特邀综述

n-p 共掺杂材料体系自旋电子学性质研究进展*

高瑞灵[1,2],常茂枝[1,2],齐世飞[1,2†]

1. 河北师范大学物理学院,河北石家庄,050024;

2. 山西师范大学材料科学研究院,山西临汾,041004

收稿日期:2020-03-24;接收日期:2020-06-01

【摘要】 掺杂在调控材料体系的物理化学性质方面起着重要的作用. *n-p* 共掺杂方法借助 *n* 型和 *p* 型掺杂物间强的静电相互作用,能够解决一些材料体系研究中存在的关键性问题,进而有效的改进这些体系的某方面特殊性质. 本文中,将首先介绍 *n-p* 共掺杂方法;然后,分别从非补偿性 *n-p* 共掺杂和补偿性 *n-p* 共掺杂出发,对近些年来,明确利用 *n-p* 共掺杂方法,在稀磁半导体、石墨烯以及拓扑绝缘体等不同材料体系自旋电子学性质的相关研究进行详细介绍,并对 *n-p* 共掺杂方法在未来研究中的可能应用进行展望.

关键词: *n-p* 共掺,稀磁半导体,石墨烯,拓扑绝缘体

PACS: 75.70.-i, 73.43.Cd, 73.20.At, 75.50.Pp

DOI: 10.13380/j.ltpl.2020.01.001

Research Progress of Spintronic Properties in *n-p* Codoped Materials

GAO Ruiling[1,2], CHANG Maozhi[1,2], QI Shifei[1,2]

1. *College of Physics Science*, *Hebei normal University*, *Shijiazhuang*, *Hebei*, 050024;

2. *Institute of Materials Science*, *Shanxi normal University*, *Linfen*, *Shanxi*, 041004

Received date: 2020-03-24; accepted date: 2020-06-01

【Abstract】 Doping plays an important role in modulation of physical and chemical properties of materials. With the help of strong coulomb attraction between *n*-type and *p*-type dopants, the *n-p* codoping method can provide answers to some key issues and then effectively enhances some specific properties of different materials. In this review, we will firstly introduce the *n-p* codoping method. Then, on the basis of non-compensated and compensated *n-p* codoping methods, their applications in spintronic properties including diluted magnetic semiconductors, graphene, and topological insulators are demonstrated in detail. Finally, we will show the possible applications of *n-p* codoping method in the future research.

Keywords: *n-p* codoping, diluted magnetic semiconductors, graphene, topological insulators

PACS: 75.70.-i, 73.43.Cd, 73.20.At, 75.50.Pp

DOI: 10.13380/j.ltpl.2020.01.001

Reference method: GAO Ruiling, CHANG Maozhi, QI Shifei, Low. Temp. Phys. Lett. **42**, 0001 (2020)

* 国家自然科学基金(11974098),河北省自然科学基金(A2019205037)项目资助的课题.

† qisf@hebtu.edu.cn

1 引　　言

在寻找优异性能和新奇性质材料的过程中，许多的研究发现，掺杂是一种行之有效的改善材料性能和解决存在问题的方式[1]. 所谓的掺杂，一般是在宿主材料中引入一种或几种杂质，从而影响宿主材料的物理化学性质，进而达到改善材料某种性质或解决某些具体问题的目的. 比如，适量浓度的掺杂杂质可以改变半导体材料中的载流子浓度、类型和电导率等性质[2]. 因而，掺杂对于材料的研究和应用非常重要，尤其是对半导体材料而言.

为了改变材料的某种性质，比如电学性质，对这种材料进行某种单一元素的掺杂是通常采取的方式[2]. 但是进一步的研究发现，在对某些材料进行单一元素掺杂的过程中，也会遇到一些非常棘手的问题. 比如在氧化物半导体材料的掺杂过程中，需要精确的控制掺杂元素的浓度和掺杂位置，但是由于一些掺杂的元素，如过渡金属，在这些半导体材料中的固溶度通常比较小，导致掺入的过渡金属元素浓度较低，且没有能够实现期望的替代位掺杂，这会导致在掺杂的半导体材料中产生一些基本的瓶颈性问题[3]. 如在 TiO_2 的可见光催化研究中，为了减小其带隙，一个常用手段是进行掺杂，但是掺入元素的固溶度较小，导致掺入的元素进入到了非理想的间隙位，这种单掺杂不仅会降低带隙减小的有效性，还会产生额外的电子-空穴电荷复合中心，从而不利于 TiO_2 的可见光催化[4, 5]. 像这种单掺杂导致的问题同样存在于许多宽带隙半导体材料中[3]. 此外，在研究金刚石的掺杂过程中，人们就发现，金刚石很容易进行 p 型掺杂，但是对它进行 n 型掺杂就很困难[6]. 相反地，ZnO[7-9]和一些其它主族氧化物[10]很容易进行 n 型掺杂，但是它们的 p 型掺杂却没有那么简单. 这时，一个比较可行的解决方案是同时向宿主材料中同时掺入一定量的 n 型和 p 型掺杂物，以降低它们的形成能，这就是 n-p 共掺杂.

所谓的 n-p 共掺杂是同时将一定浓度的 n 型和 p 型掺杂物融入到宿主材料中. 如图 1 所示，根据 n 型和 p 型掺杂物之间的电荷差别，n-p 共掺可以分为补偿性共掺杂和非补偿性共掺杂. 在半导体材料中，共掺杂被提出用于解决材料中出现的双极掺杂问题和补偿性问题，这一方案已经在半导体理论和实验研究中得到了证实[3]. 其实，n-p 共掺杂最本质的特点与两种掺杂物之间的强静电相互作用紧密相关，这种强静电库伦吸引作用可以调控材料的许多物理化学性质，如 n-p 共掺杂用于解决稀磁半导体中过渡金属原子掺杂浓度低的问题[14]；利用非补偿性 n-p 共掺来实现载流子诱导的稀磁半导体；通过非补偿性 n-p 共掺来提高材料的载流子迁移率[17]；采用非补偿性 n-p 共掺的方法有效调控 TiO_2 的带隙，从而显著提高了材料的光催化效率[18]；利用补偿性 n-p 共掺的方法解决了被吸附在石墨烯上的过渡金属原子的不稳定性和易团聚的问题，从而实现了石墨烯的长程铁磁性[19, 20]，利用补偿性 n-p 共掺杂的方法可以调控拓扑绝缘体中高温量子反常霍尔效应[21]. 可见 n-p 共掺杂方法在当前一些研究领域中有着重要的应用. 需要指出的是，本文中我们是从 n-p 共掺杂方法解决问题的前提出发，把其应用分为补偿性和非补偿性，并不是从最终电荷补偿的结果进行区分.

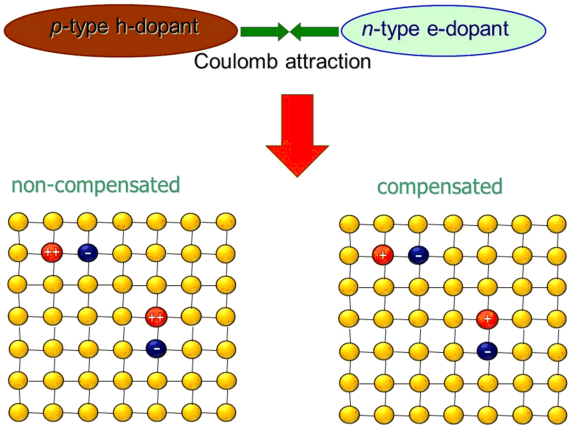

图 1　非补偿性和补偿性 n-p 共掺杂方法示意图

本文我们将从以下几个部分展开讨论. 首先将分别从 n-p 共掺杂的电荷非补偿性和补偿性的两个不同方向出发，较为详细的介绍近些年明确利用 n-p 共掺杂方法，在稀磁半导体、石墨烯以及拓扑绝缘体等不同体系中的应用；最后，我们对 n-p 共掺杂方法进行了总结，并对其在未来研究中的可能应用进行展望.

2 非补偿性 n-p 共掺杂方法的应用

非补偿性共掺杂是指同时向宿主材料中加入一定量的 n 型掺杂物和 p 型掺杂物后，由于共掺的掺杂物间电荷数值不对等，导致共掺杂的材料对外显

示一定的剩余电荷量，最终在材料内部仍可能存在一定浓度的载流子. 稀磁半导体(DMSs)因其在自旋电子学领域有很多潜在的应用而备受人们的关注. 从未来应用的角度看，稀磁半导体概念的本质是载流子调控的长程铁磁性，即通过对半导体体系的掺杂，引入局域磁矩和载流子，并达到局域磁矩通过载流子调控实现长程铁磁性的目的[25, 26]. 从这个角度来看，非补偿 *n*-*p* 共掺杂方案中净余的载流子应该会在稀磁半导体的研究中有重要的应用.

此外，尽管 DMSs 的发展已经取得了很大的进步，但是在其研究过程中依旧存在许多重要问题亟待解决. 过渡金属元素掺杂 III – V(GaAs)[30]和 IV 族(Ge、Si)[31]的 DMSs 时，体系的居里温度均远远低于室温[32, 33]，这极大的限制了稀磁半导体的实际应用. 自从 2000 年有研究报道 ZnO 基稀磁半导体可能会表现出良好的室温铁磁性后[25]，人们就开始大量研究氧化物基稀磁半导体，主要的氧化物有 ZnO，TiO_2，In_2O_3 和 SnO_2 等材料. 另外，在研究稀磁半导体的磁性时，体系中铁磁有序的起源[29, 34]及掺杂物的溶解性[27, 35]等问题均尚未完全解决.

2.1 非补偿 *n*-*p* 共掺 IV 族稀磁半导体磁学性质的研究

对于过渡金属元素掺杂 III – V(GaAs)和 IV 族(Ge、Si)的 DMSs，体系的居里温度均远远低于室温. 后来的理论和实验研究发现，这些体系的居里温度对掺杂过渡金属的占据位置非常敏感，即替代位还是间隙位[36,37]. 因此，如何实现过渡金属的替代位掺杂对于这些体系的磁性就显得非常关键. 而通常的单掺杂过渡金属容易在 III – V(GaAs)和 IV 族(Ge、Si)的 DMSs 导致间隙位掺杂. 理论上看，如果在这些体系中存在与体系主原子间相互作用较弱的额外电子型掺杂物，就有可能改善过渡金属原子在体系中的分布，从而实现过渡金属原子的替代位掺杂. 为此，2007 年，Zhu 等人理论上研究了在 *n* 型和 *p* 型掺杂物分别存在的条件下，过渡金属 Mn 在 Si 和 Ge 半导体晶格中热力学、动力学和磁学等性质[14]. 如图 2(a)所示，该研究详细考虑两个动力学过程，一是间隙的 Mn 原子直接与 *n* 型掺杂物交换，从而实现 Mn 的替代位掺杂；二是间隙 Mn 原子与 *n* 型掺杂物相邻的宿主原子进行替代. 动力学模拟计算结果表明，相比于第一个过程，第二个过程的能垒更低，且终态与初态的能量差更小. 即共掺杂 *n* 型 As 离子可以增强 Mn 在 Si 和 Ge 晶格中替代位的掺杂浓度，原因是 Mn^{2+} 离子与 As^{3-} 离子之间的静电吸引作用有利于 Mn 离子从间隙位进入到替代位. 此外，如图 2(b)所示，对 Mn-As 共掺的 Ge 体系的铁磁稳定性研究表明，相比较与 Mn 单掺，共掺导致了更长程的铁磁稳定性. 因此该研究证实，对于 IV 族(Ge、Si)基稀磁半导体，采用非补偿 *n*-*p* 共掺不仅可以解决过渡金属的非替代位掺杂问题，还可以改善体系的铁磁稳定性，从而提高其居里温度，这对 IV 族(Ge、Si)基稀磁半导体具有重要意义. 在该研究结果发表的同时，一个相关的实验研究的确观察到，对于 Cr 掺杂的 ZnTe 稀磁半导体，不同类型的共掺对体系的磁性有显著不同的影响[38].

