

电荷与自旋的联姻： 磁性半导体

王海龙^{1,2} 赵建华^{1,2}

(1. 中国科学院半导体研究所 100083; 2. 中国科学院大学光电科学与技术学院 100049)

1. 引言

上古时代,人类祖先就见识了电闪雷鸣带来的感官震撼,而摩擦起电和静电积累现象则不断激励人们去接近直至揭示其中的物理规律。从富兰克林风筝引电证明闪电与静电无异,到库仑提出平方反比定律指出电力与引力同形,标志着人类开始摆脱对电的原始崇拜与畏惧,迈进了电学研究的科学时代;从伏特制造电池提供连续高强度电流,到欧姆定律问世给电路设计带来巨大便利,意味着人类学会了主动利用和创造,电学研究步入了发展的快车道。同样的时空里,磁学现象亦早早给人类带来了诸多惊喜——华夏民族的祖先就已经学会利用磁石制造司南,据传在炎黄大军征战四方的过程中发挥了重要作用,留名于世。电和磁,看似风马牛不相及,却在奥斯特、安培和法拉第等科学家的努力探索中被揭开了“一体两面”的神秘面纱。随后,

凭借过人的天赋,麦克斯韦更是洞察到了位移电流的隐秘存在,将电与磁的奥秘永远地写入了惊世骇俗的麦克斯韦方程组中,预言了电磁波的存在,激励后人孜孜不倦的找寻。直到1888年,赫兹十年磨一剑,终于在他密不透光的实验室中观察到由电磁波激荡而出的跳跃火花,向世人揭示了光的电磁波本质,为无线电通信和信息时代的到来开启了大门。

虽然早期电磁学领域里那一长串闪亮的名字至今仍光芒四射,但他们的研究成果却似乎仅止步于宏观。实际上,微观世界中的电子直到1897年才被英国物理学家汤姆孙发现,而单个电子电荷量的具体数值则要等到十余年后由密立根油滴实验大致确定。不久,物理学迎来了量子力学和相对论大放异彩的年代,半导体物理、材料、器件、加工工艺和集成技术的发展更是为电荷器件提供了绝佳的舞台,在指尖操作大行其道的今天,可控电荷流在实现信息的操作与存储过程中着实功不可没。生活于令人振奋的物理学新纪元里,科学家们开始着手利用新建立的量子力学微观理论揭示复杂的磁学现象。海森伯交换相互作用概念的提出固然是天才般的想法,但更为深刻的基本物理内涵则似乎应该归功于沉默寡言的狄拉克——正是这位被誉为“世界上最奇怪的人”注意到薛定谔方程中对时间求一次偏导的特点,成功给出了相对论性的量子力学方程,将自旋纳入了正统。从此,自旋概念不再是克罗尼格提出电子自旋想法时泡利批判的对

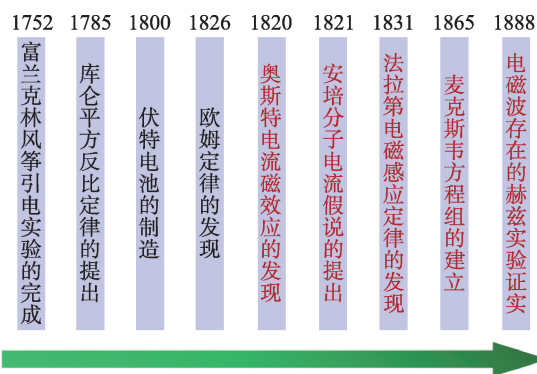


图1 电磁学发展过程中的若干标志性事件,其中与电学(电磁学)相关的事件用黑色(红色)字体标出

象,也不再是艾伦费斯特安慰爱徒乌伦贝克和古德斯特米特时口中所说的“年轻人总是会犯的错”,亦不再是解释斯特恩-盖拉赫实验时飘忽不定的注脚,它成为了有源之水,根正苗红。基于电子自旋的概念,不仅很多长程磁有序现象得到了完美解释,在诸多场合下自旋甚至成为了磁性的代名词。进一步地,研究和利用电子自旋在材料中的行走规律还催生了巨磁阻和隧穿磁阻等效应的发现,在短时间内极大提升了磁盘的信息存储密度,拉开了自旋电子学研究的帷幕。

