$ 从 AFM 态到 FM 态转变。 $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x(\text{Zn}_{1-y}\text{Mn}_y)_2\text{As}_2$ 的铁磁态来源于 AFM 超交换和 K 空穴掺杂导致的 FM 态的竞争。可见, 由 Mn-Mn 对掺杂在不同位置, Mn2p 局域自旋之间短程超交换引起的反铁磁, K 掺杂导致 $(\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x)(\text{Zn}_{1-y}\text{Mn}_y)_2\text{As}_2$ 中的金属性使得系统呈现铁磁。Mn-Mn 对的铁磁耦合归功于由 As 载流子为媒介的长程 p-d 超交换作用。Mn-Mn 之间反铁磁超交换和铁磁相互作用的竞争决定了 $(\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x)(\text{Zn}_{1-y}\text{Mn}_y)_2\text{As}_2$ 系统的磁性质, 竞争还取决于 K 杂质的浓度和分配情况。

重庆师范大学的王爱玲[53]等人对 $\text{Li}(\text{Zn}, \text{Mn})\text{As}$ 运用第一性原理的研究其光学性质。采用平面超波软赝势法(plane-wave pseudopotential, PWP)对 24 原子超晶胞 $\text{Li}(\text{Zn}_{0.875}\text{Mn}_{0.125})\text{As}$, $\text{Li}_{1.1}(\text{Zn}_{0.875}\text{Mn}_{0.125})\text{As}$ 和 $\text{Li}_{0.9}(\text{Zn}_{0.875}\text{Mn}_{0.125})\text{As}$ 的电子结构、能带、介电函数等进行计算。

根据半导体光学性质, 在线性响应度范围内半导体的宏观光学性质能够用复介电函数 $\epsilon(\omega) = \epsilon_r(\omega) + i\epsilon_i(\omega)$ 来描述, 其中, $\epsilon_r = n_2(\omega) + k_2(\omega)$, $\epsilon_i = 2nk$ 。如图 11, Mn 的掺入使得光学带隙增大, 直接跃迁阀对应的介电峰稍向偏高能方向移动, 且峰值略有减小。Li 的化学计量数的变化使得介电函数虚部在低能区出现了新的介电峰。

特别地, 根据模拟计算还可以设计一些新型稀磁半导体。在参考文献 54 中, 日本大阪大学 Nguyen Dang Vu 和 Tetsuya Fukushima 等人利用平均场近似方法(MFA)和 Monte Carlo 方法计算磁性半导体的居里转变温度 T_c 。用 MFA 计算时, 在 LiZnN , LiZnP 和 LiZnAs 体系中, 只掺杂 Mn 不产生载流子, 无铁磁产生。这时磁杂质间形成反铁磁超交换机制, 由于 Mn 的随机分布, 体系呈顺磁态; 若同时掺入过量 Li 时, 由于 Mn 原子间的反铁磁超交换作用, 铁磁变强, T_c 变高, 这时高掺杂量的 Mn 逐渐促使 T_c 饱和然后减少。用 Monte Carlo 方法计算时, 虽然 T_c 较低, 但规律与 MFA 类似, 高浓度的 Li 导致高 T_c 。当 Mn 增加时, T_c 起初增加然后减小直至零。计算结果表明 15%Mn 和 30%的过量 Li 产生的 T_c 最高,