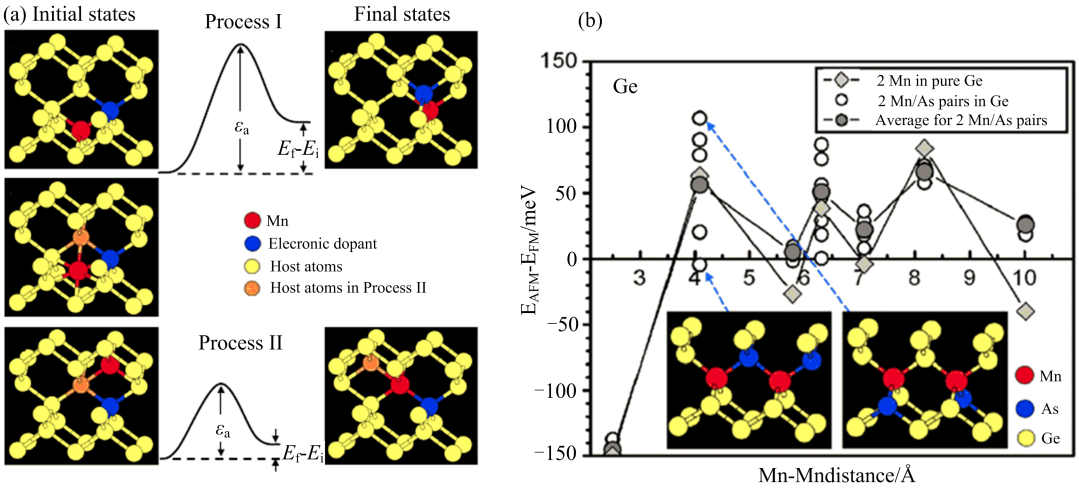

图 2　在 *n* 型掺杂物存在的条件下，过渡金属 Mn 在 Si 和 Ge 半导体晶格中动力学过程(a)和铁磁稳定性(b). 改编自文献[14].

2.2 非补偿 *n-p* 共掺杂氧化物稀磁半导体磁学性质的研究

在氧化物基稀磁半导体的研究中，Qi 等人使用第一性原理计算和实验相结合的方法，系统的研究了与体系磁性最相关的两个因素：氧空位和载流子在 ZnO 和 In_2O_3 基稀磁半导体中所起的作用[16]. 如图 2(a)和(b)所示，在 Co 掺杂的 ZnO 和 Fe 掺杂的 In_2O_3 体系中，当两个过渡金属原子位于氧空位的两侧时，由于 Fe 或 Co 均为自旋向上的态，而中间的氧空位捕获了自旋向下的态，它们之间产生磁耦合相互作用，形成一个局域的磁极子，这预示着无论对于 Fe 掺杂的 In_2O_3 还是 Co 掺杂的 ZnO 体系，掺杂的过渡金属间借助氧空位可以实现铁磁耦合，即需要氧空位存在时才能形成束缚磁极子；从图 3(c)和(d)可以看出，在 Co/Al 共掺杂的 ZnO 和 Fe/Sn 共掺杂的 In_2O_3 体系中，当没有氧空位存在时，尽管体系中均有自由载流子存在，但是两个 Fe 或 Co 离子的自旋态恰好相反，它们通过桥连的 O 离子发生超交换相互作用产生反铁磁耦合，这表明，如果没有氧空位存在，那么掺杂的过渡金属间只能通过氧的交换作用实现反铁磁相互作用. 因此，氧空位是氧化物基稀磁半导体产生铁磁性的必要条件. 而相应的实验研究发现(图 3(f))，Fe 掺杂的 In_2O_3 和 Co 掺杂的 ZnO 体系在富氧的条件下没有出现磁矩，而在缺氧的条件下，才出现磁矩. 进一步实验研究证实，在富氧的条件下，只掺入载流子，所研究的体系也没有磁矩出现，而在缺氧的条件下掺入载流子，体系的磁矩会变得更大. 实验的观测与理论计算结果定性一致(图 3(e)). 如图 3(g)和(h)所示，进一步的研究发现，自由载流子可以作为媒介使两个局域的磁极化子之间产生非局域的铁磁耦合相互作用. 总之，通过对非补偿性 *n-p* 共掺杂氧化物基稀磁半导体的研究发现：氧空位对于铁磁性的产生是必不可少的，而载流子则扮演着双重的作用，既能稳定束缚磁极子的形成，又能调控磁极子间产生长程的铁磁相互作用.

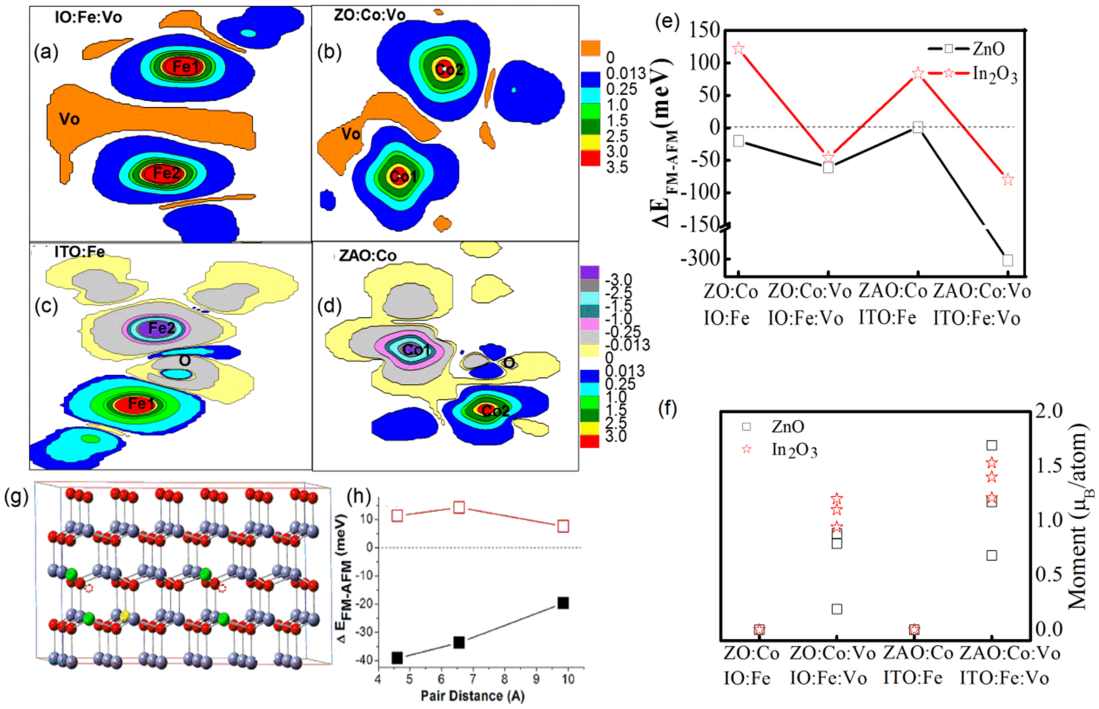

图 3　在氧空位存在的情况下，(a) Fe 掺杂的 In_2O_3 和(b) Co 掺杂的 ZnO 体系的自旋密度图. 在没有氧空位存在的情况下，(c) Fe/Sn 共掺杂的 In_2O_3 和(d) Co/Al 共掺杂的 ZnO 体系的自旋密度图. (e) Fe 掺杂的 In_2O_3 和(b) Co 掺杂的 ZnO 体系在氧空位和载流子掺杂不同情况下，计算得到的铁磁稳定性和对应的实验测量结果(f). (g)磁极子图示. (h)在有载流子和没有载流子存在的条件下，计算得到的 Co 掺杂的 ZnO 体系中两个束缚磁极子间的铁磁稳定性随磁极子间距的变化情况. 改编自文献[16].

实验上，利用非补偿 n-p 共掺杂方法，Jiang 等人采用脉冲激光沉积技术，以 Mn/Sn 为 n-p 对儿制备了 Mn/Sn 共掺杂 In_2O_3 薄膜[39]，通过调控 n-p 对儿的浓度来控制薄膜的载流子浓度，实现了对薄膜铁磁性“开”和“关”的调控（如图 4(a)所示）；他们也发现载流子浓度对薄膜的铁磁性起着非常重要的作用，只有当载流子浓度大于一个阈值（2×10^{19} cm^{-3}）时，薄膜才表现出铁磁性，此时磁性为“开”，反之，载流子浓度若小于这个阈值（2×10^{19} cm^{-3}）时，薄膜表现为顺磁性，磁性为“关”. 2018 年，Wang 等人以 Fe/Sn 为非补偿性 n-p 对儿，利用超薄阳极氧化铝模板（PAA），采用脉冲激光沉积技术制备了一系列大面积高度有序的 Fe/Sn 共掺杂 In_2O_3 纳米点（简称 IFSO）阵列[40]，IFSO 纳米点阵列表现出明显的室温铁磁性，其铁磁性来源可能与载流子诱导的束缚磁极子之间的长程铁磁耦合作用有关，和之前的理论计算结果相吻合[16]. 实验中，通过改变 Sn 的含量来改变载流子浓度，不仅实现了对 IFSO 纳米点阵列铁磁性和带隙的调控，还观察到了明显的局域表面等离子共振效应，如图 4(b)所示，这将为 In_2O_3 半导体未来在多功能器件中的应用奠定基础.

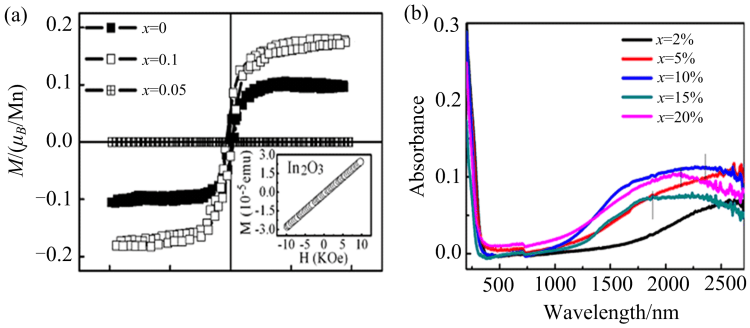

图 4　(a) Mn/Sn 共掺杂 In_2O_3 薄膜，$(In_{0.95-x}Mn_{0.05}Sn_x)_2O_3$ ($x=0$，0.05，0.1) 的室温磁滞回线图，(b) Fe/Sn 共掺杂 In_2O_3 纳米点阵列，$(In_{0.95-x}Sn_xFe_{0.05})_2O_3$ ($x=0.02$，0.05，0.10，0.15，0.20) 的紫外-可见-近红外吸收光谱图. 改编自文献[39,40].

