



二维磁性材料专题编者按

Preface to the special topic: Two-dimensional magnetic materials

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 120101 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.120101

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.120101>

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

低维材料非线性光学与器件专题编者按

Preface to the special topic: Nonlinear optics and devices of low-dimensional materials

物理学报. 2020, 69(18): 180101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.180101>

电介质材料和物理专题编者按

Preface to the special topic: Dielectric materials and physics

物理学报. 2020, 69(12): 120101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.120101>

光学超构材料专题编者按

Preface to the special topic: Optical metamaterials

物理学报. 2020, 69(15): 150101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.150101>

柔性电子专题编者按

Preface to the special topic: Flexible electronics

物理学报. 2020, 69(17): 170101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.170101>

百岁铁电: 新材料、新应用专题编者按

Preface to the special topic—Centennial ferroelectricity: New materials and applications

物理学报. 2020, 69(21): 210101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.210101>

太赫兹自旋光电子专题编者按

Preface to the special topic: Terahertz spintronic optoelectronics

物理学报. 2020, 69(20): 200101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.200101>

专题: 二维磁性材料

二维磁性材料专题编者按

DOI: 10.7498/aps.70.120101

当前, 尽管集成电路制造工艺不断提高, 但由于器件的不断缩小, 受到量子效应的限制, 业界遇到了可靠性低、功耗大等瓶颈, 微电子行业延续了近 50 年的“摩尔定律”将难以持续. 因此, 寻求从材料到系统的各个层面探究突破集成电路性能瓶颈的方案是亟待解决的关键科学问题. 自旋电子学有望突破上述瓶颈, 已成为后摩尔时代集成电路领域的关键技术之一. 1988 年巨磁阻效应的发现标志着自旋电子学的诞生, 并带来了信息存储领域的快速发展. 由于在自旋电子学领域的杰出贡献, 阿尔伯-费尔和皮特-葛伦伯格两位教授荣获 2007 年诺贝尔物理学奖. 磁性材料是自旋电子器件的基础, 不同于传统磁性薄膜, 二维磁性材料的出现和其优势为传感、存储、电子及医学等诸多领域打开了新的局面, 受到国内外的广泛关注. 二维磁性材料其特点在于以层状的形式存在, 通过范德瓦耳斯力即分子间作用力堆叠在一起, 层内原子以化学键进行连接, 在原子级厚度下依然在磁学、电学、力学、光学等方面保持新奇的物理和化学特性. 进一步地, 通过较弱的范德瓦耳斯相互作用与相邻层结合, 使得匹配度不同的原子层结合成为可能, 进而创建多种范德瓦耳斯异质结构, 摆脱晶格匹配和兼容性的限制, 从而为实现具有电路微型化、力学柔韧性、三维堆叠高密度、响应速率快和高开关比性能的磁传感器和非易失随机存储器等新型自旋电子学器件提供了新的契机.

应《物理学报》编辑部的邀请, 我们邀请了部分活跃在二维磁性材料研究第一线的中青年科学家, 组织了本期的专题, 大致涵盖如下几方面内容: 在关于二维磁性材料的居里温度方面, 聂天晓老师综述了二维磁性材料的发展过程、制备方法及其优越性能, 并着重阐述了调控二维磁性材料居里温度的方法. 在磁性拓扑材料方面, 何庆林老师以具有层状结构的本征磁性拓扑绝缘体、磁性外尔半金属、磁性狄拉克半金属等为例简要综述磁序与拓扑序之间的相互作用和近期部分的重要实验结果; 沈冰老师的实验结果表明了 EuIn_2As_2 的金属态性质, 通过掺杂 Ca 来调节体系的费米能级和磁性. 在二维磁性材料性能调控方面, 邵启明老师介绍了近几年来二维材料中新型磁响应的实验研究进展; 龙根和张广宇老师综述了 CrI_3 二维磁性材料的生长、磁性结构测量和调控, 并对下一阶段的工作从基础凝聚态物理研究以及电子工程应用角度做出展望; 王伟和王琳老师总结了二维磁性材料的种类类型、合成方法、基本特性以及表征手段, 系统归纳了关于二维磁性材料物性调控方面的研究工作, 并对二维磁性材料的未来研究方向和挑战进行了简单的展望; 王以林老师综述了近年来发现的各类本征二维磁性材料的晶体结构、磁结构和磁性能, 并讨论了由磁场、电场、静电掺杂、离子插层、堆叠方式、应变、界面等外场调控二维磁性材料磁性能的研究进展, 最后总结并展望了二维磁性材料未来发展的研究方向. 在基于二维磁性材料的异质结方面, 林晓阳老师基于密度泛函理论与非平衡格林函数方法, 研究了 Fe_3GeTe_2 /石墨烯二维异质结在有无氮化硼作隧穿层情况下的输运性质; 王守国和于国强老师综述了与二维材料及其异质结构中自旋轨道矩研究相关的最新进展, 主要包括基于非磁性二维材料和磁性二维材料的异质结中自旋轨道矩的产生、表征和对磁矩的操控等.

本专题从不同的角度描述了二维磁性材料在理论与实验方面的进展, 反映了此领域当前的研究现状, 希望对读者了解此前沿课题有所帮助.

(客座编辑: 聂天晓 北京航空航天大学; 邵启明 香港科技大学)

SPECIAL TOPIC—Two-dimensional magnetic materials

Preface to the special topic: Two-dimensional magnetic materials

DOI: 10.7498/aps.70.120101



大面积二维磁性材料的制备及居里温度调控

王海宇 刘英杰 寻璐璐 李竞 杨晴 田祺云 聂天晓 赵巍胜

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

Wang Hai-Yu Liu Ying-Jie Xun Lu-Lu Li Jing Yang Qing Tian Qi-Yun Nie Tian-Xiao Zhao Wei-Sheng

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 127301 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20210223

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210223>

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

基于二维材料的全光器件

All-optical devices based on two-dimensional materials

物理学报. 2020, 69(18): 184216 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200654>

新型机械解理方法在二维材料研究中的应用

Applications of new exfoliation technique in study of two-dimensional materials

物理学报. 2018, 67(21): 218201 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181636>

二维材料中的氢隧穿研究进展

Research progress of hydrogen tunneling in two-dimensional materials

物理学报. 2017, 66(5): 056601 <https://doi.org/10.7498/aps.66.056601>

二维材料热传导研究进展

Recent progresses of thermal conduction in two-dimensional materials

物理学报. 2020, 69(19): 196602 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200709>

二维材料/铁电异质结构的研究进展

Research progress and device applications of multifunctional materials based on two-dimensional film/ferroelectrics heterostructures

物理学报. 2020, 69(1): 017301 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191486>

二维本征铁电体及其多铁耦合的研究进展

Recent research progress of two-dimensional intrinsic ferroelectrics and their multiferroic coupling

物理学报. 2020, 69(21): 217710 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20201433>

专题: 二维磁性材料

大面积二维磁性材料的制备及居里温度调控*

王海宇¹⁾²⁾ 刘英杰¹⁾ 寻璐璐¹⁾ 李竞¹⁾ 杨晴¹⁾田祺云¹⁾ 聂天晓^{1)†} 赵巍胜¹⁾

1) (北京航空航天大学集成电路科学与工程学院, 费尔北京研究院, 空天信自旋电子工业和信息化部重点实验室, 北京 100191)

2) (北京航空航天大学高等理工学院, 北京 100191)

(2021年1月29日收到; 2021年2月25日收到修改稿)

当前, 尽管集成电路制造工艺水平不断提高, 但受到量子效应的限制, 器件尺寸的缩小使业界遇到了可靠性低、功耗大等瓶颈, 微电子行业延续了近 50 年的“摩尔定律”将难以持续. 2004 年二维材料——石墨烯的问世, 为突破集成电路的功耗瓶颈带来了新的机遇. 由于低维特性, 二维材料在一层或者几层原子厚度中表现出丰富多样的电学、磁学、力学和光学等物理特性. 其中, 铁磁性在信息处理、存储等技术上有着广泛的应用价值. 然而, 目前在实验上合成的具有铁磁性的二维材料屈指可数. 同时, 在二维系统中长程有序磁态会因为热涨落的因素在有限温度内受到强烈的抑制, 无法在室温下保持铁磁性, 这为后续工作带来了不可忽视的限制与挑战. 因此实现二维磁性材料室温下的铁磁有序及其调控是现阶段需要解决的重大问题. 本综述详细地介绍了二维磁性材料的发展过程、制备方法及其优越性能, 并着重阐述了调控二维磁性材料居里温度的方法. 最后, 扼要地分析并展望了二维磁性材料在未来的应用前景.

关键词: 二维磁性材料, 居里温度, 新型二维自旋电子器件**PACS:** 73.20.At, 73.50.-h, 75.70.-i, 85.75.-d**DOI:** 10.7498/aps.70.20210223

1 引言

基于半导体器件的超大规模集成电路是整个信息产业的基础, 它直接推动消费类电子、计算机、航空航天及国防信息化等相关产业的发展. 然而, 随着传统半导体的发展, 其特性和工艺都遇到了瓶颈, 更先进的制程工艺使其逐渐逼近出现量子限制效应的临界点, 集成电路的发展之路变得不再明朗. 因此, 许多研究机构都在致力于从材料、器件到系统的各个层面探究突破集成电路性能瓶颈的方案, 其中自旋电子学有望超越当前硅基集成电路技术, 实现低功耗、智能化、高速度、高集成度和

非易失性的新型电子器件, 成为国际上的研究热点. 其中, 与 CMOS 工艺兼容的非易失自旋电子器件——磁隧道结 (magnetic tunnel junction, MTJ) 具有降低芯片的静态功耗、实现存算一体、抗高能离子辐照以及提高系统的可靠性等诸多优势^[1-5], 被认为是取代传统存储器的关键技术之一, 获得了学术界及产业界的广泛关注^[6-10]. 因此, 加速推进 MTJ 在数据存储及计算方面的应用, 对超大规模集成电路在“后摩尔时代”克服性能瓶颈具有重大意义. 然而, 随着基于 MTJ 的新型存储器的发展, 很多新技术诸如自旋转移矩和自旋轨道矩在读写速度、功耗和耐久性等方面仍存在着亟待解决的问题. 因此, 在赶超现有的集成电路技术的基础上,

* 国家自然科学基金 (批准号: 61774013)、国家重点研发计划 (批准号: 2018YFB0407602) 和国家科技重大专项 (批准号: 2017ZX01032101) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: nietianxiao@buaa.edu.cn

发展新材料、新器件和新技术是一种有效的途径。

2004年,英国曼彻斯特大学 Andre Geim 和 Kostya Novoselov 成功从石墨材料剥离出石墨烯,首次实现了单原子层二维材料的制备^[11-15]。二维材料是指电子仅在两个维度上自由运动而另一维度限制在纳米尺度的材料,原子以层状的形式存在,通过范德瓦耳斯力即分子间作用力堆叠在一起,层内原子以化学键进行连接^[16-20]。石墨烯近似于蜂巢结构,由碳原子构成六角型,是通过强共价键结合的二维材料,其单层可稳定存在;石墨烯具有良好的热导率、极高的透明度以及高载流子迁移率等优越特性,有望在诸多领域中实现跨越式的突破。因此,以石墨烯为代表的二维材料将会为未来科技的发展提供更多的机遇,书写半导体领域的新格局。2018年,瑞士洛桑联邦理工大学研究人员^[21]开发出一种新算法,对超过10万种已知的化合物进行搜索与结构分析。结果显示,其中1036种材料更适合剥离,可提供新颖的结构原型以及大量的材料组合来实现丰富多样的物理、化学特性,带来科学上的重大发现和技术方面的大幅提高。随着研究人员对二维材料的基础研究愈发深入,推广其应用变得尤为重要。开发基于二维材料的新器件具有重要意义,特别是近几年来新兴的二维磁性材料更是备受瞩目。相比于传统的三维空间结构,二维磁性材料通过较弱的范德瓦耳斯相互作用与相邻层结合,使得匹配度不同的原子层结合成为可能,进而创建广泛的范德瓦耳斯异质结构,摆脱晶格匹配和兼容性的限制。从而有望实现具有电路微型化、力学柔韧性、三维堆叠高密度、响应速率快和高开关比性能的磁传感器和非易失随机存储器等新型自旋电子学器件。因此,探索新型二维磁性材料,将为未来信息科技的发展注入更大的潜能,并在多个领域表现出广泛的应用前景,带动真正的科技革命^[22-24]。

2017年,来自美国加州大学伯克利分校的张翔课题组^[25]和华盛顿大学许晓栋课题组^[26]分别基于单层 CrI_3 和双层 $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ 两种材料进行研究,相关工作发表在《Nature》杂志上,两种材料的厚度在少层或者单层时依靠磁各向异性来抑制二维晶体中存在的热涨落,实现长程有序磁态。该工作依托于实验现象首次发现了二维材料中本征磁性的存在,为探索合适的二维磁性材料提供了有

效的解决办法。这些材料由于解理能很低,很容易通过类似最早制备单层石墨烯的机械剥离手段得到任意厚度的薄层。但该技术对原材料的质量具有较高的要求,且由于胶带解理的方法会使二维材料随机分布在衬底上,因此很难大量制备,无法投入实际应用以实现产业化。同时, CrI_3 和 $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ 的居里温度 (Curie temperature, T_c) 均远低于室温。因此,寻找在室温下维持铁磁有序且可以进行大面积制备的新型二维磁性材料成为目前关键性的科学问题。

到目前为止,人们一直在理论和实验上致力于室温居里温度的突破。此前的理论计算表明一些具有本征铁磁性的二维材料可以维持至室温^[27-30]。但是,实验进展并不顺利,要么材料难以实现,要么真实居里温度远低于室温。目前,仅少数二维磁性材料被报道具有室温的居里温度,其调控主要基于电场、应变及界面工程效应等方法^[31-33]。2018年,复旦大学张远波课题组^[33]利用固态电解质作为栅极制备了基于 Fe_3GeTe_2 薄层的离子场效应晶体管器件,通过电压调控将居里温度提高至室温。2020年,武汉大学的何军课题组^[34]报道了二维磁性材料 Cr_2Te_3 重构后居里温度从160 K 提高到280 K。此外,本课题组利用拓扑绝缘体 (Bi_2Te_3) 与 Fe_3GeTe_2 之间的界面工程效应将 Fe_3GeTe_2 的铁磁性维持至远超室温以上^[31]。为尽早实现室温二维自旋电子器件,本综述重点围绕如何提高二维磁性材料的居里温度展开探讨:从二维材料的制备方法与磁性起源入手,探索二维材料的磁特性与调控;随后深入讨论调控居里温度的方法背后所蕴含的物理机理;最后展望二维磁性材料的未来发展前景,其诸多优势有望代替 MTJ 中的传统磁性薄膜,实现与集成电路技术高度契合且融功能器件于一体的新型室温二维自旋电子器件,实现里程碑式的突破。

2 二维磁性材料的制备与磁性起源

2.1 二维磁性材料的制备方法

二维材料涵盖了石墨烯、黑磷、拓扑绝缘体、二维磁性材料和过渡金属硫族化合物等不同类型的层状范德瓦耳斯 (van der Waals, vdW) 材料。目前,制备二维材料的方法多种多样,包括机械剥离法^[35,36]、化学气相沉积法^[37-41]、液相剥离法^[42-46]

和物相沉积法^[47]等多种方法,其中机械剥离法和分子束外延技术是主流的制备二维磁性材料的手段.

2.1.1 机械剥离法

机械剥离法是通过克服相邻薄膜之间的范德瓦耳斯力从而将薄膜从块状样品中剥离出来的一种机械手段.该方法剥离的方向包括沿着法向力和侧向力两个方向,在理想情况下可以将薄膜一层一层地从块状样品中剥离出来.该方法最早应用在石墨烯的获取中,通过此方法可以控制石墨的剥落以获得高质量薄膜.图1给出了在高定向热解石墨(highly oriented pyrolytic graphite, HOPG)表面上解理单层石墨烯的方法,将透明胶带作用于材料表面,通过施加法向力进行剥离^[36].在多次重复该法向力后,石墨层会变得越来越薄,最终得到单层石墨烯.该方法一经发现,立即引起了二维材料研究的热潮,研究人员使用该方法制备了除石墨烯以外的其他多种二维材料.目前,通过机械剥离法已成功制备出包括 CrI_3 , CrGeTe_3 , Fe_3GeTe_2 (FGT), Fe_5GeTe_2 等的多种二维磁性薄膜.特别是,二维磁性材料 CrI_3 的层状结构的磁性依赖实验结果为研究磁性与层数的关系提供了重要的实验依据.研究发现了 CrI_3 的层间磁性耦合作用,该材料在单层时具有铁磁性,双层时具有反铁磁性.由于退磁效应使双层 CrI_3 的磁矩衰减,在三层及块状样品中层间铁磁耦合得以保留,表现为铁磁性^[26].另外,二维磁性材料 Fe_3GeTe_2 在少层厚度的情况下,其居里温度可维持至接近室温,表现出巨大的潜力^[48].

虽然机械剥离方法制备的二维材料具有缺陷少、表面平整等诸多优势,但该方法存在着生产效率低、可控性较差等缺点,从而难以实现大规模合成,无法进行工业化量产.

2.1.2 分子束外延法

分子束外延 (molecular-beam epitaxy, MBE) 是一种在超真空环境下 ($< 10^{-11}$ Torr (1 Torr \approx 133.322 Pa)) 的物相沉积技术.如图2(a)所示,具有一定热运动的原子或分子以束流的形式喷射到衬底表面,以外延生长的方式沉积在衬底表面并形成单晶,同时配合反射高能电子衍射 (reflection high-energy electron diffraction, RHEED) 可实时监控外延生长变化过程^[47].薄膜的具体生长过程如图2(b)所示,具有一定动能的分子束喷射到一定温度的衬底上,其中部分原子会在接触表面后直接反射脱离衬底,或附着于衬底后脱附蒸发到腔体中.另一部分原子在附着于衬底后聚集成晶核,之后原子在表面不断扩散迁移,沿衬底晶格生长为晶体薄膜.该技术具有明显的优势,包括可精准控制生长的厚度、组分、掺杂浓度等.

目前,已报道的可通过分子束外延技术生长的二维磁性材料包括 VSe_2 , MnSe_2 以及 FGT.特别是本课题组已实现在蓝宝石衬底上对二维磁性材料 FGT 的可控制备,通过 RHEED 衍射观察到的尖锐条纹可推断出薄膜的高质量特征,并可以通过调节 Fe 的浓度精准调控居里温度,为后续的工作奠定了坚实的基础^[31].

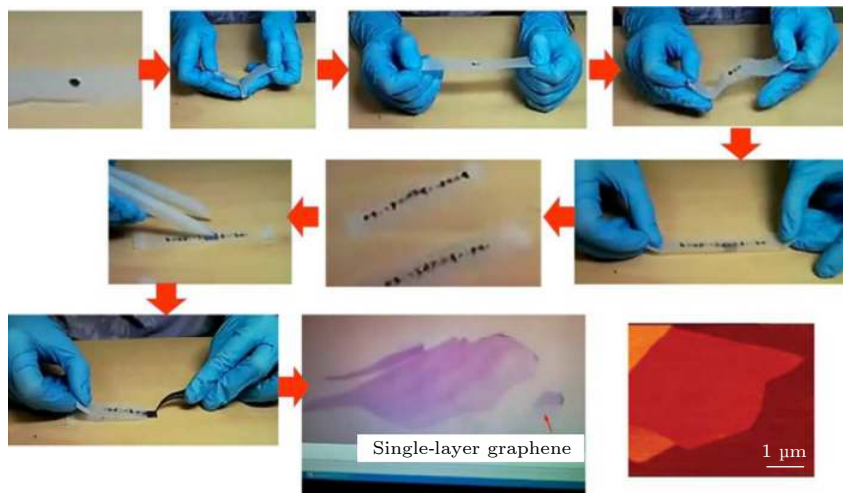


图1 单层石墨烯机械剥离流程^[36]

Fig. 1. Mechanical peeling process of single-layer graphene^[36].

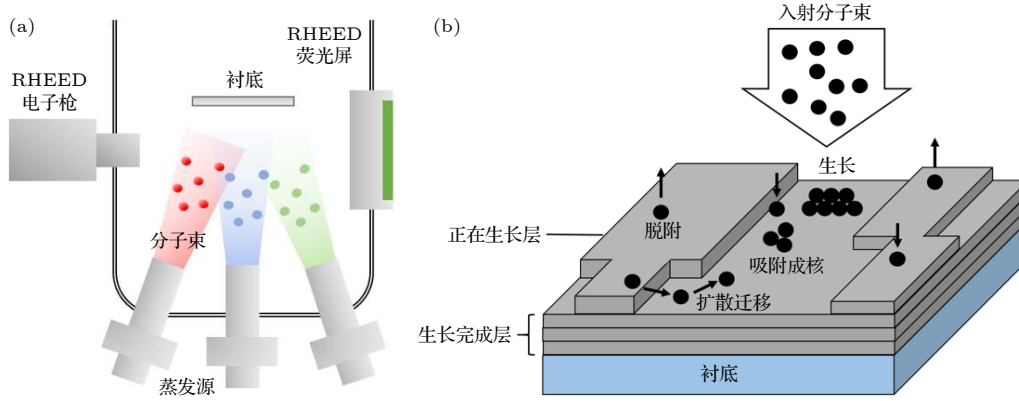


图 2 (a) 分子束外延生长腔示意图; (b) 薄膜生长过程示意图

Fig. 2. (a) Schematic diagram of molecular beam epitaxial growth cavity; (b) schematic diagram of film growth process.

2.2 二维磁性材料的磁性起源

2.1 节主要整理了二维磁性材料的制备方法. 接下来围绕二维磁性材料的磁性起源及新特性进行阐述. 在宏观角度上, 铁磁性的产生是由于存在长程有序排列的磁矩^[17]. 由于具有时间反演对称性的自发打破, 相邻自旋之间的相互作用 (交换耦合), 使其倾向于特定的方向有序排布; 当外加磁场强度增大时, 这些区域的合磁矩定向排列程度会随之增加并最终达到某一极限值. 然而, 长期以来研究人员认为在二维系统中材料的长程有序磁态会因为热涨落的存在而受到强烈抑制^[49-51]. 因此, 一个系统能否在有限居里温度下经历相变, 取决于热波动的有效性. 在一个三维系统中, 磁性相变总是会在某一特定温度下发生. 然而一维情况下, 只有在温度 $T = 0$ K 时, 系统才可能实现长程磁有序. 因此, 对于处在这两种极端情况间的二维系统来说, 情况更加复杂. 在这种情况下, 任何温度下长程磁矩的存在都取决于相关的自旋分量 n , 称为自旋维数, 通常由系统的物理参数决定. 根据 Mermin-Wagner-Hohenberg 定理, 在任何温度下, 热扰动都会破坏自旋维数为 3 (各向同性 Heisenberg 模型) 的二维系统的长程磁序^[52]. 也就是说, 由于热扰动的存在, 各向同性 Heisenberg 模型中的二维自发磁化行为是不存在的. 这在很长一段时期内都困扰着科学家, 阻碍了二维系统中磁性的研究和发展. 直到 2017 年, 科学家在二维材料中发现了本征磁性, 从而打破了僵局. 研究表明, 材料的磁各向异性会抑制热扰动对长程磁序的影响, 从而使得二维 Ising 铁磁体中存在本征磁性成为可能^[26]. 该 Ising 模型表明, 当 $n = 1$, 居里温度 T_c 大

于 0 K 时, 材料会发生磁有序相的相变^[53,54]. 在这种情况下, 系统的各向异性在自旋波谱中打开了一个缺口, 从而抑制了热波动的影响. 同时, 向二维磁性材料施加非常小的磁场将产生更强的有效磁各向异性, 打开更大的自旋波激发间隙.

2017 年, 美国加州大学伯克利分校的张翔课题组^[25] 通过磁光克尔技术揭示了 $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ (CGT) 薄层样品的铁磁性, 图 3(a) 所示为 CGT 的原子结构图, 清晰地展现了原子的分布, 测量结果表明 CGT 的居里温度会随着厚度的减薄而降低. 研究发现块材的居里温度 (T_c) 约为 68 K, 而双层薄膜的 T_c 仅约为 30 K. CGT 作为一种近于理想的二维 Heisenberg 铁磁体, 为研究自旋行为提供了新的方向, 具有重大意义. 华盛顿大学许晓栋课题组^[26] 通过机械剥离法制备了单层 CrI_3 晶体, 用磁光克尔技术证明了单层 CrI_3 是伊辛 (Ising) 铁磁体 (图 3(b)), 其居里温度为 45 K, 且自旋朝面外方向排列. CrI_3 材料由于解理能很低, 面内材质较坚硬, 很容易通过剥离来得到独立存在的薄层. 因此, CrI_3 也成为了二维铁磁材料的一个重要突破口. 2017 年, 复旦大学修发贤课题组^[55] 报道了利用分子束外延技术制备的晶圆级 FGT 二维磁性薄膜 (图 3(c)), 通过原位反射高能电子衍射振荡证实了其二维逐层生长模式. 同时, 霍尔电阻测量结果表明, 块状 FGT 的居里温度为 216.4 K, 且易磁化轴沿面外取向. 与面内磁各向异性相比, 垂直磁各向异性 (perpendicular magnetic anisotropy, PMA) 可以提供更低的开关电流. 这对于 MTJ 以及磁性随机存储设备具有重要意义.

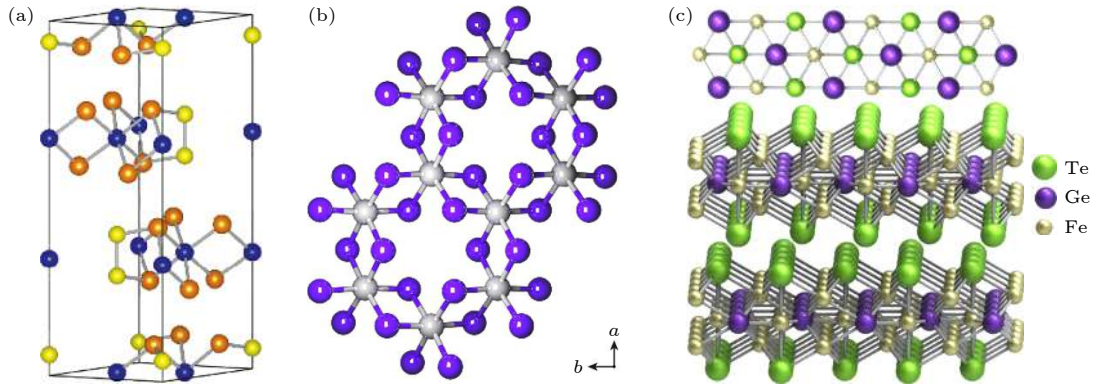


图 3 (a) $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ 的原子结构视图^[25], 其中蓝色、黄色和橘色的球分别代表 Cr, Ge 和 Te 原子. (b) 单层 CrI_3 的平面内原子结构视图, 其中灰色和紫色的球分别代表 Cr 和 I 原子^[26]. (c) Fe_3GeTe_2 的面内和面外原子结构视图, 其中黄色、紫色和绿色的球分别代表 Fe, Ge 和 Te 原子^[55]

Fig. 3. (a) Atomic structure view of $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$. The blue, yellow, and orange balls represent Cr, Ge, and Te atoms, respectively^[25]. (b) In-plane atomic structure view of a single layer of CrI_3 . The gray and purple balls represent Cr and I atoms, respectively^[26]. (c) In-plane and out-of-plane atomic structure views of Fe_3GeTe_2 . The yellow, purple and green balls represent Fe, Ge and Te atoms, respectively^[55].

3 二维磁特性及其调控

3.1 二维磁性材料的新特性

第 2 节主要介绍了目前主流的新型二维磁性材料, 其新奇的物理现象蕴含着更多的机遇和挑战. 以 FGT 材料为例, 2018 年, 澳大利亚皇家墨尔本理工大学 Wang 课题组^[56] 报道了具有不同厚度的单晶金属 FGT 纳米薄片相关磁学运输的测量结果. 该研究表明 FGT 具有单一的硬磁相, 方形的磁滞回线以及较大的矫顽力 (在 2 K 时高达 550 mT). 同时, 研究结果证明了 FGT 的居里温度对薄膜厚度的依赖性, 如图 4(a) 所示, 当 FGT 薄膜的厚度大于 25 nm 时, 厚度对 T_c 并未产生较大的影响. 然而, 当厚度从 25 nm 减小到 8 nm 时, T_c 急剧下降. 既然 FGT 具有巡游金属特性, 其自旋与自旋之间的耦合甚至沿着面外的方向也可扩展到多原子层, 这种沿着面外的耦合范围可表达为^[56]

$$1 - T_c(n)/T_c(\infty) = [(N_0 + 1)/2n]^\lambda, \quad (1)$$

其中 n 为原子层数, N_0 为自旋-自旋耦合范围, λ 为临界指数. 对居里温度-厚度的拟合临界分析结果表明, 当 FGT 的厚度低于 5.8 nm 时, 该材料的铁磁性由三维状态变为二维状态, 揭示了其在未来自旋电子应用中的普适性. 同年, 许晓栋课题组^[57] 再次通过光学测量手段进一步证明了原子层厚度的 FGT 薄膜的二维巡游铁磁性 (图 4(b)). 该工作同

样证明了可剥落的范德瓦耳斯磁体 FGT 在减薄至单层时表现出强大的二维铁磁性, 并具有很强的垂直各向异性. 依赖于层数的研究表明, 厚度小于 4 nm (5 层) 的三维 Ising 铁磁性发生了从三维到二维的转变行为, 同时居里温度 (T_c) 从 207 K 迅速降至单层中的 130 K, 并突出了巡游铁磁性的物理特性. 韩国标准科学研究所 Hwang 课题组^[58] 发现在脱落的二维磁性材料 FGT 上会自然形成氧化层 (O-FGT), 并且在 FGT 和 O-FGT 层之间存在反铁磁耦合 (antiferromagnetic coupling, AFC). 基于第一性原理计算得出, 在每层的界面处形成的氧化物会在各层之间引发反铁磁耦合. 如图 4(c) 所示, AFC 会引起异常的磁滞回线, 其中包括双磁化反转曲线, 在特定温度范围内会产生负的剩磁. 2019 年, 约翰霍普金斯大学 Xu 课题组^[59] 观察到 FGT 中大的反常能斯特效应, 反常霍尔角和能斯特角约为 0.07 和 0.09, 远大于普通铁磁体的霍尔角 (图 4(d)). 根据莫特关系可知, 这些大角度表示在费米能级附近的大贝里曲率, 这与最近提出的将 FGT 用作拓扑节线半金属候选物的提议是一致的, 提供了 FGT 作为拓扑铁磁体的证据, 并证明了在自旋卡诺电子应用中使用二维磁性材料及其能带拓扑的可行性. 磁各向异性在范德瓦耳斯磁体中具有特殊的重要性, 因为它不仅影响磁性和自旋输运性质, 同时对稳定二维极限下的磁序也是至关重要的. 韩国科学技术学院自旋电子学中心 Jang 课题组^[60] 报道了空穴掺杂有效地调制了范德瓦耳

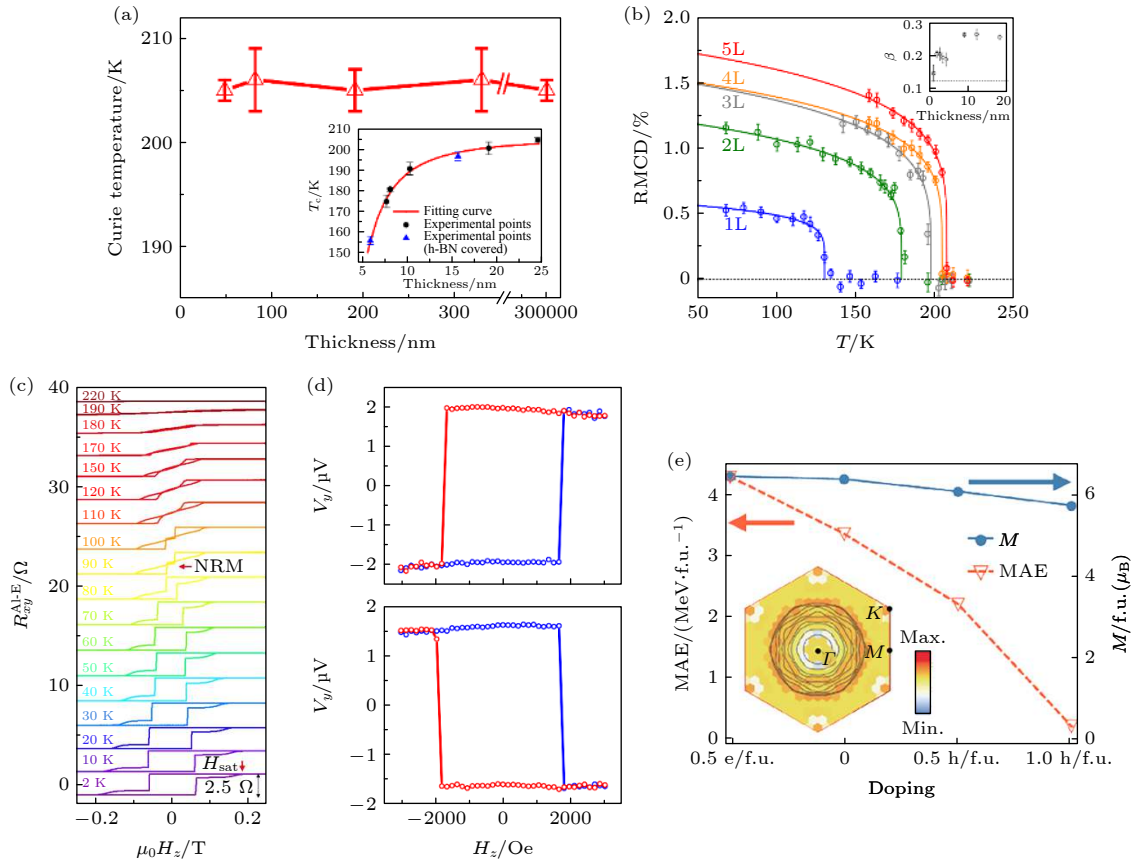


图 4 (a), (b) FGT 薄膜的居里温度随厚度的依赖关系^[56,57]; (c) 不同温度下 30 nm FGT/O-FGT 薄膜器件的反常霍尔电阻与垂直磁场的关系, 其中在 90 K 温度下出现负的剩磁^[58]; (d) FGT 薄膜的能斯特信号横向电压与垂直磁场的关系, 温度梯度分别为 $\nabla T_x = 1.3 \text{ K} \cdot \mu\text{m}^{-1}$ 和 $\nabla T_x = -1.1 \text{ K} \cdot \mu\text{m}^{-1}$ ^[59]; (e) $Fe_{3-x}GeTe_2$ 薄膜的磁晶各向异性与磁化强度随掺杂浓度变化的关系^[60]

Fig. 4. (a), (b) Thickness-dependent Curie temperature of FGT films for critical analysis^[56,57]; (c) relationship between the anomalous Hall resistance of 30 nm thick FGT/O-FGT device and the perpendicular magnetic field under different temperatures, where the negative remanence magnetization appears at 90 K^[58]; (d) relationship between the transverse voltage of the Nernst signal of FGT film and the perpendicular magnetic field with temperature gradient of $\nabla T_x = 1.3 \text{ K} \cdot \mu\text{m}^{-1}$ and $\nabla T_x = -1.1 \text{ K} \cdot \mu\text{m}^{-1}$, respectively^[59]; (e) change of the magneto-crystalline anisotropy of $Fe_{3-x}GeTe_2$ film and the magnetization with doping concentration^[60].