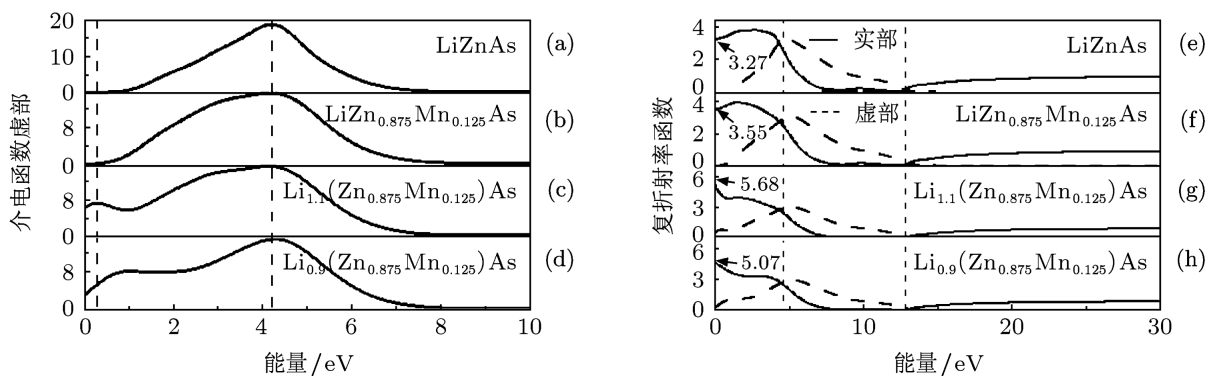


Figure 11. The imaginary part of dielectric function (a); (b); (c) and (d) and complex refractive index function in (e); (f); (g) and (h) pure and doped LiZnAs system [53]

图 11. 纯 LiZnAs 及掺杂体系的介电函数虚部(a); (b); (c)和(d)和复折射率函数(e); (f); (g)和(h) [53]

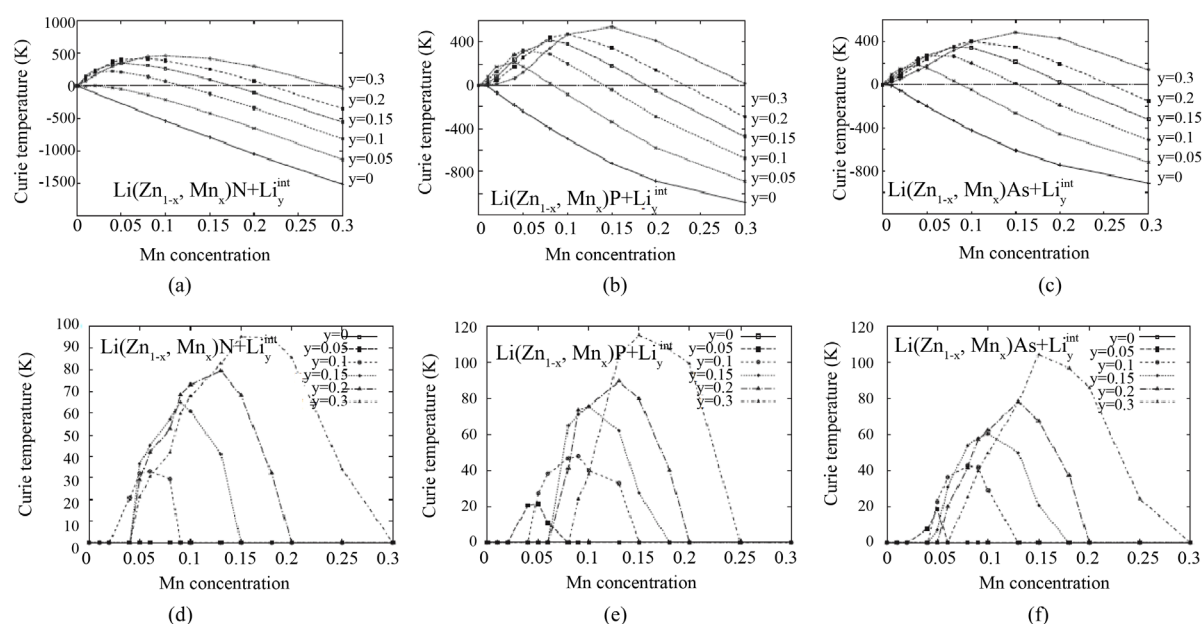


Figure 12. Up: T_c values of (a) $\text{Li}(\text{Zn}, \text{Mn})\text{N}$; (b) $\text{Li}(\text{Zn}, \text{Mn})\text{P}$; and (c) $\text{Li}(\text{Zn}, \text{Mn})\text{As}$ as a function of Mn concentration x calculated by MFA method. The negative values of T_c indicate that the paramagnetic state is more stable than the ferromagnetic state. Down: T_c values of (d) $\text{Li}(\text{Zn}, \text{Mn})\text{N}$; (e) $\text{Li}(\text{Zn}, \text{Mn})\text{P}$; and (f) $\text{Li}(\text{Zn}, \text{Mn})\text{As}$ as a function of Mn concentration x calculated by Monte Carlo method. It can clearly be seen that the T_c calculated by the Monte Carlo method is much lower than that calculated by the MFA method. The Monte Carlo method should give us better Results [54]