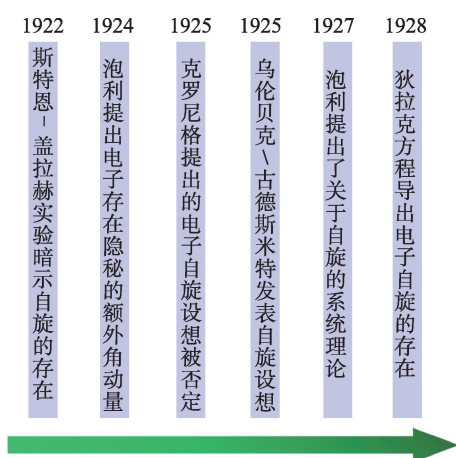


图2 自旋概念提出过程中的里程碑事件

如果说麦克斯韦方程在宏观上统一描述了电磁学的基本物理规律,那么在微观层面,自旋则好似量子力学引入的一个异数——它没有经典对应,不能被看作是电子在“自我旋转”;它自成一派,用自己的方式展现磁性,似乎违背了安培分子环流假说……即使抛开哲学思辨层面上的讨论,先贤们历经艰辛建立的电磁统一理论也好像并未让人们在实践中有效地将电子电荷与自旋同时利用起来。那么,如何更好地综合上述两者的优势呢?方案当然有很多种,其中一个回答便是,去寻找或创造具有宏观磁性的半导体,即获得“磁性半导体”!下面,就让我们重温磁性半导体特别是铁磁性半导体的研究历程,看看科研工作者们是如何在一种材料中发现、构造并利用电荷与自旋的联姻带来的新奇效应,以及在这个过程中体会到的酸甜苦辣吧。

2. 浓磁半导体

首先蹦进科学家脑海的想法非常直接:自然界中是否本身就存在兼具磁性和半导体特性的材料呢?令人苦恼的是,已有的半导体明星材料如Si、Ge、SiC、GaAs、InAs、InP、ZnSe和CdTe等都是非磁性的,这些元素的任意组合也丝毫看不到实现宏观磁性的可能性。这其实不难理解,虽然组成这些材料的单个原子大多都是带有净磁矩的,但是在形成固体的过程中这些贡献磁矩的电子通常会相互配对,使得磁矩相互抵消,反而失去了磁性。很明显,若原子能在形成固体的过程中将这些未配对的电子很好地保护起来,那么就能让材料具有宏观磁性了。这些原子其实还不少,即使简单一瞥元素周期表也能看到它们的身影,如Fe、Co、Ni、Eu、Gd、Tb和Dy等都是单质铁磁材料。其中,Fe、Co和Ni是3d过渡族金属,Gd、Tb和Dy则是4f稀土元素,而3d和4f电子都被处于外壳层的s或p电子“保护”起来,得以在原子成键的过程中仍然维持自身的大部分特征。

基于上面的分析,经过一番仔细寻找便能发现,确实有少数珍宝能够实现人们结合磁学和半导体特性的想法,例如岩盐结构的EuO和EuS及尖晶石结构的 CdCr_2S_4 和 CdCr_2Se_4 等(如图3所示)。不难看出,这些材料的化学式中包含了Eu或Cr元素,意味着它们的每个周期性单元中都包含有至少一个过渡族金属原子。正因如此,这些材料后来被称之为“浓缩磁性半导体”的材料,简称“浓磁半导体”。从理论角度看,这些材料好像已经满足了我们的要求,然而实际情况却远非这么简单。细心的读者可能已经想到,这些材料之所以需要让科学家们费心寻找,很可能并不是“怀才不遇”,而是因为它们在大浪淘沙中消失了踪影,无人问津。这些浓磁半导体不仅无法与主流半导体兼容,同时在制备高质量异质结和载流子掺杂上也遇到了很大困难。如此一来,即使想要以它们自己为主要体系开发各种半导体器件也难以如愿。从磁性角度看,它们的居里