斯铁磁体的磁各向异性, 并探讨了这种效应的物理成因. $Fe_{3-x}GeTe_2$ 纳米薄片对空穴掺杂的磁各向异性有着显著的抑制作用, 该工作对二维磁体中电子结构和磁性之间的复杂联系进行了充分的研究, 并提出了一种通过掺杂来调控磁性的方法(图 4(e)).

3.2 二维磁性材料的界面磁调控

2018 年, 麻省理工学院 Jarillo-Herrero 课题组^[61]通过旋转双层石墨烯之间的角度实现了最高温度为 1.7 K 的超导特性. 这一重大发现突显了界面的重要性, 为二维材料的发展提供了新机遇, 再一次掀起了二维材料在当今凝聚态物理领域的研究新热潮. 一般来说, 广义 Heisenberg 哈密顿量源于电子的性质, 是通过除自旋以外的所有自由度积

分得到的. 因此, 电子结构的改变会修正系统的有效自旋哈密顿量, 这体现了二维材料对外部操作的敏感性^[62].

2018 年, 为了探索二维磁性材料的界面调控作用, 华盛顿大学许晓栋课题组^[63]和康奈尔大学 Shan 课题组^[64]分别利用电压调控了 CrI_3 的磁性(图 5). 双层 CrI_3 表现为具有磁场驱动磁性相变的层状反铁磁体. 许晓栋课题组^[63]通过磁光克尔效应 (magneto-optic Kerr effect, MOKE) 显微镜在双层 CrI_3 中观察到静电门控制的磁性相变. 在临界磁性相变的磁场附近, 通过电压调控可实现铁磁态与反铁磁态间的转变. 其次, 在零磁场下, 净磁化强度可以通过栅极电压连续调控. 两种磁矩方向相反的反铁磁态均显示出了 MOKE 信号对栅极电压的线性依赖, 但符号相反. 而 Shan 课题组^[64]

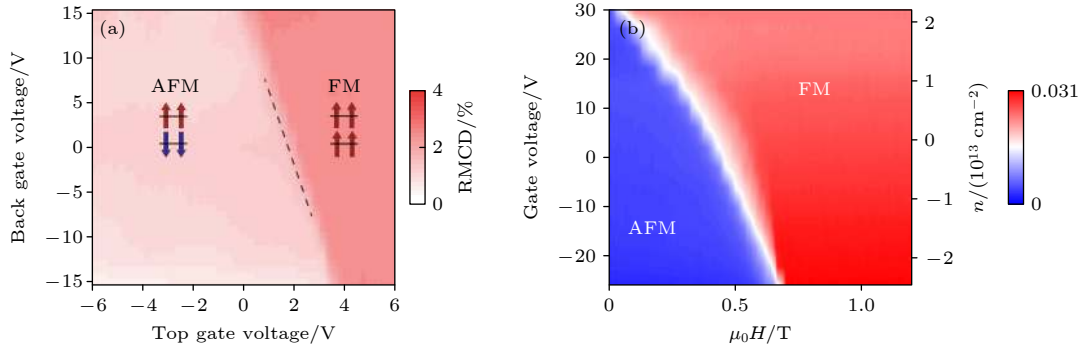


图 5 (a) 在 $\mu_0 H = 0.78$ T 时, RMCD 强度与顶栅电压和背栅电压的关系, 可以看出在双层 CrI_3 中利用静电门控制的磁性转变^[63]; (b) 4 K 时双层 CrI_3 中栅极电压-掺杂密度-磁场相位图, 可以看出双层 CrI_3 中利用电子掺杂控制的磁性转变^[64]

Fig. 5. (a) RMCD signals under the top gate and back gate voltage at $\mu_0 H = 0.78$ T. Magnetic transition can be controlled by electrostatic gate in double-layer CrI_3 ^[63]. (b) Gate voltage-electron doping density-magnetic field phase diagram in double layer CrI_3 at 4 K. Magnetic transition can be controlled by electron doping in double-layer CrI_3 ^[64].

利用 CrI_3 -石墨烯垂直异质结构并通过电子掺杂, 来控制单层及双层 CrI_3 的磁性能. 在单层 CrI_3 中, 掺杂可以显著地改变饱和磁化强度、矫顽力以及居里温度. 更进一步地, 在双层 CrI_3 中, 高于 $2.5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ 的电子掺杂能诱发实现零磁场下的反铁磁态到铁磁态的转变. 利用电压进行磁调控这一方法再次证实了二维材料的外场敏感性.

4 二维磁性居里温度调控

作为目前热门的研究方向, 迄今为止, 人们一直致力于在理论与实验上寻找居里温度较高的二维磁性材料^[65]. 在之前的研究中, 通过密度泛函理论 (density functional theory, DFT) 计算预测了几种居里温度在室温及以上的磁性二维材料, 包括 VS_2/WS_2 范德瓦耳斯异质结 (487 K)^[29], VS_2/MoS_2

范德瓦耳斯异质结 (485 K)^[29], NiCl_2 (400 K)^[30], CrGeTe_3 (314 K)^[28] 及 Cr_2C (300 K)^[27] 等, 如表 1 所列. 然而, 寻找室温二维磁性材料的实验研究并不容易, 要么难以合成, 要么居里温度远低于理论值. 到目前为止, 在二维磁性块体中, 实验已经证明 FGT 存在接近室温的居里温度 (约 220 K) 以及强的垂直磁各向异性, 然而这仍无法应用在室温自旋电子器件中. 因此, 在针对二维磁性材料展开的众多研究中, 将居里温度提高至室温甚至以上一直是这个领域中的研究热点.

2018 年, 南佛罗里达大学的 Batzill 课题组^[66] 利用 MBE 技术, 在 MoS_2 和 HOPG 衬底上生长 VSe_2 , 其铁磁性可以维持至室温 (图 6(a)), 并利用 Se 作为覆盖层对薄膜进行保护, 以达到防氧化的目的. 相较于多层厚度的薄膜, 单层薄膜的磁矩显著增强. 进一步地, 这种铁磁排列非常牢固, 在单

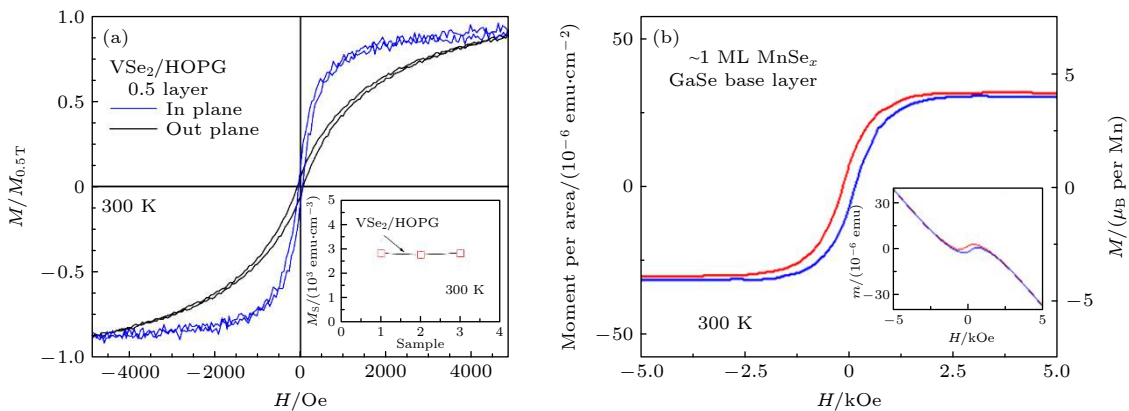


图 6 (a) HOPG 上单层 VSe_2 在 300 K 处的面内和面外磁滞回线^[66]; (b) MnSe_x 在 300 K 处的面外磁滞回线^[67]

Fig. 6. (a) In-plane and out-of-plane hysteresis loops of a single layer of VSe_2 on HOPG at 300 K^[66]; (b) out-of-plane hysteresis loops of MnSe_x at 300 K^[67].

层中观察到了电荷密度波的跃迁, 这可能是导致磁性增强的原因. 同年, 加州大学河滨分校 Kawakami 课题组^[67] 同样利用 MBE 技术生长硒化锰 (MnSe_x) 薄膜, 该材料也存在室温铁磁性 (图 6(b)), 磁性及结构表征进一步证明该铁磁性源自单层 MnSe_2 晶相. 然而, 随着 MnSe_x 薄膜生长厚度的增加, 薄膜内会产生非磁性共价化合物 $\alpha\text{-MnSe}$, 此时薄膜室温铁磁性可能源于 MnSe_2 单层或者其与 $\alpha\text{-MnSe}$ 层的界面耦合磁性. 该工作也通过 DFT 计算预测了 MnSe_2 单层薄膜具有稳定的铁磁性, 与实验结

果一致. 这些鼓舞人心的结果为实现室温二维自旋电子器件应用提供了重要的探索方向. 然而, 其不足之处在于 VSe_2 或 MnSe_2 块状形式不具有铁磁性, 且 MnSe_2 在多层结构时易相变成共价 $\alpha\text{-MnSe}$ 相, 这些不易控制性将增加器件制备的难度. 此外, VSe_2 具有面内磁各向异性, 相比于 PMA 自旋电子器件, 已被证明具有较差的可扩展性. 尽管上述材料在实际器件应用中有较大的难度, 但这仍然为寻找高居里温度材料提供了一种途径. 因此, 为实现可在室温下工作的二维自旋电子器件, 需要探索更优、更稳定且具有更强的 PMA 特性的二维铁磁材料或异质结构.

表 1 部分二维磁性材料的汇总^[65]

Table 1. Summary of some two-dimensional (2D) magnetic materials^[65].

2D材料/异质结构	T_c/K	计算/制造方法
$\text{VSe}_2/\text{MoS}_2$ 和 VSe_2/HOPE vdW heterostructure	>300	MBE
VS_2/WS_2 vdW heterostructure	487	DFT
VS_2/MoS_2 vdW heterostructure	485	DFT
VTe_2	128	DFT
$\text{MnSe}_2/\text{GaSe}$ 和 $\text{MnSe}_2/\text{SnSe}_2$ vdW heterostructure	>300	MBE
MnSe_2	286	DFT
MnS_2	253	DFT
MnI_2	15	DFT
NiI_2	63	DFT
CrSCI	150	DFT
CrSBr	160	DFT
CrSI	170	DFT
CrI_3	45	机械剥离法
CrI_3	161	DFT
CrI_3	95	DFT
CrCl_3	49	DFT
CrBr_3	73	DFT
CrF_3	41	DFT
CrTe_3	71	DFT
NiCl_3	400	DFT
CrGeTe_3	30	机械剥离法
CrGeTe_3	314	DFT
CrGeTe_3	130	DFT
CrSiTe_3	214	DFT
CrSiTe_3	90	DFT
CrSiTe_3	170	DFT
Cr_3Te_4	2057	DFT
Fe_3GeTe_2	20—300	机械剥离法
Fe_3GeTe_2	270—300	机械剥离法
Cr_3C	>300	DFT

由图 7(a) 可知, 中国科学院金属研究所张志东课题组^[68] 通过静电门控, 证明少层二维磁性半导体 CGT 器件可以实现源漏电阻的栅极可调. 而且, 克尔测量结果表明当样品在居里温度以下时, 可通过双极调控磁化强度, 其起源可能来自于费米能级调控时自旋极化能带结构中的再平衡. 而 Verzhbitskiy 等^[69] 通过在 CGT 薄膜制成的晶体管器件中进行静电掺杂, 如图 7(b) 所示, 显著提高了居里温度 (高于 140 K). 实验表明, 载流子掺杂可以调控 CGT 的居里温度, 并改变其磁各向异性性能的符号, 从而导致磁易轴由面外变为面内. 2018 年, 复旦大学张远波课题组^[33] 制备了基于 FGT 薄层的离子场效应晶体管器件, 将固态电解质覆盖于 FGT 和旁侧栅极上, 施加正向的栅极电压可以将锂离子插入进 FGT 的层间间隙中, 引起大约每层 10^{14} cm^{-2} 的电子浓度增加, 改变费米面上的态密度, 从而将居里温度提高至室温 (图 7(c)).

此外, 化学掺杂也是一种有效提高二维磁性材料居里温度的方法. 复旦大学修发贤课题组^[55] 利用分子束外延技术在蓝宝石及砷化镓衬底上生长 FGT 薄膜, 并测量其居里温度为 216.4 K. 进一步发现, 通过增加 Fe 的组分, FGT 的居里温度不断增加 (图 8(a)). 2019 年, 美国田纳西州橡树岭国家实验室 May 课题组^[48] 合成了 $\text{Fe}_{5-x}\text{GeTe}_2$ 的新型范德瓦耳斯化合物, 通过提高 Fe 的浓度, 使块状材料的居里温度维持在室温 ($T_c = 310 \text{ K}$), 少层薄膜的居里温度接近室温 ($T_c = 280 \text{ K}$), 如图 8(b) 所示. 2020 年, 浦项科技大学 Kim 课题组^[70] 通过改变 Fe 的浓度制备了 Fe_4GeTe_2 材料, 该材料同样显示出接近室温的铁磁有序 (图 8(c)), 以及大的磁化强度和高电导率, 即使在低至 7 层的薄膜中也

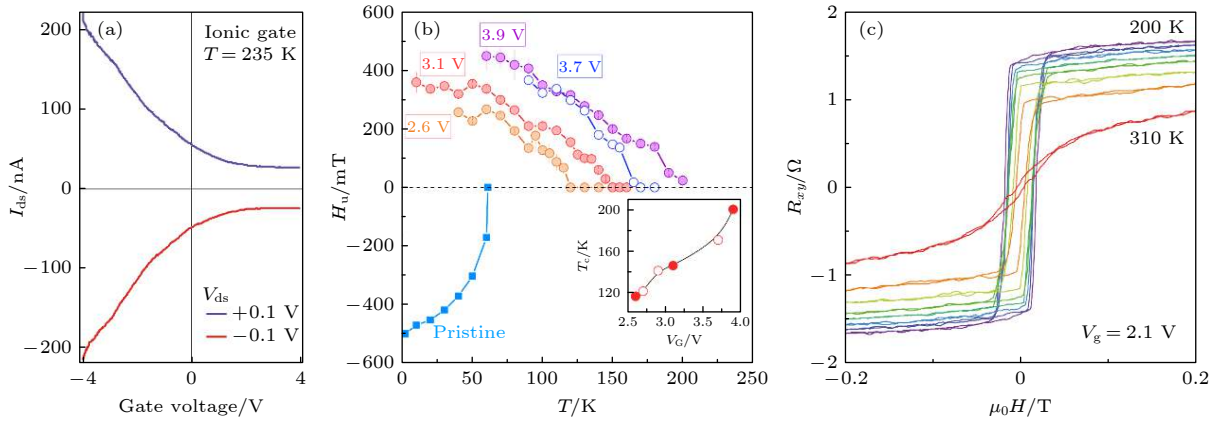


图 7 (a) CGT 薄膜在不同栅电压下的场效应曲线^[68]; (b) 静电掺杂的 CGT 薄膜器件在不同栅电压下居里温度的变化^[69]; (c) 栅电压调控的四层 FGT 薄膜的霍尔曲线^[33]

Fig. 7. (a) Field-effect I_{ds} curves of CGT film^[68]; (b) variation of Curie temperature of CGT device with electron doping under different voltages^[69]; (c) gate-voltage controlled Hall curves of four-layer FGT flake^[33].

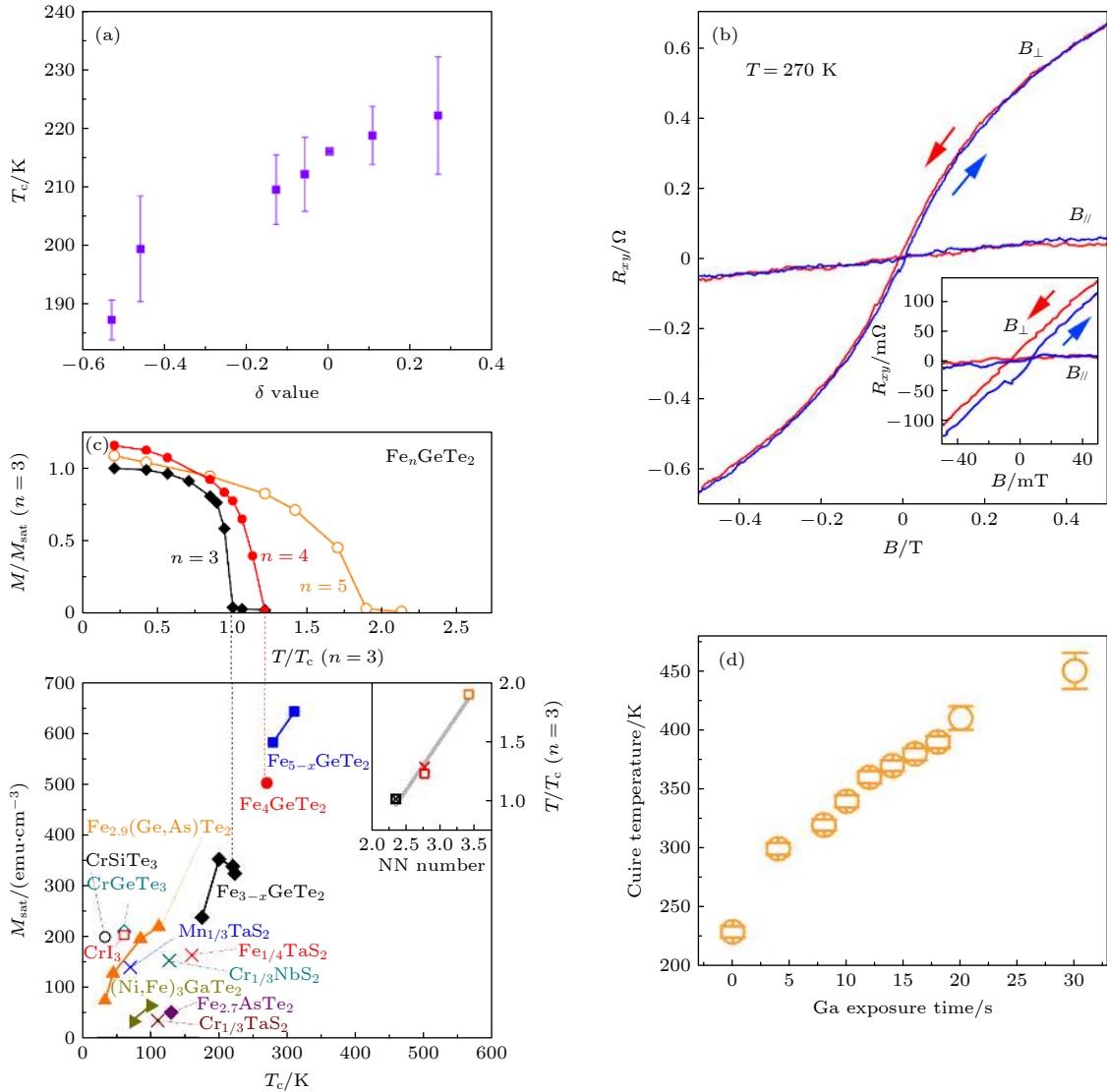


图 8 (a), (b), (c) 改变 Fe 的浓度调控 FGT 薄膜居里温度的变化^[55,48,70]; (d) 改变 Ga 的曝光时间调控 FGT 薄膜居里温度的变化^[71]

Fig. 8. (a), (b), (c) Changing the concentration of Fe to regulate Curie temperature of FGT films^[55,48,70]; (d) exposure time of Ga-controlled Curie temperature of FGT film^[71].

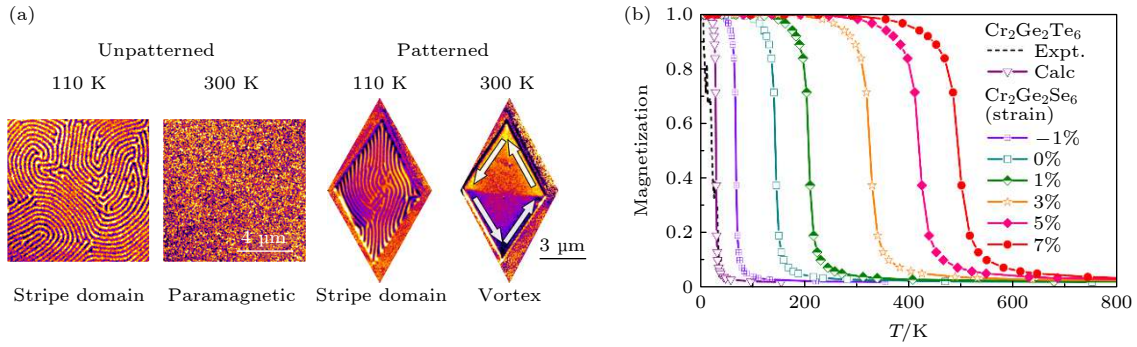

 图 9 (a) 图形诱导 FGT 薄膜铁磁性的变化^[72]; (b) 应变诱导 CGT 薄膜居里温度的变化^[32]

Fig. 9. (a) Pattern induces the variation of ferromagnetism of FGT film^[72]; (b) strain induces the variation of Curie temperature of CGT film^[32].

具备这些特征,同时垂直磁各向异性得到了显著改善.加州大学伯克利分校邱子强课题组^[71]通过使用 Ga 注入来提高 FGT 材料的居里温度,他们的研究证明以 $10^{-3} \text{ Ga } \text{\AA}^{-3}$ 的浓度注入 FGT 铁磁体时,可以实现超出室温居里温度.此外,其磁各向异性也从低温下的平面外转变为高于本征居里温度以上时的平面内(图 8(d)).上述结果证明了 $\text{Fe}_{3+x}\text{GeTe}_2$ ($x \leq 2$) 具有多种物理特性以及对外部操作具有高敏感性等优势,在半导体器件领域将表现出巨大的潜在应用价值,以及广阔的前景.

此外,其他一些方法也成功地提高了二维磁性材料的居里温度至室温以上.由图 9(a)可知,加州大学伯克利分校邱子强和北京大学李佳课题组^[72]通过使用聚焦离子束将 FGT 图案化为微米级菱形结构,使得 FGT 薄膜的磁畴相从 230 K 以下的平面外条纹磁畴转变为高于 230 K 直至 370 K 的平面内涡旋磁畴.中国科学院大学顾波课题组^[32]通过 DFT 理论预测了居里温度为 144 K 的二维磁性半导体—— $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Se}_6$ 的存在.进一步指出通过施加 3% 的应变可以将其居里温度增加至 326 K,施加 5% 的应变可增加至 421 K,远高于室温,如图 9(b)所示.

最近有研究表明,利用两种材料间的界面耦合会诱导出稳定的铁磁序,可以极大地提高二维磁性材料的居里温度.复旦大学修发贤课题组^[55,73]通过制备 FGT/MnTe 及 FGT/CrSb 异质结,利用铁磁层/反铁磁层界面之间的交换作用来增强磁性.相较于纯 FGT 薄膜,FGT/MnTe 异质结的矫顽场增加了 50% 以上(图 10(a))^[55];而利用层间的近邻效应,FGT/CrSb 异质结成功将 4 层纯 FGT 的居里温度从 140.3 K 提高至 286.7 K,接近室温,

如图 10(b)所示^[73].2020 年,中国科学院大学顾波课题组^[74]基于 DFT 计算提出了具有强自旋轨道耦合的异质结构,其中非磁性半导体层 (PtSe_2) 可使得二维磁性半导体 ($\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$) 的磁各向异性性能大幅度增强,并通过哈密顿量模型分析了 Dzyaloshinskii-Moriya 相互作用以及单离子各向异性有助于居里温度的增强.该工作进一步验证了界面工程效应的重要性,尤其是强自旋轨道耦合异质界面效应为二维磁性材料的磁性增强研究拓宽了思路,具有重要的启发意义.

拓扑绝缘体作为一种二维范德瓦耳斯材料,近年来继石墨烯之后成为凝聚态物理领域的另一个研究热点.拓扑绝缘体具有强的自旋轨道耦合引起的非平庸拓扑表面态,尤其当打破时间反演对称后,会带来许多新奇的特性,如量子反常霍尔效应等^[75,76].因此,利用拓扑绝缘体的强自旋轨道特性有望用来调控二维磁性材料的居里温度.此前,麻省理工学院 Katmis 和 Moodera 课题组^[77]制备了铁磁绝缘体 EuS 与拓扑绝缘体 Bi_2Se_3 的异质结构,其界面铁磁性可持续到室温以上,如图 10(c)所示.

2020 年,本课题组利用 MBE 技术生长了可控厚度的 Bi_2Te_3 /FGT 异质结,成功利用界面工程效应提高了 FGT 的居里温度 (230 K) 至室温以上 (400 K),通过改变 FGT 的厚度进一步验证了界面的重要性^[31].理论方面,该工作基于 DFT 以及基于 Ising 模型的蒙特卡罗模拟来计算,哈密顿量为

$$H = H_0 - J_1 \sum_{\langle ij \rangle} S_i \cdot S_j - J_2 \sum_{\langle\langle ij \rangle\rangle} S_i \cdot S_j - J_3 \sum_{\langle\langle\langle ij \rangle\rangle\rangle} S_i \cdot S_j, \quad (2)$$

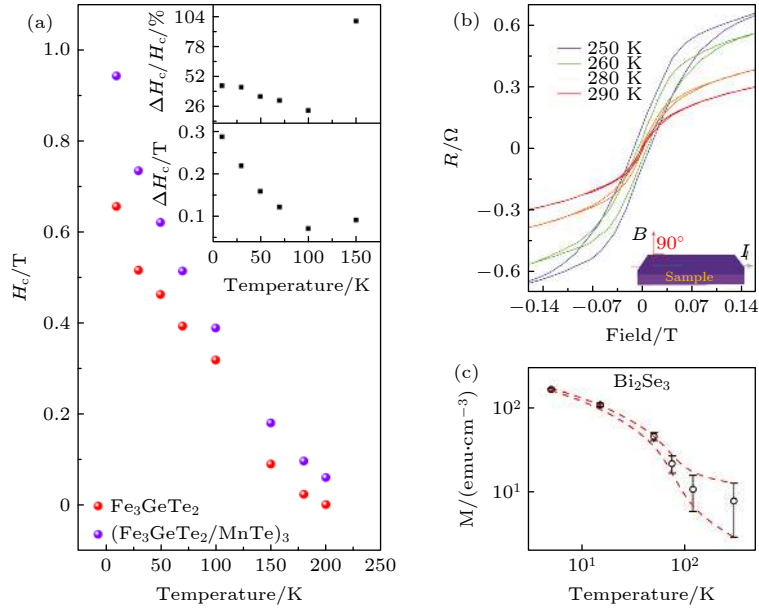


图 10 (a) 反铁磁 MnTe 增强 Fe_3GeTe_2 铁磁性^[55]; (b) 反铁磁 CrSb 近邻效应诱导居里温度的变化^[73]; (c) EuS/ Bi_2Se_3 界面增强居里温度^[77]

Fig. 10. (a) Antiferromagnetic MnTe induced Fe_3GeTe_2 ferromagnetism enhancement^[55]; (b) antiferromagnetic CrSb proximity-induced Curie temperature increase^[73]; (c) EuS/ Bi_2Se_3 interfacial-enhanced Curie temperature^[77].

表 2 FGT 和 Bi_2Te_3 /FGT 磁性相互交换作用
Table 2. Magnetic interaction of FGT and Bi_2Te_3 /FGT.

	E_0	E_{FM}/eV	$E_{\text{AFM-In}}/\text{eV}$	$E_{\text{AFM-L}}/\text{eV}$	J_1/meV	J_2/meV	J_3/meV
Pure FGT	0	-11.441	-10.703	-11.272	3.675	-1.817	0.663
Bi_2Te_3 /FGT	0	-16.400	-15.196	-15.742	5.906	-2.923	1.064

其中, S_i, S_j 表示在 i 和 j 位置上的自旋; J_1, J_2, J_3 分别表示第一、第二及第三近邻交换耦合系数, J_1 与 J_3 表征铁磁性, J_2 表征反铁磁性.

值得注意的是, 表 2 的计算结果表明在单层 Bi_2Te_3 /FGT 异质结中的层内磁性相互交换作用远大于单层纯 FGT. 通过数值发现 J_1 比 J_2 和 J_3 大得多, 且基态与居里温度 T_c 均主要取决于 J_1 , 结论证实了界面耦合会引起磁性薄膜获得更高的居里温度 T_c . 实验方面, 如图 11(a) 所示, 电阻随温度变化的曲线图表现出金属的特性, 表明该异质结与 FGT 薄膜的导电性质相似. 然而, 曲线在 100 K 以下时剧烈下降, 原因可能是 Bi_2Te_3 和 FGT 的协同导电引起的. 随后, 如图 11(b)–(d) 所示, 通过向器件施加平面外和平面内的磁场, 其反常霍尔曲线证明了异质结超越室温的铁磁性和垂直磁各向异性. 阿罗特图可以进一步精准地确定居里温度, 例如图 11(e) 确定了 $\text{Bi}_2\text{Te}_3(8)/\text{FGT}(5)$ 的居里温度约为 380 K. 更进一步地, 图 11(f) 通过磁光克尔技术再次验证了室温铁磁性. 通过系统研究具有不

同厚度的 FGT 异质结构的铁磁性, 验证了拓扑绝缘体界面增强 FGT 居里温度 (图 11(g)–(i)). 此工作提出了一种利用拓扑异质结来提高二维磁性材料居里温度的方法, 证明了界面效应的重要性, 对研究调控居里温度具有一定的启发意义.

5 二维磁性材料的发展前景

在进行二维磁性材料磁特性以及居里温度调控研究的同时, 研发新型二维自旋电子器件有望解决现有硅基电子器件尺度缩小引起的功耗瓶颈. 2018 年, 日内瓦大学 Morpurgo 课题组^[78] 设计了基于 FGT/h-BN/FGT 的隧穿自旋阀器件, 其中 FGT 由剥离法制备, 厚度分别为 7 和 20 nm, 两层 FGT 皆可由磁场进行翻转. 绝缘体 h-BN 用作隧穿层, 厚度为 1–2 个原子层, 该器件呈现了隧道磁电阻 (TMR) 效应, 即两层 FGT 处于平行状态时, 器件呈现低阻态; 两层 FGT 处于反平行状态时, 器件呈现高阻态. 最终该器件在低温 (4.2 K)

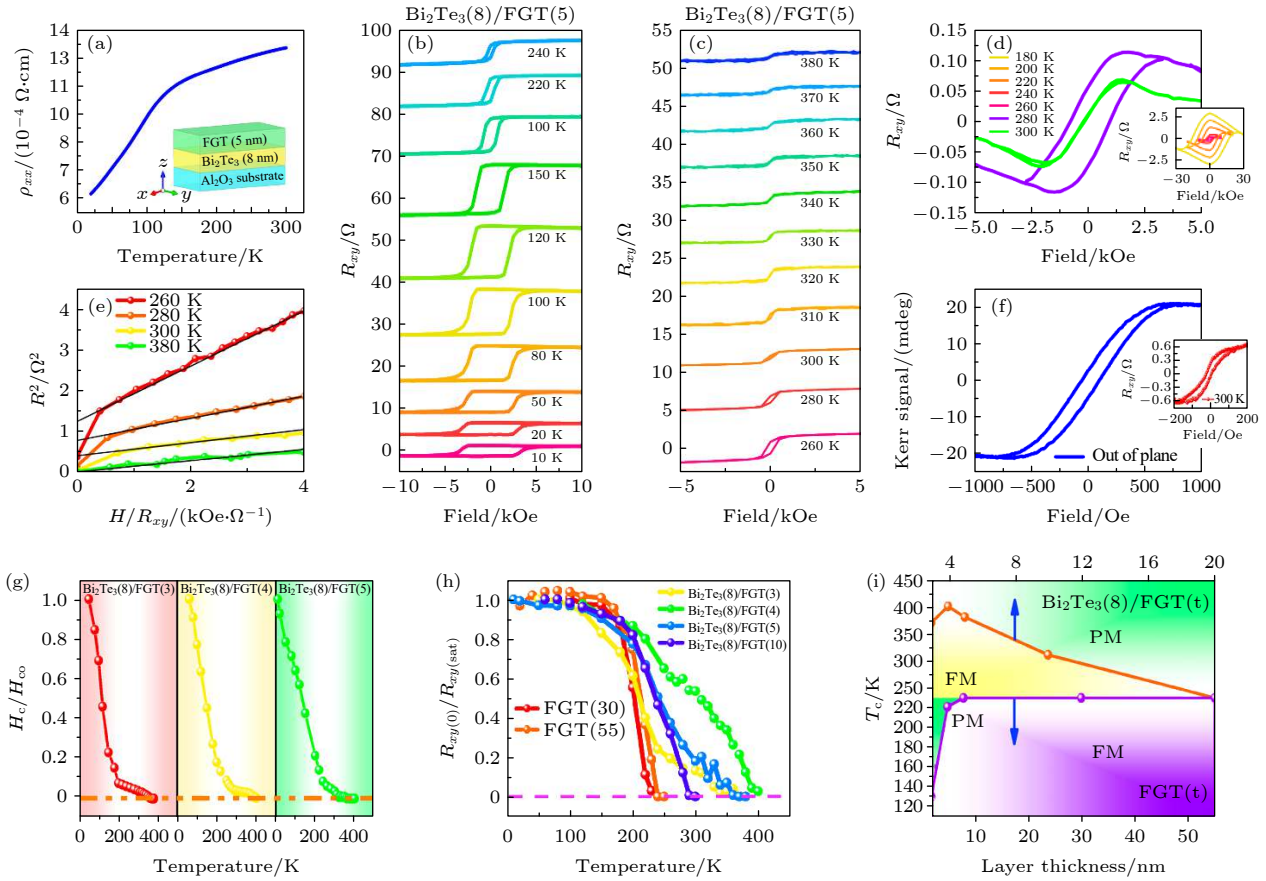


图 11 (a) $\text{Bi}_2\text{Te}_3(8)/\text{FGT}(5)$ 异质结构随温度变化的电阻率; (b), (c) 不同温度下的面外反常霍尔曲线; (d) 不同温度下的面内反常霍尔曲线; (e) 阿罗特图来精准表征居里温度; (f) 300 K 下异质结构的磁光克尔信号; (g), (h), (i) 不同厚度下异质结构的居里温度表征^[31]

Fig. 11. (a) Resistivity of $\text{Bi}_2\text{Te}_3(8)/\text{FGT}(5)$ heterostructure with the variation of temperature; (b), (c) out-of-plane anomalous Hall curves under different temperatures; (d) in-plane anomalous Hall curves under different temperatures; (e) Arrott plot for characterizing the Curie temperature; (f) magneto-optical Kerr signal of the heterostructure at 300 K; (g), (h), (i) thickness-dependent Curie temperature^[31].

