# 物理所发现化学压力提高稀磁半导体居里温度

稀磁半导体兼具半导体材料和磁性材料的双重特性，是破解后摩尔时代难题的候选材料之一。美国国家科学研究委员会(National Research Council)早在1991年就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。2005年Science 创刊125周年之际发布的125个重大科学问题，其中就包括“能否得到室温铁磁性半导体”。(Ga,Mn)As为代表的III-V体系，是稀磁半导体中最广泛研究的材料。但是在这些材料中，($Ga^{3+}$,$Mn^{2+}$)的异价掺杂同时引入自旋和电荷，Mn的含量难以有效提高，既阻碍了材料居里温度的提升，也难以进行同质PN结的构建。自旋和电荷“捆绑”掺杂成为制约(Ga,Mn)As等III-V体系进一步发展并走向实用化的主要瓶颈。

中国科学院物理研究所/北京凝聚态物理国家研究中心靳常青领导的研究团队于2011年发现了电荷与自旋掺杂分离的新型稀磁半导体Li(Zn,Mn)As，Li(Zn,Mn)As中通过($Zn^{2+}$,$Mn^{2+}$)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[Nature Communications 2, 422(2011)]。沿着这一材料设计思路，他们进一步将材料体系拓展到层状结构，发现了居里温度高达230K的(Ba,K)(Zn,Mn)$_2$As$_2$（简称BZA）稀磁半导体，刷新了该类稀磁半导体中可控居里温度的最高记录[Nature Communications 4, 1442(2013)、Chinese Science Bulletin 59, 2524(2014)]。他们接着生长了BZA单晶，并与李永庆课题组合作，制备了基于BZA单晶的安德烈夫结[Scientific Reports 7, 14473 (2017)]。为了探索提升BZA居里温度的有效途径，他们运用中子配分函数技术（PDF）研究了BZA的局域磁结构，发现材料内最近邻的Mn离子在室温下仍然存在短程铁磁序，这一结果表明极有可能通过材料工艺优化在BZA上实现室温铁磁性[Physical Review B 94, 94102 (2016)]。压力可以改变稀磁半导体的能带宽度，从而改变载流子特性、增强铁磁交换作用，进而调节材料的居里温度。他们利用金刚石压砧结合X射线磁圆二色（XMCD）等谱学技术，证实了物理外压对BZA铁磁性的有效调控，研究结果进一步表明在不引起晶格畸变的前提下压缩晶胞体积，将能进一步提升BZA居里温度[Physical Review B 95, 94412 (2017)]。

化学压力，即利用等价态的不同尺寸离子对材料进行掺杂，在不引入电荷掺杂的前提下，引发材料晶胞体积的改变。与物理外压一样，化学压力也能够有效调控材料的物理性能，这对于各向同性的化合物尤其适用。靳常青团队的副研究员邓正和研究生于爽近期利用同价的Sr、Ca离子替换，在他们之前发现的具有良好各向同性压缩特性的新型稀磁半导体(Sr,Na)(Cd,Mn)$_2$As$_2$[Journal of Applied Physics 120, 83902 (2016)]中进行化学压力调控，成功研制了(Ca,Na)(Cd,Mn)$_2$As$_2$的稀磁半导体新材料。相比于(Sr,Na)(Cd,Mn)$_2$As$_2$，(Ca,Na)(Cd,Mn)$_2$As$_2$的铁磁性得到了有效增强。图1为(Ca,Na)(Cd,Mn)$_2$As$_2$和(Sr,Na)(Cd,Mn)$_2$As$_2$的晶体结构，他们结构相同，同属六方晶系。相比于(Sr,Na)(Cd,Mn)$_2$As$_2$，(Ca,Na)(Cd,Mn)$_2$As$_2$的晶胞体积减小了6%，这表明小尺寸的Ca替换大尺寸的Sr确实引入了化学压力。图2为(Ca,Na)(Cd,Mn)$_2$As$_2$的磁化率随温度变化曲线，其最高居里温度相对于(Sr,Na)(Cd,Mn)$_2$As$_2$上升了50%左右。并且，(Ca,Na)(Cd,Mn)$_2$As$_2$的饱和磁矩达到3μB/Mn，是(Sr,Na)(Cd,Mn)$_2$As$_2$的3倍。这些结果表明化学压力在(Sr,Na)(Cd,Mn)$_2$As$_2$-(Ca,Na)(Cd,Mn)$_2$As$_2$体系中起到了至关重要的作用，并且有效增强了铁磁关联并提高了居里温度。图3是2K和300K时(Ca,Na)(Cd,Mn)$_2$As$_2$的霍尔电阻，居里温度以下表现出显著的反常霍尔效应，这证明材料的本征铁磁性。本工作的能带计算部分和南京理工大学教授李志合作完成。

