

专题: 二维及拓扑自旋物理 • 封面文章

有机阳离子插层调控二维反铁磁 MPX_3 磁性能*弭孟娟 于立轩 肖寒 吕兵兵[†] 王以林[‡]

(山东大学集成电路学院, 济南 250100)

(2023 年 12 月 24 日收到; 2024 年 2 月 6 日收到修改稿)

电控磁效应调控二维 (2D) 反铁磁 (AFM) 材料的研究结合了电控磁效应与半导体工艺兼容且低能耗的优势, 2D 材料范德瓦耳斯界面便于异质集成以及 AFM 材料无杂散场、抗外磁场干扰、内禀频率高的优势, 成为领域内研究的重点. 载流子浓度调控是电控磁效应的主要机制, 已被证明是调控材料磁性能的有效途径. 层内 AFM 材料的净磁矩为零, 磁性调控测量存在挑战, 故其电控磁效应研究尚少且潜在的机制尚不清楚. 基于有机阳离子的多样性, 本文利用有机阳离子插层系统地调控了 2D 层内 AFM 材料 MPX_3 ($M = \text{Mn, Fe, Ni}$; $X = \text{S, Se}$) 的载流子浓度, 并研究了电子掺杂对其磁性能的影响. 笔者在 MPX_3 家族材料中发现了依赖载流子浓度变化的 AFM-亚铁磁 (FIM)/铁磁 (FM) 的转变, 并结合理论计算揭示了其调控机制. 本研究为 2D 磁性材料的载流子调控磁相变提供了新的见解, 并为研究 2D 磁体的电子结构与磁性之间的强相关性以及设计新型自旋电子器件开辟了一条途径.

关键词: 二维磁性材料, 电控磁, 有机阳离子插层, 磁相变**PACS:** 75.70.Ak, 75.25.-j, 75.30.-m, 75.50.Ee**DOI:** 10.7498/aps.73.20232010

1 引言

传统的基于电子电荷属性的集成电路已逼近摩尔定律的物理极限, 且受冯·诺依曼架构下“功耗墙”和“存储墙”等限制, 无法满足大数据、人工智能和物联网等快速发展对数据存储、处理和传输的更高要求. 基于电子自旋属性的自旋电子器件具有非易失、响应快、低功耗等优势, 成为后摩尔时代集成电路领域的关键技术之一. 近年来新发现的二维 (2D) 磁性材料具有原子尺度多场物性调控、高密度异质集成的优势, 为“存算一体”等新型信息器件的研发提供了重要机遇. 根据 Mermin-Wagner 理论^[1], 在有限温度下的各向同性 2D 系统中, 热扰动使得长程磁序无法稳定存在, 但是磁各向异性

可以通过打开激发间隙稳定长程磁序. 从 2017 年首次在双层 $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ ^[2] 和单层 CrI_3 ^[3] 中实验证实长程铁磁序以来, 2D 磁性材料领域发展迅速. 各种类型的 2D 磁性材料已经被发现和合成, 包括铁磁 (FM) 材料, 比如 CrBr_3 ^[4], CrTe_2 ^[5,6], FeTe (四方相)^[7], CrSe ^[8], $1T\text{-VSe}_2$ ^[9,10], $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ ^[2], Fe_3GeTe_2 ^[11,12], Fe_5GeTe_2 ^[13], Fe_3GaTe_2 ^[14] 等, 以及反铁磁 (AFM) 材料, 例如 CrCl_3 ^[15], MPX_3 ^[16-18] ($M = \text{Mn, Fe, Ni}$; $X = \text{S, Se}$), MnBi_2Te_4 ^[19], CrSBr ^[20] 等. 这些材料为新的量子现象的发现和研发以及新型自旋电子器件的设计提供了一个理想的平台, 因此受到了广泛的关注.

由于 2D 磁性材料具有超薄的厚度和层间较弱的范德瓦耳斯 (vdW) 相互作用, 它们的磁性质如居里温度 T_c (或奈尔温度 T_N)、磁各向异性、饱

* 国家自然科学基金 (批准号: 92065206, 12304042)、国家重点研发计划 (批准号: 2022YFA1602704)、山东省自然科学基金 (批准号: ZR2023ZD10) 和国家资助博士后研究人员计划 (批准号: GZC20231434) 资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: bingbinglyu@sdu.edu.cn

[‡] 通信作者. E-mail: yilinwang@email.sdu.edu.cn

和磁化强度、矫顽力等可以通过多种方法进行有效调控, 包括磁场 [3,20,21]、压力 [22-25]、拉伸应变 [26-31]、层间交换耦合作用 [32,33]、电学手段包括电场 [34-36]、静电掺杂 [11,37-40] 和离子插层 [41-44] 等. 对于 A-type 的 AFM, 如少层 CrI_3 [3], CrPS_4 [45], MnBi_2Te_4 [21], MnBi_4Te_7 [46] 以及 CrSBr [20] 等, 外加磁场可以将反平行排列的磁矩拉向磁场方向, 实现 AFM-FM 的相变. 通过压力调控, 可以实现 CrI_3 [22-24] AFM-FM 的转变, 主要是利用压力引起了 CrI_3 中的层间堆叠由单斜到菱方结构的再重排, 但这是不可逆的. 应变可以改变晶体的晶格常数、对称性等, 从而实现对 2D 磁性材料 (如 $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ [27], Fe_3GeTe_2 [26], CrSBr [28]) 的 T_c [26,27]、矫顽力 [26], 以及可逆的 AFM-FM 相变 [28] 的调控. 尽管在 2D 磁性材料调控方面展现出引人注目的前景, 但是在能够施加原位可调控较大应变 (>1%) 的低温应变装置研发方面仍然存在挑战 [28]. 通过层间交换耦合可以调控磁性材料的磁性能, 如利用 Co 与 Fe_3GeTe_2 之间的 FM 层间交换耦合提升了 Fe_3GeTe_2 的 T_c 至室温以上以及垂直磁各向异性 [32]. 纯电学手段操控磁性材料的磁性是自旋电子器件走向应用的重要途径. 常用的电控磁方法主要是通过对载流子浓度的控制实现对 2D 磁性材料中磁性的有效调控, 这是因为载流子浓度的变化将导致磁性离子轨道占据状态的变化, 从而引起材料磁性能的变化 [47]. 载流子浓度调控已应用于 CrI_3 [37,38], $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ [39-41], Fe_3GeTe_2 [11,35] 以及 Fe_5GeTe_2 [44] 材料, 被证实是调控 2D 磁性材料磁性能的有效手段. 例如, 利用场效应静电掺杂, 单层 CrI_3 的饱和磁化强度、矫顽力和 T_c 随着空穴/电子的浓度变化呈现出线性的增强/减弱 [37,38]; 双层 CrI_3 中, $2.5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ 的电子掺杂可实现双层 CrI_3 零磁场下的基态从 AFM 转变到 FM [37]. 静电掺杂可以实现对少层 $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ 中电荷和自旋的双重双极全电操控 [39]. 当利用离子液体 (DEME-TFSI) 或有机阳离子插层使 $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ 的载流子浓度达到大于 10^{14} cm^{-2} 时, T_c 由 61 K 升至高于 200 K, 且易磁化轴由面外转向面内 [40,41]. 对于金属性的 Fe_3GeTe_2 , 静电掺杂因自由电子的屏蔽而有效作用深度较小, 无法有效调控其载流子浓度, 通过 Li^+ (LiClO_4 -PEO) 对少层的 Fe_3GeTe_2 插层, 载流子浓度可达 10^{14} cm^{-2} 以上, T_c 由 100 K 升至室温以上 [11]. Li^+ 离子插层可将薄层 Fe_3GeTe_2 的易磁化轴由面外方向逐步调

控至面内方向 [44]. 利用电场可以实现 $\text{Fe}_3\text{GeTe}_2/\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6/\text{Fe}_3\text{GeTe}_2$ 磁隧道结开关场的双极调控 [35]. 自旋轨道矩 (SOT) 可以高效驱动二维磁性材料 (如 Fe_3GeTe_2 [48-51], $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ [52-54], Fe_3GaTe_2 [55] 等) 的磁矩翻转. 在 $\text{Fe}_3\text{GeTe}_2/\text{Pt}$ 异质结中, 在面内磁场的辅助下, 约 10^7 A/cm^2 的电流密度可以驱动少层 Fe_3GeTe_2 的磁矩翻转 [50]; 随着界面质量进一步提高, SOT 效率可达 0.18 [48]. 在 $\text{Fe}_3\text{GaTe}_2/\text{Pt}$ 异质结中, 成功实现了室温下的磁矩翻转, 其 SOT 效率更高, 达到 0.28 [55], 这高于 Pt/Co 和 Pt/CoFeB 等 Pt 基重金属/传统金属器件 [56,57]. 在 $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6/\text{Ta}$ 异质结中 [52,53], 仅需约 10^5 A/cm^2 的电流密度即可实现 $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ 的磁矩翻转, 而电流密度的降低源于 $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ 的半导体性质. 此外, 全 2D 的 $\text{WTe}_2/\text{Fe}_3\text{GeTe}_2$ (Fe_3GaTe_2) 实现了无外场辅助的磁矩翻转 [58-60], 为 SOT 磁随机存储器的发展提供了新的途径. 利用载流子掺杂、SOT 效应调控磁性是实现有效磁电耦合的可行手段, 在设计电场控制的自旋电子器件方面具有广阔的应用前景. 然而, 在这些引人注目的研究中, 载流子掺杂诱导实现 2D 磁性材料的磁序转变的实验报道仍然很少 [37].