下实现了 160% 的隧穿磁阻率. 2019 年, 皇家墨尔本理工大学 Wang 课题组^[79] 设计了 FGT/graphite/FGT 范德瓦耳斯异质结构并进行了磁阻研究. 在常规巨磁阻 (giant magnetoresistance, GMR) 中, 三层结构显示出对称的磁阻效应: 当两个铁磁层中的磁矩指向相反方向时, 三层结构呈现高阻态; 当磁矩指向相同方向时, 三层 GMR 器件将处于低阻态. 然而该范德瓦耳斯异质结中的磁阻具有明显的高、中和低阻态. 这种独特的特征揭示了与之前截然不同的物理机理. 经过理论计算, 三种电阻行为归因于自旋动量锁定在 graphite/FGT 界面处感应的自旋极化电流. 由此可知, 不同材料耦合形成的范德瓦耳斯异质结体现出来截然迥异的特性, 在自旋电子学应用中具有巨大的潜力. 同时, 加州大学河滨分校 Shi 课题组^[22] 针对 FGT/Pt 异质结构中的自旋轨道矩翻转进行了探索, 通入 Pt 层

的电荷流可以产生自旋轨道矩, 进而实现 FGT 磁化方向的翻转. 该工作为实现基于二维磁性材料的自旋轨道矩器件指明了方向.

综上所述, 探索高居里温度的二维磁性材料并进一步制备在室温下工作的新型二维自旋电子器件, 将是二维磁性材料迈向实际应用的重要一步, 有望加速自旋芯片的应用, 从而推动集成电路产业的发展. 因此, 如何构建低功耗、高集成度、非易失性和智能化的新型低维自旋电子器件, 亟需研究人员进一步探索和研究.

6 结论

目前, 二维磁性材料的制备大多依赖于机械剥离技术, 且其新颖的自旋特性以及原型器件也仅在低温下工作, 这大大限制了未来的实际应用, 因此,

实现高居里温度将是推动其进一步发展的先决条件. 本篇综述着重聚焦于探讨二维磁性材料居里温度的调控方法, 从二维磁性材料的制备方法着手, 以 CrI_3 , $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$, Fe_3GeTe_2 为范例, 分析了二维磁性材料的长程有序磁态以及优越的物理特性. 在调控居里温度的方法中, 无论是理论分析还是实验现象, 均揭示了电子能带结构的改变会导致系统中有效自旋哈密顿量的修正, 证明了二维磁性材料的多功能性及其对外部操作的敏感性, 诸如门控、应变以及界面工程效应等. 进一步地, 可扩展到由二维磁性材料组成的磁性异质结以及开发新的概念器件, 有望在能源环境、电子信息、航空航天、生物医药等领域引起革命性的突破.

参考文献

- [1] Sato N, Xue F, White R M, Bi C, Wang S X 2018 *Nat. Electron.* **1** 508
- [2] Chappert C, Fert A, Van Dau F N 2007 *Nat. Mater.* **6** 813
- [3] Zhang D, Hou Y, Zeng L, Zhao W S 2019 *IEEE Trans. Nanotechnol.* **18** 518
- [4] Mennel L, Symonowicz J, Wachter S, Polyushkin D K, Molina-Mendoza A J, Mueller T 2020 *Nature* **579** 62
- [5] Zhu J 2008 *Proc. IEEE* **96** 1786
- [6] Liu L, Moriyama T, Ralph D C, Buhrman R A 2011 *Phys. Rev. Lett.* **106** 036601
- [7] Sun J Z, Brown S L, Chen W, Delenia E A, Gaidis M C, Harms J, Hu G, Jiang X, Kilaru R, Kula W, Lauer G, Liu L Q, Murthy S, Nowak J, O'Sullivan E J, Parkin S S P, Robertazzi R P, Rice P M, Sandhu G, Topuria T, Worledge D C 2013 *Phys. Rev. B* **88** 104426
- [8] Parkin S S P, Kaiser C, Panchula A, Rice P M, Hughes B, Samant M, Yang S H 2004 *Nat. Mater.* **3** 862
- [9] Wolf S A, Lu J, Stan M R, Chen E, Treger D M 2010 *Proc. IEEE* **98** 2155
- [10] Van Den Brink A, Vermeij G, Solignac A, Koo J, Kohlhepp J T, Swagten H J M, Koopmans B 2016 *Nat. Commun.* **7** 1
- [11] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Katsnelson M I, Grigorieva I V, Dubonos S V, Firsov A A 2005 *Nature* **438** 197
- [12] Hashimoto A, Suenaga K, Gloter A, Urita K, Iijima S 2004 *Nature* **430** 870
- [13] Schedin F, Geim A K, Morozov S V, Hill E W, Blake P, Katsnelson M I, Novoselov K S 2007 *Nat. Mater.* **6** 652
- [14] Geim A K, Novoselov K S 2007 *Nat. Mater.* **6** 183
- [15] Mas-Ballesté R, Gómez-Navarro C, Gómez-Herrero J, Zamora F 2011 *Nanoscale* **3** 20
- [16] Dirac P A M, Fowler R H 1926 *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **112** 661
- [17] Gong C, Zhang X 2019 *Science* **363** 6428
- [18] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Zhang Y, Dubonos S V, Grigorieva I V, Firsov A A 2004 *Science* **306** 666
- [19] Novoselov K S, Jiang D, Schedin F, Booth T J, Khotkevich V V, Morozov S V, Geim A K 2005 *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **102** 10451
- [20] Mermin N D, Wagner H 1966 *Phys. Rev. Lett.* **17** 1133
- [21] Mounet N, Gibertini M, Schwaller P, Campi D, Merkys A, Marrazzo A, Sohier T, Castelli I E, Cepellotti A, Pizzi G, Marzari N 2018 *Nat. Nanotechnol.* **13** 246
- [22] 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
- [23] 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, Yang R, Shi D, Zhang X, Han Z, Zhang Z, Zhang G, Yu G, Han X 2019 *Sci. Adv.* **5** eaaw8904
- [24] Novoselov K S, Mishchenko A, Carvalho A, Castro Neto A H 2016 *Science* **353** 6298
- [25] Gong C, Li L, Li Z, Ji H, Stern A, Xia Y, Cao T, Bao W, Wang C, Wang Y, Qiu Z Q, Cava R J, Louie S G, Xia J, Zhang X 2017 *Nature* **546** 265
- [26] 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
- [27] Si C, Zhou J, Sun Z 2015 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7** 17510
- [28] Zhu Y, Kong X, Rhone T D, Guo H 2018 *Phys. Rev. Mater.* **2** 81001
- [29] Du J, Xia C, Xiong W, Wang T, Jia Y, Li J 2017 *Nanoscale* **9** 17585
- [30] He J, Li X, Lyu P, Nachtigall P 2017 *Nanoscale* **9** 2246
- [31] 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 X, Zhao W S, Wang K L 2020 *ACS Nano* **14** 10045
- [32] Dong X J, You J Y, Gu B, Su G 2019 *Phys. Rev. Appl.* **12** 14020
- [33] Deng Y, Yu Y, Song Y, Zhang J, Wang N Z, Sun Z, Yi Y, Wu Y Z, Wu S, Zhu J, Wang J, Chen X H, Zhang Y B 2018 *Nature* **563** 94
- [34] Wen Y, Liu Z, Zhang Y, Xia C, Zhai B, Zhang X, Zhai G, Shen C, He P, Cheng R, Yin L, Yao Y, Getaye Sendeku M, Wang Z, Ye X, Liu C, Jiang C, Shan C, Long Y, He J 2020 *Nano Lett.* **20** 3130
- [35] Cai X, Luo Y, Liu B, Cheng H M 2018 *Chem. Soc. Rev.* **47** 6224
- [36] Yi M, Shen Z 2015 *J. Mater. Chem. A* **3** 11700
- [37] Zhang Y, Zhang L, Zhou C 2013 *Acc. Chem. Res.* **46** 2329
- [38] Ji Q, Zhang Y, Zhang Y, Liu Z 2015 *Chem. Soc. Rev.* **44** 2587
- [39] Mattevi C, Kim H, Chhowalla M 2011 *J. Mater. Chem.* **21** 3324
- [40] Ago H, Ito Y, Mizuta N, Yoshida K, Hu B, Orofeo C M, Tsuji M, Ikeda K, Mizuno S 2010 *ACS Nano* **4** 7407
- [41] Vo-Van C, Kimouche A, Reserbat-Plantey A, Fruchart O, Bayle-Guillemaud P, Bendiab N, Coraux J 2011 *Appl. Phys. Lett.* **98** 181903
- [42] Coleman J N 2009 *Adv. Funct. Mater.* **19** 3680
- [43] Coleman J N 2013 *Acc. Chem. Res.* **46** 14
- [44] Cui X, Zhang C, Hao R, Hou Y 2011 *Nanoscale* **3** 2118
- [45] Ojrzynska M, Wroblewska A, Judek J, Malolepszy A, Duzynska A, Zdrojek M 2020 *Opt. Express* **28** 7274
- [46] Ciesielski A, Samori P 2014 *Chem. Soc. Rev.* **43** 381
- [47] Neave J H, Dobson P J, Joyce B A, Zhang J 1985 *Appl. Phys. Lett.* **47** 100
- [48] May A F, Ovchinnikov D, Zheng Q, Hermann R, Calder S, Huang B, Fei Z, Liu Y, Xu X, McGuire M A 2019 *ACS Nano* **13** 4436
- [49] Dalitz R H, Peierls R E 1997 *Selected Scientific Papers of Sir*

Rudolf Peierls (Vol. 1) (Singapore: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd) pp 9–225

- [50] Joyce G S 1969 *J. Phys. C: Solid State Phys.* **2** 1531
- [51] Hohenberg P C 1967 *Phys. Rev.* **158** 383
- [52] Ising E 1925 *Z. Phys.* **31** 253
- [53] Kosterlitz J M, Thouless D J 1973 *J. Phys. C: Solid State Phys.* **6** 1181
- [54] Berezinsky V L 1971 *Sov. Phys. JETP* **32** 493
- [55] Liu S, Yuan X, Zou Y, Sheng Y, Huang C, Zhang E, Ling J, Liu Y, Wang W, Zhang C, Zou J, Wang K, Xiu F X 2017 *npj 2D Mater. Appl.* **1** 30
- [56] Tan C, Lee J, Jung S G, Park T, Albarakati S, Partridge J, Field M R, McCulloch D G, Wang L, Lee C 2018 *Nat. Commun.* **9** 1554
- [57] 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
- [58] Kim D, Park S, Lee J, Yoon J, Joo S, Kim T, Min K, Park S Y, Kim C, Moon K W, Lee C, Hong J, Hwang C 2019 *Nanotechnology* **30** 245701
- [59] Xu J, Phelan W A, Chien C L 2019 *Nano Lett.* **19** 8250
- [60] Park S Y, Kim D S, Liu Y, Hwang J, Kim Y, Kim W, Kim J Y, Petrovic C, Hwang C, Mo S K, Kim H, Min B C, Koo H C, Chang J, Jang C, Choi J W, Ryu H 2020 *Nano Lett.* **20** 95
- [61] Cao Y, Fatemi V, Fang S, Watanabe K, Taniguchi T, Kaxiras E, Jarillo-Herrero P 2018 *Nature* **556** 43
- [62] Gibertini M, Koperski M, Morpurgo A F, Novoselov K S 2019 *Nat. Nanotechnol.* **14** 408
- [63] 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
- [64] Jiang S, Li L, Wang Z, Mak K F, Shan J 2018 *Nat. Nanotechnol.* **13** 549
- [65] Lin X, Yang W, Wang K L, Zhao W 2019 *Nat. Electron.* **2** 274
- [66] 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
- [67] O'Hara D J, Zhu T, Trout A H, Ahmed A S, Luo Y K, Lee C H, Brenner M R, Rajan S, Gupta J A, McComb D W, Kawakami R K 2018 *Nano Lett.* **18** 3125
- [68] Wang Z, Zhang T, Ding M, Dong B, Li Y, Chen M, Li X, Huang J, Wang H, Zhao X, Li Y, Li D, Jia C, Sun L, Guo H, Ye Y, Sun D, Chen Y, Yang T, Zhang J, Ono S, Han Z, Zhang Z D 2018 *Nat. Nanotechnol.* **13** 554
- [69] Verzhbitskiy I A, Kurebayashi H, Cheng H, Zhou J, Khan S, Feng Y P, Eda G 2020 *Nat. Electron.* **3** 460
- [70] Seo J, Kim D Y, An E S, Kim K, Kim G Y, Hwang S Y, Kim D W, Jang B G, Kim H, Eom G, Seo S Y, Stania R, Muntwiler M, Lee J, Watanabe K, Taniguchi T, Jo Y J, Lee J, Min B Il, Jo M H, Yeom H W, Choi S Y, Shim J H, Kim J S 2020 *Sci. Adv.* **6** eaay8912
- [71] Yang M, Li Q, Chopdekar R V, Stan C, Cabrini S, Choi J W, Wang S, Wang T, Gao N, Scholl A, Tamura N, Hwang C, Wang F, Qiu Z Q 2020 *Adv. Quantum Technol.* **3** 2000017
- [72] Li Q, Yang M, Gong C, Chopdekar R V, N'Diaye A T, Turner J, Chen G, Scholl A, Shafer P, Arenholz E, Schmid A K, Wang S, Liu K, Gao N, Admasu A S, Cheong S W, Hwang C, Li J, Wang F, Zhang X, Qiu Z Q 2018 *Nano Lett.* **18** 5974
- [73] Liu S, Yang K, Liu W, Zhang E, Li Z, Zhang X, Liao Z, Zhang W, Sun J, Yang Y, Gao H, Huang C, Ai L, Wong P K J, Wee A T S, N'Diaye A T, Morton S A, Kou X, Zou J, Xu Y, Wu H, Xiu F X 2019 *Natl. Sci. Rev.* **7** 745
- [74] Dong X J, You J Y, Zhang Z, Gu B, Su G 2020 *Phys. Rev. B* **102** 144443
- [75] Kou X, Fan Y, Wang K L 2019 *J. Phys. Chem. Solids* **128** 2
- [76] Yu J, Wu W, Wang Y, Zhu K, Zeng X, Chen Y, Liu Y, Yin C, Cheng S, Lai Y, He K, Xue Q 2020 *Appl. Phys. Lett.* **116** 141603
- [77] Katmis F, Lauter V, Nogueira F S, Assaf B A, Jamer M E, Wei P, Satpati B, Freeland J W, Eremin I, Heiman D, Jarillo-Herrero P, Moodera J S 2016 *Nature* **533** 513
- [78] Wang Z, Sapkota D, Taniguchi T, Watanabe K, Mandrus D, Morpurgo A F 2018 *Nano Lett.* **18** 4303
- [79] Albarakati S, Tan C, Chen Z J, Partridge J G, Zheng G, Farrar L, Mayes E L H, Field M R, Lee C, Wang Y, Xiong Y, Tian M, Xiang F, Hamilton A R, Tretiakov O A, Culcer D, Zhao Y J, Wang L 2019 *Sci. Adv.* **5** eaaw0409

SPECIAL TOPIC—Two-dimensional magnetic materials

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

Wang Hai-Yu¹⁾²⁾ Liu Ying-Jie¹⁾ Xun Lu-Lu¹⁾ Li Jing¹⁾ Yang Qing¹⁾
Tian Qi-Yun¹⁾ Nie Tian-Xiao^{1)†} Zhao Wei-Sheng¹⁾

1) (*Fert Beijing Institute, MIIT Key Laboratory of Spintronics, School of Integrated Circuit Science and Engineering, Beihang University, Beijing 100191, China*)

2) (*Shenyuan Honors College, Beihang University, Beijing 100191, China*)

(Received 29 January 2021; revised manuscript received 25 February 2021)

Abstract

To date, despite the continuous improvement of integrated circuit manufacturing technology, it has been limited by quantum effects and the shrinking of device size has caused the industry to encounter bottlenecks such as low reliability and high power consumption. The “Moore’s Law” that has lasted for nearly 50 years in the microelectronics industry will not be sustainable. In 2004, the advent of graphene, a two-dimensional (2D) material, brought new opportunities to break through the power consumption bottleneck of integrated circuits. Due to the low dimensionality, 2D materials exhibit a variety of fascinatingly electrical, ferromagnetic, mechanical, and optical properties at an atomic level. Among them, ferromagnetism has a wide range of applications in information processing, magnetic memory and other technologies. However, only a few 2D ferromagnetic materials are successfully synthesized. Meanwhile, the magnetic long-range order will be strongly suppressed within a limited temperature range due to thermal fluctuations, and thus bringing non-ignorable limitations and challenges to subsequent work. Therefore, the realization and control of room-temperature ferromagnetism in 2D magnetic materials is the major concern at this stage. In light of the above, this review first introduces the development process, preparation methods and superior properties of 2D magnetic materials in detail, and then focuses on the methods of manipulating the Curie temperature of 2D magnetic material. Finally, we briefly give an outlook of the application prospects in the future.

Keywords: two-dimensional magnetic materials, Curie temperature, new two-dimensional spintronic devices

PACS: 73.20.At, 73.50.-h, 75.70.-i, 85.75.-d

DOI: [10.7498/aps.70.20210223](https://doi.org/10.7498/aps.70.20210223)

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61774013), the National Key R&D Program of China (Grant No. 2018YFB0407602), and the National Science and Technology Major Project of the Ministry of Science and Technology of China (Grant No. 2017ZX01032101).

† Corresponding author. E-mail: nietianxiao@buaa.edu.cn



层状磁性拓扑材料中的物理问题与实验进展

孙慧敏 何庆林

Physical problems and experimental progress in layered magnetic topological materials

Sun Hui-Min He Qing-Lin

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 127302 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20210133

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210133>

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

拓扑材料中的超导

Superconductivity in topological materials

物理学报. 2020, 69(2): 020301 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191627>

强三维拓扑绝缘体与磁性拓扑绝缘体的角分辨光电子能谱学研究进展

Angle resolved photoemission spectroscopy studies on three dimensional strong topological insulators and magnetic topological insulators

物理学报. 2019, 68(22): 227901 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20191450>

拓扑半金属材料角分辨光电子能谱研究进展

Progress of ARPES study on topological semimetals

物理学报. 2019, 68(22): 227102 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20191544>

高性能太赫兹发射: 从拓扑绝缘体到拓扑自旋电子

High-performance THz emission: From topological insulator to topological spintronics

物理学报. 2020, 69(20): 200704 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200680>

拓扑材料等离激元谱学研究

Spectroscopic studies of plasmons in topological materials

物理学报. 2019, 68(22): 227801 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20191098>

拓扑半金属ZrSiSe器件中面内霍尔效应的观测

Observation of planar Hall effect in topological semimetal ZrSiSe device

物理学报. 2019, 68(22): 227203 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20191501>

专题: 二维磁性材料

层状磁性拓扑材料中的物理问题与实验进展*

孙慧敏¹⁾²⁾³⁾ 何庆林^{1)2)3)†}

1) (北京大学物理学院, 量子材料科学中心, 北京 100871)

2) (量子物质科学协同创新中心, 北京 100871)

3) (北京大学轻元素量子材料交叉平台和轻元素先进材料研究中心, 北京 100871)

(2021年1月20日收到; 2021年2月11日收到修改稿)

层状磁性材料与拓扑材料的交汇点同时结合了二者的优势, 形成了在最小二维单元下同时具有磁序和拓扑性的材料体系, 即层状磁性拓扑材料. 这类材料的电子结构中可能存在狄拉克点、外尔点、节线等具有螺旋性或手性的拓扑电子态, 同时涵盖了绝缘体、半金属和金属等的材料分类, 导致新物性、新现象成为可能, 因此引起了广泛的关注. 本文主要以具有层状结构的本征磁性拓扑绝缘体、磁性外尔半金属、磁性狄拉克半金属等为例简要综述磁序与拓扑序之间的相互作用和近期部分的重要实验结果. 此交叉材料领域方兴未艾, 候选材料仍然非常缺乏, 亟待进一步的开发和研究, 是当前一个富有挑战的凝聚态物理前沿.

关键词: 拓扑绝缘体, 拓扑半金属, 层状磁性材料**PACS:** 73.20.-r, 73.43.Nq, 73.50.-h, 75.47.-m**DOI:** 10.7498/aps.70.20210133

1 引言

层状磁性材料能将材料的自发磁化维持至极端的二维极限^[1], 例如材料的单原胞层厚度, 因此材料的磁性能通过除了磁场以外的其他手段来有效控制, 例如电场、载流子掺杂、应力^[2]等, 提供了一个探索、理解和调控低维磁结构的多功能研究平台, 因此层状磁性材料一直备受二维材料、自旋电子学领域的关注. 近十年来, 在拓扑物理领域的研究发展过程中, 发现了拓扑绝缘体^[3]和以狄拉克、外尔、节线半金属等为代表的拓扑半金属^[4-6]. 在这些本征非磁性拓扑材料中, 由于存在时间反演对称性, 材料一般不呈现反常霍尔效应, 拓扑态的电子结构主要由无质量的螺旋性狄拉克费米子、无质量的手性外尔费米子等主导. 有趣的是, 如果对体系引入垂直磁有序或外加强的垂直外磁场, 在狄拉克点或外尔点附近产生大的贝里曲率, 时间反演对

称性被破缺, 体系从而显示出巨大的反常霍尔效应^[7,8]. 因此, 这种由于电子结构的拓扑非平庸性的贡献一般为材料主导的内禀特性, 值得注意的是拓扑平庸的电子结构也能贡献一小部分的内禀反常霍尔效应. 相对而言, 拓扑平庸材料中的净磁矩、散射等机制则产生外禀反常霍尔效应^[7]. 同时, 相对于体态, 这些拓扑材料的拓扑电子态普遍具有较低的载流子浓度, 受到拓扑保护, 能免疫一般的材料缺陷、杂质和局域化, 在特定条件下主导体系的输运行为, 甚至使材料表现出新颖的量子特性. 本综述将对这些具有层状结构的磁性拓扑材料的基本特性进行介绍, 以及回顾近年在这些材料中的重要实验发现, 材料体系包括磁掺杂拓扑绝缘体 $\text{Cr/V}:(\text{Bi,Sb})_2(\text{Se,Te})_3$ 、本征反铁磁拓扑绝缘体 MnBi_2Te_4 系列、磁性外尔半金属 $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ 、拓扑 kagome 磁体 (即具有拓扑特性的 kagome 层状晶格的层状磁性材料, 包括磁性外尔半金属 $\text{Mn}_3\text{Sn}/\text{Mn}_3\text{Ge}$ 、磁性狄拉克半金属 $\text{Fe}_3\text{Sn}_2/\text{FeSn}$ 等).

* 国家重点研发计划 (批准号: 2020YFA0308900, 2018YFA0305601)、国家自然科学基金 (批准号: 11874070) 和中国科学院战略性先导科技专项 (B类) (批准号: XDB28000000) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: qlhe@pku.edu.cn

值得一提的是, 具有 kagome 层状晶格结构的材料虽然并非传统意义的二维材料 (即由范德瓦耳斯力堆垛的层状材料), 由于其六角网络结构的几何特殊性, 自旋结构主要来源于形成 kagome 晶格的过渡金属原子电子, 往往伴随着许多新奇的物理、拓扑性质. 具体而言, kagome 晶格是具有共角三角形的、以六边形为基本单元的独特二维网格, 类似于石墨烯. 在晶格内, 分子间交换相互作用能形成局部自旋矩的磁耦合, 但同时晶格内存在强烈的几何阻挫效应, 可能也会导致自旋在零温下不呈现长程磁有序. 所以, kagome 晶格中的几何阻挫效应的强弱能影响长程磁有序对自旋涨落的竞争, 对材料的基态起重要作用. 另外, 除了磁阻挫, kagome 晶格还能容纳不同类型的量子态, 例如狄拉克电子态, 在倒空间中, 两个狄拉克能带的交汇点在布里渊区边界的 K 和 K' 点, 此点可以等价于石墨烯的晶格, 因此会类似地受到晶格对称性的保护^[9]. 但与石墨烯晶格不同的是, kagome 晶格中垂直于基平面的晶面内并不包含最近邻键合, 因此能在垂直于最近邻键合方向上产生一个电场^[10], 使自旋轨道耦合能在 kagome 晶格的电子结构上扮演重要的角色, 并能进一步产生拓扑非平庸的电子能带^[11,12]. 另外, 在电子跳跃模型中, 电子布洛赫波函数的相消干涉能够有效地将电子束缚在 kagome 晶格的六角形中, 从而导致近无色散的平带电子结构^[13], 还有可能在材料中形成长程磁有序. 拓扑 kagome 磁体在实验上实现了众多以往理论预测的拓扑物理, 是一类新兴的拓扑自旋层状材料. 基于层状磁性材料这一家族出发, 层状磁性拓扑材料不仅同样能将材料的自发磁化维持至极端的二维极限, 具有简单的磁基本单元, 同时, 某些材料在这种极端的二维极限下往往还保留拓扑特性^[14]; 还有材料能根据堆垛这些二维极限层来调控其磁性和拓扑特性, 呈现具有层数依赖关系的拓扑特性^[15]. 最后需要说明的是, 本综述仅包括层状磁性拓扑材料和具有准二维结构 (如 kagome 层状晶格) 的磁性拓扑材料, 其他材料不在本综述的讨论范围内.

上述介绍的层状磁性拓扑材料的构建、制备方式多样, 大多材料都能使用传统的合成方法制备, 例如: 合成本征反铁磁拓扑绝缘体 MnBi_2Te_4 系列可以用分子束外延法^[16]、真空熔炼法^[17,18]、(自助)熔剂法^[19,20]、垂直布里奇曼法^[21]等; 合成磁性外尔

半金属 $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ 可利用自助熔剂法^[22–24]、布里奇曼法^[25]、分子束外延法^[26]等; 而拓扑 kagome 磁体中, Mn_3Sn 则有报道是采用直拉单晶制造法和电弧熔炼法结合的方法^[27]或布里奇曼法^[28]合成, Mn_3Ge 可以利用布里奇曼-斯托克巴杰法^[29]合成, Fe_3Sn_2 也能通过自助熔剂法^[30]合成, 还能通过碘催化的方法熔炼^[31], FeSn 能通过化学气相传输法合成^[14]等. 除了上述合成的体材料, 还可以利用晶体的 (准) 二维结构特性对块材进行机械剥离或减薄, 得到更小的磁单元结构. 可见, 高质量的层状磁性拓扑材料基本上可以利用传统的方法合成, 因此相对容易开展不同类型的实验研究, 受到更为广泛的关注, 具有一定的潜在应用前景.

2 层状磁性拓扑材料的晶体、磁、电子结构

本节将介绍所涉及的几种拓扑磁性层状材料的晶体结构、磁结构、电子结构, 为后面介绍其拓扑物理效应进行铺垫.

2.1 磁掺杂拓扑绝缘体

目前领域内研究得最多、历史最悠久的本征拓扑绝缘体是 V-VI 族多元化合物 $(\text{Bi,Sb})_2(\text{Se,Te})_3$, 其晶体结构属于 $D_{3d}^5 (R\bar{3}m)$ 六方晶系, 沿着 $[0001]$ 方向, 该材料是由范德瓦耳斯力堆垛而成的二维材料, 每一层原子面上只有同族的原子 (如均为 V 族或均为 VI 族), 而每一个范德瓦耳斯力层内则由两个 V 族原子层与三个 VI 族原子层按照 -VI-V-VI-V-VI- 的方式排列, 其中 V-VI 之间由不同强度的共价键和离子键结合而成, VI-VI 之间则由范德瓦耳斯力结合, 称为五原子层 (quintuple layer). 而磁掺杂的拓扑绝缘体是将少量过渡金属原子取代 V 族元素的原子位置, 通过磁交换耦合机制产生长程磁有序, 形成磁性拓扑绝缘体. 当然, 根据不同材料的合成条件和方式, 这些过渡金属掺杂原子也有一定概率取代不同的 VI 族元素原子位置, 甚至形成比较复杂的缺陷、杂质, 产生局域的微观磁结构. 这种磁掺杂拓扑绝缘体往往具有长程的、垂直各向异性的铁磁序, 即其易轴垂直于层状解离面, 居里温度约为 20—30 K^[32]. 目前, 关于磁掺杂拓扑绝缘体的磁序机制有 Van Vleck 机制和 Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY) 机制^[33–35], 但根据

实验研究结果, 拓扑绝缘体表面磁结构非常复杂, 单凭 Van Vleck 机制不能较好地解释表面态对磁性的影响, 而体态载流子调制可能是由 RKKY 交换相互作用主导. 所以, 目前对磁掺杂拓扑绝缘体的磁起源认为两种机制普遍共存, 取决于材料的合成方法等条件, 且 Van Vleck 机制和 RKKY 机制互有强弱、相互制衡. 磁掺杂拓扑绝缘体具有非常丰富的物理现象^[8], 已经发现的效应包括量子反常霍尔效应^[32]、轴子绝缘体态^[36,37]、拓扑磁电效应^[38]、自旋轨道矩^[39,40]、拓扑霍尔效应^[41,42]、马约拉纳费米子态^[43]等. 由于磁掺杂拓扑绝缘体的研究已经有将近 10 年的发展, 其基本的物理已研究得比较清楚, 本综述将不再赘述.

2.2 本征磁性拓扑绝缘体

近年发现的具有本征磁序的拓扑绝缘体 MnBi_2Te_4 及其系列材料, 兼备非平庸的拓扑性、二维的层状材料结构、磁序来源非掺杂等优点, 克服了磁掺杂导致的磁带隙不均匀性. 同时, 尽管其磁有序温度和磁掺杂拓扑绝缘体接近, 均约为 20—30 K, 但由于其磁序主要来自于化学配比组分的过渡金属元素 (Mn), 它不仅能实现磁掺杂体系中大多数的物理效应, 而且其实现温度普遍比掺杂体系高至少一个数量级, 因此吸引了非常广泛的关注.

2.2.1 晶格结构

本征磁性拓扑绝缘体 MnBi_2Te_4 是一种 A-B-C 型密堆积层状材料, 与本征/磁掺杂拓扑绝缘体不同的是, 它的结构基本单元是由 V, VI 族元素 Bi 和 Te、过渡金属元素 Mn 组成七原子层 (septuple layer, SL) 结构, 形成 -VI-V-VI-TM-VI-V-VI- 的截面堆垛, 其中过渡金属元素位于 SL 的中心, 如图 1(a) 所示^[44]. SL 层内原子间形成较强的共价键, 而层间 VI-VI 元素的结合方式则是范德瓦耳斯力相互作用主导. 有趣的是, 通过对 MnBi_2Te_4 这类拓扑绝缘体进行晶格结构上的改造, 能形成新的磁序乃至拓扑序, 例如对 Mn 元素进行过渡金属元素替换^[45] 或对 Bi 元素进行 Sb 替换/掺杂, 可生成一大类具有不同磁序的材料^[44]. 另外, 如图 1(b) 所示, 在 SL 之间插入若干层本征拓扑绝缘体 Bi_2Te_3 ^[46], 即从本征磁性拓扑绝缘体 MnBi_2Te_4 出发衍生出 $\text{MnBi}_{2n}\text{Te}_{3n+1}$ 系列化合物或超晶格, 同

时还取决于材料的厚度、插层结构、表面原子种类等, 也能对材料的磁有序、磁特性进行调控, 甚至形成新的拓扑相^[19,46–49].

2.2.2 磁结构

根据理论计算和实验研究表明^[19,46–49], MnBi_2Te_4 及其大多数的衍生化合物 $\text{MnBi}_{2n}\text{Te}_{3n+1}$ 的磁结构均为 A 型反铁磁序, 即在 SL 层内 Mn 是铁磁性耦合, 而层间则是反铁磁性耦合. 通过调节插入本征拓扑绝缘体 Bi_2Te_3 的厚度, 能调节反铁磁序的磁特性, 如磁翻转磁场大小和反铁磁层间的交换作用强度等^[45], 从而改变实现反常霍尔效应、自旋翻转等效应所需的磁场强度. 近期的理论研究表明, 通过将 Bi 替换成 Sb 所形成的 MnSb_2Te_4 也具有反铁磁序^[50], 但实验结果却表明 MnSb_2Te_4 在 25 K 以下具有自发净磁矩, 结合第一性原理计算证明它可能是亚铁磁性的外尔半金属^[51,52], 但这与实验结果有较大差异, 不同的样品合成方法得到的磁有序不一致, 有报道称是具有本征磁性的拓扑绝缘体, 是居里温度为 45—50 K 的铁磁性^[53], 也可能是奈尔温度约为 19 K 的反铁磁性^[54,55]等. 近期 X 射线衍射和中子衍射的实验揭示^[51], 出现这种磁有序差异的可能原因是在所合成的 MnSb_2Te_4 中出现 Mn 和 Sb 原子的相互替代, 即形成反位无序 (antisite disorder), 造成反铁磁序和亚铁磁序的共存, 相对于 Mn 原来所在的 3a 位置, Mn 原子会在 6c 位置沿着 *c* 轴方向形成反平行的自旋结构, 最终使 Mn 原子在一个晶胞中贡献约 $2.1\mu_B$ 的磁矩 (μ_B 为玻尔磁子). 在研究 $\text{Mn}(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_4$ 系列合金时进一步确认了这一结论, 且证实 MnSb_2Te_4 中的磁相互作用、局域的化学组分对磁有序影响非常大^[53,55].