图 12. 上: MFA 方法计算所得: 在 (a) $\text{Li}(\text{Zn}, \text{Mn})\text{N}$; (b) $\text{Li}(\text{Zn}, \text{Mn})\text{P}$; and (c) $\text{Li}(\text{Zn}, \text{Mn})\text{As}$ 体系中, 居里转变温度 T_c 和 Mn 掺杂浓度 x 及过量 Li 掺杂浓度 y 的关系, 负温度表示顺磁态; 下: Monte Carlo 计算方法所得: 在 (d) $\text{Li}(\text{Zn}, \text{Mn})\text{N}$; (e) $\text{Li}(\text{Zn}, \text{Mn})\text{P}$; and (f) $\text{Li}(\text{Zn}, \text{Mn})\text{As}$ 体系中, 居里转变温度 T_c 和 Mn 掺杂浓度 x 及过量 Li 掺杂浓度 y 的关系。可见, Monte Carlo 方法计算和 MFA 计算结果趋势一致, 但 T_c 值小很多。Monte Carlo 方法计算结果更可靠些[54]

对 LiZnN , LiZnP 和 LiZnAs , 最高居里温度分别为 95 K、105 K 和 110 K。对此他们通过能带结构计算解释如下: 当只掺 Mn 时, 无载流子产生, 系统保持绝缘电子结构, 无 p-d 超互换作用; 当掺 Mn 同时又掺 Li 时, 体系费米面升高, 掺杂电子使导带 Mn3d 分量显现, 双交换机制存在, 由于价带加宽, 体系铁磁态稳定。靳常青组曾报道: 对于实验合成的 LiZnAs 体系, 当 Li 为 10%, Mn 为 15 时, $T_c = 50 \text{ K}$ [17]。可见, 计算与实验结果基本一致, 这样通过模拟计算可设计一些双位掺杂的新型稀磁半导体。

5. 总结与展望

可见, 由于铁基超导体的研究深入人心, 故基于铁基超导体掺杂调控的新型稀磁半导体的研究进一步展开, 主要工作由中国与美国、加拿大及日本的研究组合作完成。

当前, 基于铁基超导体掺杂调控的新型稀磁半导体种类越来越多, 测量手段也越来越细化, 研究工作呈现以下特点:

1) 样品制备: 思路越来越丰富, $(\text{Ba}, \text{K})(\text{Zn}, \text{Mn})_2\text{As}_2$ 多晶优化后居里转变温度已达 230 K, 接近常温; 出现非 Fe-As 基样品; 同位掺杂分别调控自旋和电荷的新型稀磁半导体也已出现。但是由于 1111 相大块单晶合成困难, 而 122 相薄膜和单晶均已制备成功, 可望在 122 相中最先实现器件化。

2) 物性研究: 所用测量手段除了常规的 MPMS 和 PPMS 外, 已使用 μSR 、NMR、NS、ARPES 和 XMCD 等当今世界最先进的测量手段; 性质探索也从前期的磁性和输运性质研究过渡到包括光学性质在内的多方位研究。

3) 理论研究：新型稀磁半导体的机理较为清晰，理论分析和模拟计算都与实验结果符合的很好。

但是截止目前，探测其体磁序的重要测量手段—中子散射的测量结果还不尽人意，如何制备利于中子散射测量分析的优质单晶，进一步提高样品质量显得尤为重要。今后研究方向主要是寻找 Tc 更高，性能更好的样品；进一步优化样品质量，向实用化发展，薄膜制备技术成熟时可考虑设计和制造多功能异质结。

致 谢

特别感谢国家自然科学基金面上项目(批准号 61376094)的资助！

参考文献 (References)