二维磁性材料可调可控的性质为构筑低能耗、室温工作的自旋电子器件提供了新的契机. 磁隧道结 (MTJ) 作为自旋电子器件的核心组件之一, 2D 磁性材料在 MTJ 中表现出显著的优势. A-type 的 AFM 材料, 例如 CrI_3 [61,62], CrCl_3 [15] 和 CrSBr [63], 被认为是理想的自旋过滤器. 在 $\text{graphene}/\text{CrI}_3/\text{graphene}$ MTJ 中 [61], 隧穿磁电阻 (TMR) 随着 CrI_3 层厚度的增大而急剧增强, 面内 TMR 由 2 层 CrI_3 的 530% 增至 4 层 CrI_3 的 19000%, 通过进一步的栅压调控, TMR 的调控范围在 17000%—57000% 之间 [62]. 然而, CrI_3 由于其较低的工作温度和不稳定性而受到应用的限制. 基于 CrSBr 的 MTJ 中 [63], 在 $T = 5 \text{ K}$ 时, 观察到了高达 47000% 的 TMR, 在 130 K 时 TMR 仍高达 50%.

铁磁材料, 如 Fe_3GeTe_2 , Fe_3GaTe_2 , 具有近 (高于) 室温的 T_c 以及金属特性, 是制备自旋阀的理想候选材料. 在 $\text{Fe}_3\text{GeTe}_2/\text{hBN}/\text{Fe}_3\text{GeTe}_2$ 异质结中 [64], 在 4.2 K 时 TMR 可达 160%, 通过进一步优化 hBN 的厚度, TMR 可达 300% [65]. 在 $\text{Fe}_3\text{GeTe}_2/\text{InSe}/\text{Fe}_3\text{GeTe}_2$ 异质结中 [66], 10 K 下的 TMR 为 41%. 在 $\text{Fe}_3\text{GeTe}_2/\text{GaSe}/\text{Fe}_3\text{GeTe}_2$ 异质结中 [67],

10 K 下的 TMR 为 192%. 在 $\text{Fe}_3\text{GeTe}_2/\text{MoS}_2/\text{Fe}_3\text{GeTe}_2$ 异质结中^[68], 10 K 下的 MR 为 3.1%, 主要归因于自旋相关的散射而不是隧穿概率. Fe_3GaTe_2 具有高于室温的 T_c , 已经报道了基于多种类型中间层 (如 BN ^[60], MoS_2 ^[69], WS_2 ^[70], WSe_2 ^[71] 等) 的自旋阀器件. 其中 $\text{Fe}_3\text{GaTe}_2/\text{WSe}_2/\text{Fe}_3\text{GaTe}_2$ 自旋阀在室温下表现出高达 85% 的 TMR^[71], 这向室温下自旋电子器件的实际应用迈出了一大步.

目前的磁性调控以及潜在应用等研究主要集中在 A-type AFM 和 FM 材料, 而在众多磁性材料中, MPX_3 化合物因其丰富多样的电子和磁性质而备受关注. 单层的 MPX_3 具有相同的晶体结构, 但由于过渡金属原子不同, 其磁结构有明显不同^[72-75]. NiPS_3 为 zigzag 型 AFM 序, 易磁化轴在面内; FePS_3 和 FePSe_3 均为 zigzag 型 AFM 序, 易磁化轴在面外; MnPS_3 为 Néel 型 AFM 序, 易磁化轴在面外; MnPSe_3 为 Néel 型 AFM 序, 易磁化轴在面内. FePS_3 , MnPS_3 和 NiPS_3 分别采用 Ising 模型、Heisenberg 模型和 XY/XXZ 模型进行描述. 因此 MPX_3 化合物为研究各种磁性行为提供了理想的平台, 但由

于 MPX_3 为面内反铁磁, 净磁矩为零, 其磁性能的探测一般基于块体材料. 因此, 电控磁效应调控 MPX_3 磁性的研究依然充满挑战. 本工作采用有机阳离子插层技术, 通过将不同类型的有机阳离子插入至 MPX_3 的 vdW 层间, 实现了依赖载流子浓度的 AFM-亚铁磁 (FIM)/FM 的磁序转变, 为利用电学方法来调控 vdW 材料的磁性提供了一种可行的途径.

2 有机阳离子插层概述

电化学有机阳离子插层法是将待插层的 2D 材料用作阴极, Pt/Ag 作为阳极, 含有机铵离子的溶液作为电解液, 并施加一定的电压作为驱动力. 以有机阳离子四庚基铵根离子 (THA^+) 插层 NiPS_3 为例, 介绍有机阳离子插层的过程和原理 (如图 1(a) 所示). 在实验中, 将新鲜的 NiPS_3 单晶固定在电极夹上作为阴极, Pt 电极作为阳极, 使用溶有 0.1 g 的四庚基溴化铵 (THAB) 的 20 mL 有机溶剂乙腈作为电解液. 当电压从 0 V 缓慢升至

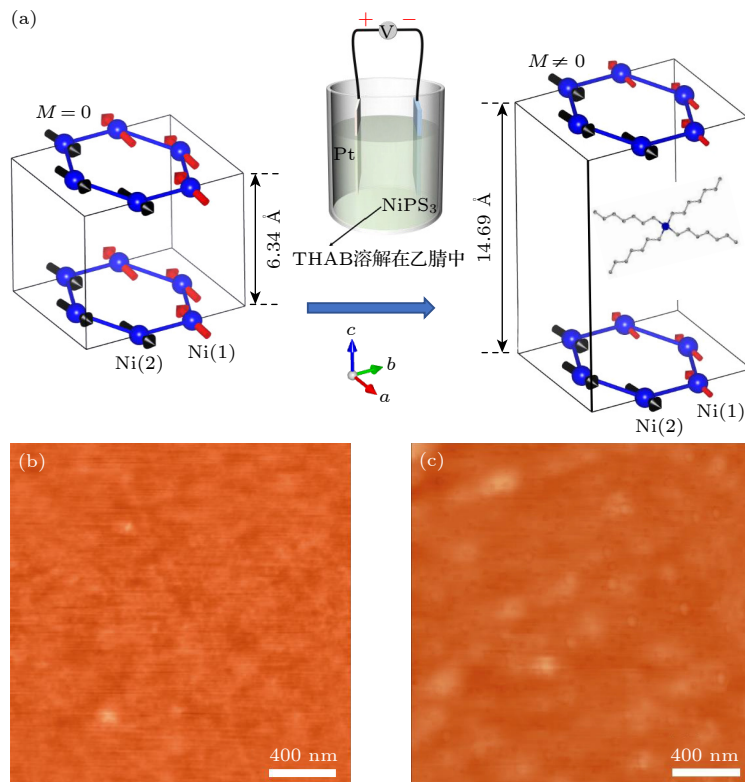
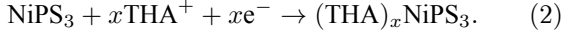
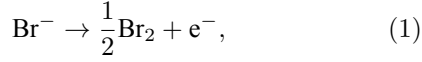


图 1 (a) 电化学有机阳离子插层示意图以及 THA^+ 插层 NiPS_3 前后的结构示意图^[42]; 剥离后得到的薄层 NiPS_3 (b) 和 THA^+ 插层 NiPS_3 (c) 的原子力显微镜图像^[42]

Fig. 1. Schematic diagram of electrochemical organic cation intercalation and the structure of NiPS_3 and THA-NiPS_3 ^[42]; atomic force microscope images of exfoliated NiPS_3 (b) and exfoliated intercalated THA-NiPS_3 (c)^[42].

约 4 V 时, 两个溴离子在阳极失去电子形成 Br_2 , 与此同时, THA^+ 阳离子插入到阴极 NiPS_3 的 vdW 层间, 使层间距增大. 值得注意的是, 每个 THA^+ 阳离子的插入都需要 NiPS_3 从外电路中获得一个电子以平衡电荷. 发生的电化学反应如下:



有机阳离子插层为 2D 材料的调控提供了一种通用方法, 涵盖了多种材料, 如黑磷^[76], 过渡金属硫化物 MoS_2 ^[76], WSe_2 ^[76], In_2Se_3 ^[76], TaS_2 ^[77], VSe_2 ^[78] 等, 超导材料 FeSe ^[79], SnSe_2 ^[80] 等, 以及磁性材料 $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ ^[41], NiPS_3 ^[42,43] 等, 具有一定的普适性. 有机阳离子对 2D 材料的调控机制主要体现在以下两个方面. 1) 化学惰性的有机阳离子插入至 2D 材料的 vdW 层间, 会增大层间距, 减弱层间耦合作用, 且不破坏面内的晶格结构. 例如, 有机阳离子插层后的黑磷表现出单层的性质^[76], THA^+ 插层后的 NiPS_3 的拉曼光谱也表现出与单层 NiPS_3 相似的特征峰^[42]. 原子力显微镜可直接观察剥离材料表面形貌, THA^+ 插层后的 NiPS_3 表面仍然是光滑平整的, 没有观察到明显的缺陷和杂质 (图 1(b), (c)). 根据离子本身的大小以及在层间的排列方式不同, 离子插层后引起的层间距变化也不同. 例如, 十六烷基铵根离子 (CTA^+) 插层黑磷时层间距由原来的 5.23 Å 增至 11.27 Å^[76], 插层 MoS_2 时层间距由 6.14 Å 增至 15.02 Å^[76], 而插层 TaS_2 时层间距由 6.0 Å 增至 32.4 Å^[77], 因此 CTA^+ 阳离子在不同 2D 材料层间可能存在不同的排列取向. 2) 有机阳离子与宿主 2D 材料之间存在电荷转移. 在插层过程中, 2D 材料在外电路中获得电子, 从而改变载流子浓度. 不同种类的有机阳离子插入 2D 材料中的数量不同, 从而引起载流子浓度变化的不同, 如 CTA^+ 和 THA^+ 插层的 MoS_2 中, 每个 MoS_2 单元分别获得 0.28 和 0.02 个电子^[81].

有机阳离子插层作为一种载流子浓度调控的方法, 与传统的静电掺杂和离子液体相比, 不再受调控有效深度的限制, 既适用于薄层也可以作用于块体, 为块体材料的电控磁提供了有效手段. 与无机阳离子 (Li^+ , K^+) 相比, 化学惰性的有机阳离子还可以有效提升材料在空气中的稳定性. 此外, 有机阳离子插层还具有可控、可逆、原位实时监测等

优点, 为探索、调控和实现 2D 材料的新奇物性提供了有力手段.