这项工作阐明了通过化学压力优化稀磁半导体材料性能的前景，相关结果发表在近期APL Materials 7, 101119(2019)上。该项目获得科技部（项目号2017YFB0405703、2018YFA03057001）和国家自然科学基金委（项目号11534016）的资助。

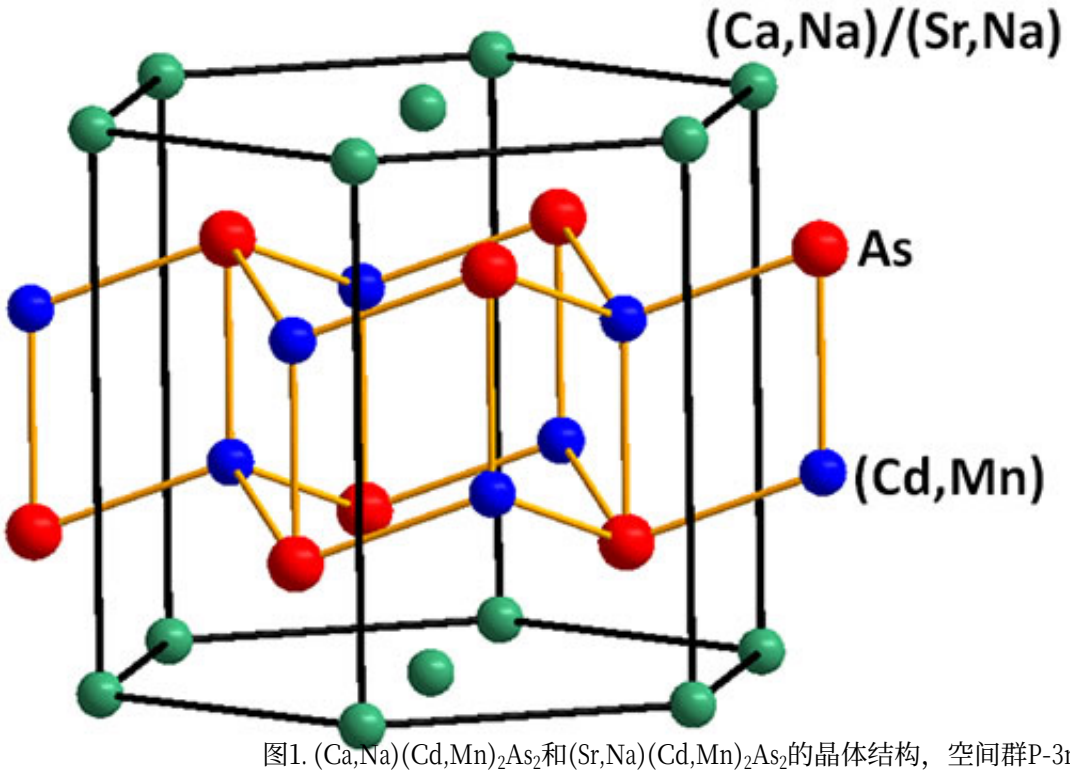


图1. (Ca,Na)(Cd,Mn)$_2$As$_2$和(Sr,Na)(Cd,Mn)$_2$As$_2$的晶体结构，空间群P-3m1