- [1] Zutic, I., Fabian, J. and Das Sarma, S. (2004) Spintronics: Fundamentals and Applications. *Reviews of Modern Physics*, **76**, 323. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.76.323>
- [2] Wolf, S.A., Awschalom, D.D., Buhrman, R.A., Daughton, J.M., von Molnár, S., Roukes, M.L., Chtchelkanova, A.Y. and Treger, D.M. (2001) Spintronics: A Spin-Based Electronics Vision for the Future. *Science*, **294**, 1488-1495. <https://doi.org/10.1126/science.1065389>
- [3] Dietl, T.A. (2010) A Ten-Year Perspective on Dilute Magnetic Semiconductors and Oxides. *Nature Material*, **9**, 965.
- [4] 赵建华, 邓加军, 郑厚植. 稀磁半导体的研究进展[J]. 物理学进展, 2007, 27(2): 109-150.
- [5] 许小红, 李小丽, 齐世飞, 江凤仙, 全志勇, 范九萍, 马荣荣. 氧化物稀磁半导体的研究进展[J]. 物理学进展, 2012, 32(4): 199-232.
- [6] Kamihara, Y., Watanabe, T., Hirano, M. and Hosono, H. (2008) Iron-Based Layered Superconductor $\text{La}(\text{O}_{1-x}\text{F}_x)\text{FeAs}$ ($x = 0.05-0.12$) with $T_c = 26$ K. *Journal of the American Chemical Society*, **130**, 3296. <https://doi.org/10.1021/ja800073m>
- [7] Chen, X.H., Wu, T., Wu, G., Liu, R.H., Chen, H. and Fang, D.F. (2008) Superconductivity at 43 K in $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$. *Nature*, **453**, 761-762. <https://doi.org/10.1038/nature07045>
- [8] Chen, G.F., Li, Z., Wu, D., Li, G., Hu, W.Z., Dong, J., Zheng, P., Luo, J.L. and Wang, N.L. (2008) Superconductivity at 41 K and Its Competition with Spin-Density-Wave Instability in Layered $\text{CeO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$. *Physical Review Letters*, **100**, Article ID: 247002. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.247002>
- [9] Ren, Z.A., Yang, J., Lu, W., Yi, W., Shen, X.L., Li, Z.C., Che, G.C., Dong, X.L., Sun, L.L., Zhou, F. and Zhao, Z.X. (2008) Superconductivity in the Iron-Based F-Doped Layered Quaternary Compound $\text{Nd}(\text{O}_{1-x}\text{F}_x)\text{FeAs}$. *Europhysics Letters*, **82**, Article ID: 57002. <https://doi.org/10.1209/0295-5075/82/57002>
- [10] Wen, H.H., Mu, G., Fang, L., Yang, H. and Zhu, X.Y. (2008) Superconductivity at 25 K in Hole-Doped $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{OFeAs}$. *Europhysics Letters*, **82**, Article ID: 17009. <https://doi.org/10.1209/0295-5075/82/17009>
- [11] Wang, C., Li, L.L., Chi, S., Zhu, Z.W., Ren, Z., Li, Y.K., Wang, Y.T., Lin, X., Luo, Y.K., Jiang, S., Xu, X.F., Cao, G.H. and Xu, Z.A. (2008) Thorium-Doping Induced Superconductivity up to 56 K in $\text{Gd}_{1-x}\text{Th}_x\text{FeAsO}$. *Europhysics Letters*, **83**, Article ID: 67006. <https://doi.org/10.1209/0295-5075/83/67006>
- [12] Guo, J.G., Jin, S.F., Wang, G., Wang, S.C., Zhu, K.X., Zhou, T.T., He, M. and Chen, X.L. (2010) Superconductivity in the Iron Selenide $\text{K}_x\text{Fe}_2\text{Se}_2$ ($0 \leq x \leq 1.0$). *Physical Review B*, **82**, Article ID: 180520. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.82.180520>
- [13] Luan, L., Lippman, T.M., Hicks, C.W., Bert, J.A., Auslaender, O.M., Chu, J.H., Analytis, J.G., Fisher, I.R. and Moler, K.A. (2011) Local Measurement of the Superfluid Density in the Pnictide Superconductor $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ across the Superconducting Dome. *Physical Review Letters*, **106**, Article ID: 067001. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.106.067001>
- [14] Yeou, W.K., Ganlt, B., Cui, X.Y., et al. (2011) Direct Observation of Local Potassium Variation and Its Correlation to Electronic Inhomogeneity in $(\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x)\text{Fe}_2\text{As}_2$ Pnictide. *Physical Review Letters*, **106**, Article ID: 247002. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.106.247002>
- [15] Liu, M.S., Harriger, L.W., Luo, H.Q., et al. (2012) Nature of Magnetic Excitations in Superconducting $\text{BaFe}_{1.9}\text{Ni}_{0.1}\text{As}_2$. *Nature Physics*, **8**, 376-381.
- [16] 焦文鹤, 许祝安, 曹光早. 铁基铁磁超导体[J]. 物理, 2013, 42(2): 80-87.
- [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.L., Zhang, J.S., Wang, Y.Y., Aczel, A.A., Munsie, T., Williams, T.J., Luke, G.M., Kakeshita, T., Uchida, S., Hige-