3 有机阳离子插层 MPX_3 家族磁性能

MPX_3 化合物的磁性由于过渡金属 M 的不同而呈现显著的多样性, 拥有丰富的磁构型, 涵盖了描述磁耦合的 3 种模型, 在磁性调控和机理研究中具有重要意义. 理论研究表明, 通过调控载流子浓度可以实现 MPX_3 磁基态 AFM-FM 的磁序转变^[82,83], 但是相关的实验研究尚未充分展开. 本文利用有机阳离子插层的方法对 MPX_3 家族进行调控, 能够深入、系统地研究 MPX_3 的磁性能与微观结构之间的变化规律, 揭示其内禀磁性的调控机制, 加深对 2D 磁性材料中交换相互作用和磁各向异性的微观机制的理解.

3.1 有机阳离子插层 NiPS_3 的磁性调控

利用有机阳离子插层的方法, 成功将有机阳离子 THA^+ 插入至 NiPS_3 层间, 如图 1(a) 所示. Ni 原子排列在六角晶格上, 易磁化轴位于 ab 平面内, 并沿 a 轴方向排列, 同层的 Ni^{2+} 上的磁矩同最邻近的两个 Ni^{2+} 铁磁耦合形成 zigzag 型 FM 链, 沿 b 轴 AFM 耦合. 相邻层之间 FM 耦合并以弱的 vdW 作用结合. 插层后, THA-NiPS_3 的层间距由原本的 6.34 Å 增至 14.69 Å. 为研究插层引起的磁性变化, 进行了磁化强度 (M) 随温度 (T) 以及随磁场 (H) 的测试. 图 2(a) 显示了 NiPS_3 的 $M-T$ 曲线, NiPS_3 表现为典型的 AFM 特征, dM/dT 的一阶导数表明 $T_N = 150$ K, 与文献^[74, 84] 报道一致.

插层后, THA-NiPS_3 的 M 在 $T \sim 100$ K 时随温度降低出现明显的增强, 表现出 FIM 的特征 (图 2(b)), 易磁化轴仍位于 ab 平面内, 在低温下的 $M-H$ 曲线中观察到了明显的磁滞回线 (图 2(c)), 并且剩余磁化强度和矫顽场随着温度升高而单调减小, 最终在 $T_c = 100$ K 处变为零 (图 2(d)), 说明其磁基态发生了 AFM-FIM 的转变且 $T_c = 100$ K. 利用有机阳离子的多样性, 成功将 CTA^+ 插入至 NiPS_3 层间, 通过磁性测量发现 CTA-NiPS_3 的磁基态重新转变为 AFM (图 2(e)). 结合第一性原理/密度泛函理论 (DFT) 计算揭示了依赖载流子浓度的 AFM-FIM-AFM 转变 (图 2(f)), 这种磁序转变是由 Stoner 交换主导的 FM 序与超交换主导的

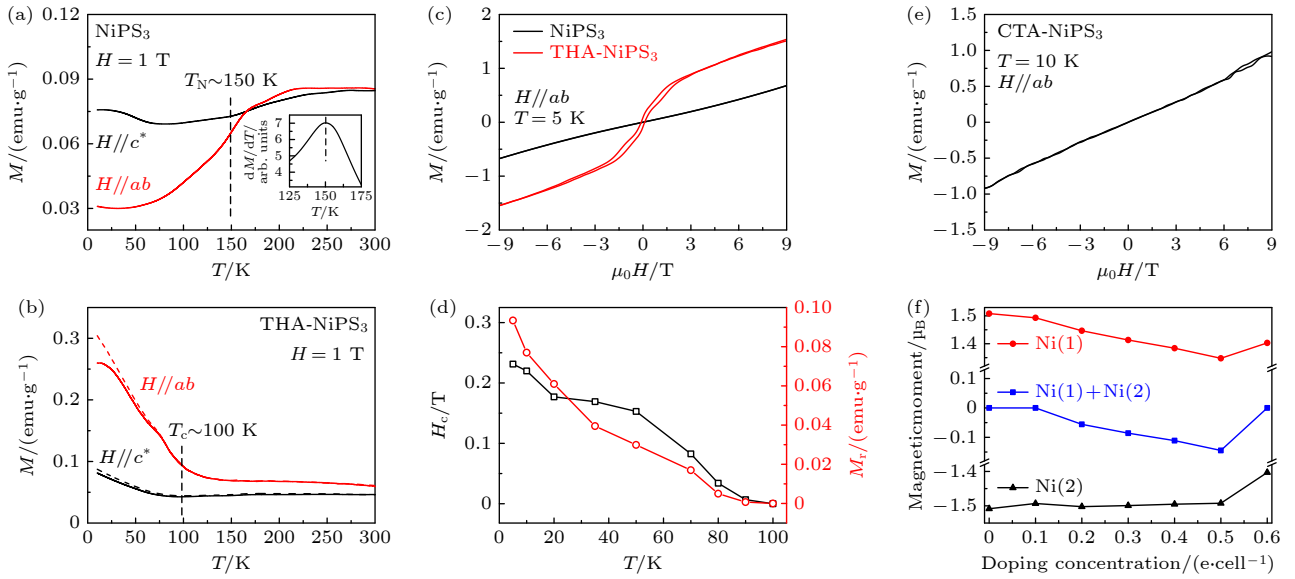


图 2 有机阳离子插层 NiPS_3 的实验结果^[42] NiPS_3 (a) 和 THA-NiPS_3 (b) 在 $H // ab$ 和 $H // c^*$ 磁场作用下的 M - T 曲线, 实线和虚线分别为零场降温、场降温数据, (a) 内插图为 M 与 T 的一阶微分 (dM/dT vs. T), c^* 为垂直于 ab 平面的轴; (c) $T = 5$ K 时, NiPS_3 和 THA-NiPS_3 在 $H // ab$ 磁场作用下 M 随 H 的依赖关系; (d) 矫顽场 (黑) 和剩余磁化强度 (红) 随温度的变化关系; (e) $T = 10$ K 时, CTA-NiPS_3 在 $H // ab$ 磁场作用下 M 随 H 的依赖关系; (f) $\text{Ni}(1)$, $\text{Ni}(2)$ 的磁矩以及净磁矩 ($\text{Ni}(1)+\text{Ni}(2)$) 随掺杂浓度的依赖关系

Fig. 2. Experimental results of organic cations intercalated NiPS_3 ^[42]: Temperature dependence of magnetization (M - T) of NiPS_3 (a) and THA-NiPS_3 (b) under magnetic fields $H // ab$ (red) and $H // c^*$ (black), the solid and dashed lines represent zero-field cooled (ZFC) and field cooled (FC) data, respectively, the inset in (a) shows the first-order derivative of magnetization with temperature (dM/dT vs. T), c^* represents axis perpendicular to the ab plane; (c) field dependence of magnetization (M - H) of NiPS_3 and THA-NiPS_3 under magnetic field $H // ab$ at $T = 5$ K; (d) extracted coercive field H_c (black) and remnant magnetization M_r (red) of intercalated THA-NiPS_3 as a function of temperature; (e) field dependence of magnetization (M - H) of CTA-NiPS_3 under magnetic field $H // ab$ at $T = 10$ K; (f) magnetic moments and net magnetic moments of $\text{Ni}(1)$ and $\text{Ni}(2)$ as a function of doping concentrations.

AFM 序之间的竞争造成的. 在适宜的电子掺杂浓度下 (0.2—0.5 e/cell), 自旋劈裂使掺杂的电子只占据一条 zigzag 铁磁链 (例如 $\text{Ni}(1)$), 导致 $\text{Ni}(1)$ 和 $\text{Ni}(2)$ 上的磁矩不相等, 产生了一个净磁矩, 因此 THA^+ 插层的 NiPS_3 表现为 FIM. 当电子掺杂浓度进一步增大到 0.6 e/cell 时, 净磁矩消失, 此时超交换主导的 AFM 序占主导地位, 因此 CTA^+ 插层的 NiPS_3 磁基态又转变为 AFM.

3.2 有机阳离子插层 FePX_3 ($X = \text{S}, \text{Se}$) 的磁性调控

FePX_3 具有不同的结构, FePS_3 采用单斜结构, 空间群为 $C2/m$, 而 FePSe_3 采用菱方结构, 空间群为 $R\bar{3}$ ^[85,86]. 尽管它们的结构不同, 但两者均为 zigzag 型 AFM, 易磁化轴在面外, 同时具备强的垂直磁各向异性.

首先介绍对 FePS_3 进行有机阳离子插层的磁性调控. 图 3(a) 为插层前后的 FePS_3 沿 $H // c^*$ 磁

场方向 M - T 的变化曲线. FePS_3 表现出 AFM 特征, dM/dT 的一阶导数表明在 $T = 118$ K 时发生了顺磁相到 AFM 相的转变, 这与之前的报道^[16,87,88] 相吻合. 插层后的 FePS_3 易磁化轴仍然在面外, 但是表现出与本征 FePS_3 不同的行为, M - T 曲线以及低温下的 M - H 曲线显示了从本征的 AFM 到插层后 FIM 的转变, 居里温度 T_c 约为 110 K (图 3(a), (b)). 磁化强度随着温度的降低逐渐升高, 在 $T = 110$ K 处快速增大. 零场降温和场降温曲线呈现出不同的变化趋势, 场降温曲线随着温度降低趋于饱和, 而零场降温曲线随着温度降低而降低, 主要受磁场和热扰动对磁矩的竞争作用影响. 在 M - H 曲线中, THA-FePS_3 表现出明显的磁滞回线, $H // c^*$ 磁场方向, 由于 FePS_3 的矫顽场很大, $T = 50$ K 以下, 磁滞回线随着温度升高而增大, 在 $T = 50$ K 以上, 磁滞回线随着温度升高而减小, 最终在 $T = 110$ K 变为线性 (图 3(c)). 将 CTA^+ 插入至 FePS_3 层间后, 插层后的 CTA-FePS_3 整体趋势与本征