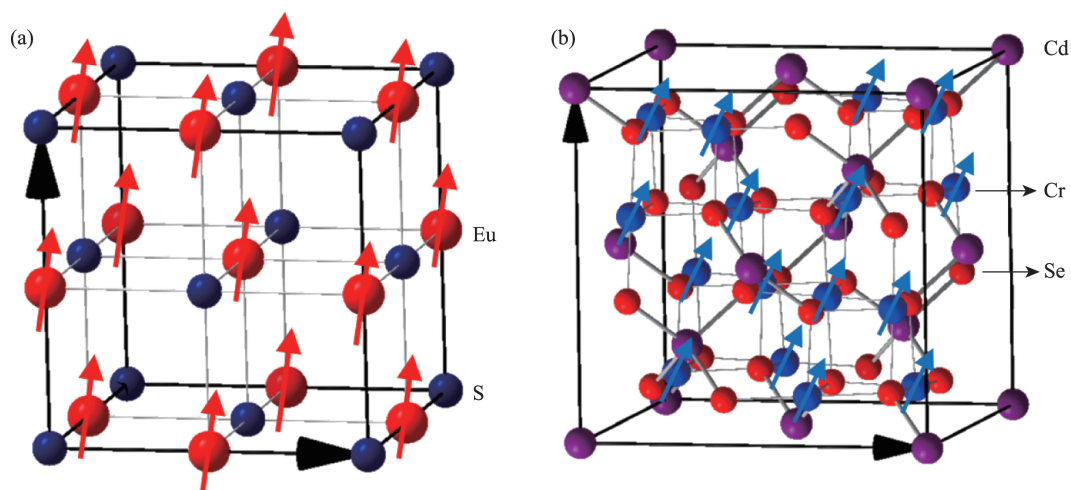


图3 典型浓磁半导体的晶体结构示意图,其中Eu和Cr原子贡献局域磁矩(带有净自旋),已用箭头标出。
(a)岩盐结构EuS;(b)尖晶石结构CdCr₂Se₄,不难看出尖晶石结构比常见半导体的闪锌矿和纤锌矿复杂得多

温度较低,通常大多小于液氮温度(约零下196摄氏度),进一步提升其居里温度的努力也基本以失败告终,逐渐失去了吸引力。

现成材料不能满足要求,那只能去设计并合成新的材料了。

3. 稀磁半导体

20世纪70年代,随着分子束外延等技术的兴起与快速发展,组分可调且掺杂浓度可控的薄膜制备不再是梦想,极大地拓展了科学家们的研究范

围,也促使他们开始尝试将少量磁性元素掺入常规半导体中,创造出从未有过的新材料品种。与浓磁半导体不同,此类磁性半导体中磁性元素含量较少,被称之为“稀磁半导体”。

按照宿主材料的类型,稀磁半导体可以分为II-VI族、III-V族、IV族和IV-VI族等不同种类。代表性的II-VI族磁性半导体包括闪锌矿结构的(Zn, Mn)Se和(Cd, Mn)Te等,与II族元素等价替换的Mn元素有较高的溶解度,引入了局域磁矩。这些局域磁矩之间的相互作用在低温下通常是反铁磁性的,在高温下则表现为顺磁性。此外,也正因为Mn元素与II族

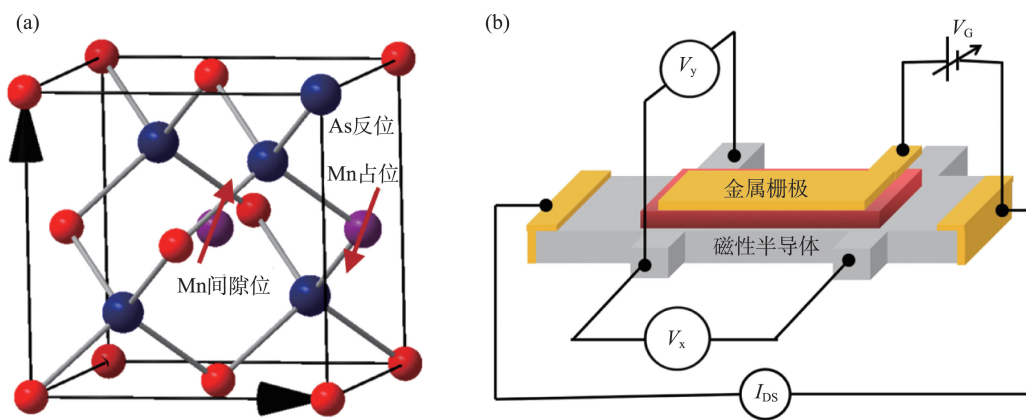


图4 (a)稀磁半导体(Ga,Mn)As的晶体结构示意图,其中晶格位Mn原子(Mn占位)与间隙位Mn原子形成反铁磁耦合,如箭头所示;(b)以磁性半导体作为导电沟道的金属-绝缘体-半导体三明治结构,可用于电场调控磁性质效应的演示