- moto, W., Ito, T.U., Gu, B., Maekawa, S., Morris, G.D. and Uemura, Y.J. (2011) Li(Zn, Mn)As as a New Generation Ferromagnet Based on a I-II-V Semiconductor. *Nature Communications*, **2**, Article No. 422. <https://doi.org/10.1038/ncomms1425>
- [18] Zhao, K., Deng, Z., Wang, X.C., 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. and Jin, C.Q. (2013) New Diluted Ferromagnetic Semiconductor with Curie Temperature up to 180 K and Isostructural to the “122” Iron-Based Superconductors. *Nature Communications*, **7**, Article No. 1442. <https://doi.org/10.1038/ncomms2447>
- [19] Zhao, K., Chen, B., Zhao, G., Yuan, Z., Liu, Q., Deng, Z., Zhu, J. and Jin, C. (2014) Ferromagnetism at 230 K in $(\text{Ba}_{0.7}\text{K}_{0.3})(\text{Zn}_{0.85}\text{Mn}_{0.15})_2\text{As}_2$ Diluted Magnetic Semiconductor. *Chinese Science Bulletin*, **59**, 2524-2527. <https://doi.org/10.1007/s11434-014-0398-z>
- [20] Ohno, Y., Young, D.K., Beschoten, B., Matsukura, F., Ohno, H. and Awschalom, D.D. (1999) Electrical Spin Injection in a Ferromagnetic Semiconductor Heterostructure. *Nature*, **402**, 790-792. <https://doi.org/10.1038/45509>
- [21] Jungwirth, T., Sinova, J., Mašek, J., Kučera, J. and MacDonald, A.H. (2006) Theory of Ferromagnetic (III, Mn)V Semiconductors. *Reviews of Modern Physics*, **78**, 809-864. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.78.809>
- [22] 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. and Uemura, Y.J. (2010) Spatially Homogeneous Ferromagnetism of (Ga, Mn)As. *Nature Materials*, **9**, 299-303. <https://doi.org/10.1038/nmat2715>
- [23] Chen, L., Yang, X., Yang, F.H., Zhao, J.H., Misuraca, J., Xiong, P. and von Molnár, S. (2011) Enhancing the Curie Temperature of Ferromagnetic Semiconductor (Ga, Mn)As to 200 K via Nanostructure Engineering. *Nano Letters*, **11**, 2584-2589. <https://doi.org/10.1021/nl201187m>
- [24] Reed, M.L., Riturms, M.K., Stadelmaier, H.H., *et al.* (2001) Room Temperature Magnetic (Ga, Mn)N a New Material for Spin Electronic Devices. *Materials Letters*, **51**, 500-503. [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(01\)00342-1](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(01)00342-1)
- [25] Dhar, S., Brandt, O., Trampert, A., Däweritz, L., Friedland, K.J., Ploog, K.H., Keller, J., Beschoten, B. and Güntherodt, G. (2003) Origin of High-Temperature Ferromagnetism in (Ga, Mn)N Layers Grown on 4H-SiC(0001) by Reactive Molecular-Beam Epitaxy. *Applied Physics Letters*, **82**, 2077-2079. <https://doi.org/10.1063/1.1564292>
- [26] Cui, X.G., Tao, Z.K., Zhang, R., Li, X., Xiu, X.Q., Xie, Z.L., Gu, S.L., Han, P., Shi, Y. and Zheng, Y.D. (2008) Structural and Magnetic Properties in Mn-Doped GaN Grown by Metal Organic Chemical Vapor Deposition. *Applied Physics Letters*, **92**, Article ID: 152116. <https://doi.org/10.1063/1.2909545>