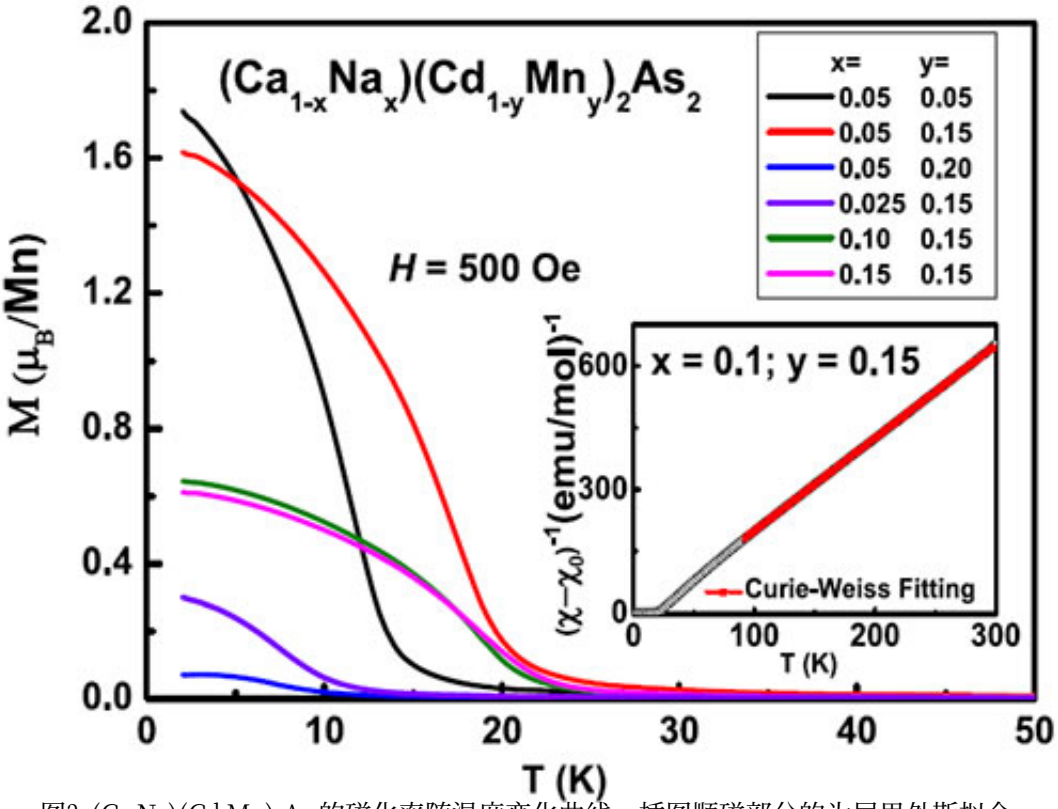


图2. (Ca,Na)(Cd,Mn)$_2$As$_2$的磁化率随温度变化曲线，插图顺磁部分的为居里外斯拟合

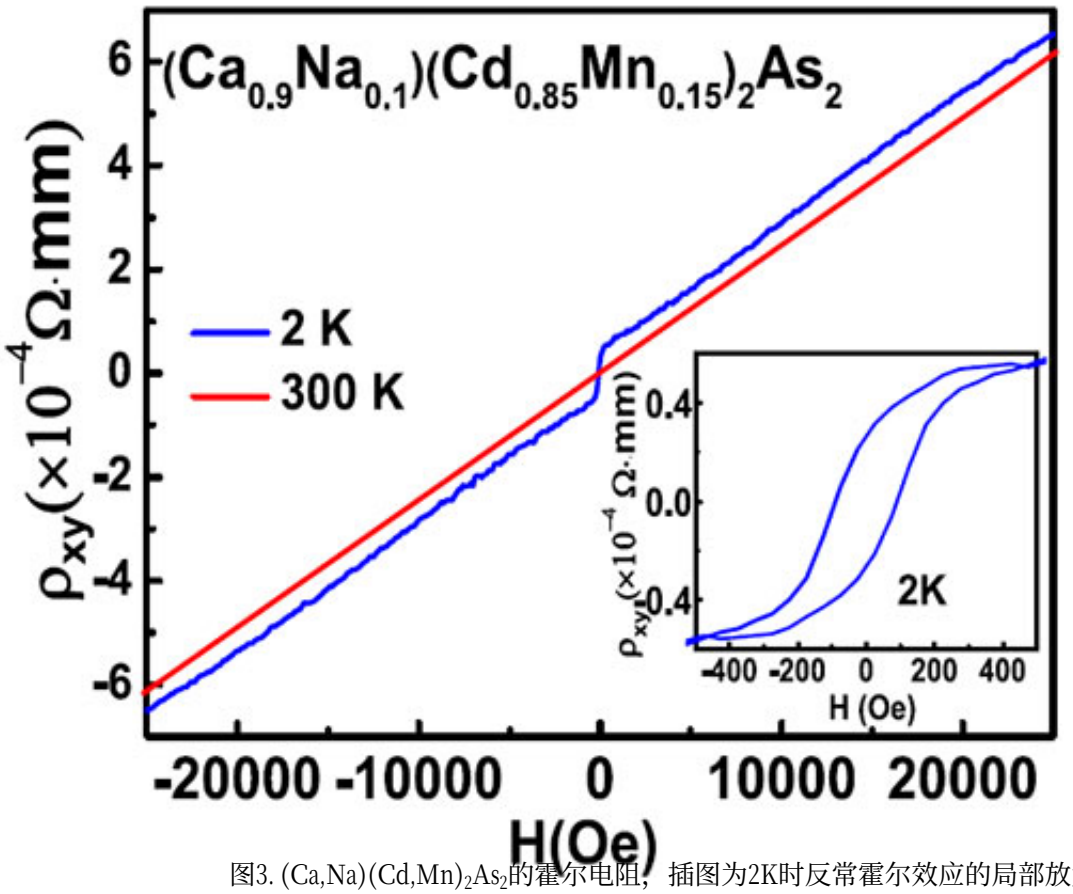


图3. (Ca,Na)(Cd,Mn)$_2$As$_2$的霍尔电阻，插图为2K时反常霍尔效应的局部放大图

原文地址：http://www.china-nengyuan.com/tech/150415.html