在 ZnO 稀磁半导体薄膜的研究中，Fan 等人选择 Mn 为 p 型掺杂剂，Ga、Cr 和 Fe 为 n 型掺杂物，以此形成 n-p 对儿进行掺杂，主要研究了掺杂浓度和载流子浓度对 ZnO 薄膜铁磁性与输运性质的影响[41]. 研究发现 n-p 共掺杂 ZnO 薄膜中单位 Mn 原子的磁矩远远高于 Mn 单独掺杂 ZnO 薄膜的磁矩；Mn/Ga 共掺杂 ZnO 薄膜表现出金属导电特性，而 Mn/Cr 和 Mn/Fe 共掺杂 ZnO 薄膜表现出半导体导电特性. n-p 共掺杂 ZnO 薄膜还表现出低温磁电阻效应，磁电阻值的正负和大小与 n 型掺杂剂有关，如图 5 所示. 自旋相关正负磁电效应的出现，也表明共掺杂 ZnO 薄膜的铁磁性是本征的.

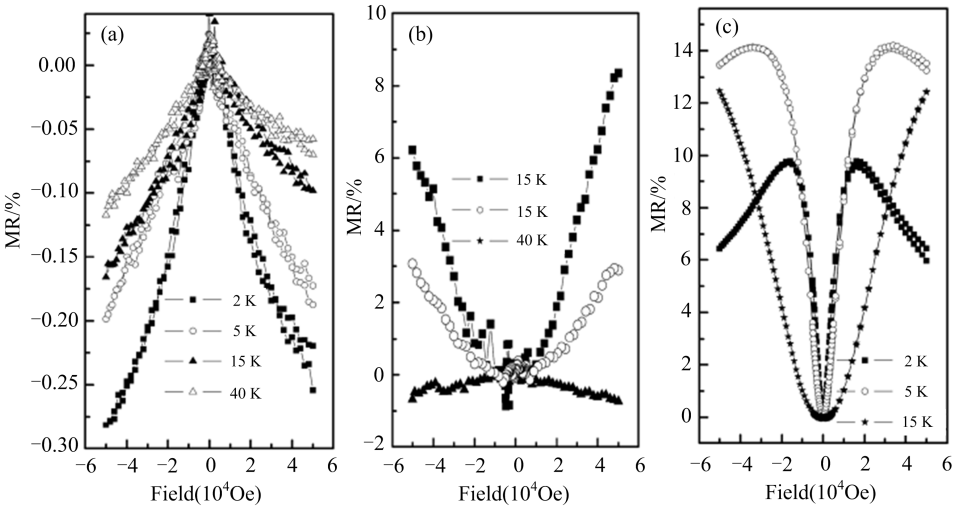

图 5　(a) Mn/Ga，(b) Mn/Cr 和 (c) Mn/Fe 共掺杂 ZnO 薄膜的低温磁电阻曲线图. 来自文献[41].

氧化物基稀磁半导体的居里温度通常高于室温,但是其缺点是载流子迁移率较小[27,42]. 因此如何改善氧化物基稀磁半导体的迁移率对其未来应用将产生重要的影响. 对此,Yan 等人最近在实验制备非补偿 *n*-*p* 共掺杂氧化物磁性半导体基础上,考虑到石墨烯超高的载流子迁移率,尝试利用近邻效应,理论设计了 V/N 共掺 ZnO 和石墨烯复合体系,如图 6(a)和(b)所示,设计了 5 种不同的 V/N 共掺 ZnO 及其与石墨烯复合体系的构型,在具体的构型设计中,考虑到了 V 原子间距离的远近及与石墨烯的相对位置关系等多种情况. 进而采用第一性原理计算方法,系统的研究了该复合体系的电子结构、磁性和输运性质[17]. 如图 6(c)和(d)所示,B1,B5 分别对应于掺杂对 V 原子距离最近(内部)和最远(表面)两种构型,从计算得到的总能角度来看,B1,B5 又是复合体系最稳定和第二稳定的构型;从铁磁与反铁磁能量差的角度考虑,复合体系的铁磁稳定性随着掺杂对距离的变大呈现先增大后减小的趋势,且 B5 达到最低. 进而我们选择 B1 和 B5 两种构型,对其输运性质研究. 输运性质的计算以 Bardeen-Shockley 的形变势理论为基础,结合 VASP 第一性原理计算的结果,得到了不同复合体系的载流子迁移率. 总体来说,两种复合构型 B1 和 B5,与 A1 和 A5 相比较,无论是电子迁移率还是空穴迁移率均有所提高,特别是对空穴迁移率的改善更加显著. 另外,基于平均场近似理论的简单评估,复合体系的居里温度约为 630 K,该结果对改进氧化物基稀磁半导体体系的载流子迁移率和居里温度提供了可能的途径.

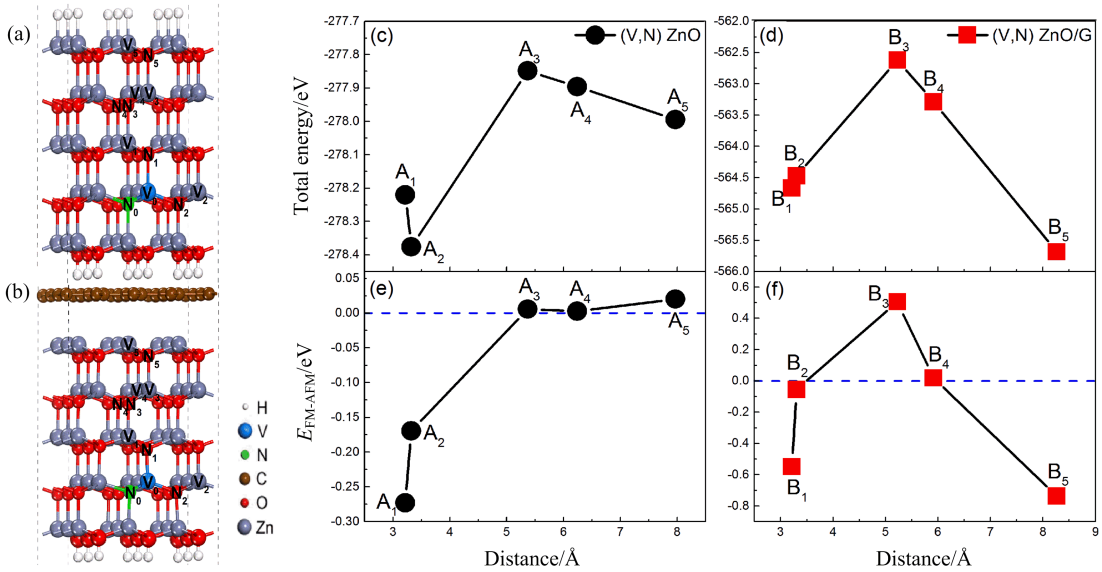

图 6　V-N 共掺 ZnO 基磁性半导体与石墨烯复合前(a)和复合后(b)的构型示意图. V-N 共掺 ZnO 基磁性半导体与石墨烯复合前(c)、(d)和复合后的能量稳定性及铁磁稳定性变化情况(e)、(f). 改编自文献[17].

3　补偿性 *n*-*p* 共掺杂方法的应用

补偿性共掺杂是指同时向宿主材料中加入一定量的 *n* 型掺杂物和 *p* 型掺杂物后,掺杂物所带电荷恰好电性相反、电量相等,进而使共掺杂的材料整体对外不显电性. 由于 *n* 型掺杂物和 *p* 型掺杂物之间的电荷转移以及强库伦相互作用,导致共掺后掺杂物的溶解度会增强[9,43]. 补偿性 *n*-*p* 共掺杂不仅能够增加掺杂物的溶解度,而且还能有效地调控材料能带结构中的带边位置及能隙,特别是对体系费米能级位置的控制,这对调控材料的物理化学性质来说是至关重要的. 例如,石墨烯的大部分特性都与其能带结构中狄拉克点附近能量的线性关系相关,如果功能化石墨烯的费米能级远离或破坏了这种特殊的能带结构,体系的特殊物理性质就会消失[44],因此如何调控功能化石墨烯体系的能带结构,特别是费米能级的位置,就成为保持石墨烯特性的关键. 类似的问题也存在一些材料体系拓扑性质的研究中,如量子反常霍尔效应需要体系处于绝缘体态,也需要精确的调控费米能级的位置[45-47]. 补偿性 *n*-*p* 共掺杂方法在调控费米能级位置方面有着特殊的优势,接下来,将分别介绍关于补偿性 *n*-*p* 共掺杂方法

应用到石墨烯和拓扑绝缘体中的研究工作.

3.1 补偿性 *n-p* 共掺杂石墨烯中长程铁磁性

自 2004 年 Geim 和 Novoselov 发现石墨烯以来,石墨烯便成为凝聚态物理领域重要的研究对象之一,这是由于石墨烯表现出许多不同于传统材料的新奇物理性质[48,49]. 此外,石墨烯还具有很弱的自旋-轨道耦合以及较长的自旋相干长度,这也使得它在自旋电子学领域成为一个极具竞争力的候选材料[50,51]. 石墨烯中能否产生铁磁性对石墨烯基自旋电子学的发展是至关重要的. 为了使石墨烯具有铁磁性,研究人员提出了多种方法,主要包括:①在石墨烯中使用杂质原子来取代 C 原子[52-63];②把石墨烯剪切成具有 zigzag 构型的零维或一维纳米带结构[64-66];③在石墨烯中引入 C 空位缺陷[67];④把石墨烯氢化成石墨烷也能使其具有铁磁性[68]. 此外,在石墨烯表面吸附 3*d* 过渡金属也被认为是使石墨烯产生磁性的有效途径之一. 以上各种方法丰富了石墨烯基铁磁性材料的研究,并极大的促进了石墨烯基自旋电子学的发展. 虽然上述使石墨烯具有铁磁性的方法都有各自的优势,但其各自的缺点也是不可回避的. 例如,引入杂质原子或 C 空位或对石墨烯的剪切方法不但会破坏石墨烯的结构完整性,使所产生的磁性也呈非均匀分布,而且实验上难以控制. 更应引起人们注意的是,上述各种方法有一个普遍存在且最为关键性的缺陷,即会不同程度的破坏石墨烯的电子结构,特别是在狄拉克点附近. 正如石墨烯的发现者 Geim 教授所指出的,石墨烯所具有的各种新奇物理性质大多与其狄拉克点附近的电子结构有关. 这样,上述一些方法在使石墨烯具有磁性的同时,会不同程度的使其失去其本身所具有的某些新奇物理性质. 该结论也被来自 Elias 等人的实验研究所证实,他们通过氢化石墨烯的方法得到了石墨烷,通过对石墨烷各种性质的检测发现,石墨烷的性质完全不同于石墨烯,比如,石墨烯标志性的载流子迁移率 14000 $cm^2\ V^{-1}s^{-1}$,在石墨烷中会变得非常小,大约是 10 $cm^2\ V^{-1}s^{-1}$;此外,石墨烯另一标志性的特性量子霍尔效应在石墨烷中也会完全消失[68]. 因此,如何使石墨烯获得磁性同时而能最大程度地保持其特性就成为目前石墨烯基铁磁性材料研究中的关键.