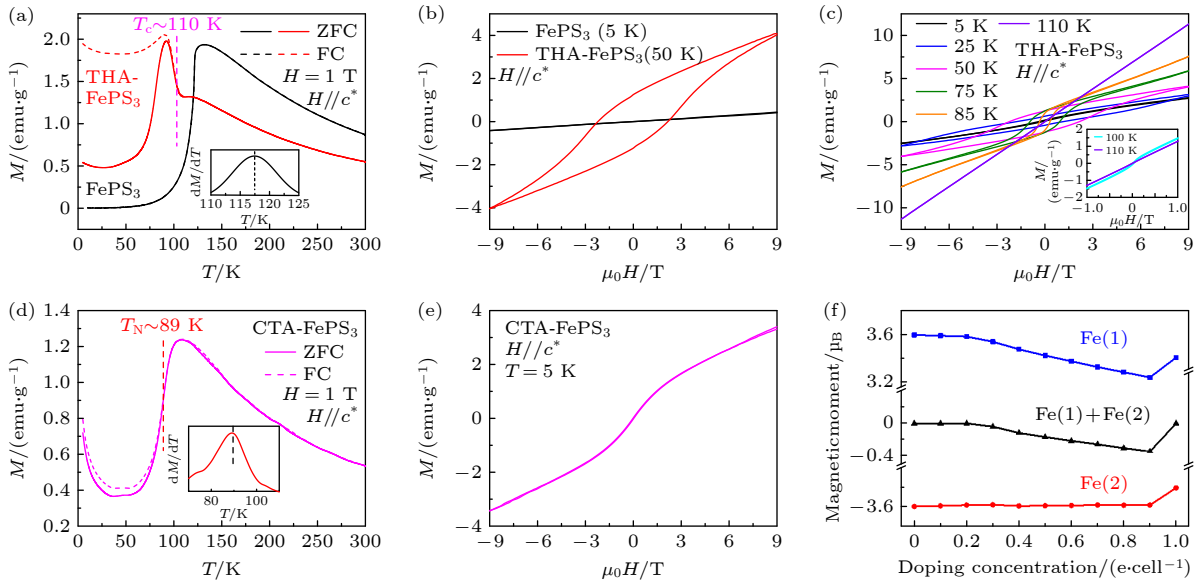


图3 有机阳离子插层 FePS_3 的实验结果 FePS_3 (黑) 和 THA-FePS_3 (红) 在 $H // c^*$ 磁场方向的 $M-T$ (a) 和 $M-H$ (b) 曲线, 实线和虚线分别为零场降温、场降温数据, (a) 内插图为 dM/dT vs T ; THA-FePS_3 在 $H // c^*$ 磁场方向、不同温度下的 $M-H$ 曲线 (c); CTA-FePS_3 在 $H // c^*$ 磁场下的 $M-T$ (d) 和 $M-H$ (e) 曲线, (d) 内插图为 CTA-FePS_3 的 dM/dT vs. T ; $\text{Fe}(1)$, $\text{Fe}(2)$ 的磁矩以及净磁矩 ($\text{Fe}(1)+\text{Fe}(2)$) 随掺杂浓度的依赖关系 (f)

Fig. 3. Experimental results of organic cations intercalated FePS_3 : (a), (b) $M-T$ (a) and $M-H$ (b) curves of FePS_3 (black) and THA-FePS_3 (red) under magnetic fields $H // c^*$, the solid and dashed lines represent ZFC and FC data, respectively, the inset in (a) shows the dM/dT vs. T of FePS_3 ; $M-H$ curves of THA-FePS_3 under magnetic fields $H // c^*$ at different temperatures (c); $M-T$ (d) and $M-H$ (e) curves of intercalated CTA-FePS_3 under magnetic fields $H // c^*$, the inset in (d) shows the dM/dT vs. T of CTA-FePS_3 ; magnetic moments and net magnetic moments of $\text{Fe}(1)$ and $\text{Fe}(2)$ as a function of doping concentrations (f).

FePS_3 相似, 仍然保持 AFM 序, dM/dT 的一阶导数表明 $T_N = 89$ K, 当温度降低到约 30 K 时, 磁化强度随温度降低而升高, 且在 5 K $M-H$ 曲线中表现为“S”形 (图 3(d),(e)), 可能是由于样品掺杂不均匀, 部分区域存在未补偿的磁矩所致。

结合 DFT 计算揭示了依赖载流子浓度的 AFM-FIM-AFM 转变 (图 3(f)), 这是由 Stoner 交换主导的 FM 序与超交换主导的 AFM 序之间的竞争造成的, 在电子掺杂浓度为 0.3—0.9 e/cell 的范围内, 掺杂的电子只占据 FePS_3 的一条铁磁链 (例如 $\text{Fe}(1)$), 导致 $\text{Fe}(1)$ 和 $\text{Fe}(2)$ 上的磁矩大小不等, 产生了净磁矩, 因此 THA^+ 离子插层的 FePS_3 表现出 FIM 特征. 当电子掺杂浓度进一步增至 ≥ 1.0 e/cell 时, 超交换占主导地位, 掺杂的 FePS_3 重新表现出 AFM 特征, 因此 CTA^+ 离子插层的 FePS_3 重新转变为 AFM.

图 4 展示了有机阳离子插层 FePSe_3 的磁性调控. 如图 4(a) 的 $M-T$ 曲线所示, 四葵基铵根离子 (TDA^+) 插层的 FePSe_3 表现出 FIM 特征. $M-T$ 曲线中 (图 4(a)), 在 $T = 30$ K 时, M 随 T 表现出明显的上升趋势, 并且在 5 K $M-H$ 曲线中表现为“S”

形 (图 4(b)), 这些特征都表明 TDA-FePSe_3 为 FIM. THA-FePSe_3 表现出与本征 FePSe_3 相似的变化趋势, 均为 AFM 序, 但 $T_N = 86$ K, 较 FePSe_3 ($T_N = 111$ K) 有所下降. 当温度下降至约 50 K 以下时, M 呈现上升的趋势, 并且在 5 K 的 $M-H$ 中表现出“S”形 (图 4(b)), 这与 CTA^+ 插层的 FePS_3 的现象是一致的, 可能是由于样品掺杂不均匀, 部分区域存在未补偿的磁矩所致. 这种现象与插层 NiPS_3 , FePS_3 类似, 与有机阳离子引入的载流子浓度有关, 在适宜的载流子浓度的区间内, 插层后的 FePSe_3 表现为 FIM, 当载流子浓度进一步增大时, 插层后的 FePSe_3 又重新表现为 AFM.

3.3 有机阳离子插层 MnPX_3 ($X = \text{S}, \text{Se}$) 的磁性调控

MnPS_3 与 MnPSe_3 具有不同的结构, MnPS_3 为单斜结构, 空间群为 $C2/m$ ^[86], 而 MnPSe_3 为菱方结构, 空间群为 $R\bar{3}$ ^[89]. 磁结构方面, MnPS_3 与 MnPSe_3 均为 Néel 型 AFM 序, Mn^{2+} 上的磁矩同最邻近的 3 个 Mn^{2+} 反铁磁耦合. MnPS_3 的易磁化轴在面外, 其磁构型用 Heisenberg 模型描述; 而

MnPS₃ 的易磁化轴在面内, 其磁构型可用 XY 模型描述. 同样利用电化学有机阳离子插层, 将有机关阳离子插入至二者的 vdW 层间研究载流子浓度对二者磁性能的调控.

如图 5(a) 所示, MnPS₃ 表现出 $T_N \sim 78$ K 的

AFM 特征, 在 $H // c^*$ 磁场方向下, $\mu_0 H \sim 4$ T 时, 发生自旋转向 (图 5(b), (c)), 与文献 [73, 86, 90–92] 报道的结果一致. THA+插层后 MnPS₃ 的 M 在 $T \sim 50$ K 时随着 T 的降低明显上升, 这与 NiPS₃, FePSe₃ 插层后的现象类似. 在 M - H 曲线中 (图 5(b),

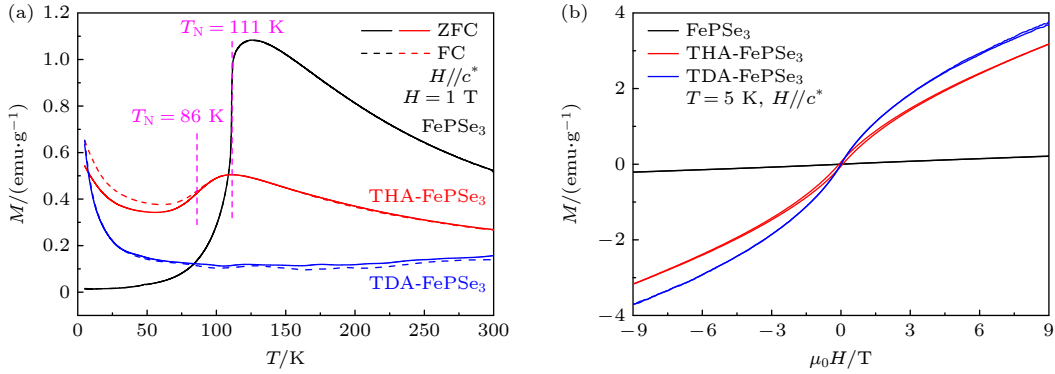


图 4 有机阳离子插层 FePSe₃ 的实验结果 FePSe₃ (黑)、TDA-FePSe₃ (蓝) 以及 THA-FePSe₃ (红) 在 $H // c^*$ 磁场方向的 M - T (a) 和 M - H (b) 曲线

Fig. 4. Experimental results of organic cations intercalated FePSe₃: The M - T (a) and M - H (b) curves of FePSe₃ (black), TDA-FePSe₃ (blue) and THA-FePSe₃ (red).