- [27] Chen, Z.T., Su, Y.Y., Yang, Z.J., Xu, K., Yang, X.L., Pan, Y.B., Zhang, H. and Zhang, G.Y. (2007) Room Temperature Ferromagnetism of GaN: Mn Thin Films Grown by Metal-Organic Chemical Vapor Deposition by Mn Periodic Delta-Doping. *Journal of Crystal Growth*, **298**, 254-256.
- [28] Venkatesan, M., Fitzgerald, C.B., Lunney, J.G. and Coey, J.M.D. (2004) Anisotropic Ferromagnetism in Substituted Zinc Oxide. *Physical Review Letters*, **93**, Article ID: 177206. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.93.177206>
- [29] Ogale, S.B. (2010) Dilute Doping, Defects, and Ferromagnetism in Metal Oxide Systems. *Advanced Materials*, **22**, 3125-3155. <https://doi.org/10.1002/adma.200903891>
- [30] Pan, F., Song, C., Liu, X.J., Yang, Y.C. and Zeng, F. (2008) Ferromagnetism and Possible Application in Spintronics of Transition-Metal-Doped ZnO Films. *Materials Science and Engineering R: Reports*, **62**, 1-35. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2008.04.002>
- [31] Shi, T.F., Xiao, Z.G., Yin, Z.J., Li, X.H., Wang, Y.Q., He, H.T., Wang, J.N., Yan, W.S. and Wei, S.Q. (2010) The Role of Zn Interstitials in Cobalt-Doped ZnO Diluted Magnetic Semiconductors. *Applied Physics Letters*, **96**, Article ID: 211905. <https://doi.org/10.1063/1.3437082>
- [32] Ding, C., Man, H.Y., Qin, C., *et al.* (2013) $(\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x)(\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{AsO}$: A Two-Dimensional 1111-Type Diluted Magnetic Semiconductor in Bulk Form. *Physical Review B*, **88**, Article ID: 041102. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.88.041102>
- [33] Ding, C., Gong, X., Man, H.Y., *et al.* (2014) The Suppression of Curie Temperature by Sr Doping in Diluted Ferromagnetic Semiconductor $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)(\text{Zn}_{1-y}\text{Mn}_y)\text{AsO}$. *Europhysics Letters*, **107**, Article No. 17004. <https://doi.org/10.1209/0295-5075/107/17004>
- [34] 邓正, 赵侃, 靳常青. 电荷自旋注入机制分离的新型稀磁半导体[J]. 物理, 2013, 10(42): 682.
- [35] 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. and Jin, C.Q. (2013) Diluted Ferromagnetic Semiconductor Li(Zn, Mn)P with Decoupled Charge and Spin Doping. *Physical Review B*, **88**, Article ID: 081203. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.88.081203>
- [36] Dietl, T., Ohno, H., Matsukura, F., Cibert, J. and Ferrand, D. (2000) Zener Model Description of Ferromagnetism in Zinc-Blende Magnetic Semiconductors. *Science*, **287**, 1019-1022. <https://doi.org/10.1126/science.287.5455.1019>