由于单原子吸附存在一系列问题,Qi 等人便借助稀磁半导体中 *n-p* 共掺的思想来设计并研究石墨烯中的长程铁磁性. 在当时开展该研究的时候,还不能从已有的文献中获得系统而详细的 3*d* 过渡金属原子在石墨烯表面吸附时的磁耦合信息,因此,首先使用第一性原理计算方法,系统的研究了所有的 3*d* 过渡金属吸附的石墨烯体系中,过渡金属原子间的磁耦合相互作用[69,70]. 如图 7 所示,研究发现,当不同的 3*d* 过渡金属吸附到石墨烯的同侧时(x_u-y_u),两个 Ti, V, Fe,和 Co 间的磁耦合是铁磁相互作用的,而当不同的 3d 过渡金属吸附到石墨烯的异侧时(1u-1d),只有两个 Cr, Fe,和 Co 间的磁耦合是铁磁相互作用的. 因为没有磁矩,Ni 和 Cu 吸附到石墨烯上不会产生磁相互作用. 因此要想实现石墨烯基自旋电子学应用,Fe 和 Co 吸附的石墨烯体系是一个很好的备选材料. 他们还研究了过渡金属吸附到石墨烯后实现铁磁性的机制. 当过渡金属吸附到石墨烯的同侧时,两个过渡金属原子间主要是通过过渡金属提供的电子实现铁磁相互作用的,因此,这是一种直接相互作用. 而过渡金属吸附到异侧时,过渡金属原子与石墨烯的和电子有很强的交换相互作用,因此这是超交换相互作用.

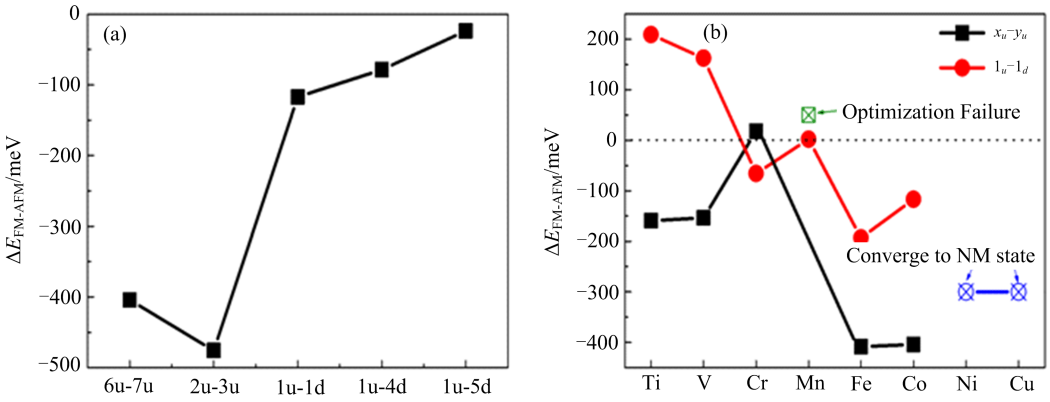

图 7 不同的 3*d* 过渡金属吸附到石墨烯的同侧(xu-yu)和异侧 (1u-1d)时的铁磁稳定性. 改编自文献[70].

在获得了系统而详细的 3*d* 过渡金属原子在石墨烯表面吸附时的磁耦合信息后，Qi 等人接下来开展了补偿性 *n*-*p* 共掺杂方法对石墨烯-3*d* 过渡金属复合体系的电子结构及磁学性质的调控研究. 之前的研究发现，3*d* 过渡金属吸附到石墨烯表面后通常会伴随着电荷转移的发生，而电荷转移会使石墨烯体系费米能级向导带移动，从而造成狄拉克点偏移费米能级. 这时，如果向该复合体系共掺入使石墨烯的费米能级向价带移动的原子或分子，就可以在某种程度上补偿由 3*d* 过渡金属吸附而造成的狄拉克点的偏移. 文献已经报道 B 原子的取代式掺杂以及一些分子掺杂，如 NO_2、F_4-TCNQ 等，都会导致石墨烯体系费米能级向价带移动. 因此，Qi 等人研究了利用这些原子或分子来补偿由 3*d* 过渡金属吸附造成的石墨烯体系的费米能级移动，从而使该复合体系狄拉克点附近的电子结构最大程度的保持与纯石墨烯一致，进而就可能使石墨烯-3*d* 过渡金属复合体系最大程度的保持石墨烯本身所具有的新奇物理性质.

2013 年，Qi 等人首先使用第一性原理计算方法研究了 *n*-*p*（B/Ni，B/Fe，B/Co）共掺的石墨烯的电子结构和磁学性质. 发现使用补偿性 *n*-*p* 共掺(B/Ni)方法，可以实现稀铁磁化的石墨烯[19]. 这一发现提供了一个新的并且是可以实验上实现的铁磁化石墨烯的方法，并且最大程度的保持石墨烯独特的电子结构. 如图 8(a)～(c)所示，相比较于单个过渡金属原子的吸附，B 共掺后可以明显的改善它们在石墨烯上的吸附稳定性，这为建立稳定的铁磁性奠定了基础. 此外，B 的共掺还加大了体系的磁矩，特别是对于 Ni 吸附来说，如图 8(d)所示，B 的共掺使消失的磁矩失而复得. 而接下来的计算发现(图 8(e))，对于 B/Fe 共掺杂的石墨烯，只有当两个 Fe 距离最近时，体系才有铁磁性出现；B/Co 共掺杂的石墨烯，Co 原子间总是倾向于反铁磁耦合；但是 B/Ni 共掺的石墨烯体系具有长程度铁磁性，并且该体系 Dirac 点附近的能量色散关系是线性的(图 8(f)). 并且如图 8(g)和 8(h)所示，他们使用蒙特卡罗模拟方法得到了该体系在 15%共掺杂浓度下的居里温度能达到 212 K. 因此，B/Ni 共掺的石墨烯是一个具有长程铁磁性并且保持石墨烯特殊物理性质的体系.

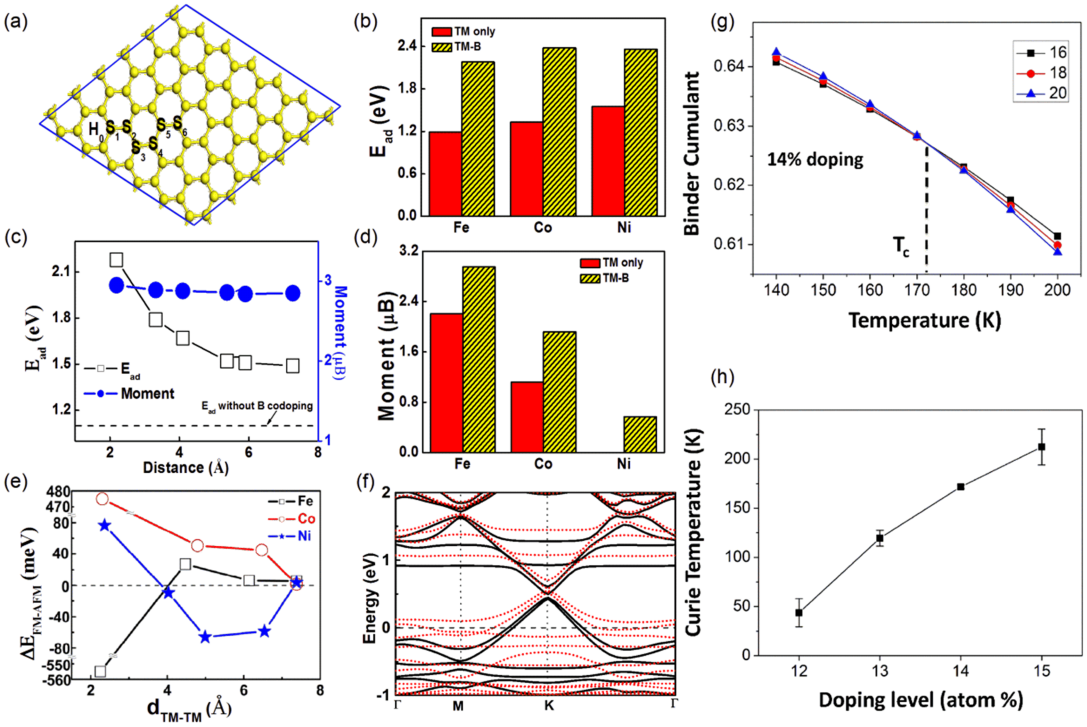

图 8 (a)B 掺杂和过渡金属吸附到石墨烯的示意图. 单掺和共掺石墨烯两种情况下，不同过渡金属的(b)吸附能和(d)磁矩的对比. (c) Fe 单掺和 B/Fe 共掺石墨烯两种情况下，过渡金属吸附能和磁矩随 B 和 Fe 间距离变化情况. (e)共掺杂石墨烯情况下，过渡金属间的磁耦合随过渡金属间的距离变化情况. (f) B/Ni 共掺石墨烯体系的能带. (g)利用蒙特卡罗模拟方法得到的浓度为 14% B/Ni 共掺石墨烯体系的居里温度及(h)居里温度随掺杂浓度的变化图. 改编自文献[19].

之后，Zhang 等人开展了小分子 NO_2 的吸附式掺杂对石墨烯/3*d* 过渡金属复合体系的电子结构及磁性等性质的影响研究[71]. 在这个研究中，首先得到了 NO_2 的吸附对 Fe 吸附到石墨烯后稳定性及磁矩的影响；之后借助于对 Fe 的 *d* 轨道劈裂情况分析得出了磁矩变化的原因；并详细计算了 NO_2 和 Fe 形成的 *n*-*p* 对儿在不同距离、不同吸附状态下的磁耦合信息，与只有 Fe 单吸附石墨烯情况下的磁耦合情况作了对比，这个研究最重要的发现是，NO_2 和 Fe 共掺杂石墨烯是一个具有长程铁磁性的体系. 与仅仅吸附 Fe 的石墨烯体系比较，共吸附体系的铁磁性更强，长程铁磁耦合范围更大. 如图 9 所示，通过自旋密度分析，发现 NO_2 和 Fe 共掺杂石墨烯体系铁磁耦合增强与共掺后 Fe 的磁矩增大有关. 还有另外一个发现是，NO_2 和 Fe 共掺杂石墨烯体系中能量色散关系也是线性的，因此，本研究发现了另一个具有稀铁磁性并且保持石墨烯特殊物理性质的体系.