根据理论计算, 由于 MnBi_2Te_4 的 A 型反铁磁序对拓扑性质可能存在一定的影响, 其拓扑性质会随层数的奇偶性有一定的依赖关系^[15]. 近期的反射磁圆二向色性谱研究了从单层到少层的 MnBi_2Te_4 在改变层数、温度、外磁场等实验条件的磁行为, 发现 MnBi_2Te_4 中自旋翻转所需要的外磁场随其 SL 层数变化存在一种有趣的奇偶效应^[15], 进一步的理论计算表明其中主导的因素可能是材料表面自旋翻转和体自旋翻转的演化. 随着温度升高, MnBi_2Te_4 从反铁磁序演变成顺磁行为. 可见, MnBi_2Te_4 属于一种弱反铁磁体, 能通过一定大小

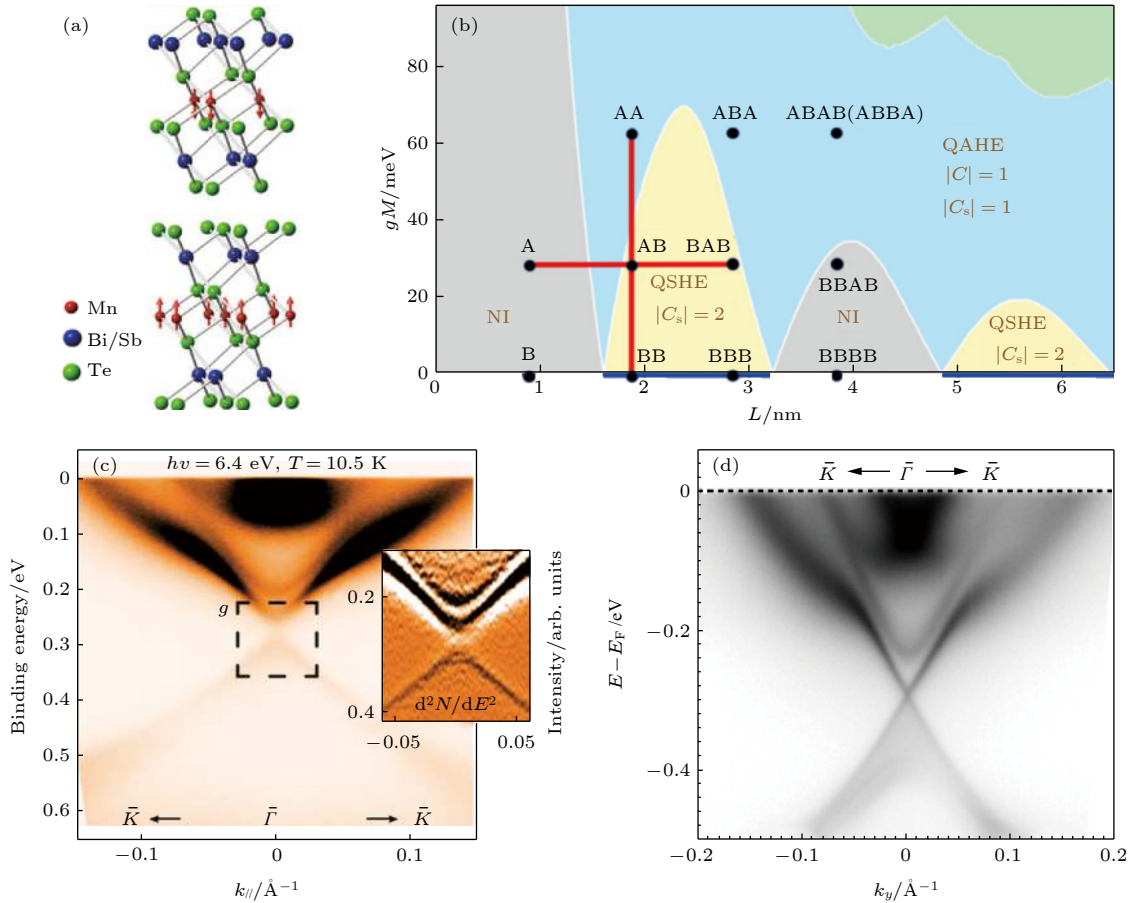


图 1 本征反铁磁拓扑绝缘体 MnBi_2Te_4 的晶格结构、磁结构和电子结构 (a) 晶格结构示意图, 其中 Mn 原子的自旋如红色箭头所示, 材料呈 A 型反铁磁序; (b) 理论上不同厚度、磁化强度的 MnBi_2Te_4 能实现的拓扑相; (c), (d) 利用角分辨光电子能谱测量的表面能带结构. 图 (a) 来自文献 [44], 图 (b) 来自文献 [46], 图 (c) 来自文献 [21], 图 (d) 来自文献 [57]

Fig. 1. Crystalline, magnetic, and electronic structures of intrinsic antiferromagnetic topological insulator MnBi_2Te_4 : (a) Schematic crystalline structure, the spins of Mn atoms are shown as red arrows, showing a type-A antiferromagnetic order; (b) topological phase diagram of MnBi_2Te_4 with different thicknesses and magnetizations; (c), (d) angle resolved photoemission spectroscopies of surface electronic structures. (a) is adopted from Ref. [44], (b) from Ref. [46], (c) from Ref. [21], and (d) from Ref. [57].

的外磁场作用和特定温度控制, 使不同层数的样品具有不同的磁结构, 进而操纵该材料相关的量子效应.

2.2.3 电子结构

在低于奈尔温度时, 虽然 MnBi_2Te_4 的反铁磁序破坏了时间反演对称性, 但由于 Mn 原子层在层内显示出铁磁耦合, 材料总体满足时间反演 T 和空间平移 $\tau_{1/2}$ 的联合对称性 $S = T\tau_{1/2}$, 体系存在 Kramers 简并, 使得三维反铁磁序的 MnBi_2Te_4 在拓扑上属于二维拓扑不变量 Z_2 分类 [56]. 因此, 区别于本征拓扑绝缘体的时间反演对称保护, 此本征反铁磁拓扑绝缘体受到 S 联合对称性保护. 有趣的是, 在 S 对称性作用下, 材料只有在特定的、满足 S 对称性的晶面上才会具有拓扑保护的无带隙表面

态, 呈现线性狄拉克锥型色散; 而其他不满足 S 对称性的晶面上的表面态则被打开一个带隙, 成为一种弱的拓扑绝缘体 [56]. 根据这一特性可以通过选取材料的晶面或生长特定晶向的材料获得相应的拓扑物性.

然而, 近期不同课题组使用不同的 MnBi_2Te_4 样品进行角分辨光电子能谱研究, 各自得到的拓扑表面态结果存在较大分歧. 如图 1(c) 和图 1(d) 所示, 近期的几个实验结果 [57–59] 表明, 在 MnBi_2Te_4 面上的拓扑表面态并没有出现本该因反铁磁序而打开的能隙, 反而观察到无能隙狄拉克锥能带; 相反, 在 Bi_2Te_3 表面上则出现了能隙, 这与早期的理论、实验结果不一致 [21]. 理论上, 一个可能的解释是 [57], 由于 MnBi_2Te_4 表面磁序与体磁序的不同, MnBi_2Te_4 表面受到时间反演对称性保护而显示出

无能隙;而在 Bi_2Te_3 表面,层间原子轨道的耦合作用导致磁性和杂化共同作用,最后打开了能隙.另外,准粒子干涉实验发现, MnBi_2Te_4 中电子的散射方向、色散关系与理论计算结果不一致^[60],同时实验还发现能带的自旋结构分布也受到层间能带杂化的影响.当然,可能的解释也包括不同实验组合成的样品的质量有所不同,因为 MnBi_2Te_4 材料自身的稳定性欠缺,实验结果更加值得深究.关于反铁磁拓扑绝缘体 MnBi_2Te_4 的拓扑表面态电子结构的研究还需要进一步的实验探索,不过无论如何, MnBi_2Te_4 表现出不同于传统的本征、磁掺杂拓扑绝缘体中的体表对应关系, MnBi_2Te_4 的表面态似乎不完全由其体态拓扑性质决定.

2.3 磁性外尔半金属

除了拓扑绝缘体这一里程碑式的发现,近年来领域还发现了以外尔半金属(如 TaAs ^[61])、狄拉克半金属(如 Na_3Bi ^[62])等为代表的拓扑半金属.在非磁性的外尔半金属中,时间反演对称性的存在使得反常霍尔效应为零,然而,在磁性外尔半金属中,非零的贝里曲率的存在,会产生巨大的反常霍尔效应,同时进一步的实验表明磁性外尔半金属的反常霍尔角也非常大,因此磁性外尔半金属能在自旋电子器件中有重要的潜在应用.然而,理论上预测的几种磁性外尔半金属,例如 $\text{Re}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ (Re 为稀土元素)^[63–68], HgCr_2Se_4 等在实验上尚未观察到理想的反常霍尔效应.对于 $\text{Re}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$, 领域内目前认为在零磁场下仍不能确认这种磁性外尔半金属的主要原因是,外尔点能随磁序参量而迅速演变,配对最终会在布里渊区边界湮灭,造成电荷带隙很容易被打开,只在磁畴处剩下表面态的金属部分^[66].另外,即使在部分 $\text{Re}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ (如 $\text{Re} = \text{Nd}, \text{Pr}$)^[66] 中发现了非线性的霍尔效应,且似乎与材料的外尔半金属态^[65]、能带接触点的半金属态相关,但非线性的霍尔效应同时也在具有 all-in-all-out (AIAO) 的自旋态和电荷带隙^[69]的材料(如 $\text{Re} = \text{Eu}, \text{Y}$)^[66,70–72] 中发现,因此其微观的物理起源是由于内禀还是外禀因素(例如残余应力^[63]、Ir 偏离了非磁性的离子态 Ir^{3+} 而产生铁磁性^[72] 等)仍然不清晰.对于 HgCr_2Se_4 , 有实验观察到了其半金属特性,且具有 105 K 的居里温度,成为支撑磁性外尔半金属的重要实验证据^[73].然而,输运实验上所得到的反常霍尔电阻率不仅较小^[73,74], 大约在

0.1 $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$ 量级,还需要和普通霍尔效应进行分离和修正;另外,实验还发现反常霍尔电阻和电导都与温度 T 的 $1/2$ 次方 \sqrt{T} 成线性正比,并正比于样品中的缺陷、无序,揭示出其外禀的来源的可能性,即主要来源于费米面附近的散射^[74].理论上可能需要对能带贝里曲率中的本征项进行更深入的分析^[7,75],同时引进杂质散射的相对论模型,考虑磁交换、自旋轨道效应、电子-电子相互作用等^[76–78] 才能彻底解释这些实验结果.上述的实验结果与理论的偏离,可能的原因还有这些材料的外尔点与费米能级距离较大,或者由于拓扑平庸的费米面的载流子浓度非常高,输运实验中难以测得外尔点导致的拓扑非平庸现象^[79].这一问题直到近年才取得突破,实验上在一类 Shandite 化合物半金属中观察到巨大的反常霍尔电阻,更重要的是在这材料体系中同时发现了磁性外尔半金属存在的迹象,因此这类化合物引起了广泛的关注.相对于 $\text{Re}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ 和 HgCr_2Se_4 等磁性外尔半金属的候选材料,此类化合物的外尔点距离费米能级更近(如 $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ 只离费米能级约 60 meV),同时材料中的载流子浓度非常低,因此材料的物性相对较容易被外尔点所主导^[79].经研究发现,在这类材料中观察到的反常霍尔效应主要来源于材料内的 kagome 层状晶格结构所产生的特殊的磁性和拓扑特性.典型的例子是半金属材料 $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$, 它在 Shandite 体系中具有最高的磁有序温度 (175 K), 其铁磁性主要来源于 Co 原子所构成的 kagome 层状晶格,它所形成的铁磁性具有面外各向异性.近期的理论计算^[22,79] 显示,在 $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ 中,一个自旋方向的通道在费米能级附近的能隙具有单自旋性质,而另一个自旋方向的通道则出现能带翻转和线性交叉色散,具有磁性外尔半金属的关键特征,近期的实验也证实了 $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ 是磁性外尔半金属^[22].

另外,近年引起广泛关注的非共线反铁磁材料 Mn_3Sn 和 Mn_3Ge 也被发现具有新颖的拓扑特性,理论预测和现阶段的实验结果均表明它们也是磁性外尔半金属.类似于 $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$, 在 Mn_3Sn 和 Mn_3Ge 中,过渡金属 Mn 也形成了 kagome 晶格,具有非共线反铁磁结构,其磁矩方向可以用大约几百奥斯特的外磁场控制.另外,理论计算和近期的实验表明,在 Mn_3Sn 和 Mn_3Ge 中存在与拓扑特性相关的巨反常霍尔效应、反常能斯特效应、自旋霍尔效应和自旋能斯特效应等丰富的物理效应.

2.3.1 晶格结构

如上文所述, $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ 是 Shandite 化合物家族里一类具有 kagome 晶格的磁性外尔半金属. Shandite 化合物具有 $M_3M'_2X_2$ 的化学式 (M 为过渡族金属, M' 为主族金属, X 为 VI 族元素), 其中 kagome 晶格由过渡金属元素所构成. 因此, 沿着 $[0001]$ 方向会有由不同元素占据的六方晶格, 如 6 个 Sn 原子、6 个 S 原子、6 个 Co 原子和 1 个 Sn 原子组成的 kagome 晶格, 其中 Sn 原子位于 Co 原子构成的 kagome 点阵中心, 形成 S-Sn- Co_3Sn 的三明治结构, 即沿着 $[0001]$ 方向为 Sn-[S-(Co_3Sn)-S] 的准二维晶格结构, 如图 2(a) 所示 [22].

本综述涉及的另一类具有 kagome 层状晶格的磁性外尔半金属 Mn_3X ($X = \text{Ge}, \text{Sn}$) 二元合金, 如图 3(a) 所示 [27], 这系列材料具有 Ni_3Sn 型晶格结构, 属于 $P6_3/mmc$ 空间群, 其六边形单元由两层 Mn 沿着 $[0001]$ 方向堆叠, 每一层中的 Mn 原子形成 kagome 晶格, 而 X 原子则在一个六边形的中

心, 形成如图 3(b) 的六方准二维结构 [27], 可以看作一个扭曲的、由正八面体组成的三角管结构. 这个晶格结构只有在 Mn 过量的时候才能稳定, 一般情况下 Mn 会随机占据 Sn 原子位置.

2.3.2 磁结构

$\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ 具有本征的垂直铁磁序, 其磁性来自于 Co 原子所构成的 kagome 晶格, 每个 Co 原子的磁矩强度为 $0.3\mu_B$, 磁各向异性约为 0.6 meV [80]. $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ 的铁磁性较强, 具有非常强的磁各向异性, 居里温度约为 175 K, 具有较大的磁矫顽力. 由于 kagome 层间磁交换耦合强度是层内的一半左右, 因此, 总体上看它的磁序呈现准二维特征. 而在 Mn_3X ($X = \text{Ge}, \text{Sn}$) 中, 实际情况中有面内的轻微扭曲, Mn 原子在面内形成 AIAO 型的非共线反铁磁结构, 如图 3(b) 所示, 每个 Mn 原子磁矩约为 $3\mu_B$. 由于存在自旋阻挫, Mn_3X 晶格经常呈现具有很小的净铁磁矩 (平均每个 Mn 原子贡献约 $0.002\mu_B$) 的倒三角自旋结构 [27].

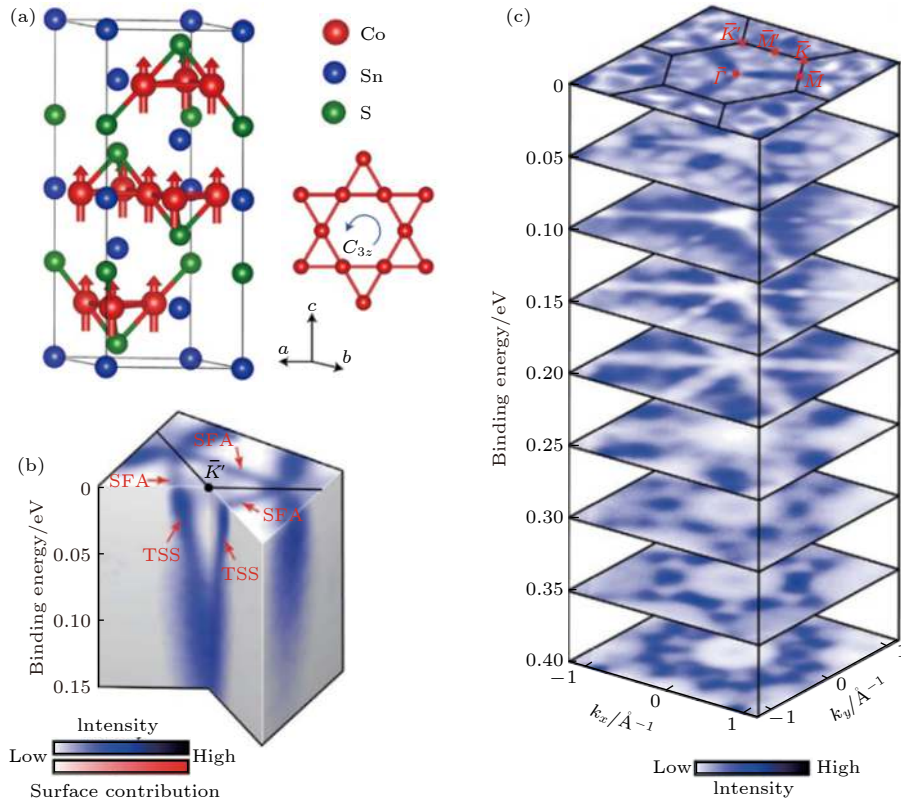


图 2 磁性外尔半金属 $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ 的晶格结构、磁结构和电子结构 (a) 晶格结构示意图, 其中 Co 原子的自旋如红色箭头所示, 材料呈铁磁序; (b), (c) 利用角分辨光电子能谱测量的能带结构. 图 (a) 来自文献 [22], 图 (b) 和图 (c) 来自文献 [82]

Fig. 2. Crystalline, magnetic, and electronic structures of magnetic Weyl semimetal $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$: (a) Schematic crystalline structure, the spins of Co atoms are shown as red arrows, showing a ferromagnetic order; (b), (c) angle resolved photoemission spectroscopies of the electronic structures. (a) is adopted from Ref. [22], (b) and (c) from Ref. [82].

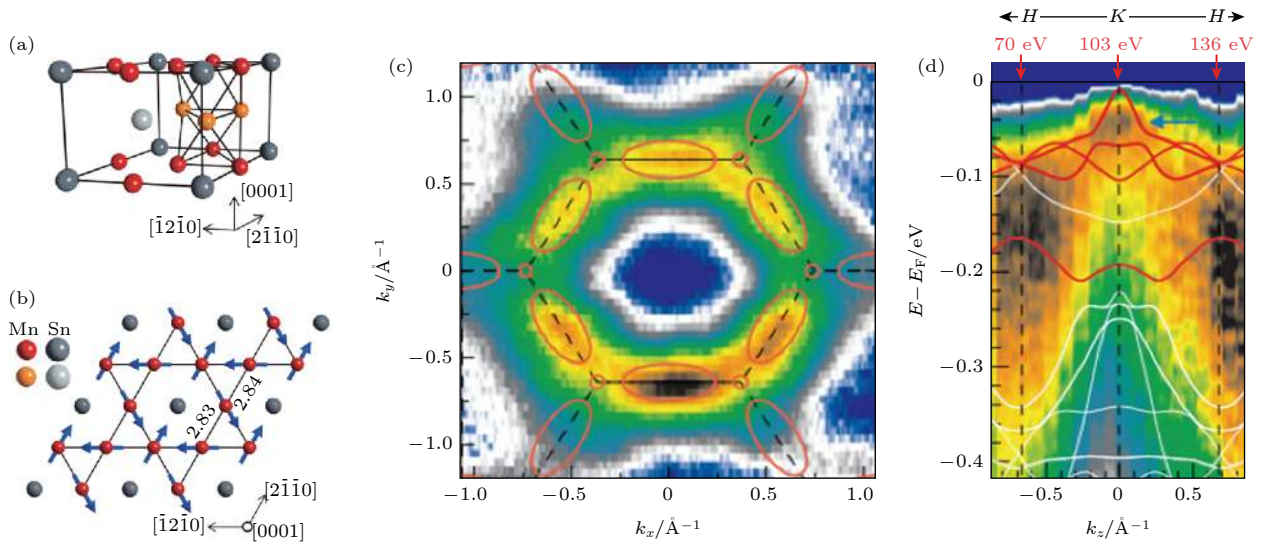


图3 磁性外尔半金属 Mn_3Sn 的晶格结构、磁结构和电子结构 (a), (b) 晶格结构示意图, 其中 Mn 原子的自旋如蓝色箭头所示, 材料呈反铁磁序; (c), (d) 利用角分辨光电子能谱测量的能带结构. 图 (a) 和图 (b) 来自文献 [27], 图 (c) 和图 (d) 来自文献 [84]

Fig. 3. Crystalline, magnetic, and electronic structures of magnetic Weyl semimetal Mn_3Sn : (a), (b) Schematic crystalline structure, the spins of Co atoms are shown as blue arrows, showing an antiferromagnetic order; (c), (d) angle resolved photoemission spectroscopies of the electronic structures. (a) and (b) are adopted from Ref. [27], (c) and (d) from Ref. [84].

2.3.3 电子结构

在能带结构中, 外尔半金属具有优异的拓扑特性, 主要来源是电子体能带结构中的外尔节点, 而这种节点一般由于破缺空间翻转对称性或时间反演对称性所形成, 具有明确的手性, 并且与费米弧表面能带有关. 费米弧从一个外尔节点出发, 在表面二维动量空间内以相反的手性终止于另一个外尔节点, 即一种不连续的费米面结构 [81]. 因此, 体态上外尔节点的存在保证了费米弧的形成. 如图 2(b) 和图 2(c) 所示, $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ 在费米能级附近有三条因能带交叉而产生的节线环, 以及由于强自旋轨道耦合打开而产生的三对外尔节点, 这一预测的能带结构在近期实验上成功被观察到 [82]. 同期的实验 [24] 观察到了由 Co 原子构成的 kagome 晶格, 并通过分析电子在不同原子终端面发生弹性散射时的准粒子干涉花样, 获得了不同的表面态费米弧的色散关系. 研究发现 [24] 在 Sn, Co, S 三个不同的终端面上施加不同表面电位, 可以修改费米弧的轮廓和外尔点的连通性. 在 Sn 终端面上能观察到布里渊区内外尔点的费米弧连通性, 而在 Co 面上, 这种连通性会跨越相邻的布里渊区域, 在 S 面上, 费米弧会与拓扑平庸的体态和表面状态发生交叠. 此实验结果同时验证了外尔半金属 $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ 中的拓扑保护和非拓扑保护的电子特性, 确立了其体态-表面态之间的关联.

外尔半金属既可以是非磁性的、铁磁性的, 也可以是反铁磁性的, 只要其空间翻转对称性 (P) 和时间反演对称性 (T) 组成的 PT 对称性被破缺. 在磁性外尔半金属 Mn_3X 中存在非共线反铁磁自旋结构, 其中的反铁磁交换耦合和 Dzyaloshinskii-Moriya 相互作用, 由于破缺了时间反演对称性 T , 因此也破缺了 PT 对称性, 从而允许能带中出现外尔点 [83]. 当不考虑材料中的自旋轨道耦合时, Mn_3X 的能带结构中低能量附近会形成围绕 K 点的节点环; 当考虑自旋轨道耦合后, 该节点环会演化成 K 点附近的多对外尔点, 因此一般情况下强自旋轨道耦合是形成外尔半金属的必要条件. 另外, 磁性外尔半金属的一个典型能带特点是某个自旋方向通道在费米能级附近是具有带隙的, 但在另一个自旋通道中则为有强的能带翻转和线性交叉. 近期利用角分辨光电子能谱 [84] 观察了 Mn_3Sn 的电子结构, 如图 3(c) 和图 3(d) 所示, 与上述理论预测基本相符.

2.4 磁性狄拉克半金属

3d 过渡金属的 kagome 层状晶格是研究在关联拓扑相中具有对称性保护的电子态的理想平台, 能容纳不同类型的量子磁态. 如上文所述, 在近期发现的磁性外尔半金属中, kagome 晶格对拓扑相的形成起了非常重要的作用. 除了磁性外尔半金

属, kagome 晶格也能成为磁性狄拉克半金属的材料母体, 近期理论和实验都研究表明, 有一系列具有 kagome 晶格的层状磁性材料具有狄拉克电子的能带结构或电子特性, 是狄拉克半金属的重要候选材料. 尽管磁性外尔半金属、磁性狄拉克半金属的形成并非一定需要 kagome 晶格, 但具有 kagome 晶格的磁体与拓扑材料确实具有相当大的重叠部分, 研究具有 kagome 晶格的磁性材料对寻找新型拓扑材料具有重要的探索意义. 这一节将主要讨论两种具有 kagome 层状晶格的磁性狄拉克半金属—— Fe_3Sn_2 , FeSn .

2.4.1 晶格结构

在部分具有 kagome 晶格的二元金属间化合物 T_mX_n ($T = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$ 等过渡金属; $X = \text{Sn}, \text{Ge}$; $m:n = 3:1, 3:2, 1:1$) 中, 不同的 kagome 层、间隔层的堆垛方式能导致不同的准二维电子结构和磁结构, 往往会因此而致不同的拓扑特性, 此类磁体也称为 kagome 磁体. 除了上文所述的磁性外尔半金属 Mn_3X ($X = \text{Ge}, \text{Sn}$) 以外, 近期发现此类化合物的代表—— Fe_3Sn_2 , FeSn , CoSn , 同样具有 kagome 层状晶格 [14,31,85–87], 在存在铁磁序的条件下能承载有质量的狄拉克费米子态, 是磁性狄拉克半金属的重要候选材料. 对于 T_mX_n 系列材料, 其 kagome 晶格由 3d 过渡金属 ($T = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$)

组成, kagome 晶格中心则由 IV 族原子 X ($X = \text{Sn}, \text{Ge}$) 填充, 间隔层由 X 原子组成, 形成六方晶格. 这些 kagome 晶格在面内都有不同的平移, 并且由不同的 kagome 层 (记为 A/B) 与间隔层 (记为 S) 进行堆垛 [14], 如 AB, ABSBCSCAS, ASA, 随着 $X:T$ 比例的增加, 材料会更显二维性. 对于本节介绍的 Fe_3Sn_2 , 如图 4(a) 所示 [85], 它具有双层 kagome 结构, 空间点群属 $R\bar{3}m$, 可以看作是一层锡烯被两层 Fe_3Sn 夹着. 由于这些层之间的结合力较弱, Fe_3Sn_2 样品很容易被解理出 FeSn 或 Sn 终止面. 而 FeSn 的晶格结构相对 Fe_3Sn_2 和 Mn_3X 都要简单, FeSn 中每个晶胞中只存在一个 kagome 层, 如图 5(a) 所示 [88], 其中的 kagome 层与层之间距离较大, 是此类化合物中最接近二维极限的磁性狄拉克半金属.

2.4.2 磁结构

早期的实验研究 [89] 表明 Fe_3Sn_2 是一种不寻常的磁性导体, 居里温度高达 670 K, 其饱和磁场和饱和磁化强度与温度依赖关系不明显, 在低温下的饱和磁化强度约为每个 Fe 原子 $1.9\mu_B$, 是一种软磁体 [31]. 另外有研究指出 [13], Fe_3Sn_2 中的这种高温铁磁序可能是与电子关联和 kagome 晶格的协同作用有关. 由于 Fe_3Sn_2 中存在 kagome 平带, 这种平带具有较高态密度和较大的在位库仑能, 这使

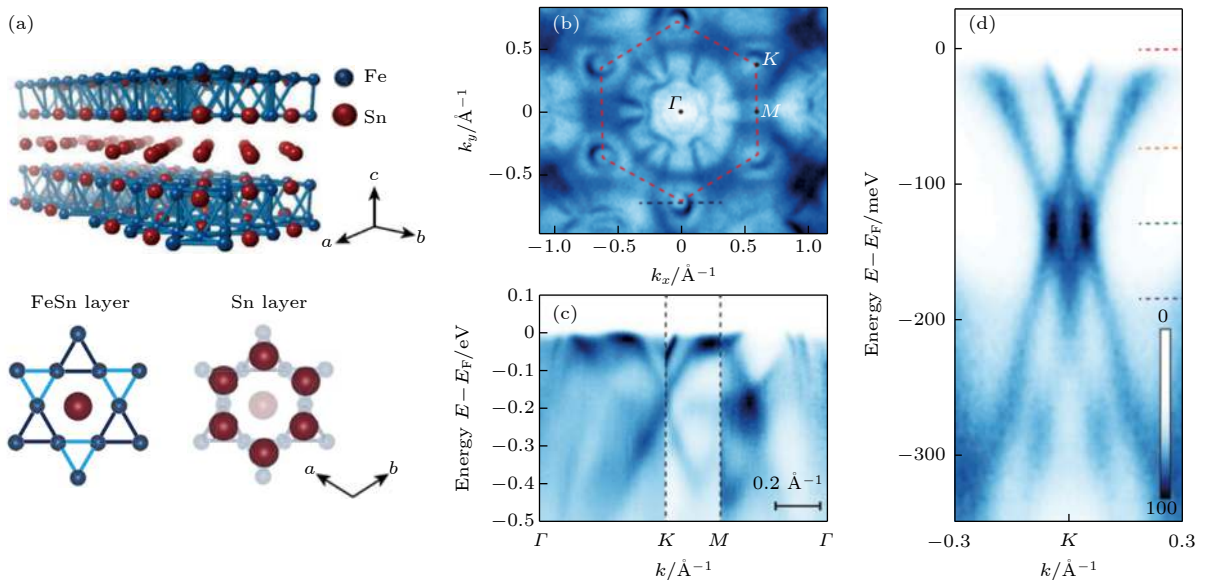


图 4 磁性外尔半金属 Fe_3Sn 的晶格结构和电子结构 (a) 晶格结构示意图; (b)–(d) 利用角分辨光电子能谱测量的能带结构. 图 (a) 来自文献 [85], 图 (b)–(d) 来自文献 [31]

Fig. 4. Crystalline and electronic structures of magnetic Weyl semimetal Fe_3Sn : (a) Schematic crystalline structure; (b)–(d) angle resolved photoemission spectroscopies of the electronic structures. (a) is adopted from Ref. [85], (b)–(d) from Ref. [31].

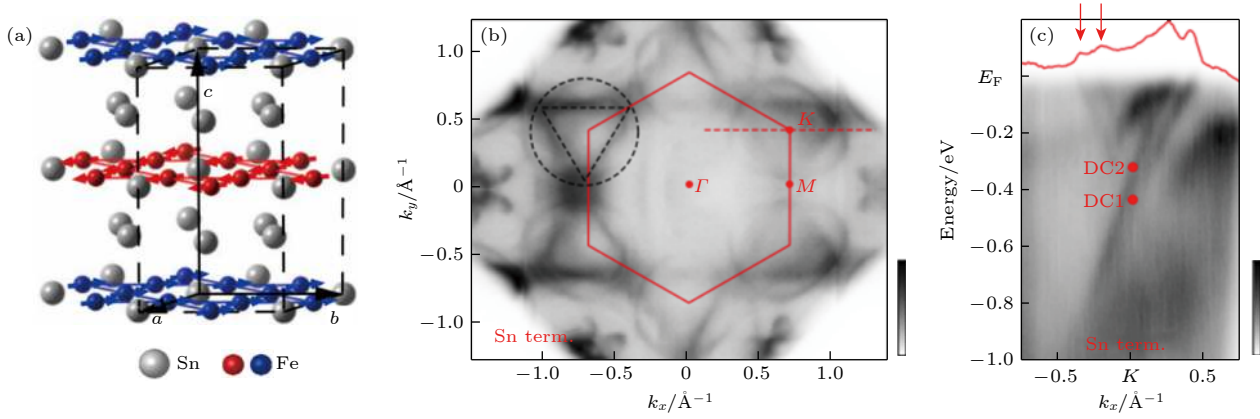


图 5 磁性外尔半金属 FeSn 的晶格结构、磁结构和电子结构 (a) 晶格结构示意图, 其中 Fe 原子的自旋如红、蓝色箭头所示, 材料呈反铁磁序; (b), (c) 利用角分辨光电子能谱测量的能带结构. 图 (a) 来自文献 [88], 图 (b) 和图 (c) 来自文献 [14]

Fig. 5. Crystalline, magnetic, and electronic structures of magnetic Weyl semimetal FeSn: (a) Schematic crystalline structure, the spins of Fe atoms are shown as red and blue arrows, showing an antiferromagnetic order; (b), (c) angle resolved photoemission spectroscopies of the electronic structures. (a) is adopted from Ref. [88], (b) and (c) from Ref. [14].

得 Fe_3Sn_2 铁磁序的 Stoner 判据得以满足 [13]. 从实空间看, 这种电子间较强的在位库仑相互作用会使束缚在六角形晶格内的电子自旋极化, 同时, 分子间磁交换作用能产生局域极化自旋磁矩, 这两种效应共同通过共享 Fe 原子的六角形网格发生耦合, 从而导致长程铁磁序. 最近, 类似的平带也在 CoSn 中发现 [87]. 而 $m:n = 1:1$ 的 FeSn 则为一种反铁磁体, 在每个 kagome 晶格内, Fe 原子发生铁磁性耦合, 而沿着 c 轴的 kagome 晶格则为反铁磁性耦合. FeSn 还可以看作是一系列的 Fe_3Sn kagome 晶格的堆垛, 早期的中子衍射实验 [90] 证明每个 Fe_3Sn kagome 晶格的磁化方向平行于 $[3.732, 1, 0]$ 方向.

2.4.3 电子结构

如图 4(b)—(d) 所示, 利用角分辨光电子能谱对 Fe_3Sn_2 进行观察, 可以看到, 在布里渊区的 K 和 K' 附近存在一对准二维狄拉克锥 [31]. 这一对狄拉克锥的中心在 K 点, 并且有能量上的区分, 如图 4(d) 所示. 另外, 结合扫描隧道显微术、角分辨光电子能谱、第一性原理计算等手段发现, Fe_3Sn_2 还存在平带电子结构 [13]. 这与狄拉克锥型的能带形成鲜明对比, 由于狄拉克锥能带中电子的等效质量为零, 而平带中的电子具有很大的质量, 这两种极端的能带结构同时存在于 Fe_3Sn_2 中. 经研究, 影响能带平坦程度的主要因素是 kagome 晶格内布洛赫波函数的局部破坏程度, 在 Fe 原子所形成的 kagome 晶格中, 电子布洛赫波函数的相消干涉能

够有效地将电子束缚在 kagome 晶格的六角形单元中, 从而导致几近无色散的平带. 在结构相对简单的 FeSn 中, 由于反铁磁 kagome 结构破缺了每层的空间翻转对称性 P 和时间反演对称性 T , 但服从 PT 联合对称性, 是实现无质量狄拉克费米子的理想平台. 近期在 FeSn 的角分辨光电子能谱实验和输运实验中同时观察到狄拉克电子结构 (图 5(b) 和图 5(c))、平带以及 de Haas-van Alphen 量子振荡, 表明 FeSn 中共存表面态和体态的狄拉克电子 [14,88]. 通过理论计算发现, 体狄拉克能带主要来源于局域化的 Fe-3d 轨道, 而狄拉克表面态表现出完全的二维自旋极化和自旋轨道锁定特性.

3 二维磁性拓扑材料的物理效应

3.1 本征磁性拓扑绝缘体

如上文所述, MnBi_2Te_4 具有层间反铁磁排布, 其宏观磁性乃至拓扑性质会随着层数的奇偶性发生变化. 理论上, 当 MnBi_2Te_4 具有偶数层时, 层间磁矩正好互相抵消, 宏观磁矩为零. 虽然该体系从能带拓扑不变量而言应属于弱拓扑分类, 但是从拓扑场角度而言则能满足静态轴子绝缘体的实现条件, 即轴子场等于 π , 本征反铁磁性能使拓扑表面态打开能隙, 是一种天然的轴子绝缘体, 并能产生奇特的拓扑电磁响应. 当 MnBi_2Te_4 的层数为奇数时, 体系存在未被抵消的净磁矩, 当材料厚度大于一定值时, 材料的上下表面之间的耦合可以忽略, 原则上能实现量子反常霍尔效应, 即形成陈绝缘

体. 然而, 现实材料远不如理论中的模型简单, 下面将从近期针对 MnBi_2Te_4 的实验结果, 总结理论、实验发现的重要物理现象.

3.1.1 量子反常霍尔效应

量子反常霍尔效应自从在磁掺杂拓扑绝缘体中发现后一直是凝聚态物理领域的前沿热点之一. 然而, 掺杂原子的随机性、不均匀性不仅使得所产生的铁磁序欠缺稳定性和均匀性, 还会引入一定的带隙内杂质态、缺陷态, 这使得费米能级的展宽收窄需要极低温条件, 并且不与带隙内的杂质态、缺陷态接触, 才能实现霍尔电导的完全量子化、相应磁阻的极小化. 目前, 在磁掺杂体系中, 这一极低温普遍需要 500 mK 或更低, 尽管能通过材料结构的优化^[91]使磁掺杂拓扑绝缘体实现霍尔电阻量子化的温度提高到 1 K 左右, 但其磁阻仍需要更低的温度才能进一步降低, 实现无耗散输运. 为了解决极低温这一问题, 近年来领域一直寻找一种非磁掺杂、具有本征磁序的拓扑绝缘体, 期望能从根本上解决磁掺杂的不均匀问题, 将量子反常霍尔效应的实现温度大幅度提高.