- [37] Yang, X., Li, Y., Shen, C., Si, B., Sun, Y., *et al.* (2013) Sr and Mn Co-Doped LaCuSO: A Wide Band Gap Oxide Diluted Magnetic Semiconductor with TC around 200K. *Applied Physics Letters*, **103**, Article ID: 022410. <https://doi.org/10.1063/1.4813540>
- [38] Man, H., Qin, C., Ding, C., Wang, Q., *et al.* (2014) $(\text{Sr}_3\text{La}_2\text{O}_5)(\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{As}_2$: A Bulk form Diluted Magnetic Semiconductor Isostructural to the “32522” Fe-Based Superconductors. *EPL*, **105**, Article No. 67004. <https://doi.org/10.1209/0295-5075/105/67004>
- [39] Chen, B., Deng, Z., Li, W., *et al.* (2016) New Fluoride-Arsenide Diluted Magnetic Semiconductor $(\text{Ba}, \text{K})\text{F}(\text{Zn}, \text{Mn})\text{As}$ with Independent Spin and Charge Doping. *Scientific Reports*, **6**, Article No. 36578. <https://doi.org/10.1038/srep36578>
- [40] Ohno, H., *et al.* (2000) Electric-Field Control of Ferromagnetism. *Nature*, **408**, 944-946. <https://doi.org/10.1038/35050040>
- [41] Ohno, H., Munekata, H., Penney, T., Von Molnár, S. and Chang, L.L. (1992) Magnetotransport Properties of p-Type $(\text{In}, \text{Mn})\text{As}$ Diluted Magnetic III-V Semiconductors. *Physical Review Letters*, **68**, 2664-2667. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.68.2664>
- [42] Man, H., Guo, S., Sui, Y., Guo, Y., Chen, B., Wang, H., Ding, C. and Ning, F.L. (2015) $\text{Ba}(\text{Zn}_{1-2x}\text{Mn}_x\text{Cu}_x)_2\text{As}_2$: A Bulk Form Diluted Ferromagnetic Semiconductor with Mn and Cu Codoping at Zn Sites. *Scientific Reports*, **5**, Article No. 15507. <https://doi.org/10.1038/srep15507>
- [43] Chen, B., Deng, Z., Li, W., Gao, M. and Zhao, J. (2016) $\text{Li}(\text{Zn}, \text{Co}, \text{Mn})\text{As}$: A Bulk form Diluted Magnetic Semiconductor with Co and Mn Co-Doping at Zn Sites. *AIP Advances*, **6**, Article ID: 115014. <https://doi.org/10.1063/1.4967778>
- [44] Guo, S., Zhao, Y., Gong, X., Man, H., Ding, C., Zhi, G., Fu, L., Gu, Y., Wang, H., Chen, B., Guo, Y. and Ning, F.L. (2016) $\text{La}(\text{Zn}_{1-2x}\text{Mn}_x\text{Cu}_x)\text{AsO}$: A 1111-Type Diluted Magnetic semiconductor with Manganese and Copper Codoping at Zn Sites. *EPL*, **114**, Article ID: 57008. <https://doi.org/10.1209/0295-5075/114/57008>
- [45] 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. and Cao, L.X. (2017) Out-of-Plane Easy-Axis in Thin Films of Diluted Magnetic Semiconductor $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x(\text{Zn}_{1-y}\text{Mn}_y)_2\text{As}_2$. *AIP Advances*, **7**, Article ID: 045017. <https://doi.org/10.1063/1.4982713>
- [46] 丁翠, 宁凡龙. “1111”型稀磁半导体的研究进展[J]. 中国科学: 物理学, 力学, 天文学, 2014, 44(11): 1140-1156.
- [47] Suzuki, H., Uemura, Y.J., Jin, C.Q. and Fujimori, A. (2015) Fermi Surfaces and p-d Hybridization in the Diluted Magnetic Semiconductor $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x(\text{Zn}_{1-y}\text{Mn}_y)_2\text{As}_2$ Studied by Soft X-Ray Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy. *Physical Review B*, **92**, Article ID: 235120. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.92.235120>
- [48] 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. and Jin, C.Q. (2016) Pressure Effect on the Magnetism of the Diluted Magnetic Semiconductor $(\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x)(\text{Zn}_{1-y}\text{Mn}_y)_2\text{As}_2$ with Independent Spin and Charge Doping. *Physical Review B*, **93**, Article ID: 224403. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.93.224403>
- [49] 王少雷. $\text{La}(\text{Ba}, \text{Sr})\text{Ag}(\text{Mn})\text{SO}$ 和 $\text{Y}(\text{Ba}, \text{Sr})\text{Cu}(\text{Mn})\text{SO}$ 新型稀磁半导体研制及 PL 光谱研究[J]. 硕士毕业论文, 杭州: 中国计量大学, 2015.
- [50] 李林先. 新型稀磁半 $(\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x)(\text{Ag}_{1-y}\text{Mn}_y)\text{SO}$ 光学性质第一性原理计算及实验研究[J]. 硕士毕业论文, 杭州: 中国计量大学, 2017.
- [51] Glasbrenner, J.K., Žutić, I. and Mazin, I.I. (2014) Theory of Mn-Doped I-II-V Semiconductors. *Physical Review B*, **90**, Article ID: 140403.
- [52] Yang, J.T., Luo, S.J. and Xiong, Y.C. (2015) First-Principles Study on the Electronic Structures and Magnetic Properties of a Diluted Magnetic Semiconductor $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x(\text{Zn}_{1-y}\text{Mn}_y)_2\text{As}_2$. *Solid State Sciences*, **46**, 102-106. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2015.06.007>
- [53] 王爱玲, 毋志民, 王聪, 胡爱元, 赵若禹. 新型稀磁半导体 Mn 掺杂 LiZnAs 的第一性原理研究[J]. 物理学报, 62(13): Article ID: 137101.
- [54] Vu, N., Fukushima, T., Sato, K. and Katayama-Yoshida, H. (2015) Computational Materials Design of LiZnAs -, LiZnP -, and LiZnN -Based n-Type Magnetic Semiconductors. *Japanese Journal of Applied Physics*, **54**, Article ID: 053002. <https://doi.org/10.7567/JJAP.54.053002>

知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2326-3512, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: cmp@hanspub.org