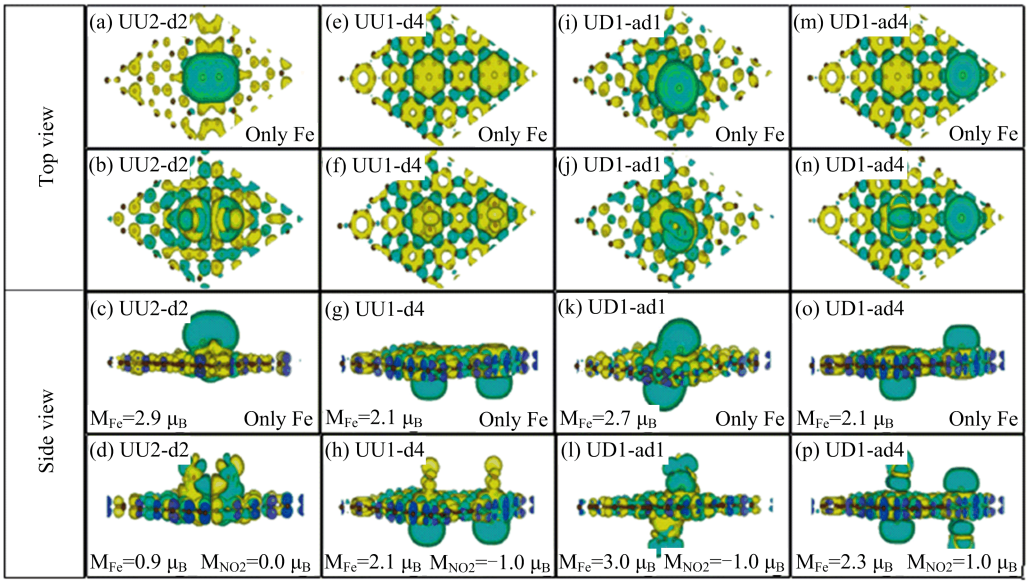

图 9　不同 NO_2 和 Fe 共掺杂石墨烯构型的自旋密度及来自两个共掺杂物的磁矩. 来自文献[71].

此外，Qi 等人还开展了石墨烯/分子磁体复合体系的电子结构及磁性等性质的影响研究[72]. 因为许多的实验研究发现石墨烯对含有苯环的分子体系可以通过 π－π 相互作用产生很强的吸附性能. 例如在实验上采用激光汽化法很容易合成出石墨烯与 V 基分子磁体的杂化结构[73,74]，另一方面 V_mBz_n 与石墨烯非共价 π－π 相互作用最大限度保留电荷载流子独特的线性色散关系. 从该点上考虑石墨烯可能会对 3*d* 过渡金属原子与苯分子组成分子磁体有很强的吸附性，这样可以改善石墨烯对 3*d* 过渡金属原子的吸附，从而提高体系的热稳定性. 另一方面，3*d* 过渡金属原子对石墨烯的影响由于苯环的隔离，可能会对石墨烯电子结构的影响进一步减小. 由此，他们设计了如图 10 所示的 3*d* 过渡金属-苯分子组成的分子磁体 VmBzn（m≤2，n≤3），利用苯分子磁体与石墨烯间产生的强 π－π 相互作用，将其与石墨烯组成的复合体系，研究此作用对石墨烯-3*d* 过渡金属复合体系的吸附、磁学性质及电子结构等性质的调控. 他们首先计算了这些分子磁体吸附到石墨烯后的吸附能，结果表明这些分子磁体吸附到石墨烯后会很稳定. 此外，与单独存在的分子磁体相比，这些分子磁体的磁性质包括磁矩、铁磁稳定性，在吸附到石墨烯后得到了很大的改善. 更重要的是石墨烯体系中能量线性色散关系也保持的非常好，因此，石墨烯通过 π－π 相互作用吸附分子磁体是一种在实验上容易实现的使石墨烯产生铁磁性且保留石墨烯特殊物理性质的方案.

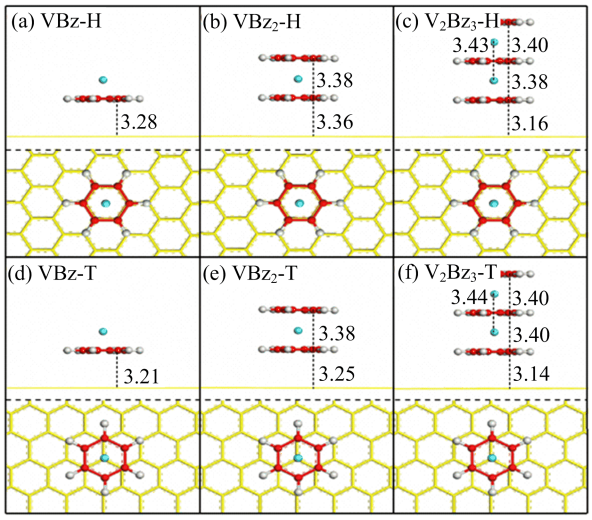

图 10　石墨烯吸附 V 基分子磁体的几种不同构型. 来自文献[72].

在之前替代式、小分子吸附式和利用 π－π 相互作用在石墨烯中引入铁磁性的深入研究基础上，Zhang 等人开展了大分子 F_4-TCNQ 的吸附式掺杂对石墨烯/3*d* 过渡金属(Fe)复合体系的电子结构及磁性等性质的影响研究[20]. 为了解决过渡金属吸附在石墨烯上不稳定，基于此我们调查发现，2011 年 Zhang 等人在实验中通过物理气相沉积(PVD)方法在超高真空(UHV)室中成功将芳香分子(F_4-TCNQ、PTCDI[78]、PTCDA[79])组装在石墨烯片上，并且发现它们之间的非共价相互作用在很大程度上可以提高体系的稳定性. 因此，2015 年 Zhang 等人在理论上研究了 F_4-TCNQ 掺杂石墨烯，发现石墨烯与 F_4-TCNQ 之间的非共价 π-π 相互作用可以最大限度地减少碳晶格的畸变，从而保持石墨烯原有的电子性质，并且发现 F_4-TCNQ 掺杂石墨烯为 *p* 型掺杂，在此基础上，研究了 F_4-TCNQ 和 Fe 原子共掺杂石墨烯. 如图 11 所示，由于 *n*-*p* 共掺的补偿性特征，Fe 的共掺更加稳定了 F_4-TCNQ 的吸附，另外更加重要的是，石墨烯经过 Fe 和 F_4-TCNQ 的共掺后，不仅最大程度的保持了石墨烯的电子特性，而且还能实现稳定的长程铁磁性[20].

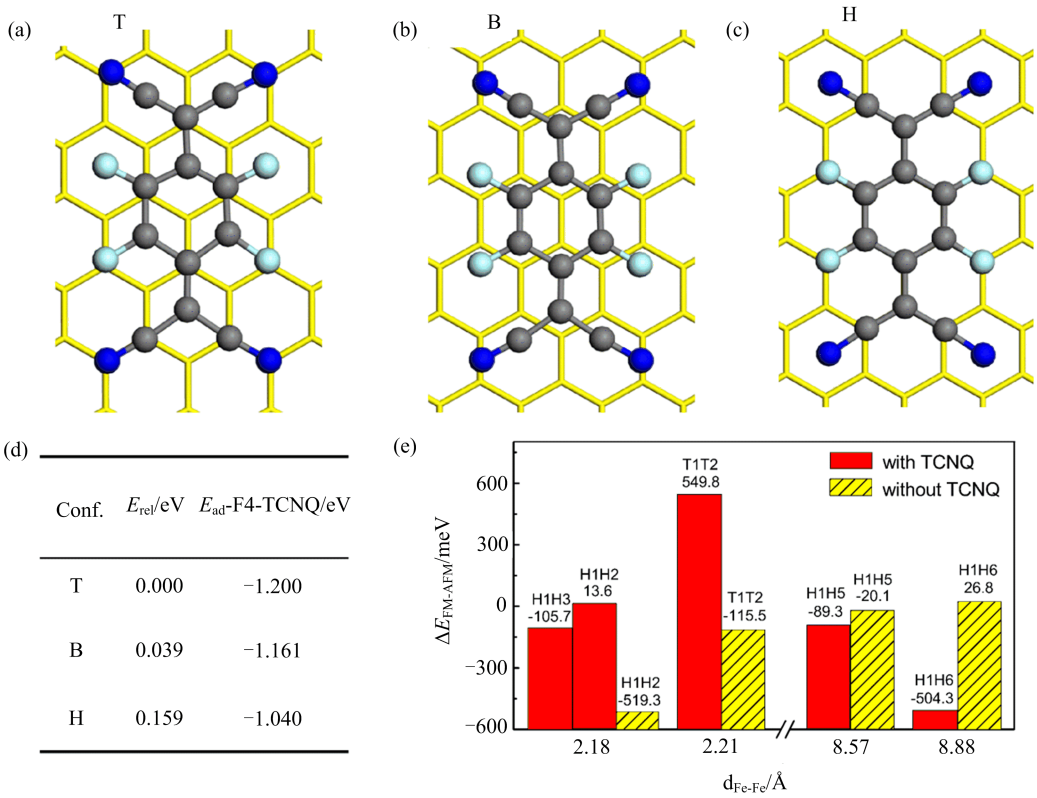

图 11　F_4-TCNQ 分子吸附到石墨烯上的三种构型，(a)T，(b)B，和(c)H. (d)三种吸附构型的相对能量及 F_4-TCNQ 分子吸附到石墨烯上的吸附能. (e) F_4-TCNQ 分子共吸附前后，Fe 吸附到石墨烯体系的铁磁稳定性随过渡金属原子间距离的变化. 改编自文献[20].

3.2 补偿性 *n-p* 共掺杂石墨烯中高温量子反常霍尔效应

量子反常霍尔效应是在外加磁场缺失下，横向电流对电场的量子化的响应[80]. 它来源于自旋轨道耦合和体系内磁性的共同作用. 石墨烯[51]和拓扑绝缘体[81,82]因拥有线性狄拉克色散关系，被认为是研究量子反常霍尔效应的理想平台. 其中石墨烯没有磁性，且仅表现出非常微弱的自旋轨道耦合作用，但它仍然在产生量子反常霍尔效应方面吸引了广泛的注意，这得益于其优越的电学性质和未来应用的广阔前景. 许多理论研究都指出[59,61,83-85]，在石墨烯中掺杂磁性原子后，引发的 Rashba 自旋轨道耦合作用联合铁磁性能够导致量子反常霍尔效应. 然而随后的一系列工作，不论从理论还是实验角度都发觉磁性原子与石墨烯的结合能较弱，磁性原子间更趋向于聚集形成团簇而非分别散布. 经过不懈的研究，人们发现了将石墨烯放置在磁性绝缘体薄膜上实现量子反常霍尔效应的方法. 这种机制可以在石墨烯中引入足够强的铁磁性，然而 Rashba 自旋轨道耦合作用依然较弱[86,87]. 从原理上可以解释这较弱的 Rashba 自旋轨道耦合来源于较大的石墨烯和磁性绝缘衬底间的距离(～2.5-3 Å)，这种距离是因为它们之间由较弱的范德瓦耳斯相互作用结合在一起，与原子吸附情形下(～1.6 Å)较强的化学相互作用形成鲜明的对比. 目前来讲，在石墨烯中最有效的增大 Rashba 自旋轨道耦合作用的方法是去设计一种稳定原子吸附的机制.

基于以前的理论发现，由于 *n-p* 共掺可以提高吸附在石墨烯上的过渡金属原子的稳定性，所以 2017 年 Deng 等人在理论上分别研究了 3*d* 过渡金属原子(Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni)和 B 原子共掺杂石墨烯[69]. 如图 12 所示，Sc, Ti, V, Cr 分别和 B 原子共掺后，体系的磁矩相比之前下降了，而 Mn, Fe, Co, Ni 分别和 B 原子共掺后，体系的磁矩相比之前升高了. 除了 Cr 和 Mn 的共掺体系，其他 3*d* 过渡金属原子的共掺均呈现出 RKKY 的长程磁耦合相互作用，但是只有 V 和 Ni 的共掺体系呈现出长程铁磁性. 通过计算 V 和 Ni 共掺体系的能带结构，发现只有 Ni/B-graphene 体系存在 10 meV 左右的非平庸能隙及观测 QAHE 的温度约为 10 K，因此 *n-p* 共掺的方法也可以使石墨烯体系实现 QAHE.