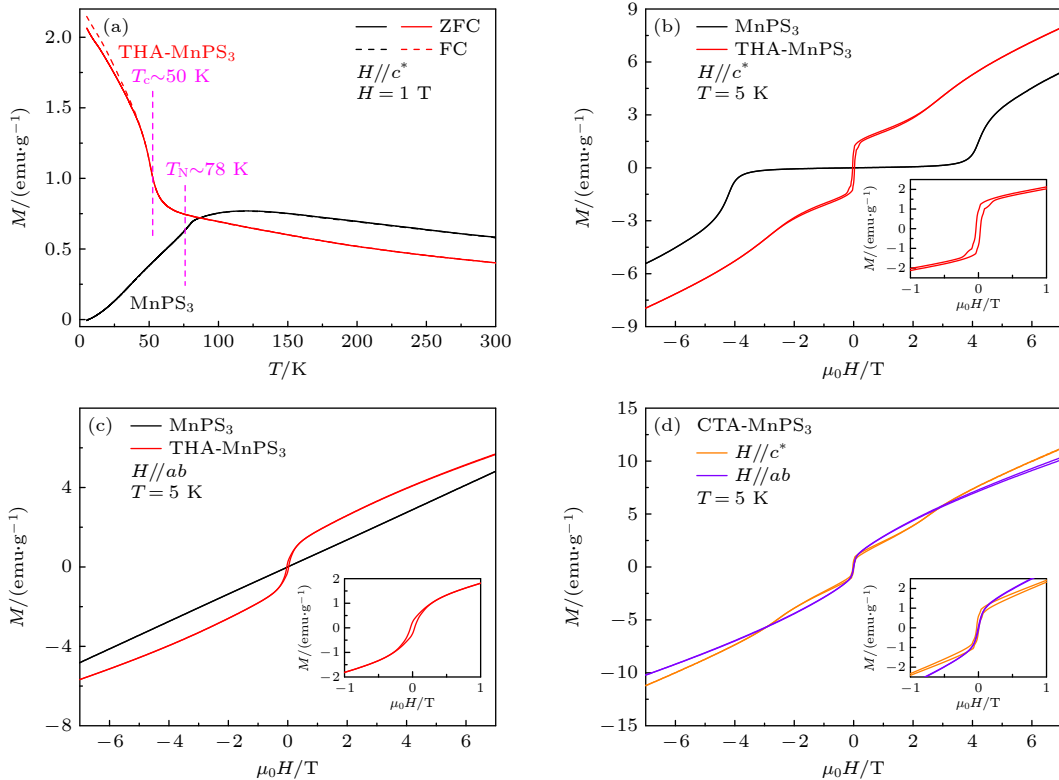


图 5 有机阳离子插层 MnPS₃ 的实验结果 MnPS₃ 和 THA-MnPS₃ 在 $H // c^*$ 磁场下的 M - T (a), M - H (b) 以及 $H // ab$ 磁场下的 M - H (c) 曲线; (d) CTA-MnPS₃ 在 $H // ab$ 和 $H // c^*$ 磁场下的 M - H 曲线. (b)–(d) 中的内插图分别为 THA-MnPS₃ 在 $H // c^*$ (b), $H // ab$ (c) 以及 CTA-MnPS₃ 在 $H // c^*$, $H // ab$ (c) 小范围磁场下的 M - H 曲线

Fig. 5. Experimental results of organic cations intercalated MnPS₃: M - T (a), M - H (b) curves under magnetic fields $H // c^*$ and M - H (c) curves under magnetic fields $H // ab$ of MnPS₃ and THA-MnPS₃; (d) M - H curves of CTA-MnPS₃ under magnetic fields $H // ab$ and $H // c^*$. The insets in (b)–(d) show the zoom-in images of M - H curves of THA-MnPS₃ under $H // c^*$ (b), $H // ab$ (c) and CTA-MnPS₃ under magnetic fields $H // ab$ (d) and $H // c^*$, respectively.

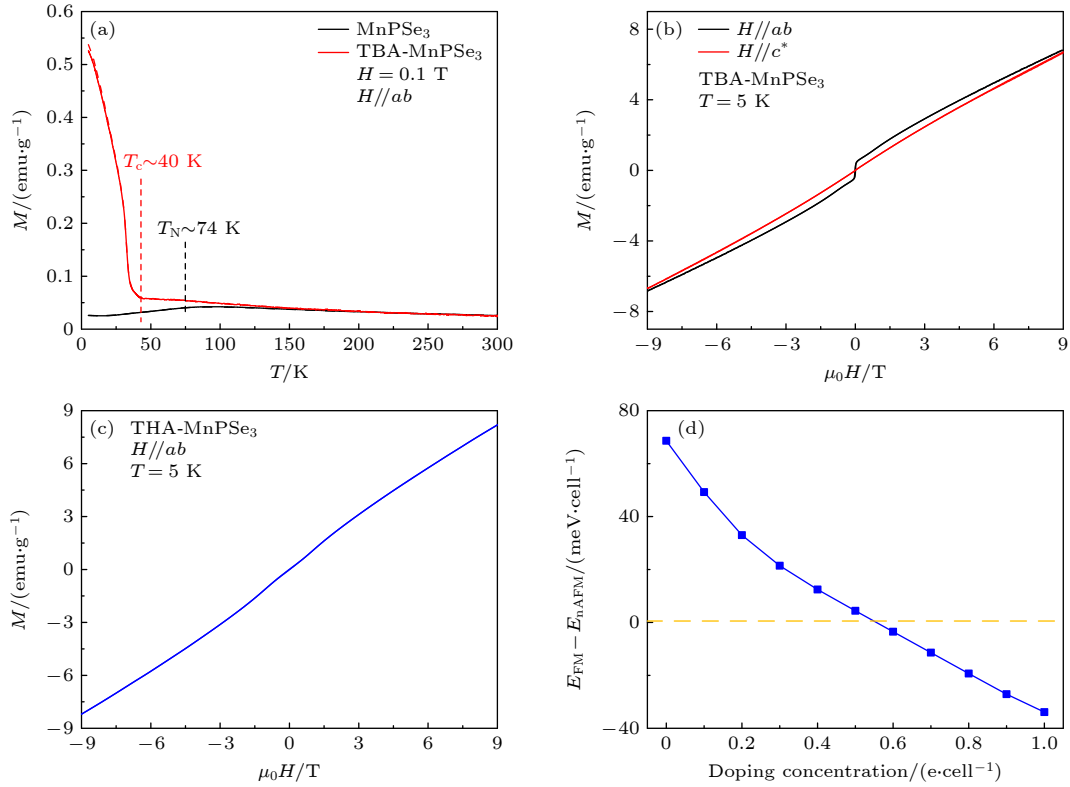


图 6 有机阳离子插层 MnPS_3 的实验结果 (a) MnPS_3 和 TBA-MnPS_3 在 $H // ab$ 磁场方向的 $M-T$ 曲线; (b) $T = 5 \text{ K}$ 时, TBA-MnPS_3 在 $H // ab$ 和 $H // c^*$ 磁场方向下的 $M-H$ 曲线; (c) $T = 5 \text{ K}$ 时, THA-MnPS_3 在 $H // ab$ 磁场下的 $M-H$ 曲线; (d) Néel 型 AFM 序与 FM 序的相对能量随掺杂浓度的变化

Fig. 6. Experimental results of organic cations intercalated MnPS_3 : (a) $M-T$ curves of MnPS_3 and TBA-MnPS_3 under magnetic fields $H // ab$; (b) $M-H$ curves of TBA-MnPS_3 under magnetic fields $H // ab$ and $H // c^*$ at $T = 5 \text{ K}$; (c) $M-H$ curve of THA-MnPS_3 under magnetic fields $H // ab$ at $T = 5 \text{ K}$; (d) the energy difference between the FM order and Néel AFM order as a function of doping concentration.

(c), 无论 $H // c^*$ 方向还是 $H // ab$ 方向, 均表现出“S”形且具有较小的矫顽场 (28 mT). 在内插图中可以看到 $H // c^*$ 方向上具有更矩形的磁滞回线, 因此易磁化轴仍位于面外. 结合 $M-T$, $M-H$ 曲线, THA^+ 插层的 MnPS_3 表现为 FIM, $T_c = 50 \text{ K}$, 易磁化轴仍在面外, 但磁各向异性较本征的 MnPS_3 降低. 将能够引入更高电子掺杂浓度的 CTA^+ 插入至 MnPS_3 层间, 如图 5(d) 所示, 其磁性行为与 THA^+ 插层的 MnPS_3 相似, 也表现出 FIM 特性, 易磁化轴仍在面外. 因此当载流子浓度达到一定的阈值时, 插层 MnPS_3 会出现净磁矩.

图 6 展示了插层前后 MnPS_3 的实验结果. 由图 6(a) 可知, 插层前, MnPS_3 表现出 $T_N \sim 74 \text{ K}$ 的 AFM 特征, 与文献 [72, 93–95] 报道结果一致. TBA^+ 插层的 MnPS_3 在低温时的 M 变化与 MnPS_3 明显不同, 在 $T = 40 \text{ K}$ 时, M 随 T 降低而增大, 且在 $T = 5 \text{ K}$ 的 $M-H$ 曲线中呈现“S”形 (图 6(b)), 表明其具备 FM 特征, 且易磁化轴在面

内. 然而, 将 THA^+ 插入至 MnPS_3 的 vdW 层间, 在 $M-H$ 曲线中并没有观察到明显的“S”形变化 (图 6(c)), 这与 THA^+ 离子插层 MnPX_3 体系中其他材料的现象不同. 结合 DFT 计算, 揭示了插层 MnPS_3 发生磁序转变的原因 (图 6(d)), 当电子掺杂浓度 $\geq 0.6 \text{ e/cell}$ 时, FM 序能量更低更稳定, 此时 MnPS_3 由 AFM 转变为 FM. 这与实验结果很好地吻合. THA^+ 引入的载流子浓度相对较低, 未能达到引起 AFM-FM 转变的载流子浓度阈值, 因此 THA-MnPS_3 仍为 AFM, 而 TBA-MnPS_3 能引入更高载流子浓度, 发生了 AFM-FM 的转变.

4 总结与展望

2D 磁性材料为新型自旋电子器件的研发提供了材料基础, 并可通过多场手段实现对其自旋态的精确控制和操纵, 为开发高性能、低功耗的自旋电子学器件提供了关键的技术基础.