元素等价,并不能同时供给载流子,因此必须通过其他元素的掺杂以调控载流子的导电类型和浓度。大量的实验尝试表明,掺杂这一利器似乎失效了,导电特性得不到有效改变愧称半导体,其应用自然也就受到了极大限制。当然,II-VI族磁性半导体并非乏善可陈——它们通常具有较强的法拉第效应,已经被成功地应用在了光隔离器中。

既然等价磁性元素掺杂不能带来额外的载流子,自然要尝试进行非等价掺杂,例如将宿主半导体换成更为大众化的III-V族半导体。然而,不等价掺杂常伴随着溶解度较低的问题,磁性离子之间距离增大之后其相互联络的能力迅速减弱,孤军作战的后果是无法维持长程磁有序。此时,非平衡的分子束外延技术发挥了关键作用,将III-V族半导体中磁性元素的掺杂含量由平衡态下的0.01%量级大幅提高到10%量级,制备出了(In, Mn)As和(Ga, Mn)As等明星材料。在这类材料中,载流子空穴扮演了非常重要的媒介作用,它们四处游走,如信使般联络着散落四处各自为战的Mn原子(实际上这些磁性原子相距仍然很近),为材料长程铁磁序的形成立下了汗马功劳。当然,由于闪锌矿结构GaAs和InAs的晶格并不致密,含有大量四面体等间隙,使得Mn原子不仅能占据Ga原子的晶格位置,还能在间隙位置歇脚。大量实验结果证实,占据III族原子晶格位置的Mn原子不仅能提供局域磁矩,还能作为受主提供空穴载流子,而占据间隙位置的Mn原子却扮演着反派角色——它们与晶格位Mn原子形成反铁磁耦合,减弱了材料的宏观磁矩,如图4所

示。一般而言,退火能显著提高材料的晶体质量,但退火温度往往需要高于材料的生长温度,以便提供足够大的能量使原子摆脱晶格的束缚。出乎意料的是,对Mn掺杂III-V族磁性半导体而言,在空气中加热样品至生长温度附近竟然就能显著提高其居里温度!这一实验上的灵光乍现成为改善III-V族磁性半导体的有效方法,其物理原因倒也不复杂——此类材料磁电性能的提高主要拜间隙位Mn原子向体外的扩散所赐,由于无需破坏共价键,该过程所需的能量远低于晶格位原子重组所需的能量。同时具有可调控的载流子和磁性,可实现的功能顿时丰富起来。单纯演示半导体器件业已实现的功能当然不够过瘾,还要充分利用自旋自由度——自旋共振隧穿二极管、自旋发光二极管、电控磁效应器件、电流驱动磁畴翻转器件和全半导体磁性隧道结器件等(如图5所示),每个新型器件的面世,大都能够让人眼前一亮。

当前,限制III-V族磁性半导体走向应用的首要障碍便是其居里温度仍然低于室温。理论上用Zener模型能较好地描述III-V族磁性半导体的主要特征,该理论预言(Ga, Mn)As的居里温度随有效Mn原子浓度和载流子浓度的提高将有望超过室温。然而,实际情况却非如此——即使结合了重Mn掺杂、纳米加工和最优退火等多种手段,(Ga, Mn)As薄膜和纳米结构的最高居里温度仍然只有191 K和200 K左右。即使能进一步提高Mn的掺杂量,随着它们之间距离的拉近,可预见Mn原子间的直接反铁磁耦合将逐渐占据主导作用,让人无可

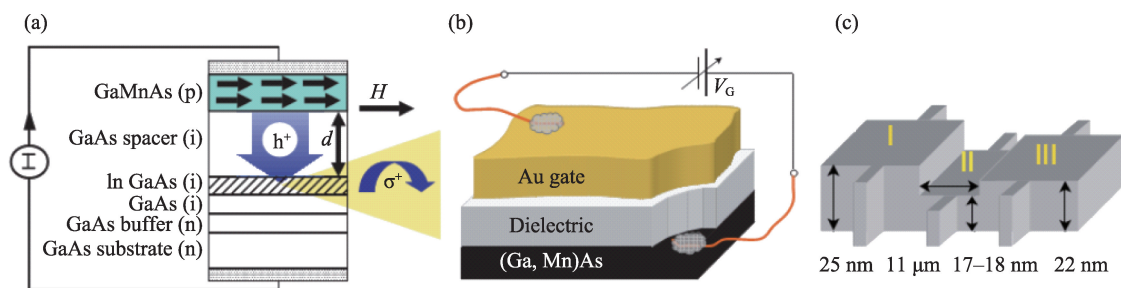


图5 基于磁性半导体的典型自旋电子器件。(a) 自旋发光二极管;(b) 可用于进行直接磁性测量的电控磁效应器件;
(c) 利用电流驱动磁畴翻转的器件(T. Dietl & H. Ohno, *Rev. Mod. Phys.*, 2014, 86: 187)