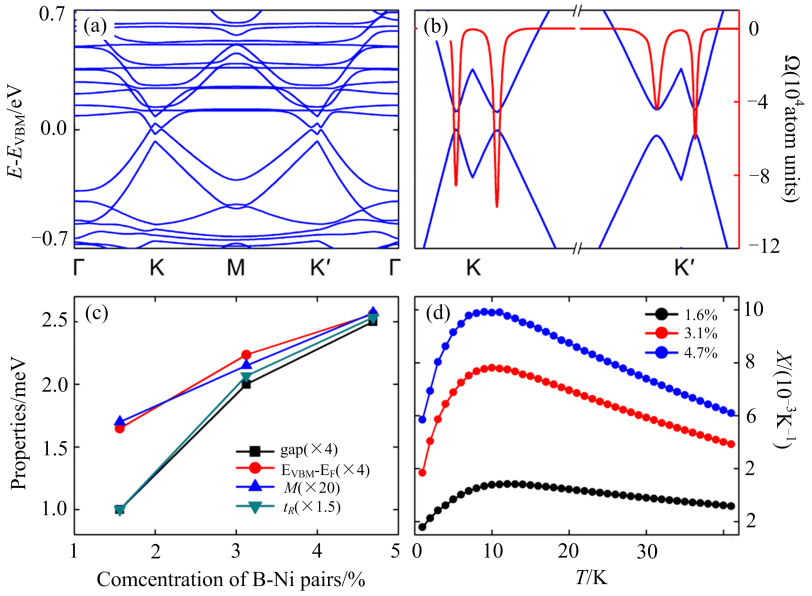

图 12 B/Ni 共掺石墨烯体系的能带结构(a)及贝里曲率(b). B/Ni 共掺石墨烯体系的(c)能隙、费米能级相对价带顶的偏移、铁磁交换场强度、Rashba 自旋轨道耦合强度及(d)模拟的居里温度随共掺浓度的变化. 改编自文献[69].

继而，2018 年 Deng 等人又分别研究了 5*d* 过渡金属原子(Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au)和 B 原子共掺杂石墨烯[88]. 具体来讲，他们以 5*d* 过渡金属原子作为电子型掺杂物吸附在石墨烯上，以硼原子作为空穴型掺杂物替代石墨烯中的碳原子，如图 13(a)所示，首先发现：电子型和空穴型掺杂物之间的静电吸引作用可以有效加强金属原子的吸附强度，并抑制不利的聚集现象；其次，5*d* 过渡金属原

子-硼共掺对间的磁耦合作用表现出 RKKY 型的振荡，其中只有 Hf 和 Os 能够形成长程铁磁有序. 在吸附能以及磁序计算后，使用 VASP 计算了相应掺杂模式的能带以及贝利曲率. 如图 13(b)所示，当自旋轨道耦合作用被打开后，Hf-B 和 Os-B 共掺体系都可以打开全局的能带隙，且有非零的贝利曲率，从而实现量子反常霍尔效应；另外，Re-B 和 Pt-B 共掺石墨烯中还分别出现了高达 158 和 85 meV 的 Rashba 劈裂能，高出了一般内禀自旋轨道耦合作用多个数量级[89-91].

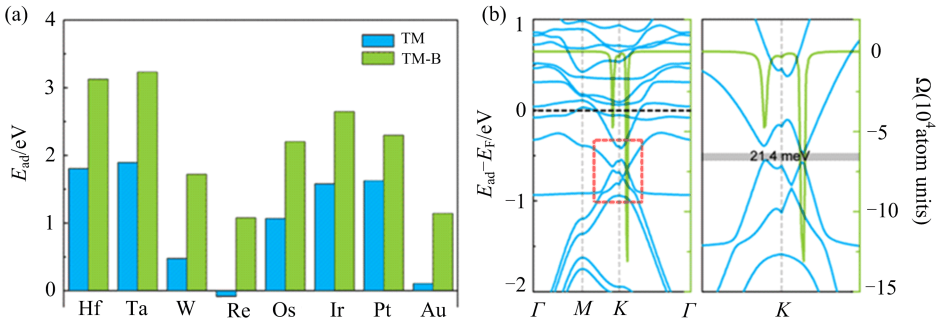

图 13 (a)5*d* 元素 Hf，Ta，W，Re，Os，Ir，Pt，Au 单独掺杂石墨烯以及和 B 共掺石墨烯的吸附能.(b) Hf-B 共掺石墨烯的能带以及贝利曲率. 来自文献[88].

石墨烯中引入自旋轨道耦合不仅可以诱导不同的拓扑现象，而且对石墨烯基自旋电子学的发展也有重要意义. 虽然已有理论研究建议可以通过在石墨烯上吸附重的金属元素而引入自旋轨道耦合效应，但是由于较弱的石墨烯-金属原子相互作用及引入的强带电散射中心的存在，导致在相关的实验研究中，自旋轨道耦合效应无法被观察到[44].

在之前的工作中，Qi 等人采用 *n*-*p* 共掺的方法从理论上研究了 Tl/graphene/F_4-TCNQ 体系，发现 *n*-*p* 共掺石墨烯可以提高体系的自旋轨道耦合. 在此基础上，他们利用第一性原理计算方法研究了 B/Tl 和 B/In 共掺的石墨烯体系，发现 *n*-*p* 共掺杂方法不仅可以有效的克服金属原子单掺杂石墨烯体系的缺点，而且可以在最大程度的保留石墨烯特性的基础上引入非常强的自旋轨道耦合效应[92]. 如图 14 所示，具体结果包括：(1)*n* 型和 *p* 型掺杂物间的强库仑吸引可以增强石墨烯与金属原子 Tl 和 In 间的相互作用及增大这些金属原子在石墨烯表面的扩散势垒，从而可以有效的抑制金属原子在石墨烯表面形成团簇；(2)6.25% B/Tl 共掺的石墨烯体系可以实现 130 meV 的巨 Rashba 自旋劈裂，为其在石墨烯基自旋电子学应用提供了可靠的理论证据；(3)*n* 型和 *p* 型掺杂物间电荷补偿的本质及相互屏蔽的特点，使得在所研究的不同 B/Tl 共掺浓度下，体系最大程度的保留了石墨烯能带结构上的独特线性色散关系. 该理论研究为相关实验研究提供了详细可靠的证据，有助于石墨烯中拓扑现象及自旋流的实现.

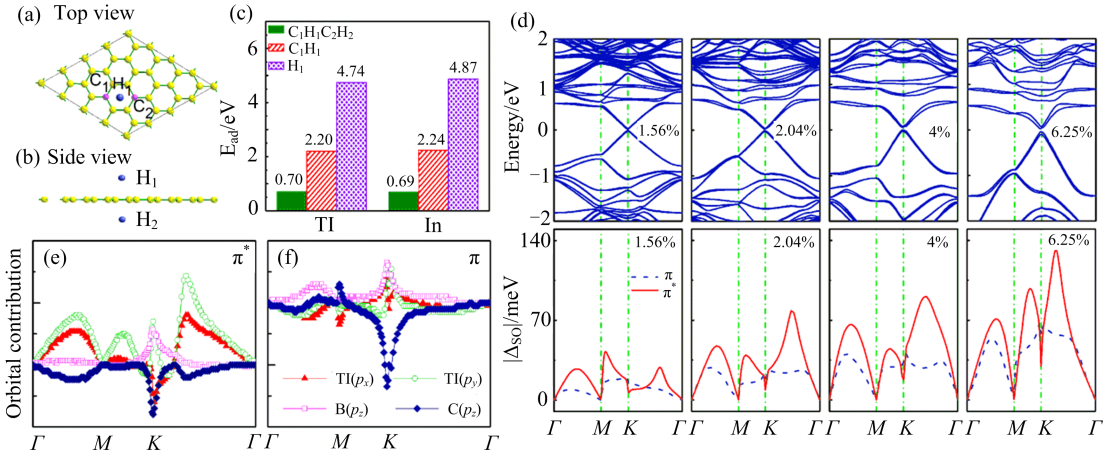

图 14 (a)、(b)B/Tl(In)共掺石墨烯示意图及(c)相应的吸附能.(d) 不同 B/Tl 共掺石墨烯体系的能带及对应的 π 和 π* 能带的 Rashba 自旋劈裂. 6.25% B/Tl 共掺石墨烯体系中，不同的原子轨道对(e)π* 和(f)π 带的贡献. 改编自文献[92].

3.3 补偿性 *n-p* 共掺杂拓扑绝缘体中高温量子反常霍尔效应

作为量子反常霍尔效应实现的另一个候选体系，拓扑绝缘体的发现极大地推动了该领域的研究[81,82]. 这是因为拓扑绝缘体有着量子反常霍尔效应实现的三个条件中的两个：强自旋轨道耦合效应和拓扑的表面态，而所缺的一个条件是长程铁磁性[93]. 借助稀磁半导体中的磁掺杂方法，我国科学家在理论上预言磁掺杂拓扑绝缘体体系中存在量子反常霍尔效应[93]. 他们利用第一性原理计算了过渡金属元素 V 或 Cr 分别掺杂 Bi_2Se_3，Bi_2Te_3 及 Sb_2Te_3 体系，并分别研究了掺杂在不同 QL，由厚到薄，交换场由强到弱对实现量子反常霍尔效应的影响. 由此，人们开始在实验上也利用磁掺杂的手段，对磁性拓扑绝缘体中的量子反常霍尔效应展开了大量研究. 直到 2013 年，由清华大学、中国科学院物理研究所等单位的合作团队，首次在实验上用过渡金属元素 Cr 或 V 掺杂 $(Bi,Sb)_2Te_3$ 确实观察到了量子反常霍尔效应[94]，后来世界上的不同研究组也验证了这一现象[91,95,96]. 但是其观测温度是非常低的，通常仅有 30 mK. 这一现状大大限制了该效应在新型电子器件上的潜在应用. 其主要瓶颈可能源于实验中不可避免的杂质非均匀性.