有机阳离子插层为电控磁效应调控 vdW 磁体的磁性能提供了一种有效方法, 通过改变材料的载流子浓度引起材料磁性能的变化. 本文利用有机阳离子插入至 MPX_3 的 vdW 层间, 充分利用有机阳离子的多样性实现不同载流子浓度的调控, 实现了 AFM-FIM/FM 的转变, 并结合 DFT 计算揭示了载流子浓度调控磁性的机制. 需要指出的是, 在插层 MPX_3 中准确确定载流子浓度具有一定的挑战性, 由于 3d 轨道电子的局域性, 高载流子浓度掺杂的样品的电导率也很低.

目前, 2D 磁性材料的 T_c 普遍很低, 利用有机阳离子插层可以改善此问题, 如插层后 $Cr_2Ge_2Te_6$ 的 T_c 升至高于 200 K^[41], 同时插层材料的稳定性也得到提升, 有利于 2D 磁性材料在器件领域中的应用, 如利用磁相转变实现新型磁阻器件以及电控磁调控磁振子输运行为. 有机阳离子插层不仅在磁性调控方面发挥关键作用, 在电学^[76,81]、光学^[96]、热导^[97]、电荷密度波^[78]、2D 超导电性^[80,98] 以及量子格里菲斯奇异性^[99] 等多个领域的调控中均具有重要作用, 对于设计优化电子器件、光电器件、传感器等具有关键作用. 除此之外, 通过插入功能性有机阳离子可以实现某种特定功能, 设计并优化新型材料. 由于有机阳离子插层可以减弱层间耦合, 因此在受维度影响较大的 2D 体系中也同样适用.

有机阳离子插层也面临一些亟待解决的问题. 例如, 尽管有机阳离子插层对材料在空气中的稳定性有一定的提升, 但对于在空气和水汽极不稳定的材料仍是不友好的, 其表征、性能测试等方面都充满了挑战, 这需要严格控制物性测量的氛围, 或者在插层过程中引入有机分子, 进一步钝化材料的表面. 其次, 利用同一种有机阳离子实现对层间距、载流子浓度的可控调控仍然相对困难, 这需要进一步优化有机阳离子插层的条件. 同时洞悉插层过程的深层机理 (如电子转移机制、有机阳离子的排列取向等) 充满挑战, 需要不断地丰富原位表征等精密技术来阐明. 机遇与挑战并存, 我们相信通过持续的探索, 有机阳离子插层将会在二维系统中带来更多新奇的现象.

参考文献

- [1] Mermin N D, Wagner H 1966 *Phys. Rev. Lett.* **17** 1133
- [2] Gong C, Li L, Li Z L, Ji H W, Stern A, Xia Y, Cao T, Bao W, Wang C Z, Wang Y, Qiu Z Q, Cava R J, Louie S G, Xia J, Zhang X 2017 *Nature* **546** 265
- [3] Huang B, Clark G, Navarro-Moratalla E, Klein D R, Cheng R, Seyler K L, Zhong D, Schmidgall E, McGuire M A, Cobden D H, Yao W, Xiao D, Jarillo-Herrero P, Xu X D 2017 *Nature* **546** 270
- [4] Zhang Z, Shang J, Jiang C, Rasmita A, Gao W, Yu T 2019 *Nano Lett.* **19** 3138
- [5] Sun X D, Li W Y, Wang X, Sui Q, Zhang T Y, Wang Z, Liu L, Li D, Feng S, Zhong S Y, Wang H W, Bouchiat V, Nunez Regueiro M, Rougemaille N, Coraux J, Purbawati A, Hadj-Azzem A, Wang Z H, Dong B J, Wu X, Yang T, Yu G Q, Wang B W, Han Z, Han X F, Zhang Z D 2020 *Nano Res.* **13** 3358
- [6] Meng L J, Zhou Z, Xu M Q, Yang S Q, Si K P, Liu L X, Wang X G, Jiang H N, Li B X, Qin P X, Zhang P, Wang J L, Liu Z X, Tang P Z, Ye Y, Zhou W, Bao L H, Gao H J, Gong Y J 2021 *Nat. Commun.* **12** 809
- [7] Kang L X, Ye C, Zhao X X, Zhou X Y, Hu J X, Li Q, Liu D, Das C M, Yang J F, Hu D Y, Chen J Q, Cao X, Zhang Y, Xu M Z, Di J, Tian D, Song P, Kutty G, Zeng Q S, Fu Q D, Deng Y, Zhou J D, Ariando A, Miao F, Hong G, Huang Y Z, Pennycook S J, Yong K T, Ji W, Wang X R, Liu Z 2020 *Nat. Commun.* **11** 3729
- [8] Zhang Y, Chu J W, Yin L, Shifa T A, Cheng Z Z, Cheng R Q, Wang F, Wen Y, Zhan X Y, Wang Z X, He J 2019 *Adv. Mater.* **31** 1900056
- [9] Bonilla M, Kolekar S, Ma Y, Diaz H C, Kalappattil V, Das R, Eggers T, Gutierrez H R, Phan M H, Batzill M 2018 *Nat. Nanotechnol.* **13** 289
- [10] Zhang Z P, Niu J J, Yang P F, Gong Y, Ji Q Q, Shi J P, Fang Q Y, Jiang S L, Li H, Zhou X B, Gu L, Wu X S, Zhang Y F 2017 *Adv. Mater.* **29** 1702359
- [11] Deng Y J, Yu Y J, Song Y C, Zhang J Z, Wang N Z, Sun Z Y, Yi Y F, Wu Y Z, Wu S W, Zhu J Y, Wang J, Chen X H, Zhang Y B 2018 *Nature* **563** 94
- [12] Fei Z, Huang B, Malinowski P, Wang W, Song T, Sanchez J, Yao W, Xiao D, Zhu X, May A F, Wu W, Cobden D H, Chu J H, Xu X D 2018 *Nat. Mater.* **17** 778
- [13] May A F, Ovchinnikov D, Zheng Q, Hermann R, Calder S, Huang B, Fei Z, Liu Y, Xu X D, McGuire M A 2019 *ACS Nano* **13** 4436
- [14] Zhang G J, Guo F, Wu H, Wen X K, Yang L, Jin W, Zhang W F, Chang H X 2022 *Nat. Commun.* **13** 5067
- [15] Cai X, Song T, Wilson N P, Clark G, He M, Zhang X, Taniguchi T, Watanabe K, Yao W, Xiao D, McGuire M A, Cobden D H, Xu X D 2019 *Nano Lett.* **19** 3993
- [16] Lee J U, Lee S, Ryoo J H, Kang S, Kim T Y, Kim P, Park C H, Park J G, Cheong H 2016 *Nano Lett.* **16** 7433
- [17] Kim K, Lim S Y, Lee J U, Lee S, Kim T Y, Park K, Jeon G S, Park C H, Park J G, Cheong H 2019 *Nat. Commun.* **10** 345
- [18] Kim K, Lim S Y, Kim J, Lee J-U, Lee S, Kim P, Park K, Son S, Park C-H, Park J-G, Cheong H 2019 *2D Mater.* **6** 041001
- [19] Gong Y, Guo J W, Li J H, Zhu K J, Liao M H, Liu X Z, Zhang Q H, Gu L, Tang L, Feng X, Zhang D, Li W, Song C L, Wang L L, Yu P, Chen X, Wang Y Y, Yao H, Duan W H, Xu Y, Zhang S C, Ma X C, Xue Q K, He K 2019 *Chin. Phys. Lett.* **36** 076801
- [20] Telford E J, Dismukes A H, Lee K, Cheng M, Wieteska A, Bartholomew A K, Chen Y S, Xu X D, Pasupathy A N, Zhu X, Dean C R, Roy X 2020 *Adv. Mater.* **32** 2003240
- [21] Otrokov M M, Klimovskikh, II, Bentmann H, Estyunin D, Zeugner A, Aliev Z S, Gass S, Wolter A U B, Koroleva A V, Shikin A M, Blanco-Rey M, Hoffmann M, Rusinov I P,