奈何。此外,对于常见的磁性半导体而言,由于磁性杂质散射较强,载流子迁移率大都很低,例如高居里温度的(Ga, Mn)As典型的空穴迁移率仅为 $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 量级。而Mn基III-V族磁性半导体最为人津津乐道的特性——载流子诱导的铁磁性——也不总是那么神奇,它直接导演了电场调控磁性效应的成功出境,却也将磁性和半导体特性深度捆绑,不利于对电荷和自旋自由度的分别调控。例如,高居里温度通常伴随着高达 10^{21} cm^{-3} 的载流子浓度,此时其导电特性已经很难通过电场进行调控,半导体的优势亦无法充分发挥。

也许不少读者感到困惑,过渡族金属何其多,何必单恋Mn元素?事实上,其他3d和4f元素的掺杂并不是没有被尝试过,只是这些元素的价态大都比较复杂,有些则难以进入晶格位置,实验结果往往不如人意。其中,Cr、Fe和Co等元素掺杂的材料报道不在少数,包括(Ga,Cr)As、(Ga,Fe)As薄膜和(In,Cr)As量子点等。相比Mn掺杂的III-V族半导体,它们要么居里温度很低、要么存在多种复杂磁性相,一般也没有明显的磁各向异性,很快就脱离了研究主流。尽管如此,在Fe掺杂III-V族磁性半导体中仍涌现出一系列新的研究成果:获得了n型导电的(In,Fe)As薄膜,以及在(Ga,Fe)Sb和(In,Fe)Sb中观察到了室温铁磁性。这些结果初看很美,缺点却不能忽视——磁矩很小、磁晶各向异性极弱,磁性机制和载流子来源都令人疑惑,难言圆满。

与此同时,基于其他宿主材料的磁性半导体研究也风生水起。例如,人们在磁性元素掺杂的氧化物半导体ZnO、 In_2O_3 和 TiO_2 以及IV族半导体Si和Ge中进行了大量物理、材料和原理型器件方面的探索,观察到了许多有趣的现象,取得了丰硕的研究成果。此外,以常见的超导体材料为基础,分别通过磁性和非磁性元素掺杂,人们还在Li(Zn, Mn)As和(Ba, K)(Zn, Mn) $_2$ As $_2$ 等材料中成功实现了电荷和自旋的分离注入,为深入探索磁性起源和调控机制提供了新的角度。更有奇思妙想者,基于磁性金属玻璃制备出了具有室温铁磁性的非晶磁性半导

体,材料颜色和透明度可变、磁电性能可调,还可制备pn结等器件,引人注目。

最近十余年中,拓扑绝缘体横空出世,承载了人们追求低能耗甚至是无能耗电子器件的寄托。中国科学家在磁性掺杂的拓扑绝缘体中首次观察到了量子反常霍尔效应,对磁性拓扑材料的相关研究起到了巨大的推波助澜作用,让人依稀看到梦想实现的曙光。仔细想来,磁性拓扑绝缘体恰是一种特殊的磁性半导体,虽然所走路线不同,终极目标却是一致的,可谓殊途同归。只可惜,至今每条路径都尚未摆脱温度魔咒的束缚,超导如此,磁性半导体亦如是。

4. 二维磁性半导体

提及磁性半导体研究中里程碑式的突破时,总离不开电场调控磁性效应的实验,这一实验宣告了单纯利用电学手段同时控制电和磁性质的成功,激起轩然大波。电场能大幅度改变载流子浓度从而改变其电导率正是半导体最引以为傲之处,那是否能利用电场将磁性半导体的居里温度调控至室温以上呢?更为普遍地,如何才能将电场的作用推向极致从而随心所欲地调控材料的磁性质呢?尽量增加电场强度是一种方法,但其上限已被电介质材料的击穿场强限制,即为常说的 1 V/nm 壁垒;寻找高电容率(即高k材料)的绝缘介质也是一个有效途径,实际上高k电介质恰是摩尔定律遇到 65 nm 瓶颈后得以延续的关键之一;当然,若能尽量减小材料的厚度,即在材料维度上做文章,也必将增强电场调控的效果。