为了实现量子反常霍尔效应，当时的实验研究普遍采用的单掺杂过渡金属的策略，这种单掺杂策略通常会导致更大难度的费米能级调控问题，此外，初步的研究已经表明，随着单过渡金属掺杂浓度的增加，体系的体带隙会迅速减小，这些问题都不利于高温量子反常霍尔效应的实现. 考虑到量子反常霍尔效应的观测需要保持体系的体绝缘性，同时基于之前 n-p 共掺杂方法在调控不同材料体系的磁性及能带带隙方面的特殊优势，Qi 等人首次提出将电荷补偿型 *n-p* 共掺方法引入到铁磁性拓扑绝缘体中来实现高温量子反常霍尔效应[21]. 研究发现，(1) 如图 15(a) 所示，从磁性方面分析，无论两个 V 之间的距离有多远，该体系均为铁磁态稳定，具有长程铁磁性，但随着两个 V 之间距离的增大，体系的稳定性越差，即掺杂浓度越低，两个 V 原子之间的排斥作用越强，体系的铁磁性越弱. 而 V/I 共掺后，结果恰好相反，掺杂浓度越低，体系的铁磁性越强，所以 *n-p* 共掺要优于单掺. (2) 如图 15(b) 所示，从体能带结构分析，V 掺杂 Sb_2Te_3 体系的带隙大大降低，且费米能级偏离能隙位置，呈现体非绝缘；而 V/I 共掺杂 Sb_2Te_3 体带隙相比于单掺时增大很多，且费米能级完全位于带隙中，实现体绝缘. *n-p* 共掺不仅能使体系实现体绝缘，而且还可以增大体带隙，这两点恰好是实现高温量子反常霍尔效应的要求. (3) 从薄膜能带结构分析，V/I 共掺杂 Sb_2Te_3 体系的能隙随着掺杂浓度的增加而增加，通过拓扑性质的计算，共掺后体系的贝利曲率非零，陈数为 1，所以 V/I 共掺杂 Sb_2Te_3 体系可以实现 QAHE. 我们进一步用蒙特卡洛的方法模拟计算体系的居里温度，发现该体系观测 QAHE 的温度最高为 50 K，相比于先前报道的 30 mK 高出三个数量级. 此外，补偿性 *n-p* 共掺 I 元素的引入提供了一系列附加优势，如均相掺杂更易实现、体系的自旋轨道耦合效应进一步增强、费米能级位置的精确调控以及低浓度磁掺即可实现强铁磁性等. 本研究中提出的 *n-p* 共掺杂方案是具有普适性，为实验实现高温量子反常霍尔效应提供了重要的参考方案. 2018 年清华大学实验团队采用磁共掺杂的方法，在 V/Cr 共掺的 $(Bi,Sb)_2Te_3$ 的体系中发现 QAHE 的温度可以明显提高到 300 mK[97].

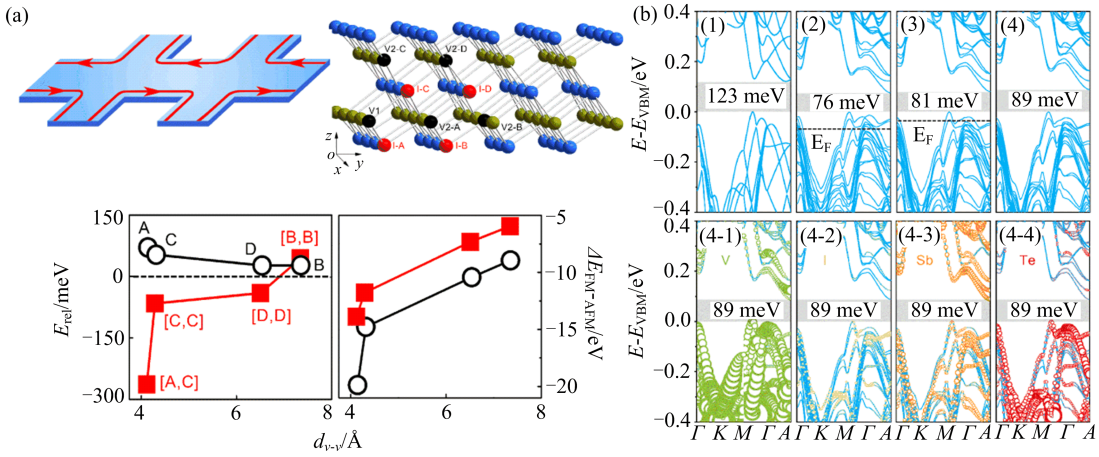

图 15　量子反常霍尔效应和 n-p 共掺杂示意图、V/I 共掺 Sb_2Te_3 体系稳定性和磁性(a)以及能带随掺杂浓度的变化关系(b). 改编自文献[21].

4 总　　论

在本篇综述中,我们较为系统的回顾了近年来 *n-p* 共掺杂材料体系自旋电子学性质方面的研究进展.需要说明的是,共掺杂方法在调控材料不同性质方面有着重要的应用,这是一个较大的研究领域,详情可参考一篇最近的综述[3].在这里,我们仅对明确使用 *n-p* 共掺杂方法材料体系的自旋电子学性质方面的研究进行了介绍,得到的主要结论如下:一是非补偿 *n-p* 共掺杂方法在调控稀磁半导体体系的磁性方面有着特殊的优势,可以实现载流子诱导的长程铁磁性,从稀磁半导体概念的本质上看,与其有着很好的契合.此外,非补偿 *n-p* 共掺杂的稀磁半导体与石墨烯的复合,可以有效的改善稀磁半导体的迁移率,这对氧化物基稀磁半导体有着重要的意义.二是补偿性 *n-p* 共掺杂方法借助其电荷完全补偿的特点,在精确调控不同体系费米能级方面有着重要应用.利用补偿性 *n-p* 共掺杂方法够使石墨烯/3*d* 过渡金属复合体系在产生磁性的同时,能最大程度的减小对石墨烯狄拉克点附近的电子结构的破坏,这对石墨烯基自旋电子学的基础理论发展和未来的应用提供有益的参考.此外,借助 *n-p* 共掺杂方法,可以在石墨烯和拓扑绝缘体体系产生较高温的量子反常霍尔效应.

无论非补偿性和补偿性 *n-p* 共掺杂方法,其微观作用的本质特点都与两种掺杂物之间的强静电相互作用紧密相关,这种强静电库伦吸引作用可以调控材料的许多物理化学性质.如对某种掺杂物溶解度的改善和减小非替代位置的掺杂缺陷,这在稀磁半导体中的表现特别明显,利用 *n-p* 共掺杂方法可以有效的改善过渡金属元素的掺杂浓度和更容易实现替代位掺杂.还可以利用 *n-p* 共掺杂方法解决一些掺杂物不容易实现的问题,我们都知道 ZnO 中的 N 掺杂很难实现,而借助 *n-p* 共掺杂方法,目前的一些实验研究已经证实可以有效的解决 N 在 ZnO 中的替代性掺杂问题.此外 *n-p* 共掺杂方法在调控材料带隙方面也有着重要应用,如已经被实验证实采用非补偿性 *n-p* 共掺方法可以有效减小 TiO_2 光学带隙,改善其光催化效率.而补偿性 *n-p* 共掺杂方法对有些体系而言可以增加其带隙,如与单掺杂的拓扑绝缘体相比,*n-p* 共掺杂的拓扑绝缘体可以导致带隙增加.所以,可以根据调控材料的实际需求出发,选择不同类型的 *n-p* 共掺杂方法.回到 *n-p* 共掺杂方法的微观物理图像,可以发现该方法在解决微小尺度,特别是原子的掺杂和吸附稳定性方面有着独特的优势,进而可以实现不同方面的功能化.如单原子存储、催化领域及纳米材料在衬底上的有序生长等,*n-p* 共掺杂方法有着一定的探索和应用空间.

参　考　文　献

[1] S. M. Sze, K. K. Ng, 2006 *Physics of semiconductor devices* (New York: John Wiley & Sons).

[2] 刘恩科,罗晋生,2007 半导体物理学(北京:国防工业出版社).

[3] J. Z. Zhang, K. Tse, M. Wong, Y. Zhang, J. Y. Zhu, *Front. Phys.*, **11** (2016), 117405.

[4] C. Di Valentin, U. Diebold, and A. Selloni, *Chem. Phys.*, **339** (2007), 1.

[5] N. Serpone, *J. Phys. Chem. B*, **110** (2006), 24287.

[6] R. Kalish, *Diamond Relat. Mater.*, **10** (2001), 1749.

[7] G. F. Neumark, *Mater. Sci. Eng. R.*, **21** (1997), 1.

[8] M. Joseph, H. Tabata, T. Kawai, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38** (1999), L1205.

[9] Y. F. Yan, S. B. Zhang, S. T. Pantelides, *Phys. Rev. Lett.*, **86** (2001), 5723.

[10] C. Kilic, A. Zunger, *Phys. Rev. Lett.*, **88** (2002), 095501.

[11] T. Yamamoto, H. Katayama-Yoshida, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38** (1999), L166.

[12] L. Wang, A. Zunger, *Phys. Rev. Lett.*, **90** (2003), 256401.

[13] X. H. Xu, H. J. Blythe, M. Ziese, A. J. Behan, J. R. Neal, A. Mokhtari, R. M. Ibrahim, A. M. Fox, G. A. Gehring, *New J. Phys.*, **8** (2006), 135.

[14] W. G. Zhu, Z. Zhang, E. Kaxiras, *Phys. Rev. Lett.*, **100** (2008), 027205.

[15] W. Y. Ke, S. F. Qi, Y. J. Zhao, X. H. Xu, *Physica B*, **406** (2011), 1818.

[16] S. F. Qi, F. X. Jiang, J. P. Fan, H. Wu, S. B. Zhang, G. A. Gehring, Z. Y. Zhang, X. H. Xu, *Phys. Rev. B*, **84** (2011), 205204.

[17] Z. Yan, R. L. Gao, M. Z. Chang, S. F. Qi, X. H. Xu, *J. Magn. Magn. Mater.*, **496** (2020), 165966.

[18] W. G. Zhu, X. F. Qiu, V. Iancu, X. Q. Chen, H. Pan, W. Wang, N. M. Dimitrijevic, T. Rajh, H. M. Meyer III, M.

P. Paranthaman, G. M. Stocks, H. Weitering, B. H. Gu, Z. Y. Zhang, *Phys. Rev. Lett.*, **103** (2009), 226401.

[19] S. F. Qi, H. Chen, X. H. Xu, Z. Y. Zhang, *Carbon*, **61** (2013), 609.

[20] X. Y. Zhang, S. F. Qi, X. H. Xu, *Carbon*, **95** (2015), 65.

[21] S. F. Qi, Z. H. Qiao, X. Z. Deng, E. D. Cubuk, H. Chen, W. G. Zhu, E. Kaxiras, S. B. Zhang, X. H. Xu, Z. Y. Zhang, *Phys. Rev. Lett.*, **117** (2016), 056804.

[22] I. Zutic, J. Fabian, S. D. Sarma, *Rev. Mod. Phys.*, **76** (2004), 323.

[23] T. Jungwirth, J. Sinova, J. Mašek, J. Kučera, A. H. MacDonald, *Rev. Mod. Phys.*, **78** (2006), 809.

[24] F. Pan, C. Song, X. J. Liu, Y. C. Yang, F. Zeng, *Mater. Sci. Eng. R.*, **62** (2008), 1.

[25] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, D. Ferrand, *Science*, **287** (2000), 1019.

[26] S. Wolf, D. Awschalom, R. Buhrman, J. Daughton, S. Von Molnar, M. Roukes, A. Y. Chtchelkanova, D. Treger, *Science*, **294** (2001), 1488.

[27] K. Ueda, H. Tabata, T. Kawai, *Appl. Phys. Lett.*, **79** (2001), 988.

[28] S. Von Molnar, D. Read, *J. Magn. Magn. Mater.*, **242** (2002), 13.

[29] A. Walsh, J. L. Da Silva, S. H. Wei, *Phys. Rev. Lett.*, **100** (2008), 256401.

[30] H. Ohno, *Science*, 281 (1998), 951.

[31] S. J. Park, T. A. Taton, C. A. Mirkin, *Science*, **295** (2002), 1503.