直至近年, 一个相对比较理想的磁性拓扑绝缘体被理论预测、实验证实, 即上文提到的具有本征反铁磁序的拓扑绝缘体 MnBi_2Te_4 , 材料中的磁性主要来源于 Mn, 而 Mn 具有确定化学计量比和确定的原子晶格位置并且有序排列, 材料的奈尔温度在 24 K 左右. 通过角分辨光电子能谱测量发现^[16], 当 MnBi_2Te_4 的厚度不小于两个 SLs 时, 就能观察到具有狄拉克锥型的表面态, 证明它是一个三维拓扑绝缘体. 根据理论计算, 当 MnBi_2Te_4 的层厚为奇数且上下表面杂化可忽略时, 材料呈现量子反常

霍尔效应, 层厚为偶数时则处于轴子绝缘体相, 并呈现拓扑磁电效应. 有待实验证明的是, 这种具有拓扑轴子表面态的反铁磁拓扑绝缘体的三维体相在外加磁场下能否转变为磁性外尔半金属. 这种外尔半金属的电子结构非常简单, 只有一对外尔点, 是拓扑物理平台理想的研究对象. MnBi_2Te_4 的磁交换带隙约有 50 meV, 而磁掺杂拓扑绝缘体的交换带隙宽度从几个 meV 到几十个 meV 起伏 (取决于其均匀性), 相对而言 MnBi_2Te_4 的带隙更稳定、均匀, 有望在更高温度下实现量子反常霍尔效应^[45]. 直到 2020 年, 实验上在 1.4 K 的温度下, 在 5SLs 厚的 MnBi_2Te_4 样品中观察到零磁场量子反常霍尔效应^[20](图 6(a) 和图 6(b)). 有趣的是, 在实现量子反常霍尔效应的样品中调节适当的载流子浓度后, 在高磁场下还能进一步观测到常规的量子霍尔效应. 假如把实现量子反常霍尔效应的零磁场条件放宽, 对样品施加一个强磁场使得样品的反铁磁结构转变成铁磁结构, 能进一步将量子反常霍尔效应的实现温度提高到 6.5 K. 这一工作成功地证明了 MnBi_2Te_4 是一个能实现量子反常霍尔效应的本征反铁磁拓扑绝缘体. 最近的实验表明^[92], 高温量子反常霍尔效应不仅能在 MnBi_2Te_4 中实现, 还能在 MnBi_2Te_4 系列材料中形成, 如 1SL- $\text{MnBi}_2\text{Te}_4/4\text{QL-Bi}_2\text{Te}_3$ 超晶格, 当把费米能级调控到表面带隙内时, 霍尔电导也量子化到 e^2/h (e 为电子电荷, h 为普朗克常数). 然而, 目前只有将 MnBi_2Te_4 块材解理所得的 Mn-Bi-Te 薄膜才能实现量子反常霍尔效应, 还没有直接生长的外延膜可以实现这一效应, 可能的原因是材料的稳定性欠缺和费米能级的位置偏离等, 近期研究发现在

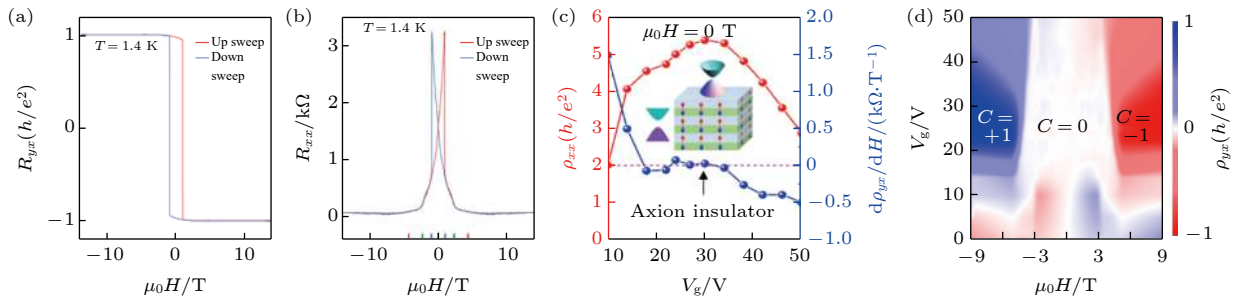


图 6 本征磁性拓扑绝缘体的量子反常霍尔效应、轴子绝缘体态 (a) 霍尔电阻; (b) 磁阻; (c) 零磁场下纵向电阻率的栅极电压调制; (d) 磁场和栅极电压调制下的相图. 图 (a) 和图 (b) 来自文献^[20], 图 (c) 和图 (d) 来自文献^[18]

Fig. 6. Quantum anomalous Hall effect and axion insulating state in the intrinsic antiferromagnetic topological insulator: (a) Hall resistance; (b) magneto-resistance; (c) gate-bias modulated longitudinal resistivity under zero magnetic field; (d) a phase diagram of magnetic field and gate bias. (a) and (b) are adopted from Ref. [20], (c) and (d) from Ref. [18].

MnBi₂Te₄ 掺杂 Sb 能有效调节其费米能级的位置, 这使 Mn(Bi, Sb)₂Te₄ 成为一种能通过优化材料成分、外延生长实现量子反常霍尔效应的候选材料^[44].

3.1.2 轴子绝缘体态

理论上在磁性拓扑绝缘体薄膜中, 当两个表面的磁化方向相同时, 两个表面分别贡献的霍尔电导为 $e^2/(2h)$, 总的霍尔电导则为二者之和, 即 e^2/h , 为量子反常霍尔效应的霍尔电导; 当磁化方向相反时, 两个表面的霍尔电导符合相反, 总的霍尔电导正好抵消为零, 这一状态理论上为静态轴子绝缘体态. 如果在 MnBi₂Te₄ 中选择 *S* 联合对称性被破缺的晶面, 则其拓扑表面态会被打开能隙, 同时材料的厚度足够让表面杂化可以忽略, 消除有限尺寸效应, 得益于自身的 A 型反铁磁序, 正好能满足表面磁化方向相反的条件, 此时的 MnBi₂Te₄ 就能实现静态轴子绝缘体态^[21,45], 其轴子场 $\theta = \pi$. 最近的实验^[18] 成功在 MnBi₂Te₄ 体系中实现了陈绝缘体和轴子绝缘体这两种拓扑量子态, 并观察到二者之间的拓扑相变. 如图 6(c) 所示, 在 6SLs 厚的 MnBi₂Te₄ 中跟踪其纵向电阻、霍尔电阻对费米面位置的依赖关系时发现, 当费米面被移至表面带隙内, 材料进入拓扑非平庸区间. 此时, 在低磁场下, 样品的纵向电阻高达 $6h/e^2$, 进入一个绝缘态, 此时的霍尔电阻为零, 这样的输运特性维持在 $-3 \sim 3$ T 的磁场区间, 是轴子绝缘体态存在的重要证据. 随着磁场继续增加, MnBi₂Te₄ 中 Mn 的反平行自旋被转变为平行自旋的状态, 此时纵向电阻迅速减小至接近零, 而霍尔电阻则增加至量子化的 h/e^2 , 体系进入到量子反常霍尔绝缘体态, 如图 6(d) 所示. 这一拓扑相变的输运实验表明 MnBi₂Te₄ 是一个实现、研究量子反常霍尔效应、轴子绝缘体态的综合平台. 然而, 这些对轴子绝缘体态的实验观察, 即零霍尔电阻、高纵向电阻, 未能完全排除平庸绝缘体的可能性^[93], 为了进一步证明量子态的拓扑性, 观察到拓扑磁电效应, 即电场诱导磁极化, 磁场诱导电极化, 仍需要进一步的实验证实.

3.1.3 其他拓扑相和拓扑相变

虽然理论上已经预测在 MnBi₂Te₄ 中能够实现量子反常霍尔效应、轴子绝缘体态, 而目前要制备能够实现这两个效应的 MnBi₂Te₄ 材料仍颇具挑战,

很多实验结果都未能达到量子化的结果^[17,19,47], 或需要不同的超晶格结构, 或很高的磁场来使材料变成铁磁态等, 这使对 MnBi₂Te₄ 的实验研究、物理图像的理解受阻, 因此, 从理论上理解这些实验结果非常具有指导意义. 对于 Mn-Bi-Te 系列材料 (如 MnBi₂Te₄, MnBi₄Te₇)^[19], 2019 年, Sun 等^[46] 通过利用有效模型和第一性原理计算发现, 二维多层的 Mn-Bi-Te 材料能够实现多种拓扑相, 不仅仅是量子反常霍尔绝缘体、轴子绝缘体, 实际的实验结果可能还会包括一些其他的量子态或拓扑相, 如时间反演对称的量子自旋霍尔效应、时间反演破缺的量子自旋霍尔效应等. 图 1(b) 总结了本征拓扑绝缘体 Bi₂Te₃ 以及磁性拓扑绝缘体 Mn-Bi-Te 系列的二维结构在磁交换场下的相图, 其中可调参量是层厚和磁交换场强度^[46].

尽管理论计算表明, 当 MnBi₂Te₄ 的层数为奇数时, 材料处于量子反常霍尔绝缘相, 偶数层时处于轴子绝缘体相, 但近期的实验^[94] 发现, 在测量厚度为 9SLs 和 10SLs 的器件中, 在外加约 5 T 的垂直磁场下, 样品的霍尔电阻量子化到半个量子电阻 ($h/(2e^2)$), 出现半量子化霍尔电阻平台, 而对应的纵向电阻趋近于零. 这一实验结果表明样品可能进入一个特殊的、陈数为 2 的拓扑态. 在理论上的理解, 这种高陈数量子态可能意味着, 当 MnBi₂Te₄ 满足特定条件时能够实现磁性外尔半金属态^[45].

另外, 通过 Bi₂Te₃ 插层所形成的 MnBi_{2n}Te_{3n+1} (这里取 $n = 2, 3$ 为例) 系列材料, 即 MnBi₄Te₇, MnBi₆Te₁₀, 近期的理论计算和实验结果发现这类材料在低温下与 MnBi₂Te₄ 类似, 均显示 A 型反铁磁, 只是随着 n 的增大 (Bi₂Te₃ 插层的增加), 层间反铁磁耦合强度会变弱, 使得铁磁序的饱和磁场降低^[19], 约 1.6 kOe ($10e = \frac{10^3}{4\pi}$ A/m) 的垂直磁场即可发生自旋翻转^[49], 奈尔温度也从 MnBi₄Te₇ 的 13 K 过渡至 MnBi₆Te₁₀ 的 11 K, 而 MnBi₆Te₁₀ 几乎显示出极化的铁磁序^[95]. 同时, 在 MnBi₄Te₇ 中通过沿着 [00L] 方向的布拉格反射实验探测到一个面内 $0.15 \mu_B/\text{Mn}$ 的磁矩^[49]. 近期的角分辨光电子能谱对 MnBi₄Te₇ 的研究显示, 它也是一个拓扑分类为 Z_2 拓扑不变量的反铁磁拓扑绝缘体, 并且根据不同终止面 (MnBi₄Te₇ 终止面和 Bi₂Te₃ 终止面) 具有两种不同的表面态^[19]. 对于 MnBi₆Te₁₀, 近期的实验表明它也是一种反铁磁拓扑绝缘体,

当在 0.1 T 外磁场作用下材料发生自旋极化, 此时会形成一个拓扑数为 $Z_4 = 2$ 的铁磁性轴子绝缘体^[96], 并观察到一个饱和的反常霍尔效应^[97]. 有趣的是, 在 $\text{MnBi}_6\text{Te}_{10}$ 中有三种不同的终止面, 分别为 BBA, BAB, ABB (A 代表 MnBi_4Te_7 , B 代表 Bi_2Te_3) 型, 而在这三种终止面上能观察到三种不同的狄拉克表面态.

3.2 磁性外尔半金属

与狄拉克费米子类似, 外尔费米子可以看作动量空间的贝里曲率通量的磁单极子, 自然会对空间中电子的运动造成影响, 一个直接的结果就是导致内禀反常霍尔效应, 以及非零贝里曲率导致的其他物理效应等, 如手性异常、反常能斯特效应. 通常情况下, 当在磁性外尔半金属中实现内禀反常霍尔效应时, 其反常霍尔电导会正比于一对手性相反的外尔费米子在动量空间的间距, 并受到外尔费米子离费米能级的距离的影响. 下面将介绍在磁性外尔半金属中发现的重要物理效应, 典型的包括巨反常霍尔效应、手性异常、拓扑增强反常能斯特效应这三种与外尔点的存在有关的量子效应, 展现出磁与拓扑相互作用下丰富的物理现象.

3.2.1 巨反常霍尔效应

在磁性外尔半金属中, 外尔节点和节线环都可能产生拓扑增强的贝里曲率, 从而在实验上观察到内禀反常霍尔效应的增强. 这一效应的大小往往取决于费米能级位置的电子占据态以及附近的能带结构. 尽管这一预测在已提出的几种磁性外尔半金属 (如 $\text{Re}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$, HgCr_2Se_4 , Co 基 Heusler 化合物等)^[98–100] 中均未能观察到, 近期实验上首先在磁性外尔半金属 $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ 观察到了巨大的内禀反常霍尔电导和巨反常霍尔角, 以及关于外尔费米子导致的奇异输运行为^[22,23]. 由于 $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ 的居里温度约为 175 K, 在低于这一温度的范围, 如 150 K, 实验上观察到了约 $1130 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ 的大反常霍尔电导, 并且这一反常霍尔电导对温度的依赖关系并不明显, 如图 7(a) 所示. 这一结果显示 $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ 的反常霍尔电导可能主要由非零贝里曲率贡献, 这一曲率对温度不敏感导致所测量的反常霍尔电导在宽温度区间内保持相对较大且稳定的值^[22]. $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ 样品的载流子浓度低, 这使得 $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ 具有一个约 20% 的巨反常霍尔角. 此反常霍尔电导和

反常霍尔角比常规磁性材料至少高出一个数量级. 同时, $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ 的正磁阻似乎随着磁场增加没有呈现饱和的趋势, 具有补偿型半金属的特征. 进一步的实验表明^[101], 通过在 $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ 中掺杂 Ni, 即 $\text{Co}_{3-x}\text{Ni}_x\text{Sn}_2\text{S}_2$, 观察到异常增强的反常霍尔电导, 观测值约为 1380 S/cm. 通过分离反常霍尔效应的内外禀贡献发现, 内禀反常霍尔电导为 1340 S/cm, 因此这种异常增强的反常霍尔电导几乎完全来自于内禀贡献. 另外, 反常霍尔角和反常霍尔因子同时获得增强, 最大值分别达到 22% 和 2.3 V^{-1} . 在 $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ 中掺杂 Ni 主要表现为多电子掺杂, 这样的增强现象无法基于刚带模型理解, 目前将这一增强效应归咎于无序的掺杂对贝里曲率产生的影响.

对于另一类磁性外尔半金属 Mn_3X ($\text{X} = \text{Ge}, \text{Sn}$), 其磁序为反铁磁, 几乎没有净磁矩. 相比于铁磁性材料的反常霍尔效应而言, 理论上 Mn_3X 应该不会表现出反常霍尔效应. 而实验上, Mn_3X 这种非线性三角反铁磁性却也观察到很大的反常霍尔效应^[27–29,102]. 如上文所述, 这源于材料中的手性自旋结构所产生的非零贝里曲率, 且这一反常霍尔效应的主要贡献来源于内禀电子结构, 同时这一来源导致的反常霍尔电导比外禀 (净磁矩) 因素导致的反常霍尔效应更大. 以 Mn_3Ge 为例^[29], 图 8(a) 显示了 Mn_3Ge 在第一布里渊区的反常霍尔电导分布, 其中在 k_i-k_j 平面内的反常霍尔电导张量 σ_{ij}^k 对应于所有占据电子态的贝里曲率在 k 方向上的积分, 在 xy 和 yz 上的分量 σ_{xy}^z 和 σ_{yz}^x 均接近零, 仅在 xz 方向上具有很大的 σ_{xz}^y , 值约为 $330 (\Omega\text{-cm})^{-1}$. 这一结果主要是因为 Mn_3Ge 晶格内存在关于 xz 平面的镜面对称性 (图 8(b)), σ_{xy}^z 和 σ_{yz}^x 关于这一镜面反平行且可以通过这一镜面反射互相转换. 为了证明 Mn_3Ge 中大的反常霍尔效应来源于非线性反磁铁自旋结构, Nayak 等^[29] 实验上通过调整磁场方向, 使其平行于不同晶体方向的情况下, 对样品的磁化强度进行了系统的研究. 当磁场平行于 $[2\bar{1}\bar{1}0]$ 晶面时, 测量得到的磁化非常微小, 仅有约 $0.005 \mu_B/\text{Mn}$; 当磁场平行于 $[01\bar{1}0]$ 晶面时, 幅值只稍有增大. 这一结果在不同温度下, 如 300 和 2 K, 测得的磁化强度变化不大. 虽然 Mn 的磁矩一般认为只在面内, 实验发现当磁场平行于 $[0001]$ 方向时仍能测量到非常小的磁矩 $0.0007 \mu_B/\text{Mn}$, 这表明可能 Mn 的自旋磁矩在 c 轴方向上有很小的倾斜. 因此, Mn_3Ge 样品的磁矩非常接近零, 具有相对理

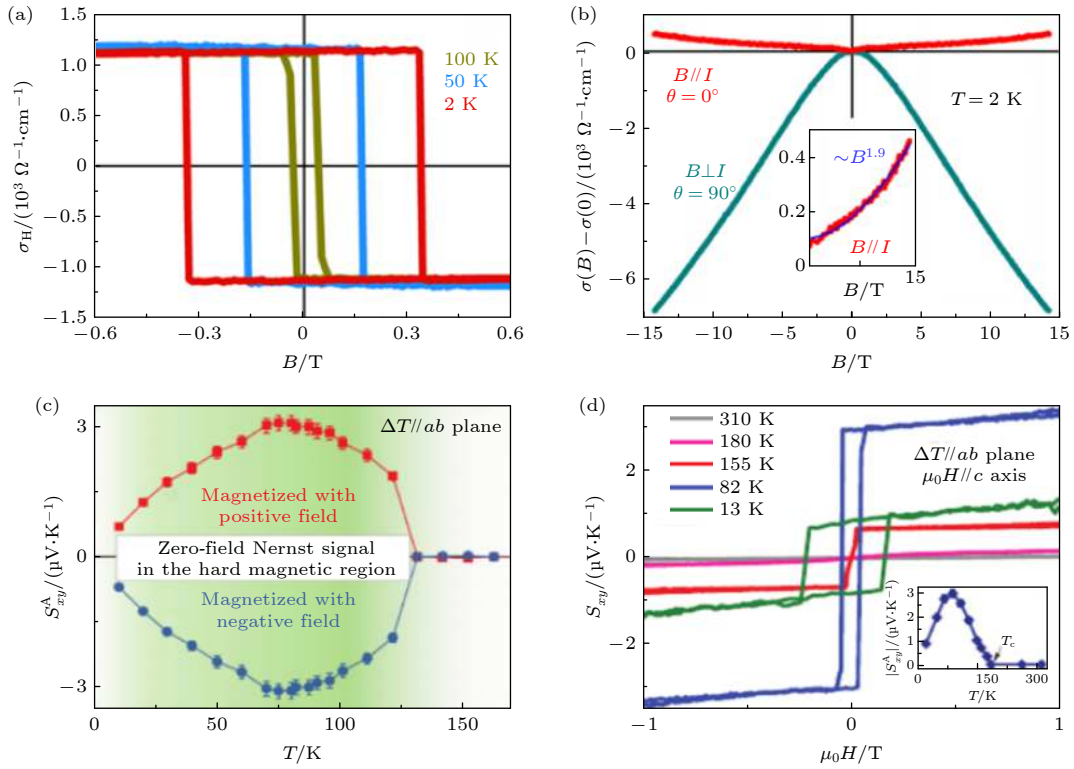


图 7 磁性外尔半金属 $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ 的反常霍尔效应、手性异常和反常能斯特效应 (a) 霍尔电导; (b) 磁电导; (c), (d) 反常能斯特热功率. 图 (a) 和图 (b) 来自文献 [22], 图 (c) 和图 (d) 来自文献 [109]

Fig. 7. Giant anomalous Hall effect, chiral anomaly, and anomalous Nernst effect in magnetic Weyl semimetal $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$: (a) Hall conductance; (b) magneto-electric conductance; (c), (d) anomalous Nernst thermal power. (a) and (b) are adopted from Ref. [22], (c) and (d) from Ref. [109].

想的反铁磁序. 进一步的角度依赖测量总结出这些极小的面内残余磁矩对反常霍尔效应没有重要的贡献. 因此, 结合这些实验结果可以得知, 在 Mn_3Ge 中测量到的巨反常霍尔效应主要源于其非线性反铁磁自旋结构.

3.2.2 手性异常

在外尔半金属中, 当所加的电流与外加磁场方向平行时, 外尔费米子所在的能带会被朗道能级化, 这一量子化现象会导致手性电荷不守恒, 电荷因此在两个手性相反的外尔节点之间流动, 在宏观实验上表现为负的磁电阻行为. 在对 $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ 的转角运输测量中发现 [22], 当所加的电场与外磁场垂直时, 纵向电阻为正值, 而外加磁场在面内方向时, 纵向电阻则转变为负值, 如图 7(b) 所示. 这一运输现象被初步认定为外尔费米子导致的手性异常.

除了在 $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ 中观察到上述手性异常的实验现象, Kuroda 等 [84] 也在另一种磁性外尔半金属 Mn_3Sn 中观察到类似的现象. 为了让手性异常

在磁电运输中占主导贡献, 实验上合成了一个 Mn 含量稍高的样品 $\text{Mn}_{3.06}\text{Sn}_{0.94}$, 这使得费米能级与外尔点之间的距离进一步缩小至约 5 meV. 研究发现, 当电流方向沿着 $[01\bar{1}0]$ 和 $[2\bar{1}\bar{1}0]$ 方向时, 即外磁场分别平行和垂直于所加的电流方向, 如图 8(d) 所示, 样品的磁电导在 60 K 显示出非常强的各向异性, 当外磁场平行 (垂直) 于电流时, 纵向电导随着磁场的增加而增加 (减少), 这一现象与在 300 K 下的实验结果一致. 重要的是, 当外磁场平行于电流时, 样品显示出来的磁电导不随着磁场的增加而饱和, 在所测量的磁场范围 (9 T) 还没有显示出饱和的迹象. 这与 $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ 的运输实验结果一致, 仅当所加的电场和磁场相互平行时才会出现正的磁电导 (负磁阻) 现象, 因此也表明在 Mn_3Sn 中观察到手性异常.

目前为止, 当外加磁场、电场同时在面内方向时出现的负的纵向磁阻效应被视为手性异常存在的重要证据, 但是最近的理论和实验均指出 [103–106], 其他机制也可以诱导出负的纵向磁阻, 例如中性/

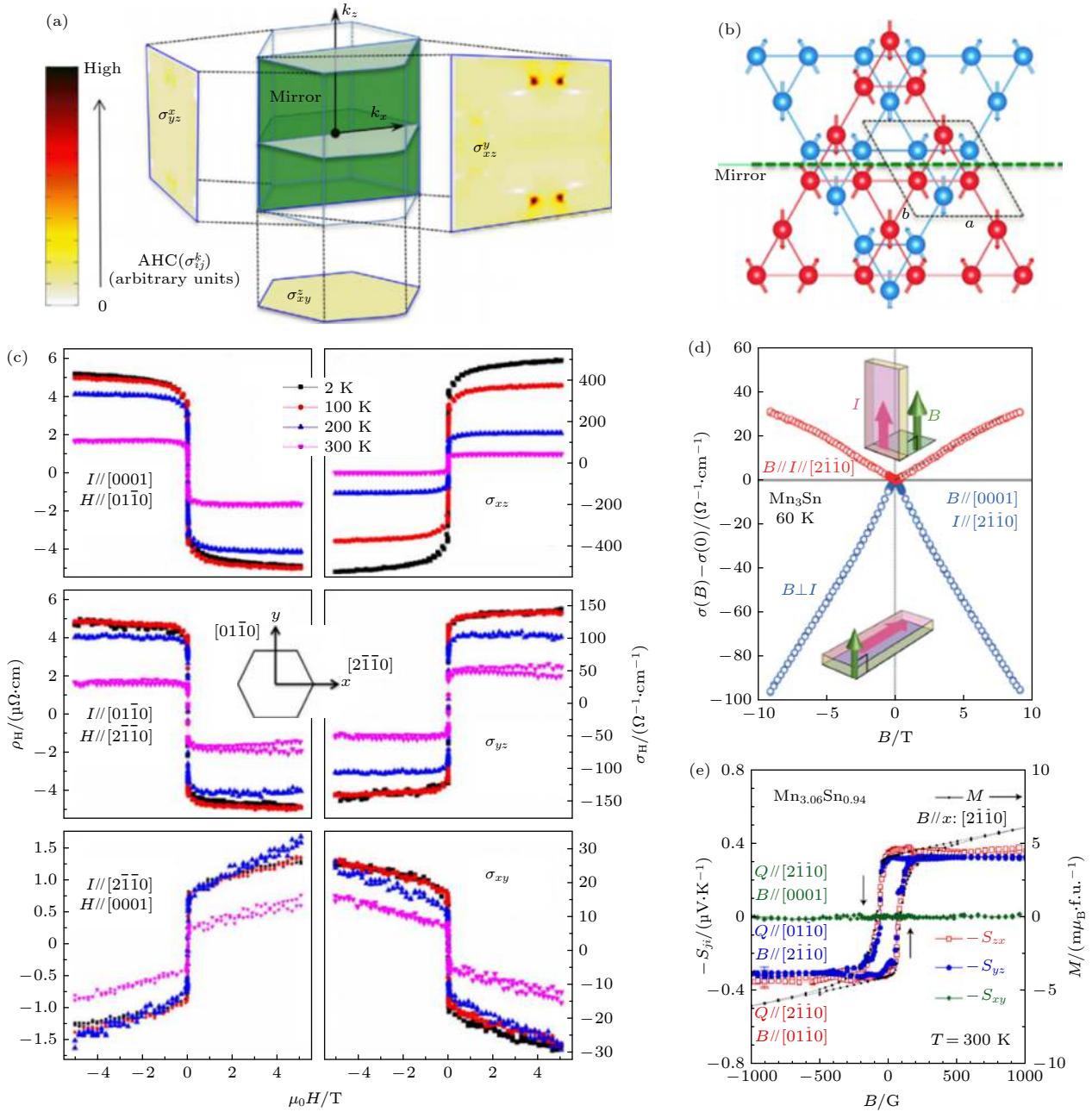


图 8 磁性外尔半金属 Mn_3Ge 的反常霍尔效应、 Mn_3Sn 的手性异常和反常能斯特效应 (a) 动量空间中 Mn_3Ge 的反常霍尔电导分布; (b) 在 Mn_3Ge 中自旋结构的镜面对称性; (c) Mn_3Ge 的霍尔电阻率; (d) Mn_3Sn 的面内外的纵向电导; (e) $\text{Mn}_{3.06}\text{Sn}_{0.94}$ 的反常能斯特热功率. 图 (a)–(c) 来自文献 [29], 图 (d) 来自文献 [84], 图 (e) 来自文献 [111]

Fig. 8. Anomalous Hall effect in magnetic Weyl semimetal Mn_3Ge , chiral anomaly and anomalous Nernst effect in magnetic Weyl semimetal Mn_3Sn : (a) Distribution of anomalous Hall conductance of Mn_3Ge in momentum space; (b) spin texture with mirror symmetry in Mn_3Ge ; (c) Hall resistivity of Mn_3Ge ; (d) longitudinal conductance of both in- and out-plane for Mn_3Sn ; (e) anomalous Nernst power of $\text{Mn}_{3.06}\text{Sn}_{0.94}$. (a)–(c) are adopted from Ref. [29], (d) from Ref. [84], (e) from Ref. [111].

离子杂质导致的轴异常、电流分布的不均匀性、电导涨落等. 另外, 对于没有手性异常的拓扑绝缘体, 在实验上也能够观测到负的纵向磁阻 [107,108]. 因此, 负的纵向磁阻不能简单地视为手性异常存在的确切证据. 手性异常的物理特征还待进一步的理论、实验研究.

3.2.3 拓扑增强的反常能斯特横向热电效应

与内禀反常霍尔效应类似, 内禀反常能斯特效应也主要受到费米能级附近的电子填充态及贝里曲率分布的影响. 近期对磁性外尔半金属 $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ 的热输运研究中发现存在拓扑增强的反常能斯特

效应^[109]. 实验上, $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ 在薄膜形式下由于与衬底之间的作用、应力等因素, 其矫顽力显著增强, 高达 5 T, 可以使体系保持硬磁单畴状态, 无需施加外磁场即可持续产生能斯特效应. 如图 7(c) 和图 7(d) 所示, 在 80 K、零外加磁场的实验环境下测得的 $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ 的横向塞贝克系数约为 $3 \mu\text{V}/\text{K}$, 但这一值远高于由于其饱和磁矩 (仅为 $0.9 \mu_{\text{B}}/\text{f.u.}$, f.u.指 formula unit 标准单位) 所能产生的能斯特热功率. 结合电输运结果和密度泛函计算得知, 这一巨大的反常能斯特效应可能主要来源于其电子结构中的结点线和外尔点所引起的强贝里曲率, 即主要来源于其内禀贡献, 而材料本身的净磁矩可能只贡献很少的一部分反常能斯特信号, 即外禀贡献. 这一研究结果为提高材料的能斯特效应提供了重要的启示, 也为寻找高能斯特热功率的材料提供实验指引.

理论上, 反常能斯特效应能提供一种在费米能级附近对贝里曲率的有效探测方案^[75,110], 尤其是对于零磁矩的磁性材料 (如反铁磁体). 在近期的实验中, 类似的巨反常能斯特效应也在反铁磁性外尔半金属 Mn_3X ($X = \text{Ge}, \text{Sn}$) 中发现^[111–113]. 如在 Mn 含量略高的 $\text{Mn}_{3.06}\text{Sn}_{0.94}$ 中, 尽管每个 Mn 原子磁化强度大约只有 $0.002 \mu_{\text{B}}$, 在室温和零磁场下, 该材料显示出来的横向塞贝克系数高达 $0.35 \mu\text{V}/\text{K}$, 而在 200 K 温度下, 这一数值能进一步提升到 $0.6 \mu\text{V}/\text{K}$, 与目前铁磁性金属中最高的塞贝克系数可比拟 (图 8(e))^[111]. 通过第一性原理计算表明, 这一巨大的能斯特效应主要来源于在费米能级附近的外尔点处强大的贝里曲率. 这一结果表明类似于上文的铁磁性外尔半金属 $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ 的结论, 不管材料的磁序, 理论上反常能斯特效应的强弱在外尔半金属中的决定性因素是材料在费米能级附近的电子结构是否能引起强的贝里曲率, 且这种内禀贡献往往要远大于外禀贡献.

3.3 磁性狄拉克半金属

本征的狄拉克半金属中的狄拉克点同时兼具晶体空间翻转对称性与时间反演对称性, 被称为“三维石墨烯”. 但是, 如果晶体空间翻转对称性或时间反演对称性之一被破缺, 例如分别在非中心对称的材料和磁性材料中, 此时的狄拉克点可能会演变为一对外尔节点, 狄拉克半金属也因此会演变成外尔半金属. 晶体空间翻转对称性破缺的外尔半金属

已经在 TaAs, WTe₂ 等体系中发现, 而时间反演对称性破缺的外尔半金属直至近期才在磁性材料 Fe_3Sn_2 , FeSn 等中发现. 下面介绍在这些材料中的一些重要实验进展, 主要包括巨反常霍尔效应、巨拓扑霍尔效应以及产生后者的可能的磁斯格明子等拓扑自旋结构, 这些效应在自旋电子、拓扑磁电等研究领域具有重要的价值. 需要说明的是, 在磁性外尔半金属中出现的巨反常霍尔效应、手性异常、拓扑增强的反常能斯特横向热电效应等均可能在磁性狄拉克半金属中出现, 因此这些效应只能说明存在这类拓扑非平庸的电子结构可能会导致的量子效应, 这些效应并不是拓扑非平庸电子结构存在的直接证据.

3.3.1 巨反常霍尔效应

与磁性外尔半金属类似, 在磁性狄拉克半金属中由于在费米能级附近存在非零贝里曲率的狄拉克费米子能带结构, 能诱导出巨大的反常霍尔电导. 在意识到 Fe_3Sn_2 中存在狄拉克费米子的拓扑贡献之前, 实际上已有实验观察到这一巨大的反常霍尔效应^[114]. 在室温下, 实验测得 Fe_3Sn_2 的饱和霍尔电阻率为 $3.2 \mu\Omega\cdot\text{cm}$, 几乎比巡游铁磁体 Fe, Ni 等高 20 倍; 反常霍尔系数为 $6.7 \times 10^{-9} \text{ cm}/\text{G}$, 比 Fe 高 3 个数量级, 并且正比于纵向电阻率的 3.15 次方 (即 $\propto \rho_{xx}^{3.15}$), 因此不能简单地用 skew 或 side-jump 散射机制解释, 当时将这种现象解释为阻挫磁性^[114]. 直至近期, 进一步的机理研究推测^[30], 这一巨反常霍尔效应可能来源于本征的 Karplus-Luttinger 机制, 并指出材料的电子结构中可能存在由于双层 Fe kagome 层的阻挫而形成的拓扑非平庸能带结构, 这种拓扑电子结构可能是其巨反常霍尔效应的根源. 最近的实验进展^[31] 发现, 在 Fe_3Sn_2 中存在有质量的狄拉克费米子的迹象 (图 9(a)), 由于内禀反常霍尔效应不依赖于散射机制, 内禀成分大小应该保持稳定且仅在纵向电导的平方 σ_{xx}^2 接近零时存在. 实验上分离了内禀和外禀贡献, 提取出来的内禀反常霍尔电导普遍存在于 2–300 K 的温度区间, 值为 $(158 \pm 16) \Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, 对应于每层 kagome 晶格贡献约 $0.27e^2/h$ 的电导, 而外禀的贡献只在低于 100 K 的情况下才逐渐体现. 对于 Fe_3Sn_2 中巨反常霍尔效应的研究普遍表明其物理根源是铁磁状态下双层 kagome 晶格的基本对称性和原子自旋轨道耦合的结果.