维度效应在当代物理学中起到了不可或缺的作用,且不说在凝聚态基础物理中占据重要地位的霍尔效应家族与二维体系密切相关,当今主流半导体器件如激光器、电荷耦合器件、发光二极管和半导体随机存储器等也无一不是在维度上下足了功夫。这也让我们想起了海姆的诺贝尔获奖演讲词《通向石墨烯的随机行走》一文,他把激发自己团队进行石墨烯研究的核心灵感来源归结为三朵“思想

之云”，其中第一朵云是“金属电子学”，即用金属替代半导体制作电子器件。很明显，这么做的最大挑战在于利用电场大幅度调控金属的电导率——毕竟金属的载流子浓度远高于一般的半导体，对电场的屏蔽作用使得电场的穿透深度仅为一个原子层厚度量级！应对之法也很直接，那就想方设法获得单原子层厚度的材料吧，石墨烯就是其中一种代表性材料。可惜这一招在以范德华力结合的层状材料中大获成功，在以共价键结合为主的常见半导体中却难以适用。好在有了石墨烯的成功经验，科学家们已经无需担心二维材料是否能稳定存在的问题，纷纷将目光投向了层状二维磁性半导体的探险之旅。

2017~2018年堪称二维磁性半导体研究的爆发之年，短短一年多时间内，就有二十余篇高影响力文章发表。明星材料包括 CrI_3 、 $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ 、 Fe_3GeTe_2 和 VSe_2 等，其中 Fe_3GeTe_2 和 VSe_2 的居里温度甚至可以高达室温，而 $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ 则可以利用电场有效调控其导电类型，并在空穴和电子导电的两种情形下都保有铁磁性特征。这些材料的发现，以及其中可能蕴藏的新物理效应，都为磁性半导体的研究带来了蓬勃的生机。

5. 总结与展望

磁性半导体的研究历史可以追溯到20世纪60年代，即将步入花甲之年。相关研究历经前些年的低潮，如今随着二维磁性半导体的崛起，又焕发了新的生机。暂且抛却关于磁性半导体未来应用前景和潜力的讨论，这些材料确实实在很长时间内让科学家们如醉如痴。作为探索和发现新奇物理效应的极佳材料平台，磁性半导体的相关研究结果给自旋电子学留下了许多财富：贝里相位主导的反常霍尔效应、自旋发光二极管、磁性质的电场调控效应、高效的电流驱动磁畴壁运动、磁畴运动的普适标度定律、隧穿各向异性磁电阻和自旋轨道矩的首次实验演示……更令人欣喜的是，有些效应被及时地“移植”到了室温磁性金属中，不少都成为了自旋电子学研究的新热点。

当然，我们也需要正视磁性半导体研究处于瓶颈期的事实，努力寻求破局之道。以未来的应用为

导向，该研究领域的目标很清楚，那便是制备出理想的磁性半导体材料——出了名难啃的“硬骨头”。理想材料的关键指标是明确的：居里温度最好远高于室温、半导体的带隙要足够大、载流子类型可任意选择、载流子浓度和材料磁学特性的关联方式可控、载流子迁移率至少能与GaAs媲美、自旋极化率要接近100%（即费米面处电子自旋只有单一朝向）以及能够用电学手段分别控制其半导体和磁学性质等。不仅如此，还要求磁性半导体材料要尽可能地与已有半导体材料制备和加工工艺相兼容，这往往意味着它们的晶体结构不能太复杂、材料制备过程最好简单化，还要能耐得住半导体加工过程中的高温处理等而不受损。

看起来，这似乎是不可能完成的任务。但科学研究旅途中上演了多次“变不可能为可能”的奇迹，远的不说，稳定单层石墨烯的发现就颠覆了大多数人的已有认知。以石墨烯为开端，十余年后的现今，发展势头迅猛的二维材料戏剧性地与磁性半导体领域产生了交叉，让人惊叹不已。不远的将来，我们是否能如科研进程中屡次上演的逆转大戏般见证磁性半导体研究的奇迹呢？让我们翘首以待。

感谢德国雷根斯堡大学物理系陈林博士有益的修改建议。感谢国家重点研发计划项目(No. 2017YFB0405701)、国家重大科学研究计划项目(No. 2015CB921500)和基金委重点项目(No. 61334006)经费支持。