[32] Y. D. Park, A. T. Hanbicki, S. C. Erwin, C. S. Hellberg, J. M. Sullivan, J. E. Mattson, T. F. Ambrose, A. Wilson, G. Spanos, B. T. Jonker, *Science*, **295** (2001), 651.

[33] D. Edwards, M. Katsnelson, *J. Phys.: Condens. Matter.*, **18** (2006), 7209.

[34] J. M. D. Coey, P. Stamenov, R. Gunning, M. Venkatesan, K. Paul, *New J. Phys.*, **12** (2010), 053025.

[35] J. H. Kim, H. Kim, D. Kim, Y. E. Ihm, W. K. Choo, *Physica B*, **327** (2003), 304.

[36] R. Wu, *Phys. Rev. Lett.*, **94** (2005), 207201.

[37] S. C. Erwin , A. G. Petukhov, *Phys. Rev. Lett.*, **89** (2002), 227201.

[38] S. Kuroda, N. Nishizawa, K. Takita, M. Mitome, Y. Bando, K. Osuch, T. Dietl, *Nat. Mater.*, **6** (2007), 440.

[39] F. Jiang, X. Xu, J. Zhang, X. Fan, H. Wu, G. A. Gehring, *Appl. Phys. Lett.*, **96** (2010), 052503.

[40] Y. Wang, F. Jiang, L. Yan, X. Xu, *Appl. Surf. Sci.*, **441** (2018), 415.

[41] J. Fan, X. Li, Z. Quan, X. Xu, *Appl. Phys. Lett.*, **102** (2013), 102407.

[42] L. Q. Zhang, Y. Z. Zhang, Z. Z. Ye, J. G. Lu, B. Lu, B. He, *J. Appl. Phys.*, **111** (2012), 123524.

[43] S. B. Zhang, S. H. Wei, A. Zunger, *Physica B*, **273** (1999), 976.

[44] Geim, A. K., Novoselov, K. S., *Nat. Mater.*, **6** (2007), 183.

[45] F. D. M. Haldane, *Phys. Rev. Lett.*, **61** (1988), 2015.

[46] H. M. Weng, R. Yu, X. Hu, X. Dai, Z. Fang, *Adv. Phys.*, **64** (2015), 227.

[47] Y. F. Ren, Z. H. Qiao, Q. Niu, *Rep. Prog. Phys.*, **79** (2016), 066501.

[48] Y. Zhang, Y. W. Tan, H. L. Stormer, P. Kim, *Nature*, **438** (2005), 201.

[49] A. K. Geim, K. S. Novoselov, *In. Nanoscience and technology: a collection of reviews from nature journals*, (2010), 11.

[50] B. Trauzettel, D. V. Bulaev, D. Loss, G. Burkard, *Nat. Phys.*, **3** (2007), 192.

[51] A. C. Neto, F. Guinea, N. M. Peres, K. S. Novoselov, A. K. Geim, *Rev. Mod. Phys.*, **81** (2009), 109.

[52] L. Brey, H. Fertig, S. D. Sarma, *Phys. Rev. Lett.*, **99** (2007), 116802.

[53] K. T. Chan, J. Neaton, M. L. Cohen, *Phys. Rev. B*, **77** (2008), 235430.

[54] G. Giovannetti, P. Khomyakov, G. Brocks, V. V. Karpan, J. Van den Brink, P. J. Kelly, *Phys. Rev. Lett.*, **101** (2008), 026803.

[55] H. Sevinçli, M. Topsakal, E. Durgun, S. Ciraci, *Phys. Rev. B*, **77** (2008), 195434.

[56] B. Uchoa, V. N. Kotov, N. Peres, A. C. Neto, *Phys. Rev. Lett.*, **101** (2008), 026805.

[57] B. Uchoa, C. Y. Lin, A. C. Neto, *Phys. Rev. B*, **77** (2008), 035420.

[58] H. Johll, H. C. Kang, E. S. Tok, *Phys. Rev. B*, **79** (2009), 245416.

[59] Z. H. Qiao, S. A. Yang, W. X. Feng, W. K. Tse, J. Ding, Y. G. Yao, J. Wang, Q. Niu, *Phys. Rev. B*, **82** (2010), 161414.

[60] V. W. Brar, R. Decker, H. M. Solowan, Y. Wang, L. Maserati, K. T. Chan, H. Lee, Ç. O. Girit, A. Zettl, S. G. Louie, *Nat. Phys.*, **7** (2011), 43.

[61] J. Ding, Z. H. Qiao, W. X. Feng, Y. G. Yao, Q. Niu, *Phys. Rev. B*, **84** (2011), 195444.

[62] B. Uchoa, T. Rappoport, A. C. Neto, *Phys. Rev . Lett.*, **106** (2011), 016801.

[63] J. Hu, J. Alicea, R. Wu, M. Franz, *Phys. Rev. Lett.*, **109** (2012), 266801.

[64] Y. W. Son, M. L. Cohen, S. G. Louie, *Nature*, **444** (2006), 347.

[65] J. Fernández-Rossier, J. J. Palacios, *Phys. Rev. Lett.*, **99** (2007), 177204.

[66] A. R. Botello-Mendez, E. Cruz-Silva, F. Lopez-Urias, B. G.

Sumpter, V. Meunier, M. Terrones, H. Terrones, *ACS Nano*, **3** (2009), 3606.

[67] J. H. Chen, L. Li, W. G. Cullen, E. D. Williams, M. S. Fuhrer, *Nat. Phys.*, **7** (2011), 535.

[68] D. C. Elias, R. R. Nair, T. M. G. Mohiuddin, S. V. Morozov, P. Blake, M. P. Halsall, A. C. Ferrari, D. W. Boukhvalov, M. I. Katsnelson, A. K. Geim, K. S. Novoselov, *Science*, **323** (2009), 610.

[69] X. Z. Deng, S. F. Qi, Y. L. Han, K. H. Zhang, X. H. Xu, Z. H. Qiao, *Phys. Rev. B*, **95** (2017), 121410.

[70] S. F. Qi, X. H. Xu, *IEEE Trans. Magn.*, **47** (2011), 2425.

[71] R. Q. Zhang, Y. F. Luo, S. F. Qi, X. H. Xu, *Appl. Surf. Sci.*, **305** (2014), 768.

[72] S. F. Qi, Y. Wu, X. H. Xu, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **48** (2015), 195003.

[73] K. Miyajima, A. Nakajima, S. Yabushita, M. B. Knickelbein, K. Kaya, *J. Am. Chem. Soc*, **126** (2004), 13202.

[74] R. Muhida, W. Agerico Diño, M. Mahmudur Rahman, H. Kasai, H. Nakanishi, *J. Phys. Soc. Jpn*, **73** (2004), 2292.

[75] C. Coletti, C. Riedl, D. S. Lee, B. Krauss, L. Patthey, K. von Klitzing, J. H. Smet, U. Starke, *Phys. Rev. B*, **81** (2010), 235401.

[76] C. Riedl, C. Coletti, U. Starke, *J. Phys. D: Appl. Phys*, **43** (2010), 374009.

[77] Z. X. Zhang, H. L. Huang, X. M. Yang, L. Zang, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2** (2011), 2897.

[78] H. J. Karmel, J. J. Garramone, J. D. Emery, S. Kewalramani, M. J. Bedzyk, M. C. Hersam, *Chem. Commun.*, **50** (2014), 8852.

[79] H. Huang, S. Chen, X. Y. Gao, W. Chen, A. T. S. Wee, *ACS Nano*, **3** (2009), 3431.

[80] C. X. Liu, S. C. Zhang, X. L. Qi, *Annu. Rev. Condens. Matter Phys*, **7** (2016), 301.

[81] M. Z. Hasan, C. L. Kane, *Rev. Mod. Phys.*, **82** (2010), 3045.

[82] X. L. Qi, S. C. Zhang, *Rev. Mod. Phys.*, **83** (2011), 1057.

[83] W. K. Tse, Z. H. Qiao, Y. G. Yao, A. H. MacDonald, Q. Niu, *Phys. Rev. B*, **83** (2011), 155447.

[84] Z. H. Qiao, H. Jiang, X. Li, Y. G. Yao, Q. Niu, *Phys. Rev. B*, **85** (2012), 115439.

[85] H. B. Zhang, C. Lazo, S. Blügel, S. Heinze, Y. Mokrousov, *Phys. Rev. Lett.*, **108** (2012), 056802.

[86] Z. H. Qiao, W. Ren, H. Chen, L. Bellaiche, Z. Y. Zhang, A. H. MacDonald, Q. Niu, *Phys. Rev. Lett.*, **112** (2014), 116404.

[87] J. Y. Zhang, B. Zhao, Y. G. Yao, Z. Q. Yang, *Sci. Rep.*, **5** (2015), 10629.

[88] X. Z. Deng, H. L. Yang, S. F. Qi, X. H. Xu, Z. H. Qiao, *Front. Phys.*, **13** (2018), 137308.

[89] C. W. Niu, Y. Dai, M. Guo, W. Wei, Y. D. Ma, B. B. Huang, *Appl. Phys. Lett.*, **98** (2011), 252502.

[90] P. Haazen, J. B. Laloe, T. Nummy, H. Swagten, P. Jarillo-Herrero, D. Heiman, J. Moodera, *Appl. Phys. Lett.*, **100** (2012), 082404.

[91] J. Checkelsky, R. Yoshimi, A. Tsukazaki, K. Takahashi, Y. Kozuka, J. Falson, M. Kawasaki, Y. Tokura, *Nat. Phys.*, **10** (2014), 731.

[92] S. F. Qi, Y. L. Han, F. M. Xu, X. H. Xu, Z. H. Qiao, *Phys. Rev. B*, **99** (2019), 195439.

[93] R. Yu, W. Zhang, H. J. Zhang, S. C. Zhang, X. Dai, Z. Fang, *Science*, **329** (2010), 61.

[94] C. Z. Chang, J. S. Zhang, X. Feng, J. Shen, Z. C. Zhang, M. H. Guo, K. Li, Y. B. Ou, P. Wei, L. L. Wang, Z. Q. Ji, Y. Feng, S. H. Ji, X. Chen, J. F. Jia, X. Dai, Z. Fang, S. C. Zhang, K. He, Y. Y. Wang, L. Liu, X. C. Ma, Q. K. Xue, *Science*, **340** (2013), 167.

[95] X. F. Kou, S. T. Guo, Y. B. Fan, L. Pan, M. Lang, Y. Jiang, Q. M. Shao, T. X. Nie, K. Murata, J. S. Tang, Y. Wang, L. He, T. K. Lee, W. L. Lee, K. L. Wang, *Phys. Rev. Lett.*, **113** (2014), 137201.

[96] C. Z. Chang, W. W. Zhao, D. Y. Kim, H. J. Zhang, B. A. Assaf, D. Heiman, S. C. Zhang, C. X. Liu, M. H. Chan, J. S. Moodera, *Nat. Mater.*, **14** (2015), 473.

[97] Y. B. Ou, C. Liu, G. Y. Jiang, Y. Feng, D. Y. Zhao, W. X. Wu, X. X. Wang, W. Li, C. L. Song, L. L. Wang, W. D. Wu, Y. Y. Wang, K. He, X. C. Ma, Q. K. Xue, *Adv. Mater.*, **30** (2018), 1703062.