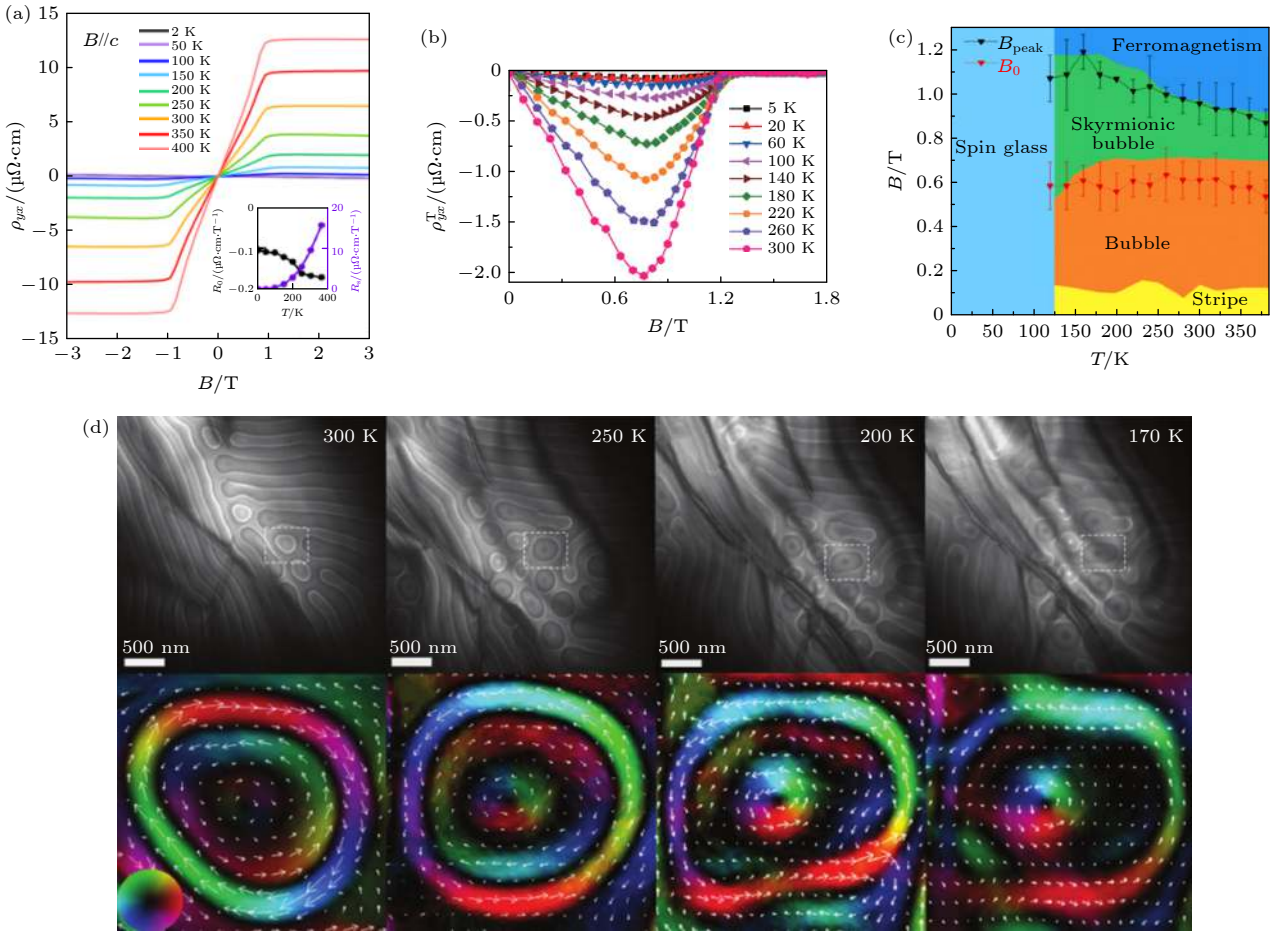


图 9 磁性狄拉克半金属 Fe_3Sn_2 的反常霍尔效应、拓扑霍尔效应、磁斯格明子磁泡 (a) 霍尔电阻率; (b) 拓扑霍尔电阻率; (c) 温度-磁场下的相图; (d) 观察到的斯格明子磁泡. 图 (a) 来自文献 [31], 图 (b) 来自文献 [117], 图 (c) 来自文献 [115], 图 (d) 来自文献 [118]

Fig. 9. Anomalous Hall effect, topological Hall effect, and skyrmion bubble in magnetic Dirac semimetal Fe_3Sn_2 : (a) Hall resistivity; (b) topological Hall resistivity; (c) a phase diagram of temperature and magnetic field; (d) the observed skyrmion bubble. (a) is adopted from Ref. [31], (b) from Ref. [117], (c) from Ref. [115], (d) from Ref. [118].

3.3.2 巨拓扑霍尔效应

在 Fe_3Sn_2 中, 由于缺陷、杂质、应力或化学配比起伏等原因, 可能形成非共面自旋构型, 使材料同时具有铁磁性和阻挫自旋结构. 磁性材料中的非共面自旋结构与材料的拓扑效应可能存在一定的联系, 近年来引起了广泛的关注. 它主要来源于实空间晶格中标量自旋手性的贝里相位, 从而在实空间中产生一个等效磁场, 当载流子经过这一等效磁场时能感受到等效磁场对它运动时产生的作用力, 这种作用力能对载流子输运产生额外的偏离, 并能在霍尔效应的测量中体现出来, 即拓扑霍尔效应, 亦称为几何霍尔效应. 拓扑霍尔效应通常可在具有拓扑自旋结构 (如磁性斯格明子、手性自旋结构等) 的材料中观察到, 尤其是在阻挫磁体中经常会观察到此效应. 近日对 Fe_3Sn_2 的研究中也观察到

了巨大的拓扑霍尔效应 [115–117]. 如图 9(b) 所示, Fe_3Sn_2 在低场时呈现出巨大的拓扑霍尔效应, 在 300 K 和 0.76 T 环境下, 测量得的最大拓扑霍尔电阻率约为 $2.01 \mu\Omega\cdot\text{cm}$; 当磁场大于 1.3 T 时, Fe 原子的磁矩被完全磁化, Fe_3Sn_2 的阻挫磁结构转变成铁磁性, 此时拓扑霍尔效应因此也消失 [117]. 这种实空间的拓扑自旋结构一般只存在于特定的温度、磁场范围, 通过对温度、磁场的调控能把材料体系的磁结构相图刻画出来, 如图 9(c) 所示 [115]. 与破缺材料对称性的拓扑自旋结构不一样, 这种拓扑自旋结构可以在一个中心对称晶格中通过磁阻挫而稳定存在, 而这一效应可能是由于外磁场诱导的拓扑自旋结构和非线性自旋结构共同导致的.

3.3.3 磁斯格明子和磁泡

近年发现的以磁斯格明子为代表的实空间拓

扑磁自旋结构的研究, 不仅为拓扑霍尔效应的来源提供实验依据, 还有望为下一代自旋电子学器件的构建提供新方案. 值得注意的是, 这里的物理载体不限于磁斯格明子, 还包括磁泡这一类研究多年的柱状磁畴结构, 其关键点与磁斯格明子一样, 具有实空间非平庸拓扑性, 即能使这些自旋结构具有高稳定性和抗干扰性. 近期利用洛伦兹透射电子显微镜对 Fe_3Sn_2 进行研究^[118,119], 观察到了在特定温度区间范围内存在类斯格明子的复杂磁泡、磁涡旋结构, 如图 9(d) 所示. 但这些复杂磁结构不能用传统磁泡理论来解释, 通过模拟这些磁泡的三维磁结构及其厚度方向积分的面内磁化分布可知, 洛伦兹透射电镜观测的磁结构并非简单的二维磁畴, 而是具有三维厚度调制的三维磁畴. 这一结果为进一步研究磁性狄拉克半金属中拓扑霍尔效应、磁斯格明子等自旋结构提供了直接的实验支撑.

4 展 望

拓扑物理学领域已经历约十年的发展历程, 针对拓扑相和拓扑相变的研究仍十分火热. 从材料角度而言, 无论是非磁性还是磁性的绝缘体、半金属、金属, 它们的拓扑物理研究都取得了极大的成功. 不仅其中的物理新颖, 这些材料还有其独特的优势, 例如它们的对称性和电子结构对磁结构非常敏感, 往往磁结构、磁各向异性会对材料的拓扑特性起非常重要的影响. 该拓扑电子态对外界的干扰、内部的缺陷、杂质等作用下仍具有拓扑稳定性, 电子的自旋与动量相互锁定. 同时, 人们可以非常方便地利用外加磁场、电场来操纵它们的磁序乃至拓扑特性, 这些特点使得层状磁性拓扑材料在自旋电子器件等功能器件中有重要的研究价值和应用前景.

作为层状磁性材料和拓扑材料的交叉领域, 层状磁性拓扑材料的家族成员至今仍比较少, 亟待进一步的开发和探索. 一个很重要的例子是, 当前实现量子反常霍尔效应一般是在磁掺杂拓扑绝缘体或者 MnBi_2Te_4 家族材料中, 但是实现效应的最高温度仍远低于液氮温度, 这是由此类材料仍存在样品质量等各种相关的问题共同导致的, 因此探索更理想的体系材料是一个极为重要的科学问题. 另外, 在寻找新材料的同时, 还需要专注于其中的一或两种性能优越、有潜在提升价值的层状磁性拓扑

材料, 进行更为深入的研究, 并在这些材料基础上进一步探究其中的物理, 对材料进行量子调控等深入研究, 也能对新材料的探索作支撑和辅助作用.

参考文献

- [1] Gong C, Zhang X 2019 *Science* **363** eaav4450
- [2] Mak K F, Shan J, Ralph D C 2019 *Nat. Rev. Phys.* **1** 646
- [3] Qi X L, Zhang S C 2011 *Rev. Mod. Phys.* **83** 1057
- [4] Beyond Particle Physics 2016 *Nat. Mater.* **15** 1139
- [5] Yan B, Felser C 2017 *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* **8** 337
- [6] Hu J, Xu S Y, Ni N, Mao Z 2019 *Annu. Rev. Mater. Res.* **49** 207
- [7] Nagaosa N, Sinova J, Onoda S, MacDonald A H, Ong N P 2010 *Rev. Mod. Phys.* **82** 1539
- [8] Tokura Y, Yasuda K, Tsukazaki A 2019 *Nat. Rev. Phys.* **1** 126
- [9] Johnston R L, Hoffmann R 1990 *Polyhedron* **9** 1901
- [10] C epas O, Fong C M, Leung P W, Lhuillier C 2008 *Phys. Rev. B* **78** 140405
- [11] Guo H M, Franz M 2009 *Phys. Rev. B* **80** 113102
- [12] Tang E, Mei J W, Wen X G 2011 *Phys. Rev. Lett.* **106** 236802
- [13] Lin Z, Choi J H, Zhang Q, Qin W, Yi S, Wang P, Li L, Wang Y, Zhang H, Sun Z, Wei L, Zhang S, Guo T, Lu Q, Cho J H, Zeng C, Zhang Z 2018 *Phys. Rev. Lett.* **121** 096401
- [14] Kang M, Ye L, Fang S, You J S, Levitan A, Han M, Facio J I, Jozwiak C, Bostwick A, Rotenberg E, Chan M K, McDonald R D, Graf D, Kaznatcheev K, Vescovo E, Bell D C, Kaxiras E, van den Brink J, Richter M, Prasad Ghimire M, Checkelsky J G, Comin R 2020 *Nat. Mater.* **19** 163
- [15] Yang S, Xu X, Zhu Y, Niu R, Xu C, Peng Y, Cheng X, Jia X, Huang Y, Xu X, Lu J, Ye Y 2021 *Phys. Rev. X* **11** 011003
- [16] Gong Y, Guo J, Li J, Zhu K, Liao M, Liu X, Zhang Q, Gu L, Tang L, Feng X, Zhang D, Li W, Song C, Wang L, Yu P, Chen X, Wang Y, Yao H, Duan W, Xu Y, Zhang S C, Ma X, Xue Q K, He K 2019 *Chin. Phys. Lett.* **36** 076801
- [17] Wu J, Liu F, Sasase M, Ienaga K, Obata Y, Yukawa R, Horiba K, Kumigashira H, Okuma S, Inoshita T, Hosono H 2019 *Sci. Adv.* **5** eaax9989
- [18] Liu C, Wang Y, Li H, Wu Y, Li Y, Li J, He K, Xu Y, Zhang J, Wang Y 2020 *Nat. Mater.* **19** 522
- [19] Hu C, Gordon K N, Liu P, Liu J, Zhou X, Hao P, Narayan D, Emmanouilidou E, Sun H, Liu Y, Brawer H, Ramirez A P, Ding L, Cao H, Liu Q, Dessau D, Ni N 2020 *Nat. Commun.* **11** 97
- [20] Deng Y, Yu Y, Shi M Z, Guo Z, Xu Z, Wang J, Chen X H, Zhang Y 2020 *Science* **367** 895
- [21] Otrokov M M, Klimovskikh, I I, 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, Amiraslanov I R, Babanly M B, Mamedov N T, Abdullayev N A, Zverev V N, Alfonsov A, Kataev V, Buchner B, Schwiery 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] Liu E, Sun Y, Kumar N, Muchler L, Sun A, Jiao L, Yang S Y, Liu D, Liang A, Xu Q, Kroder J, Suss V, Borrmann H, Shekhar C, Wang Z, Xi C, Wang W, Schnelle W, Wirth S, Chen Y, Goennenwein S T B, Felser C 2018 *Nat. Phys.* **14** 1125
- [23] Wang Q, Xu Y, Lou R, Liu Z, Li M, Huang Y, Shen D, Weng H, Wang S, Lei H 2018 *Nat. Commun.* **9** 3681
- [24] Morali N, Batabyal R, Nag P K, Liu E, Xu Q, Sun Y, Yan B, Felser C, Avraham N, Beidenkopf H 2019 *Science* **365** 1286
- [25] Okamura Y, Minami S, Kato Y, Fujishiro Y, Kaneko Y, Ikeda J, Muramoto J, Kaneko R, Ueda K, Kocsis V, Kanazawa N, Taguchi Y, Koretsune T, Fujiwara K, Tsukazaki A, Arita R, Tokura Y, Takahashi Y 2020 *Nat. Commun.* **11** 4619
- [26] Li S, Gu G, Liu E, Cheng P, Feng B, Li Y, Chen L, Wu K 2020 *ACS Appl. Electron. Mater.* **2** 126
- [27] Nakatsuji S, Kiyohara N, Higo T 2015 *Nature* **527** 212
- [28] Li X, Collignon C, Xu L, Zuo H, Cavanna A, Gemser U, Maily D, Fauque B, Balents L, Zhu Z, Behnia K 2019 *Nat. Commun.* **10** 3021
- [29] Nayak A K, Fischer J E, Sun Y, Yan B, Karel J, Komarek A C, Shekhar C, Kumar N, Schnelle W, Kubler J, Felser C, Parkin S S 2016 *Sci. Adv.* **2** e1501870
- [30] Wang Q, Sun S, Zhang X, Pang F, Lei H 2016 *Phys. Rev. B* **94** 075135
- [31] Ye L, Kang M, Liu J, von Cube F, Wicker C R, Suzuki T, Jozwiak C, Bostwick A, Rotenberg E, Bell D C, Fu L, Comin R, Checkelsky J G 2018 *Nature* **555** 638
- [32] Chang C Z, Zhang J, Feng X, Shen J, Zhang Z, Guo M, Li K, Ou Y, Wei P, Wang L L, Ji Z Q, Feng Y, Ji S, Chen X, Jia J, Dai X, Fang Z, Zhang S C, He K, Wang Y, Lu L, Ma X C, Xue Q K 2013 *Science* **340** 167
- [33] Checkelsky J G, Ye J, Onose Y, Iwasa Y, Tokura Y 2012 *Nat. Phys.* **8** 729
- [34] Kou X, Lang M, Fan Y, Jiang Y, Nie T, Zhang J, Jiang W, Wang Y, Yao Y, He L, Wang K L 2013 *ACS Nano* **7** 9205
- [35] Li M, Chang C Z, Wu L, Tao J, Zhao W, Chan M H, Moodera J S, Li J, Zhu Y 2015 *Phys. Rev. Lett.* **114** 146802
- [36] Mogi M, Kawamura M, Tsukazaki A, Yoshimi R, Takahashi K S, Kawasaki M, Tokura Y 2017 *Sci. Adv.* **3** eaao1669
- [37] Mogi M, Kawamura M, Yoshimi R, Tsukazaki A, Kozuka Y, Shirakawa N, Takahashi K S, Kawasaki M, Tokura Y 2017 *Nat. Mater.* **16** 516
- [38] Okada K N, Takahashi Y, Mogi M, Yoshimi R, Tsukazaki A, Takahashi K S, Ogawa N, Kawasaki M, Tokura Y 2016 *Nat. Commun.* **7** 12245
- [39] Fan Y, Upadhyaya P, Kou X, Lang M, Takei S, Wang Z, Tang J, He L, Chang L T, Montazeri M, Yu G, Jiang W, Nie T, Schwartz R N, Tserkovnyak Y, Wang K L 2014 *Nat. Mater.* **13** 699
- [40] Yasuda K, Tsukazaki A, Yoshimi R, Kondou K, Takahashi K S, Otani Y, Kawasaki M, Tokura Y 2017 *Phys. Rev. Lett.* **119** 137204
- [41] Yasuda K, Wakatsuki R, Morimoto T, Yoshimi R, Tsukazaki A, Takahashi K S, Ezawa M, Kawasaki M, Nagaosa N, Tokura Y 2016 *Nat. Phys.* **12** 555
- [42] He Q L, Yin G, Grutter A J, Pan L, Che X, Yu G, Gilbert D A, Disseler S M, Liu Y, Shafer P, Zhang B, Wu Y, Kirby B J, Arenholz E, Lake R K, Han X, Wang K L 2018 *Nat. Commun.* **9** 2767
- [43] He Q L, Pan L, Stern A L, Burks E C, Che X, Yin G, Wang J, Lian B, Zhou Q, Choi E S, Murata K, Kou X, Chen Z, Nie T, Shao Q, Fan Y, Zhang S C, Liu K, Xia J, Wang K L 2017 *Science* **357** 294
- [44] Chen B, Fei F, Zhang D, Zhang B, Liu W, Zhang S, Wang P, Wei B, Zhang Y, Zuo Z, Guo J, Liu Q, Wang Z, Wu X, Zong J, Xie X, Chen W, Sun Z, Wang S, Zhang Y, Zhang M, Wang X, Song F, Zhang H, Shen D, Wang B 2019 *Nat. Commun.* **10** 4469
- [45] Li J, Li Y, Du S, Wang Z, Gu B L, Zhang S C, He K, Duan W, Xu Y 2019 *Sci. Adv.* **5** eaaw5685
- [46] Sun H, Xia B, Chen Z, Zhang Y, Liu P, Yao Q, Tang H, Zhao Y, Xu H, Liu Q 2019 *Phys. Rev. Lett.* **123** 096401
- [47] Vidal R C, Zeugner A, Facio J I, Ray R, Haghighi M H, Wolter A U B, Corredor Bohorquez L T, Cagliaris F, Moser S, Figgemeier T, Peixoto T R F, Vasili H B, Valvidares M, Jung S, Cacho C, Alfonso A, Mehlawat K, Kataev V, Hess C, Richter M, Büchner B, van den Brink J, Ruck M, Reinert F, Bentmann H, Isaeva A 2019 *Phys. Rev. X* **9** 041065
- [48] Du M H, Yan J, Cooper V R, Eisenbach M 2020 *Adv. Funct. Mater.* **31** 2006516
- [49] Yan J Q, Liu Y H, Parker D S, Wu Y, Aczel A A, Matsuda M, McGuire M A, Sales B C 2020 *Phys. Rev. Mater.* **4** 054202
- [50] Eremeev S V, Otrokov M M, Chulkov E V 2017 *J. Alloys Compd.* **709** 172
- [51] Murakami T, Nambu Y, Koretsune T, Xiangyu G, Yamamoto T, Brown C M, Kageyama H 2019 *Phys. Rev. B* **100** 195103
- [52] Shi G, Zhang M, Yan D, Feng H, Yang M, Shi Y, Li Y 2020 *Chin. Phys. Lett.* **37** 047301
- [53] Wimmer S, Sánchez-Barriga J, Küppers P, Ney A, Schierle E, Freyse F, Caha O, Michalicka J, Liebmann M, Primetzhofer D, Hoffmann M, Ernst A, Otrokov M M, Bihlmayer G, Weschke E, Lake B, Chulkov E V, Morgenstern M, Bauer G, Springholz G, Rader O 2020 *ArXiv* 2011.07052
- [54] Yan J Q, Okamoto S, McGuire M A, May A F, McQueeney R J, Sales B C 2019 *Phys. Rev. B* **100** 104409
- [55] Chen Y, Chuang Y-W, Lee S H, Zhu Y, Honz K, Guan Y, Wang Y, Wang K, Mao Z, Zhu J, Heikes C, Quarterman P, Zajdel P, Borchers J A, Ratcliff W 2020 *Phys. Rev. Mater.* **4** 064411
- [56] Mong R S K, Essin A M, Moore J E 2010 *Phys. Rev. B* **81** 245209
- [57] Hao Y J, Liu P, Feng Y, Ma X M, Schwiery E F, Arita M, Kumar S, Hu C, Lu R e, Zeng M, Wang Y, Hao Z, Sun H Y, Zhang K, Mei J, Ni N, Wu L, Shimada K, Chen C, Liu Q, Liu C 2019 *Phys. Rev. X* **9** 041038
- [58] Chen Y J, Xu L X, Li J H, Li Y W, Wang H Y, Zhang C F, Li H, Wu Y, Liang A J, Chen C, Jung S W, Cacho C, Mao Y H, Liu S, Wang M X, Guo Y F, Xu Y, Liu Z K, Yang L X, Chen Y L 2019 *Phys. Rev. X* **9** 041040
- [59] Swatek P, Wu Y, Wang L L, Lee K, Schrunck B, Yan J, Kaminski A 2020 *Phys. Rev. B* **101** 161109
- [60] Yuan Y, Wang X, Li H, Li J, Ji Y, Hao Z, Wu Y, He K, Wang Y, Xu Y, Duan W, Li W, Xue Q K 2020 *Nano Lett.* **20** 3271
- [61] Lv B Q, Weng H M, Fu B B, Wang X P, Miao H, Ma J, Richard P, Huang X C, Zhao L X, Chen G F, Fang Z, Dai X, Qian T, Ding H 2015 *Phys. Rev. X* **5** 031013
- [62] Liu Z K, Zhou B, Zhang Y, Wang Z J, Weng H M, Prabhakaran D, Mo S K, Shen Z X, Fang Z, Dai X, Hussain Z, Chen Y L 2014 *Science* **343** 864
- [63] Fujita T C, Kozuka Y, Uchida M, Tsukazaki A, Arima T,

- Kawasaki M 2015 *Sci. Rep.* **5** 9711
- [64] Tian Z M, Kohama Y, Tomita T, Ishikawa J, Mairo H, Kindo K, Nakatsuji S 2016 *J. Phys. Conf. Ser.* **683** 012024
- [65] Ueda K, Oh T, Yang B J, Kaneko R, Fujioka J, Nagaosa N, Tokura Y 2017 *Nat. Commun.* **8** 15515
- [66] Ueda K, Kaneko R, Ishizuka H, Fujioka J, Nagaosa N, Tokura Y 2018 *Nat. Commun.* **9** 3032
- [67] Guo L, Campbell N, Choi Y, Kim J W, Ryan P J, Huyan H, Li L, Nan T, Kang J H, Sundahl C, Pan X, Rzcowski M S, Eom C B 2020 *Phys. Rev. B* **101** 104405
- [68] Kim W J, Oh T, Song J, Ko E K, Li Y, Mun J, Kim B, Son J, Yang Z, Kohama Y, Kim M, Yang B J, Noh T W 2020 *Sci. Adv.* **6** eabb1539
- [69] Ueda K, Fujioka J, Tokura Y 2016 *Phys. Rev. B* **93** 245120
- [70] Shapiro M C, Riggs S C, Stone M B, de la Cruz C R, Chi S, Podlesnyak A A, Fisher I R 2012 *Phys. Rev. B* **85** 214434
- [71] Zhu W K, Wang M, Seradjeh B, Yang F Y, Zhang S X 2014 *Phys. Rev. B* **90** 054419
- [72] Yang W C, Zhu W K, Zhou H D, Ling L, Choi E S, Lee M, Losovyj Y, Lu C K, Zhang S X 2017 *Phys. Rev. B* **96** 094437
- [73] Guan T, Lin C, Yang C, Shi Y, Ren C, Li Y, Weng H, Dai X, Fang Z, Yan S, Xiong P 2015 *Phys. Rev. Lett.* **115** 087002
- [74] Yang S, Li Z, Lin C, Yi C, Shi Y, Culcer D, Li Y 2019 *Phys. Rev. Lett.* **123** 096601
- [75] Xiao D, Chang M C, Niu Q 2010 *Rev. Mod. Phys.* **82** 1959
- [76] Averkiev N S, Golub L E, Willander M 2002 *J. Phys. Condens. Matter* **14** R271
- [77] Culcer D, Das Sarma S 2011 *Phys. Rev. B* **83** 245441
- [78] Arakawa N 2016 *Phys. Rev. B* **93** 245128
- [79] Xu Q, Liu E, Shi W, Muechler L, Gayles J, Felser C, Sun Y 2018 *Phys. Rev. B* **97** 235416
- [80] Liu C, Shen J, Gao J, Yi C, Liu D, Xie T, Yang L, Danilkin S, Deng G, Wang W, Li S, Shi Y, Weng H, Liu E, Luo H 2020 *Sci. China, Ser. G* **64** 217062
- [81] Xu S Y, Liu C, Kushwaha S K, Sankar R, Krizan J W, Belopolski I, Neupane M, Bian G, Alidoust N, Chang T R, Jeng H T, Huang C Y, Tsai W F, Lin H, Shibaev P P, Chou F C, Cava R J, Hasan M Z 2015 *Science* **347** 294
- [82] Liu D F, Liang A J, Liu E K, Xu Q N, Li Y W, Chen C, Pei D, Shi W J, Mo S K, Dudin P, Kim T, Cacho C, Li G, Sun Y, Yang L X, Liu Z K, Parkin S S P, Felser C, Chen Y L 2019 *Science* **365** 1282
- [83] Yang H, Sun Y, Zhang Y, Shi W J, Parkin S S P, Yan B 2017 *New J. Phys.* **19** 015008
- [84] Kuroda K, Tomita T, Suzuki M T, Bareille C, Nugroho A A, Goswami P, Ochi M, Ikhlas M, Nakayama M, Akebi S, Noguchi R, Ishii R, Inami N, Ono K, Kumigashira H, Varykhalov A, Muro T, Koretsune T, Arita R, Shin S, Kondo T, Nakatsuji S 2017 *Nat. Mater.* **16** 1090
- [85] Yin J X, Zhang S S, Li H, Jiang K, Chang G, Zhang B, Lian B, Xiang C, Belopolski I, Zheng H, Cochran T A, Xu S Y, Bian G, Liu K, Chang T R, Lin H, Lu Z Y, Wang Z, Jia S, Wang W, Hasan M Z 2018 *Nature* **562** 91
- [86] Ye L, Chan M K, McDonald R D, Graf D, Kang M, Liu J, Suzuki T, Comin R, Fu L, Checkelsky J G 2019 *Nat. Commun.* **10** 4870
- [87] Kang M, Fang S, Ye L, Po H C, Denlinger J, Jozwiak C, Bostwick A, Rotenberg E, Kaxiras E, Checkelsky J G, Comin R 2020 *Nat. Commun.* **11** 4004
- [88] Lin Z, Wang C, Wang P, Yi S, Li L, Zhang Q, Wang Y, Wang Z, Huang H, Sun Y, Huang Y, Shen D, Feng D, Sun Z, Cho J H, Zeng C, Zhang Z 2020 *Phys. Rev. B* **102** 155103
- [89] Giefers H, Nicol M 2006 *J. Alloys Compd.* **422** 132
- [90] Kulshreshtha S K, Raj P 1981 *J. Phys. F: Met. Phys.* **11** 281
- [91] Mogi M, Yoshimi R, Tsukazaki A, Yasuda K, Kozuka Y, Takahashi K S, Kawasaki M, Tokura Y 2015 *Appl. Phys. Lett.* **107** 182401
- [92] Deng H, Chen Z, Woloś A, Konczykowski M, Sobczak K, Sitnicka J, Fedorchenko I V, Borysiuk J, Heider T, Pluciński Ł, Park K, Georgescu A B, Cano J, Krusin-Elbaum L 2020 *Nat. Phys.* **17** 36
- [93] Chen R, Li S, Sun H P, Zhao Y, Lu H Z, Xie X C 2020 *arXiv* 2005.14074
- [94] Ge J, Liu Y, Li J, Li H, Luo T, Wu Y, Xu Y, Wang J 2020 *Nat. Sci. Rev.* **7** 1280
- [95] Xie H, Wang D, Cai Z, Chen B, Guo J, Naveed M, Zhang S, Zhang M, Wang X, Fei F, Zhang H, Song F 2020 *Appl. Phys. Lett.* **116** 221902
- [96] Jo N H, Wang L L, Slager R-J, Yan J, Wu Y, Lee K, Schruink B, Vishwanath A, Kaminski A 2020 *Phys. Rev. B* **102** 045130
- [97] Tian S, Gao S, Nie S, Qian Y, Gong C, Fu Y, Li H, Fan W, Zhang P, Kondo T, Shin S, Adell J, Fedderwitz H, Ding H, Wang Z, Qian T, Lei H 2020 *Phys. Rev. B* **102** 035144
- [98] Wan X, Turner A M, Vishwanath A, Savrasov S Y 2011 *Phys. Rev. B* **83** 205101
- [99] Xu G, Weng H, Wang Z, Dai X, Fang Z 2011 *Phys. Rev. Lett.* **107** 186806
- [100] Wang Z, Vergniory M G, Kushwaha S, Hirschberger M, Chulkov E V, Ernst A, Ong N P, Cava R J, Bernevig B A 2016 *Phys. Rev. Lett.* **117** 236401
- [101] Shen J, Yao Q, Zeng Q, Sun H, Xi X, Wu G, Wang W, Shen B, Liu Q, Liu E 2020 *Phys. Rev. Lett.* **125** 086602
- [102] Kiyohara N, Tomita T, Nakatsuji S 2016 *Phys. Rev. Appl.* **5** 064009
- [103] Goswami P, Pixley J H, Das Sarma S 2015 *Phys. Rev. B* **92** 075205
- [104] Arnold F, Shekhar C, Wu S C, Sun Y, Dos Reis R D, Kumar N, Naumann M, Ajeesh M O, Schmidt M, Grushin A G, Bardarson J H, Baenitz M, Sokolov D, Borrmann H, Nicklas M, Felser C, Hassinger E, Yan B 2016 *Nat. Commun.* **7** 11615
- [105] Reis R D D, Ajeesh M O, Kumar N, Arnold F, Shekhar C, Naumann M, Schmidt M, Nicklas M, Hassinger E 2016 *New J. Phys.* **18** 085006
- [106] Schumann T, Goyal M, Kealhofer D A, Stemmer S 2017 *Phys. Rev. B* **95** 241113
- [107] Breunig O, Wang Z, Taskin A A, Lux J, Rosch A, Ando Y 2017 *Nat. Commun.* **8** 15545
- [108] Zhang H, Li H, Wang H, Cheng G, He H, Wang J 2018 *Appl. Phys. Lett.* **113** 113503
- [109] Guin S N, Vir P, Zhang Y, Kumar N, Watzman S J, Fu C, Liu E, Manna K, Schnelle W, Gooth J, Shekhar C, Sun Y, Felser C 2019 *Adv. Mater.* **31** e1806622
- [110] Xiao D, Yao Y, Fang Z, Niu Q 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 026603
- [111] Ikhlas M, Tomita T, Koretsune T, Suzuki M T, Nishio-Hamane D, Arita R, Otani Y, Nakatsuji S 2017 *Nat. Phys.* **13** 1085
- [112] Li X, Xu L, Ding L, Wang J, Shen M, Lu X, Zhu Z, Behnia K 2017 *Phys. Rev. Lett.* **119** 056601
- [113] Wuttke C, Cagliheri F, Sykora S, Scaravaggi F, Wolter A U B, Manna K, Süß V, Shekhar C, Felser C, Büchner B, Hess C 2019 *Phys. Rev. B* **100** 085111
- [114] Kida T, Fenner L A, Dee A A, Terasaki I, Hagiwara M,

- Wills A S 2011 *J. Phys. Condens. Matter* **23** 112205
- [115] Li H, Ding B, Chen J, Li Z, Hou Z, Liu E, Zhang H, Xi X, Wu G, Wang W 2019 *Appl. Phys. Lett.* **114** 192408
- [116] O'Neill C D, Wills A S, Huxley A D 2019 *Phys. Rev. B* **100** 174420
- [117] Wang Q, Yin Q, Lei H 2020 *Chin. Phys. B* **29** 017101
- [118] Hou Z, Ren W, Ding B, Xu G, Wang Y, Yang B, Zhang Q, Zhang Y, Liu E, Xu F, Wang W, Wu G, Zhang X, Shen B, Zhang Z 2017 *Adv. Mater.* **29** 1701144
- [119] Tang J, Wu Y, Kong L, Wang W, Chen Y, Wang Y, Soh Y, Xiong Y, Tian M, Du H 2021 *Nat. Sci. Rev.* **8** nwaa200

SPECIAL TOPIC—Two-dimensional magnetic materials

Physical problems and experimental progress in layered magnetic topological materials*

Sun Hui-Min¹⁾²⁾³⁾ He Qing-Lin^{1)2)3)†}

1) (*International Center for Quantum Materials, School of Physics, Peking University, Beijing 100871, China*)

2) (*Collaborative Innovation Center of Quantum Matter, Beijing 100871, China*)

3) (*Interdisciplinary Institute of Light-Element Quantum Materials and Research Center for Light-Element Advanced Materials, Peking University, Beijing 100871, China*)

(Received 20 January 2021; revised manuscript received 11 February 2021)

Abstract

The intersection between layered magnetic materials and topological materials combines the advantages of the two, forming a material system with both the magnetic orders and topological properties within the minimum two-dimensional unit, i.e. layered magnetic topological materials. This type of material may host Dirac points, Weyl points, nodal lines, etc. which are associated with helical or chiral electronic states ranging from insulator, semimetal to metal. This results in lots of novel physical problems and effects, which attract much attention of scientists. In this paper, we focus our attention on intrinsic magnetic topological insulator, magnetic Weyl semimetal, magnetic Dirac semimetal, and take them for example to briefly review the interplay between magnetic orders and topological orders and recent experimental results. This emergent area requires further studies to explore more new material candidates, which is a challenging frontier of condensed matter physics.

Keywords: topological insulator, topological semimetal, layered magnetic material

PACS: 73.20.-r, 73.43.Nq, 73.50.-h, 75.47.-m

DOI: 10.7498/aps.70.20210133

* Project supported by the National Key R&D Program of China (Grant Nos. 2020YFA0308900, 2018YFA0305601), the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11874070), and the Strategic Priority Research Program (B) of Chinese Academy of Sciences (Grant No. XDB28000000).

† Corresponding author. E-mail: qlhe@pku.edu.cn



二维材料中贝里曲率诱导的磁性响应

刘雨亭 贺文宇 刘军伟 邵启明

Berry curvature-induced emerging magnetic response in two-dimensional materials

Liu Yu-Ting He Wen-Yu Liu Jun-Wei Shao Qi-Ming

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 127303 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20202132

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20202132>

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

基于二维材料的全光器件

All-optical devices based on two-dimensional materials

物理学报. 2020, 69(18): 184216 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200654>

转角石墨烯体系的拓扑特性和轨道磁性

Topological properties and orbital magnetism in twisted graphene systems

物理学报. 2020, 69(14): 147301 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200506>

空位及氮掺杂二维ZnO单层材料性质:第一性原理计算与分子轨道分析

Properties of vacancies and N-doping in monolayer g-ZnO: First-principles calculation and molecular orbital theory analysis

物理学报. 2019, 68(24): 246301 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20191258>

二维材料中的氢隧穿研究进展

Research progress of hydrogen tunneling in two-dimensional materials

物理学报. 2017, 66(5): 056601 <https://doi.org/10.7498/aps.66.056601>

二维材料热传导研究进展

Recent progresses of thermal conduction in two-dimensional materials

物理学报. 2020, 69(19): 196602 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200709>

新型机械解理方法在二维材料研究中的应用

Applications of new exfoliation technique in study of two-dimensional materials

物理学报. 2018, 67(21): 218201 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181636>

专题: 二维磁性材料

二维材料中贝里曲率诱导的磁性响应*

刘雨亭¹⁾ 贺文字²⁾ 刘军伟²⁾ 邵启明^{1)2)†}

1) (香港科技大学电子与计算机工程系, 香港 999077)

2) (香港科技大学物理系, 香港 999077)

(2020年12月15日收到; 2021年4月2日收到修改稿)

二维材料中由贝里曲率诱导的新型磁学响应是近年来的新兴领域. 这些二维材料所表现出的磁学特性及量子输运与贝里曲率直接相关, 而贝里曲率又与晶体的对称性、电子的轨道磁性、自旋轨道耦合以及磁电效应等息息相关. 研究这些新型磁性响应一方面有益于研究不同量子效应间的耦合作用, 另一方面可探索量子效应在电子与信息器件领域的应用. 本文介绍了近几年来二维材料中新型磁响应的实验研究进展, 特别介绍了二硫化钨和石墨烯等材料中的谷霍尔和磁电效应、低对称性的二碲化钨等材料中的量子非线性霍尔以及转角石墨烯中的反常霍尔和量子反常霍尔效应. 本文结合二维材料的晶体结构以及电子结构, 介绍了这些新奇现象的现有物理解释、回顾了相关研究的最新发展、讨论了其中尚未理解的现象, 并作出展望.