- Vyazovskaya A Y, Ereemeev S V, Koroteev Y M, Kuznetsov V M, Freyse F, Sanchez Barriga J, Amiraslano I R, Babanly M B, Mamedov N T, Abdullayev N A, Zverev V N, Alfonsov A, Kataev V, Buchner B, Schwier E F, Kumar S, Kimura A, Petaccia L, Di Santo G, Vidal R C, Schatz S, Kissner K, Unzelmann M, Min C H, Moser S, Peixoto T R F, Reinert F, Ernst A, Echenique P M, Isaeva A, Chulkov E V 2019 *Nature* **576** 416
- [22] Thiel L, Wang Z, Tschudin M A, Rohner D, Gutiérrez-Lezama I, Ubrig N, Gibertini M, Giannini E, Morpurgo A F, Maletinsky P 2019 *Science* **364** 973
- [23] Li T X, Jiang S W, Sivadas N, Wang Z F, Xu Y, Weber D, Goldberger J E, Watanabe K, Taniguchi T, Fennie C J, Mak K F, Shan J 2019 *Nat. Mater.* **18** 1303
- [24] Song T C, Fei Z Y, Yankowitz M, Lin Z, Jiang Q N, Hwangbo K, Zhang Q, Sun B S, Taniguchi T, Watanabe K, McGuire M A, Graf D, Cao T, Chu J H, Cobden D H, Dean C R, Xiao D, Xu X D 2019 *Nat. Mater.* **18** 1298
- [25] Cai W P, Sun H L, Xia W, Wu C W, Liu Y, Liu H, Gong Y, Yao D X, Guo Y F, Wang M 2020 *Phys. Rev. B* **102** 144525
- [26] Wang Y, Wang C, Liang S J, Ma Z, Xu K, Liu X, Zhang L, Admasu A S, Cheong S W, Wang L, Chen M, Liu Z, Cheng B, Ji W, Miao F 2020 *Adv. Mater.* **32** e2004533
- [27] Li X, Yang J 2014 *J. Mater. Chem. C* **2** 7071
- [28] Cenkler J, Sivakumar S, Xie K C, Miller A, Thijssen P, Liu Z Y, Dismukes A, Fonseca J, Anderson E, Zhu X Y, Roy X, Xiao D, Chu J H, Cao T, Xu X D 2022 *Nat. Nanotechnol.* **17** 256
- [29] Ji Z Q, Huang T, Li Y, Liu X Y, Wei L J, Wu H, Jin J M, Pu Y, Li F 2023 *Chin. Phys. Lett.* **40** 057701
- [30] Wang Z W, Liang J H, Yang H X 2023 *Chin. Phys. Lett.* **40** 017501
- [31] Liu N-S, Wang C, Ji W 2022 *Acta Phys. Sin.* **71** 127504 (in Chinese) [刘南舒, 王聪, 季威 2022 物理学报 **71** 127504]
- [32] Cao Y, Zhang X M, Zhang X P, Yan F G, Wang Z A, Zhu W K, Tan H, Golovach V N, Zheng H Z, Wang K Y 2022 *Phys. Rev. Appl.* **17** L051001
- [33] Wang H, Liu Y, Wu P, Hou W, Jiang Y, Li X, Pandey C, Chen D, Yang Q, Wang H, Wei D, Lei N, Kang W, Wen L, Nie T, Zhao W, Wang K L 2020 *ACS Nano* **14** 10045
- [34] Jiang S, Shan J, Mak K F 2018 *Nat. Mater.* **17** 406
- [35] Wang Z A, Xue W, Yan F, Zhu W K, Liu Y, Zhang X, Wei Z, Chang K, Yuan Z, Wang K 2023 *Nano Lett.* **23** 710
- [36] Xiao H, Mi M J, Wang Y L 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 127503 (in Chinese) [肖寒, 弭孟娟, 王以林 2021 物理学报 **70** 127503]
- [37] Jiang S, Li L, Wang Z, Mak K F, Shan J 2018 *Nat. Nanotechnol.* **13** 549
- [38] Huang B, Clark G, Klein D R, MacNeill D, Navarro-Moratalla E, Seyler K L, Wilson N, McGuire M A, Cobden D H, Xiao D, Yao W, Jarillo-Herrero P, Xu X D 2018 *Nat. Nanotechnol.* **13** 544
- [39] Wang Z, Zhang T Y, Ding M, Dong B J, Li Y X, Chen M L, Li X X, Huang J Q, Wang H W, Zhao X T, Li Y, Li D, Jia C K, Sun L D, Guo H H, Ye Y, Sun D M, Chen Y S, Yang T, Zhang J, Ono S, Han Z, Zhang Z D 2018 *Nat. Nanotechnol.* **13** 554
- [40] Verzhbitskiy I A, Kurebayashi H, Cheng H, Zhou J, Khan S, Feng Y P, Eda G 2020 *Nat. Electron.* **3** 460
- [41] Wang N, Tang H, Shi M, Zhang H, Zhuo W, Liu D, Meng F, Ma L, Ying J, Zou L, Sun Z, Chen X 2019 *J. Am. Chem. Soc.* **141** 17166
- [42] Mi M J, Zheng X W, Wang S L, Zhou Y, Yu L X, Xiao H, Song H N, Shen B, Li F, Bai L H, Chen Y X, Wang S P, Liu X H, Wang Y L 2022 *Adv. Funct. Mater.* **32** 2112750
- [43] Tezze D, Pereira J M, Asensio Y, Ipatov M, Calavalle F, Casanova F, Bittner A M, Ormaza M, Martin-Garcia B, Hueso L E, Gobbi M 2022 *Nanoscale* **14** 1165
- [44] Tang M, Huang J W, Qin F, Zhai K, Ideue T, Li Z Y, Meng F H, Nie A M, Wu L L, Bi X Y, Zhang C R, Zhou L, Chen P, Qiu C Y, Tang P Z, Zhang H J, Wan X G, Wang L, Liu Z Y, Tian Y J, Iwasa Y, Yuan H T 2023 *Nat. Electron.* **6** 28
- [45] Peng Y X, Ding S L, Cheng M, Hu Q F, Yang J, Wang F G, Xue M Z, Liu Z, Lin Z C, Avdeev M, Hou Y L, Yang W Y, Zheng Y, Yang J B 2020 *Adv. Mater.* **32** 2001200
- [46] Hu C W, Gordon K N, Liu P F, Liu J Y, Zhou X Q, Hao P P, Narayan D, Emmanouilidou E, Sun H Y, Liu Y T, Brawer H, Ramirez A P, Ding L, Cao H B, Liu Q H, Dessau D, Ni N 2020 *Nat. Commun.* **11** 97
- [47] Gong C, Zhang X 2019 *Science* **363** eaav4450
- [48] Zhang Y, Xu H J, Yi C J, Wang X, Huang Y, Tang J, Jiang J L, He C L, Zhao M K, Ma T Y, Dong J, Guo C Y, Feng J F, Wan C H, Wei H X, Du H F, Shi Y G, Yu G Q, Zhang G Y, Han X F 2021 *Appl. Phys. Lett.* **118** 262406
- [49] Alghamdi M, Lohmann M, Li J, Jothi P R, Shao Q, Aldosary M, Su T, Fokwa B P T, Shi J 2019 *Nano Lett.* **19** 4400
- [50] Wang X, Tang J, Xia X, He C, Zhang J, Liu Y, Wan C, Fang C, Guo C, Yang W, Guang Y, Zhang X, Xu H, Wei J, Liao M, Lu X, Feng J, Li X, Peng Y, Wei H X, Yang R, Shi D, Zhang X, Han Z, Zhang Z, Zhang G, Yu G Q, Han X F 2019 *Sci. Adv.* **5** eaaw8904
- [51] Shin I, Cho W J, An E S, Park S, Jeong H W, Jang S, Baek W J, Park S Y, Yang D H, Seo J H, Kim G Y, Ali M N, Choi S Y, Lee H W, Kim J S, Kim S D, Lee G H 2022 *Adv. Mater.* **34** 2101730
- [52] Ostwal V, Shen T, Appenzeller J 2020 *Adv. Mater.* **32** 1906021
- [53] Gupta V, Cham T M, Stiehl G M, Bose A, Mittelstaedt J A, Kang K, Jiang S, Mak K F, Shan J, Buhrman R A, Ralph D C 2020 *Nano Lett.* **20** 7482
- [54] Mogi M, Yasuda K, Fujimura R, Yoshimi R, Ogawa N, Tsukazaki A, Kawamura M, Takahashi K S, Kawasaki M, Tokura Y 2021 *Nat. Commun.* **12** 1404
- [55] Li W H, Zhu W K, Zhang G J, Wu H, Zhu S G, Li R Z, Zhang E Z, Zhang X M, Deng Y C, Zhang J, Zhao L X, Chang H X, Wang K Y 2023 *Adv. Mater.* **35** 2303688
- [56] Nguyen M H, Ralph D C, Buhrman R A 2016 *Phys. Rev. Lett.* **116** 126601
- [57] Pai C F, Ou Y X, Vilela-Leao L H, Ralph D C, Buhrman R A 2015 *Phys. Rev. B* **92** 064426
- [58] Kao I H, Muzzio R, Zhang H T, Zhu M L, Gobbo J, Yuan S, Weber D, Rao R, Li J H, Edgar J H, Goldberger J E, Yan J Q, Mandrus D G, Hwang J, Cheng R, Katoch J, Singh S 2022 *Nat. Mater.* **21** 1029
- [59] Ye X G, Zhu P F, Xu W Z, Shang N Z, Liu K H, Liao Z M 2022 *Chin. Phys. Lett.* **39** 037303
- [60] Pan Z C, Li D, Ye X G, Chen Z, Chen Z H, Wang A Q, Tian M, Yao G, Liu K, Liao Z M 2023 *Sci. Bull.* **68** 2743
- [61] Song T, Cai X, Tu M W, Zhang X, Huang B, Wilson N P, Seyler K L, Zhu L, Taniguchi T, Watanabe K, McGuire M A, Cobden D H, Xiao D, Yao W, Xu X D 2018 *Science* **360** 1214
- [62] Song T, Tu M W, Carnahan C, Cai X, Taniguchi T, Watanabe K, McGuire M A, Cobden D H, Xiao D, Yao W, Xu X D 2019 *Nano Lett.* **19** 915
- [63] Lan G B, Xu H J, Zhang Y, Cheng C, He B, Li J H, He C L, Wan C H, Feng J F, Wei H X, Zhang J, Han X F, Yu G Q 2023 *Chin. Phys. Lett.* **40** 058501