关键词: 二维材料, 轨道磁性, 量子效应, 贝里曲率**PACS:** 73.43.Nq, 75.25.Dk, 75.75.-c, 85.75.Nn**DOI:** 10.7498/aps.70.20202132

1 引言

材料的磁性对于传感、存储、电子及医学等领域有着极其重要的意义. 磁性材料往往来自电子的自旋产生的有序磁矩结构. 令人惊奇的是许多不具有自旋磁矩的二维材料, 如转角石墨烯, 可表现出诸如反常霍尔效应和量子反常霍尔效应等传统磁性材料所具有的性质^[1,2], 其原因在于这些二维材料拥有轨道磁性^[3]. 与传统磁性材料所具有的自旋磁性相比, 轨道磁性一般比较小且不容易在宏观尺寸被观测到^[4]. 因此它的作用往往被忽略. 然而, 近些年的研究表明许多二维材料的新奇量子输运特性与轨道磁性息息相关^[5-10].

为什么轨道磁性的研究会与二维材料的发展有着密切的联系呢? 从量子力学角度, 轨道磁性源于非零的贝里曲率^[11,12], 而非零的贝里曲率在对称

性上要求材料不能同时具有时间反演和空间中心对称性^[13]. 最近涌现的二维材料如单层过渡金属硫化物和放在硼氮衬底上的石墨烯都具有诸如质量型狄拉克的谷能带结构, 在这些谷能带结构中常含有非零的贝里曲率和谷轨道磁矩^[14], 因此运动的载流子可产生非零磁矩^[6,15]. 以单层过渡金属硫化物为例, 其二维布里渊区为六边形. 在六个转角即狄拉克点附近的电子的低能有效性质可用有质量的狄拉克费米子来描述, 而有质量的狄拉克费米子具有非零的贝里曲率. 即使有非零的贝里曲率, 高晶体对称性如 C_3 等会保证总的可观测效应为零. 所以要观测轨道贝里曲率诱导的磁性响应需要低对称性材料.

二维材料的晶体结构对称性点群种类丰富, 而且具有很好的可调控性. 二维材料的晶体结构可选择性十分广泛. 磁电效应或者谷霍尔效应要求材料不具备对称中心, 并且打破一些镜面对称性, 使得

* 香港研究资助局 (批准号: ECS26200520, N_HKUST626/18, 26302118, 16305019)、香港科技大学启动经费和博士后匹配基金 (批准号: NA389) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: eeqshao@ust.hk

材料的晶体结构选择限定于 21 个非中心对称点群中的某些低对称性点群. 从低对称性的单斜晶系, 比如 $1T'$ 相的过渡金属硫族化合物、三氯化铋或铋等^[16]; 到高对称性的四方晶系, 比如硒化铋和砷化镉^[17]; 以及六方晶系, 比如石墨烯和 $2H$ 相的过渡金属硫族化合物^[16]. 并且, 二维材料的对称性依赖于层厚和堆叠方式. 比如多层硫化铋点群为具备对称中心的 D_{6h} , 而单层硫化铋的点群则降为不具备对称中心的 D_{3h} . 二维材料的晶体结构的对称性还可以被外界条件调控, 如衬底、门电压、应力等. 比如, 硼氮衬底上的石墨烯破坏了 C_3 和空间反演对称性, 双层石墨烯加垂直电场破坏了空间反演对称性^[6], 加面内应力破坏了镜面对称性^[18].

研究二维材料贝利曲率诱导的磁性响应的重要意义在于其易与二维材料本身晶体对称性和量子效应耦合, 产生有趣的物理现象. 许多二维材料具有高电子迁移率和低载流子浓度的特性, 对磁场的效应比较大, 很容易显现量子霍尔效应, 比如石墨烯^[19,20] 和黑磷^[21]. 二维材料的电子结构奇异, 可以实现量子自旋霍尔效应和量子反常霍尔效应, 比如二碲化钨^[18,22] 和过渡金属五碲化物^[23] 中存在量子自旋霍尔效应. 另外, 二维过渡金属硫化物材料具有自旋谷锁定效应, 使得谷间的电子散射被抑制, 导致很长的自旋能谷弛豫时间^[24]. 轨道磁性与晶体低对称性和强自旋轨道耦合结合, 产生了谷磁电效应^[25] 和量子非线性霍尔效应^[26,27]. 同样, 宏观的轨道磁矩和量子效应的内在物理耦合使我们能够在二维材料中观测到反常霍尔效应和量子反常霍尔效应^[1-3].

二维材料及异质结的磁性响应同时与自旋电子学紧密联系. 自旋霍尔效应可将普通电流转换为自旋电流. 它是许多自旋电子器件的应用基础^[28], 如自旋轨道力矩磁性随机存储器. 自旋霍尔效应与轨道磁性具有共同的微观机制——贝里相效应^[13,28]. 这种紧密联系进一步说明了轨道磁性在电子与信息器件领域的应用前景.

二维材料及异质结的磁性响应是近几年兴起的课题, 本文将探讨一系列与电子轨道磁矩或电流引起的磁学响应相关的物理现象. 包括: 1) 谷霍尔和磁电效应; 2) 量子非线性霍尔效应; 3) 转角双层石墨烯中的反常霍尔效应和量子反常霍尔效应. 这三种霍尔效应的物理本质均与贝里曲率诱导的磁响应息息相关. 而为了获得这些磁响应, 材料

必须具有降低的晶体维度或对称性. 本文将介绍这些新奇现象现有的物理解释、回顾相关研究的最新发展、讨论其中尚未理解的现象, 并作出展望.

2 谷霍尔效应和磁电效应

材料的磁电性对于磁场探测及信息存储有着重要的应用前景. 材料的磁电性常见于多铁材料或者铁磁/铁电复合材料^[29]. 然而由于蜂窝结构的二维材料中价带和导带中电子的运动被限制在能带谷中, 磁矩和磁电性可以在非磁性材料中实现. 这里能带谷指的是材料导带或者价带区域的极小值或极大值点^[14]. 有意思的是, 材料电子在不同的谷中可以有不同的状态, 如谷轨道磁矩、谷锁定的自旋磁矩等, 如果能够控制这些由谷标记的电子的状态, 便可以将信息存储在这些谷中从而获得应用. 当二维材料的空间反演对称性被打破时, 石墨烯和某些过渡金属硫族化合物的 K 和 K' 能带谷附近存在富集的非零贝里曲率^[13]. 当载流子在 K 谷中运动时, 由于贝里曲率作用, 载流子受到等效磁场作用获得横向速度, 产生了谷霍尔效应. 由于贝里曲率在 K 和 K' 谷中的符号也相反, 因此 K 和 K' 谷中的载流子具有相反的横向速度^[6,15].

谷霍尔效应首先在石墨烯中被提出^[6,30]. 单层石墨烯本身的晶体结构为高对称性的蜂窝结构, 具有反演对称中心, 不存在能谷磁矩, 以致于无法使用光学或电学激发的方法直接在单层石墨烯中观察到谷霍尔效应. 相较于单层本征石墨烯, 在衬底上的单层石墨烯往往和单层二硫化铋一样不具有反演对称中心, 电子在其 K 和 K' 的能带谷中, 具有大小相等和方向相反的能谷磁矩^[6,15]. 如果加面内电场, 由于谷霍尔效应的存在, 样品边缘可以积累谷极化载流子 (能谷磁矩). 这种边缘能谷磁矩可被光学克尔效应探测到, 如图 1(a) 所示^[22]. 如果用极化光只激发其中一类谷中的载流子, 也可以观测到谷霍尔效应. Mak 等^[31] 在单层二硫化铋中观察到了谷霍尔效应. 他们通过照射不同手性的偏振光, 可以选择性地激发单层二硫化铋 K 或 K' 能带谷中的载流子. 他们的实验印证了观察到谷霍尔效应的关键在于打破材料的中心反演对称性. Gorbachev 等^[32] 在石墨烯超晶格中通过非局域电学测量, 观察到了谷霍尔效应. 在石墨烯超晶格中, 单层石墨烯与氮化硼以 A/B 方式层叠时打破了晶

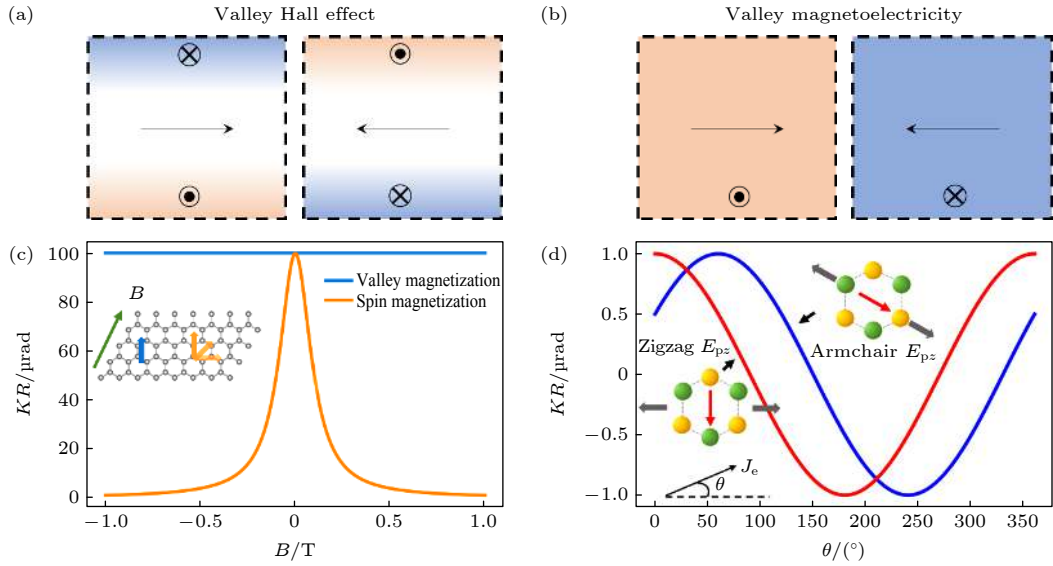


图 1 受应力的单层硫化钼谷磁电效应示意图 (a) 谷霍尔效应^[22]; (b) 谷磁电效应^[25]; (c) 自旋极化引起的磁矩和谷磁电性引起的磁矩在外磁场下的磁光克尔响应; (d) 磁光克尔响应与施加电流方向和应力方向的关系

Fig. 1. Sketch of the magnetoelectric effect in monolayer MoS₂: (a) Valley Hall effect^[22]; (b) valley magnetoelectricity^[25]; (c) comparison of magneto-optical Kerr response between spin polarizations induced magnetism and valley magnetization under external magnetic fields; (d) valley magnetization-induced Kerr rotation as a function of the azimuthal angle of current for zigzag and armchair monolayer MoS₂.

体反演对称性. 在双层石墨烯或者过渡金属硫族化合物中, 晶体的中心反演对称性可以被施加垂直电场打破. Sui 等^[33]和 Shimazaki 等^[34]通过施加电场在双层石墨烯中观察到了谷霍尔效应. Lee 等^[35]通过施加垂直电场打破了双层硫化钼的中心反演对称性, 同样观察到了谷霍尔效应. 通过二维材料的复合, 同样可以打破中心反演对称性. 常温下, Huang 等^[36]在二硫化钼/二硒化钨异质结中观察到了谷霍尔效应. 此外, 谷霍尔及其相关效应还在单层二硒化钨、二硒化钼和硫化钨等材料中被观察到^[37-40]. 磁场与谷效应相互作用的研究同样引起了广泛的兴趣^[39-42].

谷霍尔效应可用于在边缘处产生谷磁矩和探测谷极化电流的谷磁矩, 然而观测到谷霍尔效应往往需要施加圆偏光或者垂直方向的磁场^[37-45], 不利于其实际应用^[25]. 谷磁电效应 (即直接利用电场或者电流控制谷材料的谷磁矩) 的发现为谷电子材料的应用提供了便利. 理论上, 产生磁电效应需要打破晶体的中心对称及时间反演对称性^[29,46], 但是大多数谷电子材料因为 C_3 对称性的存在而不存在整体的非零谷磁矩 (两个边缘存在大小相同方向相反的谷磁矩). 如何通过电学方法产生并控制非零宏观谷磁性成了将谷效应应用于现代电子学的一个关键. 沿着材料特定方向施加应力, 可以打破材

料的晶体对称性. 正是基于此方法, Lee 等^[25]对单层硫化钼施加应力以改变材料晶体结构 (如图 1(b) 所示), 实现了谷磁电效应. 单层硫化钼不具有对称中心, 但具有 C_3 旋转对称性. 施加应力后, 材料的 C_3 对称性降为 C_1 . 时间反演对称性由材料中通过的电流打破^[29,47]. 为什么说单层硫化钼中的磁电性是轨道磁性而非自旋磁性引起的呢? 轨道磁矩与自旋磁矩的一个明显差异在于轨道磁矩不显示汉勒效应^[48]. 如图 1(c) 所示, 当面外的自旋磁矩与面内方向的磁场作用, 电子自旋会围绕外磁场方向进动. 在进动过程中, 由于自旋的移相与弛豫, 自旋磁矩在垂直方向的时间平均值会小于零场情况下. 因此, 对于自旋磁矩, 施加面内磁场会导致克尔角度发生偏转. 而对于轨道磁矩, 面内磁场与电子运动轨道平行, 不会引起轨道磁矩的变化. 在单层硫化钼中, 外磁场无法引起克尔角度偏转. 因此, 单层硫化钼的磁电性并非自旋磁矩, 而是轨道磁矩. 单层硫化钼中的磁电性是由轨道磁性引起的另一个证据是其与电流施加方向的关系. 如图 1(d) 中插图所示, 当应力施加于单层二硫化钼时, 材料内可产生平行 (armchair E_{pz}) 或者垂直于应力的压电电场 (zigzag E_{pz}). 当只向单层二硫化钼施加电流、不施加应力时, K 和 K' 谷分别产生数量相同但运动方向相反的横向载流子, 以及大小相等方向

相反的等效磁场^[31]. 因此, 当只施加电流时, 使用磁光克尔显微镜只能观测到材料边缘分别存在的大小相等方向相反的磁矩. 当向样品同时施加电流和应力时, 垂直于电流方向的压电电场分量使得 K 和 K' 谷的费米面沿同一压电电场分量方向倾斜. 受到压电电场的作用, 一个谷中产生的横向载流子数量增加, 另一个谷中数量减少. 由于谷间横向载流子数量不再均衡, 谷中产生的等效磁场虽然方向相反, 但是大小不同. 材料于是表现出谷磁电效应, 并且磁矩均匀存在于材料中, 从而可以被克尔显微镜直接观察到^[25]. 轨道磁矩的大小与 $E_{pz} \times J$ 成正比, 与电流施加方向有图 1(d) 所示的正弦或余弦函数关系, 这里 E_{pz} 代表压电电场, J 代表电流密度. 这一实验现象与电流引起的轨道磁性相符合. 谷霍尔效应和磁电效应的实现不仅启发了谷电子学在磁探测与存储中的应用, 也有助于理解和发掘二维材料中发现的新奇的量子效应, 比如量子非线性霍尔效应和量子反常霍尔效应.

3 量子非线性霍尔效应

当纵向载流子垂直通过磁场或垂直于磁性材料的磁矩方向运动时, 会获得横向于磁场或者磁矩方向的速度, 在材料的两端产生电压, 这一现象被称为霍尔效应或反常霍尔效应^[49]. 如图 2(a) 所示, 无论是霍尔效应还是反常霍尔效应, 霍尔电压与电流成正比, 故也称为线性霍尔效应. 线性霍尔效应要求系统不具备时间反演对称性. 因此, 无法在不施加磁场的情况下, 在非磁性材料中观察到线性霍尔效应^[28,49,50]. 与线性霍尔效应不同, 量子非线性霍尔效应却允许时间反演对称性的存在. 2015 年, Sodemann 和 Fu^[47] 首次提出了量子非线性霍尔效应. 他们认为由贝里曲率产生的布洛赫电子的反常速度可引起二阶霍尔电压. 图 2(a) 比较了线性霍尔效应和非线性霍尔效应. 对于非线性霍尔效应, 向材料输入交流电流时, 可在材料横向两端获得二阶霍尔电压, 并且其大小与电流强度的二次方成正比

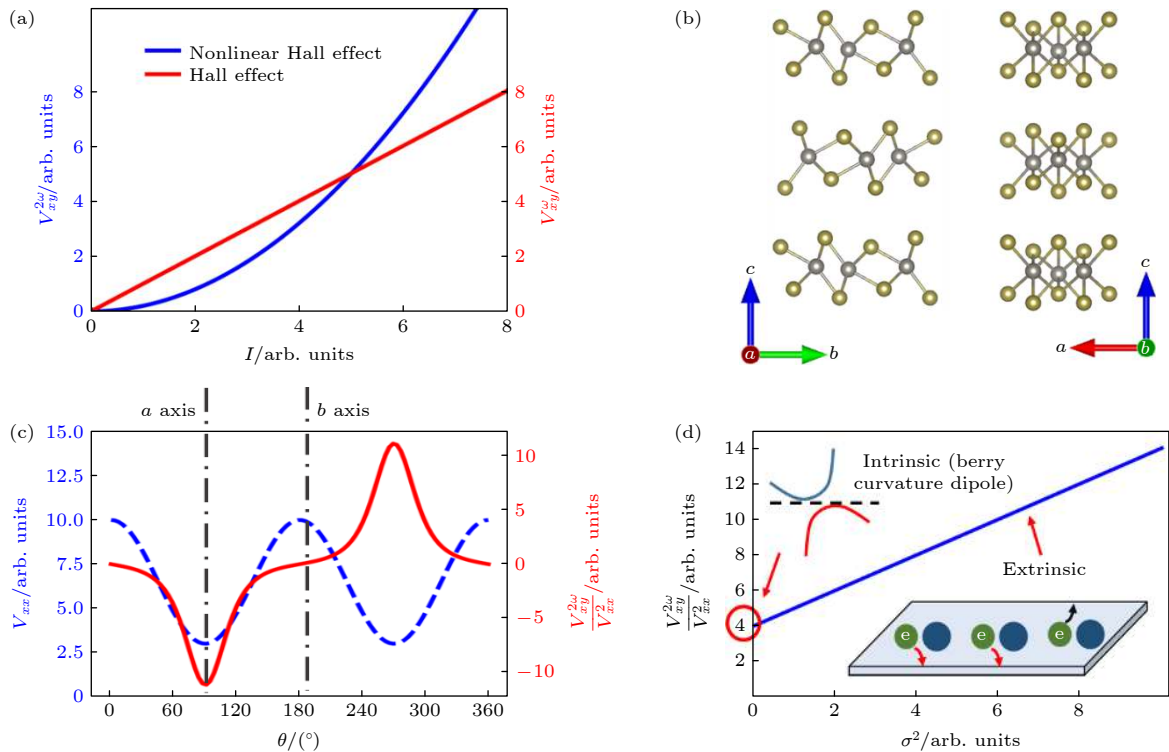


图 2 碲化钨中量子非线性霍尔效应示意图 (a) 线性和非线性霍尔电压随电流的变化^[47]; (b) 碲化钨在不同方向上的晶体结构示意图; (c) 纵向电压和非线性霍尔电压与电流施加方向的关系^[27]; (d) 非线性霍尔电压与材料电导率的关系. 插图表示了非线性霍尔效应的两种来源: 贝里曲率和电子偏散射输运^[27]

Fig. 2. Illustration of the quantum nonlinear Hall effect: (a) Dependence of linear and non-linear Hall voltage on applied currents^[47]; (b) crystal structure of WTe_2 ; (c) angular dependence of longitudinal voltage and non-linear Hall voltage^[27]; (d) relationship between nonlinear Hall voltage and conductance. The inset shows two origins of nonlinear Hall voltage: Intrinsic Berry curvature and skew scattering^[27].

比. Sodemann 和 Fu^[47] 预言二阶霍尔电压与贝里曲率偶极矩成正比. 通过分析晶体的点群结构, 可以获得允许非零贝里曲率偶极矩存在的对称性. 在三维块状材料中, 非零贝里曲率偶极矩可以在 18 种点群的晶体结构中存在, 这 18 种点群被称作回旋点群 (gyrotropic point group)^[51]. 在二维材料中, 非零的贝里曲率偶极矩只能存在于具有 C_1 , C_{1V} , C_2 (需要旋转对称轴在二维材料面内) 和 C_{2V} 的晶体结构中. 这些晶体结构对称性都非常低, 至多有一条镜面对称轴或二重旋转对称轴存在于二维晶面内. 依据材料的贝里曲率和晶体结构, 他们提出了在以下三类材料中可以发现量子非线性霍尔效应: 拓扑绝缘体、二维过渡金属硫族化合物以及三维外尔半金属. 相较于体电子态, 拓扑绝缘体的表面态存在富集的贝里曲率并且具有较低的晶体对称性. 单层过渡金属硫族化合物拥有强自旋轨道耦合, 并缺乏对称中心, 可产生可观的贝里曲率. 另外, 不具有对称中心的外尔半金属由于外尔点的存在, 也允许非零的贝里曲率偶极矩存在. 2018 年, You 等^[52] 通过 *ab initio* 方法计算了不同晶体结构的过渡金属硫族化合物的贝里曲率. 他们预测 T_d 相的单层过渡金属硫族化合物可具有非零的贝里曲率耦合极矩. 而在 $1H$ 和 $1T'$ 相的过渡金属硫族化合物中, 可通过施加面内应力和垂直电场破坏面内旋转对称性和空间反演对称性实现非零的贝里曲率耦合极矩. Zhang 等^[53] 报道了类似的研究结果. 他们通过计算, 预测 T_d 相的二碲化钨和 $1T'$ 的二碲化钨中存在量子非线性霍尔效应. 2019 年 Shi 和 Song^[54] 通过计算预测可以通过电场调控 $1T'$ 相过渡金属硫族化合物的贝里曲率耦合极矩. 以上计算显示, 十分有希望在过渡金属硫族化合物, 特别是 T_d 相的二碲化钨中, 观察到量子非线性霍尔效应.

事实上, 量子非线性霍尔效应确实首先在 T_d 相的二碲化钨中被观察到. 二碲化钨的空间群结构为 $Pmn2_1$. 如图 2(b) 所示, 二碲化钨晶体不具备对称中心, 并且平面方向只沿 a 轴存在对称面, 晶体结构完全满足理论预测的要求. Ma 等^[26] 于 2019 年首次报道了双层二碲化钨中观察到的量子非线性霍尔效应. 几乎是在同时, Kang 等^[27] 报道了多层二碲化钨中观察到的量子非线性霍尔效应. Ma 等^[26] 在双层二碲化钨中的实验结果与量子非线性霍尔效应是由贝里曲率引起的理论预测十分

匹配, 他们认为量子非线性霍尔效应可以作为一种计算贝里曲率的方法. Kang 等^[27] 研究了电流施加方向对横向非线性霍尔电压和纵向电压的影响, 如图 2(c) 所示, 发现非线性霍尔电压在电流与二碲化钨晶体 a 轴平行时达到最大值; 当电流与 b 轴平行时, 非线性霍尔电压消失. 他们认为这一现象与晶体对称性相匹配. 并且, 他们认为施加的面内电流产生了面外轨道磁矩, 从而引起量子非线性霍尔效应. Kang 等^[27] 还研究了不同温度下的量子非线性霍尔效应. 如图 2(d) 所示, 非线性霍尔电压与电导率的关系可以用以下公式表达:

$$\frac{V_{xy}^{2\omega}}{V_{xx}^2} = a\sigma^2 + b,$$

其中 $V_{xy}^{2\omega}$, V_{xx} 和 σ 分别是二阶非线性霍尔电压、纵向电压和电导率, a 和 b 为常数. 类比于反常霍尔效应, 第一项代表的是贝里曲率对量子非线性霍尔效应的贡献, 第二项是电子偏散射对量子非线性霍尔效应的贡献^[55]. Shvetsov 等^[56] 发现量子非线性霍尔效应可以存在于块状二碲化钨和砷化镉晶体中, 进一步验证了量子非线性霍尔效应可能是由电流产生的体态磁矩引起的. 另外, 在氮硼衬底上的转角过渡金属硫化物异质结中也发现了巨大的非线性霍尔效应^[57].

虽然量子非线性霍尔效应提供了一种测量贝里曲率的电学方法, 许多关于量子非线性霍尔效应的问题仍有待解答. 首先, 目前的理论工作从贝里曲率的角度预测并验证了量子霍尔效应, 然而电子偏散射对量子非线性霍尔效应的影响还需要进一步研究. 其次, 目前只在两种晶体中发现了量子非线性霍尔效应. 量子非线性霍尔效应是否存在于其他同样满足对称性要求并且具有优异量子特性的拓扑绝缘体和过渡金属硫族化合物中? 这仍然是个疑问. 另外, 砷化镉是三维块状材料, 属于 C_{4v} 点群. Shvetsov 等^[56] 首次在三维晶体中发现的量子非线性霍尔效应. 因此, 晶体结构对量子非线性霍尔效应影响的研究还需要进一步深入.

4 反常霍尔效应和量子反常霍尔效应

量子反常霍尔效应的霍尔电导是量子化的. 一般认为量子反常霍尔效应可以在零场下具有非零拓扑陈数的材料中实现. 而要实现零场下非零陈数, 需要引入铁磁性破坏时间反演对称性. 2013 年,

量子反常霍尔效应首先在磁性元素掺杂的拓扑绝缘体中被观察到^[58]. 如图 3(a) 所示, 磁性元素掺杂为拓扑绝缘体引入了自旋极化磁性, 产生宏观铁磁性, 打破了材料的时间反演对称性. 那么能否通过轨道磁矩打破时间反演对称性呢? 魔角双层石墨烯给出了答案^[59]. 自从 2018 年 Cao 等^[60,61] 发现当上、下层石墨烯的偏转角为所谓的魔角 (约 1°) 时, 双层石墨烯显示出极其有趣的莫特绝缘体相变和反常超导相变, 魔转角石墨烯成为研究的热点. 2019 年, Sharpe 等^[1] 首先报道了在魔角双层石墨烯中发现了反常霍尔效应, 其反常霍尔电阻为 $h/(2e^2)$ (h 为普朗克常数, e 为电子电荷常数). 值得注意的是, 在氮硼上的 ABC 转角三层石墨烯中也观测到了巨大的反常霍尔效应^[62], 这里仅介绍转角双层石墨烯的情形. 在普通的具有轨道磁性的状态下, 转角双层石墨烯的能带可以用最简化的导带示意图 (图 3(b)) 进行表示: 虽然系统具有非零的轨道磁矩, 但是并不是绝缘体, 存在大量的轨道极化的体态, 所以反常霍尔电阻并没有量子化. 理论

上, 在陈数绝缘体状态下, 魔角双层石墨烯的能带可以用最简化的导带示意图 (图 3(c)) 进行表示: 系统完全是绝缘的, 只有拓扑保护的边缘态导电, 呈现量子化的反常霍尔电阻. 确实, Serlin 等^[2] 在几个开尔文的温度范围内均可以在魔角双层石墨烯中观察到量子反常霍尔效应, 说明其变成了一个陈数绝缘体. 如图 3(d) 所示, 转角双层石墨烯中存在量子化的霍尔电阻, 并且其纵向电阻的变化反映了在量子反常霍尔态下体导电到边缘导电的变化过程. 另外, Sharpe 等^[1] 和 Serlin 等^[2] 都观察到电流与转角双层石墨烯的磁畴有着十分强烈的相互作用. 如图 3(e) 所示, 只需要很小的电流, 就可以在无外场条件下翻转材料的磁性. 虽然霍尔电阻并没有呈现整量子数的变化, 但是依然显示出巨大的应用前景. 除了电流控制轨道磁矩的翻转, 最近的实验表明, 单纯用门电压也能实现磁道磁矩的翻转, 能实现更低的功耗^[63,64]. 这个实验说明轨道磁矩的方向和可用门电压调控的载流子类型相关^[65].

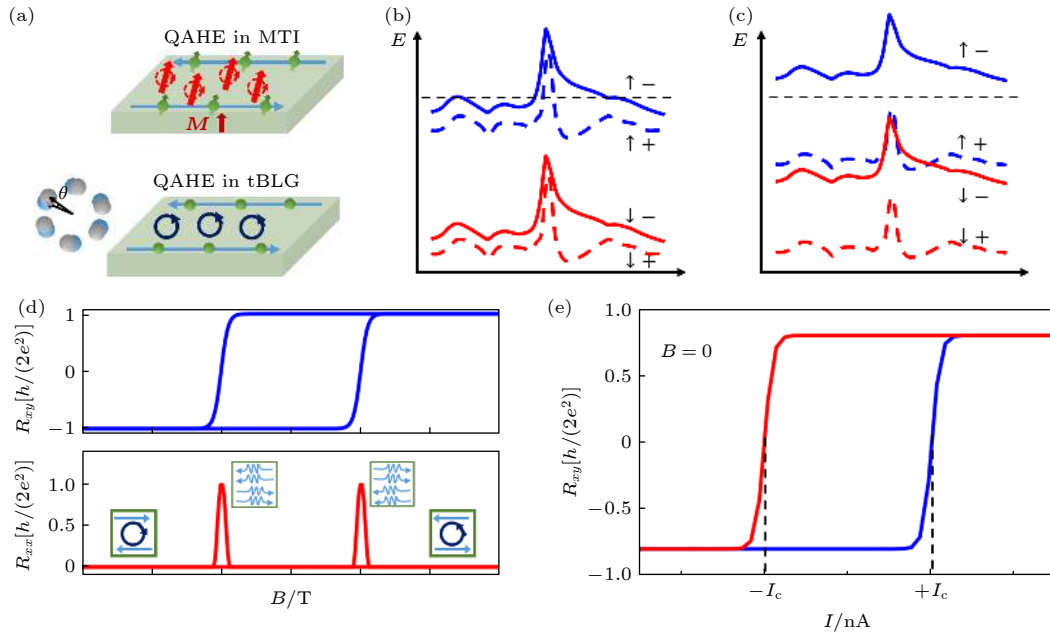


图 3 转角双层石墨烯中量子反常霍尔效应示意图 (a) 自旋磁化和轨道磁化中量子反常霍尔效应对比示意图; (b) 转角双层石墨烯中自旋极化和能谷非极化的导带示意图; (c) 转角双层石墨烯中自旋和能谷完全极化的导带示意图; (d) 量子反常霍尔态下, 霍尔电阻和纵向电阻随磁场的变化关系, 插图表示材料的导电状态——边缘导电和体导电; (e) 电流控制反常霍尔态下磁性翻转示意图

Fig. 3. Illustration of quantum anomalous Hall effect in twisted bilayer graphene (tBLG): (a) Sketch of quantum anomalous Hall effect in spin magnetization and orbital magnetization systems; (b) schematic of fully spin-polarized and but valley-unpolarized conduction bands in a moiré unit cell of tBLG; (c) schematic of fully spin-polarized and valley-polarized conduction bands in a moiré unit cell of tBLG; (d) longitudinal resistance and Hall resistance as a function of magnetic field in the quantum anomalous Hall state, and the insets show the bulk and edge conduction states of material; (e) current control of magnetization switching in the anomalous Hall state.

反常霍尔效应和量子反常霍尔效应在转角双层石墨烯结构中的发现引起了学界对其理论机制的热烈探索. 为了更好地理解魔转角石墨烯中的量子反常霍尔效应, 下面首先简要介绍转角石墨烯中的量子霍尔效应. 当两层石墨烯间的转角小于 3° 时, 转角石墨烯迷你能带电荷中性点附近的能带是八重简并的, 而远离电荷中性点的能带则是四重简并 [61,66-70]. 电荷中性点附近的能带具有拓扑保护的线性色散关系, 而远离的能带则具有拓扑平带结构. 通过电场调节填充系数, 拓扑平带在磁场的作用下可产生量子化的朗道能级, 表现出量子霍尔效应 [71-73].

相比于量子霍尔效应, 实现量子反常霍尔效应还需要打破时间反演对称性 [50,58]. 魔转角石墨烯并非铁磁体, 也没有掺杂磁性元素, 然而其能带谷中存在轨道磁矩. 因此, 魔转角石墨烯的时间反演对称性很可能是由轨道磁矩打破. 如第 2 节所述, 石墨烯中相邻能带谷中轨道磁性相反, 并且导带与价带谷中的轨道磁性也相反. 由轨道磁矩引起的宏观磁性只能存在于某些对称性被打破的材料中, 如应力作用下的单层硫化钼 [25]. 魔转角石墨烯的对称性结构成为了理解量子反常霍尔效应可能的突破口. 首先, Zhang 等 [3] 认为不能在模型中只考虑转角双层石墨烯结构, 还需要考虑作为保护层的氮化硼与石墨烯的相互作用. 石墨烯与氮化硼的作用打破了转角双层石墨烯在狄拉克点存在的 C_2T 对称性. C_2 代表 2 次旋转对称性, T 代表时间反演对称性. 打破 C_2T 对称性后, 狄拉克点处的导带和价带的能级被打开. 另外, 在 K 和 K' 的能带谷产生符号相反的磁矩. 他们进一步认为, 观察到的反常霍尔效应可能是由于 $3/4$ 能带填充的转角双层石墨烯是一个自旋-谷极化的铁磁绝缘体或者是谷极化自旋非极化的费米液体金属. He 等 [74] 计算了氮化硼与转角双层石墨烯异质结的轨道磁电性和电流引起的磁性翻转, 他们同样认为氮化硼与石墨烯间的相互作用打开了狄拉克点处的能带带隙. 然而, 石墨烯与氮化硼的相互作用只是将材料的对称性降低到 D_6 , 此对称性无法允许由面内电流产生面外的磁矩 [75,76]. 他们认为除了与石墨烯的相互作用, 氮化硼还引入了应变, 应变将材料对称性进一步降低到 C_1 . 通过引入 0.1% 的应变, 计算发现狄拉克点附近存在不会被晶体对称性抵消的贝里曲率, 可以成功地解释转角双层石墨烯中产生的面

外磁矩. 此外, He 等 [74] 还发现转角双层石墨烯异质结的磁矩与电流引入的电场直接耦合, 可以解释非量子反常霍尔态下弱电流引起的磁性翻转. 然而, 仍然有一些谜题等待解答. 比如 Xie 和 MacDonald [77] 以及 Bultinck 等 [78] 用平均场的方法计算发现电子库仑相互作用可以导致时间反演对称性的自发破缺, 从而使转角双层石墨烯同时具有自旋和轨道磁性, 但电子库仑相互作用如何导致轨道磁性的微观机理还需要进一步研究. 还比如 He 等 [74] 理论分析得出转角双层石墨烯体态存在与电流正比的磁矩, 而 Serlin 等 [2] 的分析是说边缘态存在与电流成三次方的磁矩. 总之, 关于转角双层石墨烯中的反常霍尔效应和量子反常霍尔效应的研究还处于最初阶段, 具有极大的研究空间与价值.