- [64] Wang Z, Sapkota D, Taniguchi T, Watanabe K, Mandrus D, Morpurgo A F 2018 *Nano Lett.* **18** 4303
- [65] Min K-H, Lee D H, Choi S-J, Lee I-H, Seo J, Kim D W, Ko K-T, Watanabe K, Taniguchi T, Ha D H, Kim C, Shim J H, Eom J, Kim J S, Jung S 2022 *Nat. Mater.* **21** 1144
- [66] Zhu W K, Lin H L, Yan F G, Hu C, Wang Z, Zhao L X, Deng Y C, Kudrynskiy Z R, Zhou T, Kovalyuk Z D, Zheng Y, Patané A, Žutić I, Li S, Zheng H, Wang K Y 2021 *Adv. Mater.* **33** 2104658
- [67] Zhu W K, Zhu Y M, Zhou T, Zhang X P, Lin H L, Cui Q R, Yan F G, Wang Z, Deng Y C, Yang H X, Zhao L X, Žutić I, Belashchenko K D, Wang K Y 2023 *Nat. Commun.* **14** 5371
- [68] Lin H L, Yan F G, Hu C, Lv Q, Zhu W K, Wang Z, Wei Z, Chang K, Wang K Y 2020 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12** 43921
- [69] Jin W, Zhang G J, Wu H, Yang L, Zhang W F, Chang H X 2023 *Nanoscale* **15** 5371
- [70] Jin W, Zhang G J, Wu H, Yang L, Zhang W F, Chang H X 2023 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **15** 36519
- [71] Zhu W K, Xie S H, Lin H L, Zhang G J, Wu H, Hu T G, Wang Z A, Zhang X M, Xu J H, Wang Y J, Zheng Y H, Yan F G, Zhang J, Zhao L X, Patané A, Zhang J, Chang H X, Wang K Y 2022 *Chin. Phys. Lett.* **39** 128501
- [72] Wiedenmann A, Rossat-Mignod J, Louisy A, Brec R, Rouxel J 1981 *Solid State Commun.* **40** 1067
- [73] Coak M J, Jarvis D M, Hamidov H, Haines C R S, Alireza P L, Liu C, Son S, Hwang I, Lampronti G I, Daisenberger D, Nahai-Williamson P, Wildes A R, Saxena S S, Park J G 2020 *J. Condens. Matter Phys.* **32** 124003
- [74] Joy P A, Vasudevan S 1992 *Phys. Rev. B* **46** 5425
- [75] Bhutani A, Zuo J L, McAuliffe R D, dela Cruz C R, Shoemaker D P 2020 *Phys. Rev. Mater.* **4** 034411
- [76] Wang C, He Q Y, Halim U, Liu Y Y, Zhu E B, Lin Z Y, Xiao H, Duan X D, Feng Z Y, Cheng R, Weiss N O, Ye G J, Huang Y C, Wu H, Cheng H C, Shakir I, Liao L, Chen X H, Goddard Iii W A, Huang Y, Duan X F 2018 *Nature* **555** 231
- [77] Wang N Z, Shi M Z, Shang C, Meng F B, Ma L K, Luo X G, Chen X H 2018 *New J. Phys.* **20** 023014
- [78] Meng F B, Liu Z, Yang L X, Shi M Z, Ge B H, Zhang H, Ying J J, Wang Z F, Wang Z Y, Wu T, Chen X H 2020 *Phys. Rev. B* **102** 165410
- [79] Shi M Z, Wang N Z, Lei B, Shang C, Meng F B, Ma L K, Zhang F X, Kuang D Z, Chen X H 2018 *Phys. Rev. Mater.* **2** 074801
- [80] Ma L K, Shi M Z, Kang B L, Peng K L, Meng F B, Zhu C S, Cui J H, Sun Z L, Ma D H, Wang H H, Lei B, Wu T, Chen X H 2020 *Phys. Rev. Mater.* **4** 124803
- [81] He Q, Lin Z, Ding M, Yin A, Halim U, Wang C, Liu Y, Cheng H C, Huang Y, Duan X 2019 *Nano Lett.* **19** 6819
- [82] Li X, Wu X, Yang J 2014 *J. Am. Chem. Soc.* **136** 11065
- [83] Chittari B L, Park Y, Lee D, Han M, MacDonald A H, Hwang E, Jung J 2016 *Phys. Rev. B* **94** 184428
- [84] Wildes A R, Simonet V, Ressouche E, McIntyre G J, Avdeev M, Suard E, Kimber S A J, Lançon D, Pepe G, Moubaraki B, Hicks T J 2015 *Phys. Rev. B* **92** 224408
- [85] Wang F, Shifa T A, Yu P, He P, Liu Y, Wang F, Wang Z, Zhan X, Lou X, Xia F, He J 2018 *Adv. Funct. Mater.* **28** 1802151
- [86] Mi M, Xiao H, Yu L, Zhang Y, Wang Y, Cao Q, Wang Y 2023 *Materials Today Nano* **24** 100408
- [87] McCreary A, Simpson J R, Mai T T, McMichael R D, Douglas J E, Butch N, Dennis C, Aguilar R V, Walker A R H 2020 *Phys. Rev. B* **101** 064416
- [88] Wang X, Du K, Fredrik Liu Y Y, Hu P, Zhang J, Zhang Q, Owen M H S, Lu X, Gan C K, Sengupta P, Kloc C, Xiong Q 2016 *2D Mater.* **3** 031009
- [89] Mai T T, Garrity K F, McCreary A, Argo J, Simpson J R, Doan-Nguyen V, Aguilar R V, Walker A R H 2021 *Sci. Adv.* **7** eabj3106
- [90] Sun Y J, Tan Q H, Liu X L, Gao Y F, Zhang J 2019 *J. Phys. Chem. Lett.* **10** 3087
- [91] Basnet R, Wegner A, Pandey K, Storment S, Hu J 2021 *Phys. Rev. Mater.* **5** 064413
- [92] Han H, Lin H, Gan W, Xiao R C, Liu Y C, Ye J F, Chen L M, Wang W W, Zhang L, Zhang C J, Li H 2023 *Phys. Rev. B* **107** 075423
- [93] Calder S, Haglund A V, Kolesnikov A I, Mandrus D 2021 *Phys. Rev. B* **103** 024414
- [94] Le Flem G, Brec R, Ouyard G, Louisy A, Segransan P 1982 *J. Phys. Chem. Solids* **43** 455
- [95] Jeevanandam P, Vasudevan S 1999 *J. Condens. Matter Phys.* **11** 3563
- [96] Bao W Z, Wan J Y, Han X G, Cai X H, Zhu H L, Kim D K, Ma D K, Xu Y L, Munday J N, Drew H D, Fuhrer M S, Hu L B 2014 *Nat. Commun.* **5** 4224
- [97] Wan C, Gu X, Dang F, Itoh T, Wang Y, Sasaki H, Kondo M, Koga K, Yabuki K, Snyder G J, Yang R, Koumoto K 2015 *Nat. Mater.* **14** 622
- [98] Kang B L, Shi M Z, Li S J, Wang H H, Zhang Q, Zhao D, Li J, Song D W, Zheng L X, Nie L P, Wu T, Chen X H 2020 *Phys. Rev. Lett.* **125** 097003
- [99] Zhao Y, Su Y, Guo Y, Peng J, Zhao J, Wang C, Wang L, Wu C, Xie Y 2021 *ACS Mater. Lett.* **3** 210

SPECIAL TOPIC—Two-dimensional magnetism and topological spin physics •
COVER ARTICLE

Tuning magnetic properties of two-dimensional antiferromagnetic MPX_3 by organic cations intercalation*

Mi Meng-Juan Yu Li-Xuan Xiao Han Lü Bing-Bing[†] Wang Yi-Lin[‡]*(School of Integrated Circuits, Shandong University, Jinan 250100, China)*

(Received 24 December 2023; revised manuscript received 6 February 2024)

Abstract

Electrical control of magnetism of two-dimensional (2D) antiferromagnetic (AFM) materials combines the advantages of controlling magnetism by purely electrical means, compatibility with semiconductor process, low energy consumption, heterogeneous integration of 2D materials with van der Waals (vdW) interface, and AFM materials with no stray field, resistance to external magnetic field interference, and high intrinsic frequency, and thus becomes a research focus in the field. The carrier concentration control is the main mechanism of electrical control of magnetism, and has been proved to be an effective way to control the magnetic properties of materials. The intralayer-antiferromagnetic materials have net-zero magnetic moments, and it is a challenging task to measure their regulated magnetic properties. Therefore, there is limited research on the electrical control of magnetism of intralayer-antiferromagnetic materials, and their potential mechanisms are not yet clear. Based on the diversity of organic cations, the present work systematically modulates the carrier concentrations of 2D intralayer-antiferromagnetic materials MPX_3 ($M = \text{Mn, Fe, Ni}$; $X = \text{S, Se}$) by utilizing organic cations intercalation, and investigates the influence of electron doping on their magnetic properties. Phase transitions between AFM-ferrimagnetic (FIM)/ferromagnetic (FM) depending on carrier concentration changes are observed in MPX_3 materials, and the corresponding regulation mechanism is revealed through theoretical calculations. This research provides new insights into the carrier-controlled magnetic phase transition of 2D magnetic materials, and opens up a pathway for studying the correlation between the electronic structure and magnetic properties of 2D magnets, and designing novel spintronic devices as well.

Keywords: two-dimensional magnetic material, electrical control of magnetism, organic cations intercalation, magnetic phase transition

PACS: 75.70.Ak, 75.25.-j, 75.30.-m, 75.50.Ee

DOI: [10.7498/aps.73.20232010](https://doi.org/10.7498/aps.73.20232010)

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 92065206, 12304042), the National Key R&D Program of China (Grant No. 2022YFA1602704), the Natural Science Foundation of Shandong Province, China (Grant No. ZR2023ZD10), and the Postdoctoral Fellowship Program of China Postdoctoral Science Foundation (Grant No. GZC20231434).

[†] Corresponding author. E-mail: bingbinglyu@sdu.edu.cn

[‡] Corresponding author. E-mail: yilinwang@email.sdu.edu.cn

有机阳离子插层调控二维反铁磁 MPX_3 磁性能

弭孟娟 于立轩 肖寒 吕兵兵 王以林

Tuning magnetic properties of two-dimensional antiferromagnetic MPX_3 by organic cations intercalation

Mi Meng-Juan Yu Li-Xuan Xiao Han Lü Bing-Bing Wang Yi-Lin

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 73, 057501 (2024) DOI: 10.7498/aps.73.20232010

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.73.20232010>

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

二维磁性材料及多场调控研究进展

Recent development in two-dimensional magnetic materials and multi-field control of magnetism

物理学报. 2021, 70(12): 127503 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20202204>

有机分子插层调控二维关联电子系统的研究进展

Research progress of tuning correlated state in two-dimensional system by organic molecule intercalation

物理学报. 2022, 71(12): 127403 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220856>

二维磁性材料的物性研究及性能调控

Study on physical properties and magnetism controlling of two-dimensional magnetic materials

物理学报. 2021, 70(12): 127801 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20202146>

大面积二维磁性材料的制备及居里温度调控

Research progress of preparation of large-scale two-dimensional magnetic materials and manipulation of Curie temperature

物理学报. 2021, 70(12): 127301 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210223>

磁性二维材料的近期研究进展

Recent research advances in two-dimensional magnetic materials

物理学报. 2022, 71(12): 127504 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220301>

二维 CrI_3 晶体的磁性测量与调控

Probe and manipulation of magnetism of two-dimensional CrI_3 crystal

物理学报. 2021, 70(12): 127504 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20202197>