5 总结与展望

二维材料表现出的磁学响应是近年来的新兴领域. 二维材料的磁学响应与轨道磁矩相关, 而非传统的自旋极化磁矩. 本文总结了这一领域近些年的研究进展, 特别介绍了谷霍尔和磁电效应、量子非线性霍尔、反常霍尔和量子反常霍尔效应. 这些新奇的物理现象预示着该领域巨大的研究价值与潜在应用价值. 根据本文内容, 我们作出如下展望:

1) 电流控制量子反常霍尔态轨道磁矩翻转.

目前, 并没有实验表明电流可以翻转量子反常霍尔态下的轨道磁矩, 以实现整量子数的霍尔电阻变化, 可能的原因在于量子霍尔态下只有边缘电导. 不管最后能否实现量子反常霍尔态的磁矩翻转, 目前实验上证实了在接近量子反常霍尔态下, 轨道磁矩可以被非常小的电流翻转. 研究电流控制轨道磁矩的翻转具有深刻的物理与应用价值.

2) 从材料的能带及晶体结构考虑, 挖掘更多具有磁性响应的二维材料.

二维材料的磁学响应与其能带和晶体结构有着密切的联系. 从能带的角度来看, 由于轨道磁矩和材料的贝里曲率密切相关. 而贝里曲率往往富集在具有狄拉克点或拓扑结构的材料中, 因此狄拉克、外尔材料和拓扑绝缘体应该是研究的重点. 从晶体结构的角度来看, 二维材料晶体结构的多样性为发现更多具有磁学响应的材料提供了便利. 因此, 可以从具有低对称性同时具有拓扑或狄拉克结

构的二维材料中寻找新材料^[79-81]. 值得一提的是, 三维拓扑绝缘体的拓扑表面态同样存在非零的贝里曲率^[82-84], 然而对其轨道磁矩研究仍然属于空白. 其次, 目前关于晶体结构对轨道磁矩的研究停留在点群层面. 掌握晶体空间群对轨道磁矩的影响, 有利于更准确地发现具有磁性响应的二维材料. 另外, 通过材料间的耦合作用可以打破晶体的对称性以发现具有轨道磁矩的二维材料.

3) 二维材料及异质结中的多重物理耦合效应.

二维材料本身可以具有多重吸引人的量子、电子以及自旋特性. 以转角双层石墨烯为例, 在低温下其具有超导、量子反常霍尔效应以及谷霍尔效应^[1,2,60,77]. 这些效应间的耦合极具吸引力. 其次, 谷附近富集贝里曲率和轨道磁矩. 贝里曲率可引起自旋霍尔效应产生自旋电流, 其和谷轨道磁矩间的耦合将十分有趣. 最近实现表面、转角石墨烯体系中存在铁电特性^[85]. 具有不同特性的二维材料异质结可以引起各种多重物理效应的相互作用, 有望发现新的物理现象.

4) 基于含轨道磁性的二维材料的电子、自旋电子、磁光器件的设计及应用.

翻转转角双层石墨烯的磁矩所需要的电流密度远小于目前常用的自旋电子学方法^[74]. 这一现象开始显示出轨道磁矩在信息技术中的巨大前景. 在二维材料中发现更多的新型功能, 并将这些功能应用于电子、自旋电子和磁光器件或许能够大幅度提高这些器件的性能.

感谢香港科技大学的罗锦团博士和波士顿学院的马琼博士的讨论.

参考文献

- [1] Sharpe A L, Fox E J, Barnard A W, Finney J, Watanabe K, Taniguchi T, Kastner M A, Goldhaber-Gordon D 2019 *Science* **365** 605
- [2] Serlin M, Tschirhart C L, Polshyn H, Zhang Y, Zhu J, Watanabe K, Taniguchi T, Balents L, Young A F 2020 *Science* **367** 900
- [3] Zhang Y H, Mao D, Senthil T 2019 *Phys. Rev. Res.* **1** 033126
- [4] Sjöstrand T J, Karlsson K, Aryasetiawan F 2019 *Phys. Rev. B* **100** 054427
- [5] Xiao D, Yao Y, Fang Z, Niu Q 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 026603
- [6] Xiao D, Yao W, Niu Q 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 236809
- [7] Murakami S 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 236805
- [8] Essin A M, Turner A M, Moore J E, Vanderbilt D 2010 *Phys. Rev. B* **81** 205104
- [9] Essin A M, Moore J E, Vanderbilt D 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 146805
- [10] Malashevich A, Souza I, Coh S, Vanderbilt D 2010 *New J. Phys.* **12** 053032
- [11] Xiao D, Shi J, Niu Q 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 137204
- [12] Thonhauser T, Ceresoli D, Vanderbilt D, Resta R 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 137205
- [13] Xiao D, Chang M C, Niu Q 2010 *Rev. Mod. Phys.* **82** 1959
- [14] Schaibley J R, Yu H, Clark G, Rivera P, Ross J S, Seyler K L, Yao W, Xu X 2016 *Nat. Rev. Mater.* **1** 1
- [15] Xiao D, Liu G B, Feng W, Xu X, Yao W 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 196802
- [16] Saito R, Tatsumi Y, Huang S, Ling X, Dresselhaus M S 2016 *J. Phys. Condens. Matter* **28** 353002
- [17] Zhao S, Dong B, Wang H, Wang H, Zhang Y, Han Z V, Zhang H 2020 *Nanoscale Adv.* **2** 109
- [18] Qian X, Liu J, Fu L, Li J 2014 *Science* **346** 1344
- [19] Zhang Y, Tan Y W, Stormer H L, Kim P 2005 *Nature* **438** 201
- [20] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Katsnelson M I, Grigorieva I V, Dubonos S V, Firsov A A 2005 *Nature* **438** 197
- [21] Li L, Yang F, Ye G J, Zhang Z, Zhu Z, Lou W, Zhou X, Li L, Watanabe K, Taniguchi T, Chang K, Wang Y, Chen X H, Zhang Y 2016 *Nat. Nanotechnol.* **11** 593
- [22] Wu S, Fatemi V, Gibson Q D, Watanabe K, Taniguchi T, Cava R J, Jarillo-Herrero P 2018 *Science* **359** 76
- [23] Weng H, Dai X, Fang Z 2014 *Phys. Rev. X* **4** 011002
- [24] Kim J, Jin C, Chen B, Cai H, Zhao T, Lee P, Kahn S, Watanabe K, Taniguchi T, Tongay S, Crommie M F, Wang F 2017 *Sci. Adv.* **3** e1700518
- [25] Lee J, Wang Z, Xie H, Mak K F, Shan J 2017 *Nat. Mater.* **16** 887
- [26] Ma Q, Xu S Y, Shen H, MacNeill D, Fatemi V, Chang T R, Valdivia A M M, Wu S, Du Z, Hsu C H, Fang S, Gibson Q D, Watanabe K, Taniguchi T, Cava R J, Kaxiras E, Lu H Z, Lin H, Fu L, Gedik N, Jarillo-Herrero P 2019 *Nature* **565** 337
- [27] Kang K, Li T, Sohn E, Shan J, Mak K F 2019 *Nat. Mater.* **18** 324
- [28] Sinova J, Valenzuela S O, Wunderlich J, Back C H, Jungwirth T 2015 *Rev. Mod. Phys.* **87** 1213
- [29] Fiebig M 2005 *J. Phys. Appl. Phys.* **38** R123
- [30] Rycerz A, Tworzydło J, Beenakker C W J 2007 *Nat. Phys.* **3** 172
- [31] Mak K F, McGill K L, Park J, McEuen P L 2014 *Science* **344** 1489
- [32] Gorbachev R V, Song J C W, Yu G L, Kretinin A V, Withers F, Cao Y, Mishchenko A, Grigorieva I V, Novoselov K S, Levitov L S, Geim A K 2014 *Science* **346** 448
- [33] Sui M, Chen G, Ma L, Shan W Y, Tian D, Watanabe K, Taniguchi T, Jin X, Yao W, Xiao D, Zhang Y 2015 *Nat. Phys.* **11** 1027
- [34] Shimazaki Y, Yamamoto M, Borzenets I V, Watanabe K, Taniguchi T, Tarucha S 2015 *Nat. Phys.* **11** 1032
- [35] Lee J, Mak K F, Shan J 2016 *Nat. Nanotechnol.* **11** 421
- [36] Huang Z, Liu Y, Dini K, Tan Q, Liu Z, Fang H, Liu J, Liew T, Gao W 2020 *Nano Lett.* **20** 1345
- [37] Zhang Y J, Oka T, Suzuki R, Ye J T, Iwasa Y 2014 *Science* **344** 725
- [38] Sie E J, McIver J W, Lee Y H, Fu L, Kong J, Gedik N 2015 *Nat. Mater.* **14** 290
- [39] Kim J, Hong X, Jin C, Shi S F, Chang C Y S, Chiu M H, Li L J, Wang F 2014 *Science* **346** 1205

- [40] Li Y, Ludwig J, Low T, Chernikov A, Cui X, Arefe G, Kim Y D, van der Zande A M, Rigosi A, Hill H M, Kim S H, Hone J, Li Z, Smirnov D, Heinz T F 2014 *Phys. Rev. Lett.* **113** 266804
- [41] Srivastava A, Sidler M, Allain A V, Lembke D S, Kis A, Imamoglu A 2015 *Nat. Phys.* **11** 141
- [42] Aivazian G, Gong Z, Jones A M, Chu R L, Yan J, Mandrus D G, Zhang C, Cobden D, Yao W, Xu X 2015 *Nat. Phys.* **11** 148
- [43] Xu X, Yao W, Xiao D, Heinz T F 2014 *Nat. Phys.* **10** 343
- [44] MacNeill D, Heikes C, Mak K F, Anderson Z, Kormányos A, Zólyomi V, Park J, Ralph D C 2015 *Phys. Rev. Lett.* **114** 037401
- [45] Ye Y, Xiao J, Wang H, Ye Z, Zhu H, Zhao M, Wang Y, Zhao J, Yin X, Zhang X 2016 *Nat. Nanotechnol.* **11** 598
- [46] Cracknell A P 1975 *Magnetism in Crystalline Materials* (1st Ed.) (Oxford: Pergamon Press)
- [47] Sodemann I, Fu L 2015 *Phys. Rev. Lett.* **115** 216806
- [48] Zeng H, Dai J, Yao W, Xiao D, Cui X 2012 *Nat. Nanotechnol.* **7** 490
- [49] Nagaosa N, Sinova J, Onoda S, MacDonald A H, Ong N P 2010 *Rev. Mod. Phys.* **82** 1539
- [50] Weng H, Yu R, Hu X, Dai X, Fang Z 2015 *Adv. Phys.* **64** 227
- [51] de Juan F, Grushin A G, Morimoto T, Moore J E 2017 *Nat. Commun.* **8** 15995
- [52] You J S, Fang S, Xu S Y, Kaxiras E, Low T 2018 *Phys. Rev. B* **98** 121109R
- [53] Zhang Y, Brink J van den, Felser C, Yan B 2018 *2D Mater.* **5** 044001
- [54] Shi L, Song J C W 2019 *Phys. Rev. B* **99** 035403
- [55] Tian Y, Li Y, Jin X 2009 *Phys. Rev. Lett.* **103** 087206
- [56] Shvetsov O O, Esin V D, Timonina A V, Kolesnikov N N, Deviatov E V 2019 *JETP Lett.* **109** 715
- [57] Huang M, Wu Z, Hu J, Cai X, Li E, An L, Feng X, Ye Z, Lin N, Law K T, Wang N 2020 arXiv: 2006.05615 [cond-mat.mes-hall]
- [58] Chang C Z, Zhang J, Feng X, Shen J, Zhang Z, Guo M, Li K, Ou Y, Wei P, Wang L L, Ji Z Q, Feng Y, Ji S, Chen X, Jia J, Dai X, Fang Z, Zhang S C, He K, Wang Y, Lu L, Ma X C, Xue Q K 2013 *Science* **340** 167
- [59] Liu J P, Dai X 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 147301 (in Chinese) [刘健鹏, 戴希 2020 物理学报 **69** 147301]
- [60] Cao Y, Fatemi V, Fang S, Watanabe K, Taniguchi T, Kaxiras E, Jarillo-Herrero P 2018 *Nature* **556** 43
- [61] Cao Y, Fatemi V, Demir A, Fang S, Tomarken S L, Luo J Y, Sanchez-Yamagishi J D, Watanabe K, Taniguchi T, Kaxiras E, Ashoori R C and Jarillo-Herrero P 2018 *Nature* **556** 80
- [62] Chen G, Sharpe A L, Fox E J, Zhang Y H, Wang S, Jiang L, Lyu B, Li H, Watanabe K, Taniguchi T, Shi Z, Senthil T, Goldhaber-Gordon D, Zhang Y, Wang F 2020 *Nature* **579** 56
- [63] Chen S, He M, Zhang Y H, Hsieh V, Fei Z, Watanabe K, Taniguchi T, Cobden D H, Xu X, Dean C R, Yankowitz M 2020 *Nat. Phys.* **17** 374
- [64] Polshyn H, Zhu J, Kumar M A, Zhang Y, Yang F, Tschirhart C L, Serlin M, Watanabe K, Taniguchi T, MacDonald A H, Young A F 2020 *Nature* **588** 66
- [65] Zhu J, Su J J, MacDonald A H 2020 *Phys. Rev. Lett.* **125** 227702
- [66] Cao Y, Luo J Y, Fatemi V, Fang S, Sanchez-Yamagishi J D, Watanabe K, Taniguchi T, Kaxiras E, Jarillo-Herrero P 2016 *Phys. Rev. Lett.* **117** 116804
- [67] Yankowitz M, Chen S, Polshyn H, Zhang Y, Watanabe K, Taniguchi T, Graf D, Young A F, Dean C R 2019 *Science* **363** 1059
- [68] Kerelsky A, McGilly L J, Kennes D M, Xian L, Yankowitz M, Chen S, Watanabe K, Taniguchi T, Hone J, Dean C, Rubio A, Pasupathy A N 2019 *Nature* **572** 95
- [69] Choi Y, Kemmer J, Peng Y, Thomson A, Arora H, Polski R, Zhang Y, Ren H, Alicea J, Refael G, von Oppen F, Watanabe K, Taniguchi T, Nadj-Perge S 2019 *Nat. Phys.* **15** 1174
- [70] Chen G, Jiang L, Wu S, Lyu B, Li H, Chittari B L, Watanabe K, Taniguchi T, Shi Z, Jung J, Zhang Y, Wang F 2019 *Nat. Phys.* **15** 237
- [71] Lee D S, Riedl C, Beringer T, Castro Neto A H, von Klitzing K, Starke U, Smet J H 2011 *Phys. Rev. Lett.* **107** 216602
- [72] Kim Y, Park J, Song I, Ok J M, Jo Y, Watanabe K, Taniguchi T, Choi H C, Lee D S, Jung S, Kim J S 2016 *Sci. Rep.* **6** 38068
- [73] Moon P, Koshino M 2012 *Phys. Rev. B* **85** 195458
- [74] He W Y, Goldhaber-Gordon D, Law K T 2020 *Nat. Commun.* **11** 1650
- [75] He W Y, Law K T 2020 *Phys. Rev. Res.* **2** 012073
- [76] Liu Y, Shao Q 2020 *ACS Nano* **14** 9389
- [77] Xie M, MacDonald A H 2020 *Phys. Rev. Lett.* **124** 097601
- [78] Bultinck N, Chatterjee S, Zaletel M P 2020 *Phys. Rev. Lett.* **124** 166601
- [79] Peng R, Ma Y, Xu X, He Z, Huang B, Dai Y 2020 *Phys. Rev. B* **102** 035412
- [80] Ma Y, Kou L, Du A, Huang B, Dai Y, Heine T 2018 *Phys. Rev. B* **97** 035444
- [81] Xu Z, Zhang Q, Shen Q, Cheng Y, Schwingenschlögl U, Huang W 2017 *J. Mater. Chem. C* **5** 10427
- [82] Fu L 2009 *Phys. Rev. Lett.* **103** 266801
- [83] Alpichshev Z, Analytis J G, Chu J H, Fisher I R, Chen Y L, Shen Z X, Fang A, Kapitulnik A 2010 *Phys. Rev. Lett.* **104** 016401
- [84] Hosur P 2011 *Phys. Rev. B* **83** 035309
- [85] Zheng Z, Ma Q, Bi Z, de la Barrera S, Liu M H, Mao N, Zhang Y, Kiper N, Watanabe K, Taniguchi T, Kong J, Tisdale W A, Ashoori R, Gedik N, Fu L, Xu S Y, Jarillo-Herrero P 2020 *Nature* **588** 71

SPECIAL TOPIC—Two-dimensional magnetic materials

Berry curvature-induced emerging magnetic response in two-dimensional materials^{*}

Liu Yu-Ting¹⁾ He Wen-Yu²⁾ Liu Jun-Wei²⁾ Shao Qi-Ming^{1)2)†}

1) (*Department of Electronic and Computing Engineering, The Hong Kong University of Science and Technology, Hong Kong 999077, China*)

2) (*Department of Physics, The Hong Kong University of Science and Technology, Hong Kong 999077, China*)

(Received 15 December 2020; revised manuscript received 2 April 2021)

Abstract

The magnetic response in a two-dimensional material has received increasing attention in recent years. The magnetic effects and related quantum transport originate from Berry curvature, which is associated with crystal symmetry and many quantum effects including electrons' orbital magnetism, spin-orbit coupling, and magnetoelectricity. The importance of studying the magnetic response in the two-dimensional material lies in two aspects. First, the magnetic response of two-dimensional material provides a platform to investigate the coupling between the above-mentioned intrinsic quantum effects and their couplings. Second, it possesses the potential applications in energy-efficient quantum and spintronic devices. Here, we review the experimental research progress made in recent years. In particular, we focus on the research progress of the valley Hall and magnetoelectric effect, quantum non-linear Hall effect, anomalous Hall, and quantum anomalous Hall effect in two-dimensional materials such as graphene, transition-metal chalcogenides, and twisted bilayer graphene. For each session, we first introduce these phenomena and their underlying physics by using crystal symmetries and band structures. Then, we summarize the experimental results and identify unsolved problems. At last, we provide an outlook in this emerging research direction.

Keywords: two-dimensional material, orbital magnetism, quantum effects, Berry curvature

PACS: 73.43.Nq, 75.25.Dk, 75.75.-c, 85.75.Nn

DOI: 10.7498/aps.70.20202132

^{*} Project supported by the HK University Grant Committee (Grant Nos. ECS26200520, N_HKUST626/18, 26302118, 16305019), the HKUST ECE Start-up Fund, and the HKUST Postdoctoral Fellowship Matching Fund (Grant No. NA389).

[†] Corresponding author. E-mail: eeqshao@ust.hk



基于二维材料的自旋-轨道矩研究进展

何聪丽 许洪军 汤建 王潇 魏晋武 申世鹏 陈庆强 邵启明 于国强 张广宇 王守国

Research progress of spin-orbit torques based on two-dimensional materials

He Cong-Li Xu Hong-Jun Tang Jian Wang Xiao Wei Jin-Wu Shen Shi-Peng Chen Qing-Qiang
Shao Qi-Ming Yu Guo-Qiang Zhang Guang-Yu Wang Shou-Guo

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 127501 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20210004

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210004>

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

二维材料热传导研究进展

Recent progresses of thermal conduction in two-dimensional materials

物理学报. 2020, 69(19): 196602 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200709>

二维材料/铁电异质结构的研究进展

Research progress and device applications of multifunctional materials based on two-dimensional film/ferroelectrics heterostructures

物理学报. 2020, 69(1): 017301 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191486>

自旋轨道矩调控的垂直磁各向异性四态存储器结构

Demonstration of four-state memory structure with perpendicular magnetic anisotropy by spin-orbit torque

物理学报. 2018, 67(11): 117501 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180216>

一维谐振子束缚的自旋轨道耦合玻色气体

One-dimensional spin-orbit coupling Bose gases with harmonic trapping

物理学报. 2019, 68(17): 173201 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190143>

自旋轨道耦合量子气体中的一些新进展

Some recent progresses on the study of ultracold quantum gases with spin-orbit coupling

物理学报. 2020, 69(1): 016701 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191241>

梯度磁场中自旋-轨道耦合旋转两分量玻色-爱因斯坦凝聚体的基态研究

Ground state of spin-orbit coupled rotating two-component Bose-Einstein condensate in gradient magnetic field

物理学报. 2018, 67(11): 110302 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180539>

专题: 二维磁性材料

基于二维材料的自旋-轨道矩研究进展*

何聪丽¹⁾ 许洪军²⁾ 汤建²⁾ 王潇²⁾ 魏晋武²⁾ 申世鹏¹⁾
 陈庆强¹⁾ 邵启明³⁾ 于国强²⁾ 张广宇²⁾ 王守国^{1)†}

1) (北京师范大学新材料研究院, 北京 100875)

2) (中国科学院物理研究所, 北京 100190)

3) (香港科技大学电子与计算机工程系, 香港 999077)

(2021年1月2日收到; 2021年1月24日收到修改稿)

在具有自旋-轨道耦合效应的材料中, 电荷流能够诱导产生垂直于电流方向的纯自旋流, 当其注入近邻的磁性层时, 会对其磁矩产生自旋-轨道矩. 自旋-轨道矩能够快速、高效地翻转磁矩, 为开发高性能的自旋电子器件提供了一种极佳的磁矩操控方式. 二维材料由于具有很多的优点, 如种类丰富、具有多样化的晶体结构和对称性、能够克服晶格失配形成高质量的异质结、具有强自旋-轨道耦合、电导率可调等, 为研究自旋-轨道矩提供了独特的平台, 因此引起了人们的广泛关注. 本文涵盖了近年来与二维材料及其异质结构中自旋-轨道矩研究相关的最新进展, 主要包括了基于非磁性二维材料 (如 MoS_2 , WSe_2 , WS_2 , WTe_2 , TaTe_2 , MoTe_2 , NbSe_2 , PtTe_2 , TaS_2 等) 和磁性二维材料 (如 Fe_3GeTe_2 , $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ 等) 的异质结中自旋-轨道矩的产生、表征和对磁矩的操控等. 最后指出了目前研究中尚未解决的问题与挑战.

关键词: 二维材料, 自旋-轨道耦合, 自旋-轨道矩, 电流驱动磁矩翻转

PACS: 75.47.-m, 85.75.-d, 71.70.Ej, 77.80.Fm

DOI: 10.7498/aps.70.20210004

1 引言

随着人工智能和物联网的高速发展, 信息量呈爆炸式增长, 大数据时代来临, 信息的存储技术面临着非常严峻的考验和挑战. 磁性随机存储器 (magnetic random access memory, MRAM) 由于具有高存储密度、高读写速度、超长耐久性及数据非易失性等优点, 被视为极具应用前景的新兴存储技术之一^[1]. 第一代 MRAM 是通过电流产生的奥斯特磁场驱动磁矩翻转进而实现数据写入, 这种方式在器件功耗和微型化方面存在很大的挑战. 为了克服上述问题, 第二代 MRAM 利用自旋转移矩 (spin-transfer torque, STT) 效应实现数据写入. 虽然该

方案提高了 MRAM 的性能, 但也引入了新的问题, 即较大密度的临界驱动电流容易将 MRAM 核心存储单元磁性隧道结的势垒层击穿, 进而减小存储器的使用寿命. 为了解决这一难题, 人们积极探索基于自旋-轨道矩 (spin-orbit torque, SOT) 的数据写入方式, 开发第三代 SOT-MRAM. SOT-MRAM 的数据写入是通过自旋-轨道耦合 (spin-orbit coupling, SOC) 诱导产生的 SOT 效应实现的^[2,3]. 在具有强 SOC 的非磁性材料中, 由于其体内自旋霍尔效应或非磁性薄膜/铁磁薄膜界面的 Rashba 效应等, 电荷流能够诱导产生垂直于电流方向的纯自旋流并作用于近邻的铁磁 (ferromagnetism, FM) 层, 进而产生 SOT, 并驱动磁矩翻转. 不同于第二代 STT-MRAM, SOT-MRAM 核心单元具有三端结

* 国家自然科学基金 (批准号: 51901025, 60573172, 51625101)、北京市自然科学基金重点项目 (批准号: Z190007, Z190009)、中央高校基本科研业务费专项资金 (批准号: 310421101) 和香港研究资助局 (批准号: ECS26200520) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: sgwang@bnu.edu.cn

构, 读写路径分开, 写入电流只需要经过磁性隧道结底部电极而不穿过超薄氧化物绝缘势垒层, 保护了势垒层不被击穿, 极大地延长了器件的寿命. 此外, 利用 SOT 操控磁矩可以实现比 STT 方案更快地写入速度及更低的功耗, 因此在低功耗、高速度非易失性存储和逻辑等领域具有广泛的应用前景.

近年来, 利用 SOT 驱动磁矩翻转的相关研究备受关注 [4–27], 并且研究内容不断扩展到很多研究方向, 包括磁畴壁运动、磁斯格明子运动、自旋逻辑器件、反铁磁磁矩操控、自旋神经形态器件及铁磁共振等 [28–47]. 目前, 相关研究中用于产生 SOT 的材料主要集中于重金属, 如 Pt, Ta, W 等. 通过开发新材料、发现新物理以提高 SOT 器件的各方面的性能是相关研究的重要目标. 受层状拓扑绝缘体 (如 Bi_2Se_3 等) 在 SOT 方面研究进展的影响, 基于二维材料的 SOT 器件研究逐渐引起了人们的关注 [48–52]. 新兴的二维晶体和拓扑材料由于具有众多的优点, 如种类丰富、具有多样化的晶体结构和对称性、能够克服晶格失配形成高质量的异质结、具有强自旋-轨道耦合、电导率可调等, 为自旋电子学研究提供了理想的物理研究平台 [52–57]. 例如, 二维过渡金属硫族化合物 (transition-metal dichalcogenides, TMDs) 材料 WTe_2 具有低对称性结构和强的 SOC, 除了能够产生传统的自旋取向沿面内的自旋流外, 还可以产生自旋取向沿面外的自旋流, 进而诱导产生非传统的 SOT, 理论上可以在无外磁场辅助的条件下直接翻转垂直磁矩 [58]. 因此, 探索二维材料异质结中的 SOT、电流驱动磁矩翻转及相关自旋电子器件有非常重要的意义.

本文首先总结了非磁性二维材料异质结中 SOT 效应研究的最新实验进展; 然后介绍了磁性二维材料异质结中 SOT 的表征和驱动磁矩翻转相关的工作; 最后, 简单地讨论一下未来将二维材料用于自旋电子器件所面临的问题和挑战, 并进行了总结和展望.

2 基于非磁性 TMD 材料的异质结中 SOT 及电流驱动磁矩翻转

有关二维材料 SOT 的研究最早是从非磁性 TMD 材料开始的. TMD 材料的化学式为 MX_2 , 其中 M 是过渡金属 (如 Mo, W, Ta, Pt, Nb 等), X 是硫族元素 (如 S, Se, Te 等). 这类材料家族包含

了半导体材料 (2H-MoS_2 , 2H-WSe_2 , WS_2) 和 (半) 金属性材料 (WTe_2 , 1T-TaTe_2 , $1\text{T}'\text{-MoTe}_2$, NbSe_2 , PtTe_2 和 TaS_2 等) [59–69]. 早期关于非磁性 TMD 材料中 SOT 的研究集中于 TMD/FM 薄膜异质结的制备和 SOT 的表征, 其中的 TMD 材料主要选择了结构对称性相对较高的半导体材料, 如 MoS_2 , WSe_2 , WS_2 等. 少数原子层厚度的 TMD 材料通过机械剥离或化学气相沉积 (chemical vapor deposition, CVD); 铁磁材料可以通过磁控溅射或电子束蒸发等方式获得. 器件中电流产生的 SOT 的分量与效率通常可以通过自旋转矩铁磁共振 (ST-FMR)、二次谐波霍尔等测量技术来表征. 随后, 人们很快将研究拓展到具有 (半) 金属特性的 TMD 材料, 例如 WTe_2 , TaTe_2 , MoTe_2 , WTe_2 , NbSe_2 , PtTe_2 等. 在研究这些材料的过程中, 人们首先意识到结构对称破缺对于 SOT 的重要性, 并发现了一种与对称破缺相关的平面外的新型类阻尼 SOT. 除了重要的物理发现外, 人们还利用 (半) 金属特性 TMD 材料中的强 SOC 和高导电性, 实现了电流高效驱动磁矩翻转. 此外, 人们也在开发大面积低维材料制备方法方面取得了重要的进展. 表 1 概述了目前已报道的非磁性 TMD 薄膜的晶体结构、制备方法、TMD/FM 异质结中 SOT 的表征方法以及实验得到的 TMD 材料的自旋霍尔电导. 其中 σ_S , σ_A 分别代表与面内类阻尼 SOT、类场 SOT 相关的自旋霍尔电导; σ_B , σ_T 分别代表与面外类阻尼 SOT、面外类场 SOT 相关的自旋霍尔电导. SHH 代表二次谐波霍尔测量方法, ST-FMR 代表自旋转矩铁磁共振测量方法. 与目前研究较多的传统重金属 SOT 材料相比 (其类阻尼 SOT 效率通常在 0.1–0.3 之间), 非磁性 TMD 材料不仅展示了较大的 SOT 效率, 还展现出了一些独特的优势, 如产生新型类阻尼 SOT、电场可调等特性, 有望为自旋电子器件引入许多特殊的性能. 下文将针对不同材料中 SOT 的研究展开具体的介绍.

2.1 二维半导体材料

2H-MoS_2 是一种二维半导体材料, 因具有宽能隙和高迁移率等特性而备受关注. 它具有六角晶格结构, 每个 Mo 原子与 6 个最近邻 S 原子结合, 属于 $P6/mmc$ 空间群. 单层 MoS_2 与 FM 层接触时, 由于界面对称性的破缺, 电流能够诱导产生类阻尼 SOT (τ_{DL}) 和类场 SOT (τ_{FL}) 两种效应. Zhang

表 1 已报道的实验研究工作中 TMD 材料的晶体结构、制备方法、TMD/FM 异质结中的 SOT 的表征方法以及自旋霍尔电导
Table 1. Crystal structure, preparation method, method for SOT measurement of the TMD/FM heterostructure, and spin Hall conductance of TMD materials in the previous studies.

TMD材料	空间群	制备方法	表征方法	自旋霍尔电导 / $[10^3(\hbar/2e) (\Omega \cdot \text{m})^{-1}]$	文献
MoS ₂	<i>P6/mmc</i>	CVD	SHH	$\sigma_A = 2.9$	[60]
WSe ₂	<i>P6/mmc</i>	CVD	SHH	$\sigma_A = 5.5$	[60]
WS ₂	<i>P6/mmc</i>	CVD	SHH	σ_A, σ_S observed	[61]
WTe ₂	<i>Pmn2₁</i>	Exfoliation	ST-FMR/SHH	$\sigma_A = 9 \pm 3, \sigma_S = 8 \pm 2, \sigma_B = 3.6 \pm 0.8$	[58]
WTe ₂	<i>Pmn2₁</i>	Exfoliation	ST-FMR/SHH	$\sigma_A, \sigma_S, \sigma_B$ observed	[62]
TaTe ₂	<i>C2/m</i>	Exfoliation	ST-FMR/SHH	$\sigma_A, \sigma_S, \sigma_B$ observed	[64]
MoTe ₂	<i>P2₁/m</i>	Exfoliation	ST-FMR	$\sigma_S = 4.4\text{--}8.0, \sigma_B = 0.04\text{--}1.6, \sigma_T = 0.026\text{--}1.0$	[65]
NbSe ₂	<i>P6₃/mmc</i>	Exfoliation	ST-FMR	$\sigma_A = 0\text{--}40, \sigma_S = 0\text{--}13, \sigma_T = -2\text{--}3.5$	[66]
PtTe ₂	—	CVD	ST-FMR	$\sigma_S = 0.20\text{--}1.6 \times 10^2$	[68]
TaS ₂	—	Ion-beam sputtering	ST-FMR/SHH	$\sigma_S = 14.9 \times 10^2$	[69]

等 [59] 最早通过 ST-FMR 技术研究了 MoS₂/Ni₈₀Fe₂₀(Py) 异质结中的 SOT. 其中 MoS₂ 是通过 CVD 方法制备的单层三角形晶粒. 如图 1(a) 和图 1(b) 所示, 其对称峰值 (与类阻尼 SOT 相关) 约为反对称峰值 (与类场 SOT 相关) 的 4 倍, 表明类阻尼 SOT 可能比类场 SOT 大得多. 由于逆 Rashba-Edelstein 效应诱导的自旋泵浦可能也有很大的贡献, 该工作没有量化 SOT 的强度. Shao 等 [60] 进一步通过二次谐波霍尔方法定量研究了 MoS₂(WSe₂)/CoFeB 异质结中电流产生的 SOT. 其中, MoS₂ 是 CVD 方法生长的大面积单层薄膜. 如图 1(c) 所示. 测量得到的二次谐波霍尔电阻 $R_{2\omega}^{2\omega}(\varphi)$ 的典型方位角依赖性如图 1(d) 所示. 通过分析二次谐波霍尔电阻对方位角 (φ) 依赖性的不同, 可以分离得到类阻尼 SOT 和类场 SOT 的大小. 实验结果表明, MoS₂, WSe₂ 的类场 SOT 对应的自旋电导分别为 $2.9 \times 10^3 \hbar/(2e) (\Omega \cdot \text{m})^{-1}$, $5.5 \times 10^3 \hbar/(2e) (\Omega \cdot \text{m})^{-1}$; 类阻尼 SOT 在实验测试误差范围内为零. Shao 等 [60] 认为, 实验到观察到的类场 SOT 主要归因于界面 Rashba-Edelstein 效应. 当前, 大多数的 SOT 器件采用外场辅助下类阻尼 SOT 驱动垂直磁矩翻转的操控机制, 因此获得大的类阻尼 SOT 是人们所期望的. 虽然上述工作表明 CVD 生长的单层 MoS₂ 和 WSe₂ 可能无法产生人们所需要的较大的类阻尼 SOT, 但较大的类场 SOT 的发现让人们看到了利用 TMD 材料产生 SOT 的信心, 因此激发了更多的科研人员开展 TMD 材料中 SOT 的相关研究.

Lv 等 [61] 采用 ST-FMR 技术研究了 1L-WS₂/Py(10 nm) 异质结构中的 SOT (图 1(e)). 样品中 WS₂ 和 Py 薄膜分别通过 CVD 方法和电子束蒸发

方法制备. 实验观察到了类阻尼 SOT 和类场 SOT, 其主要物理起源被归因于界面 Rashba-Edelstein 效应. 这个实验再次证明了利用单层 TMD 材料能够产生 SOT. 更重要的是, Lv 等 [61] 还证明栅压可以调控 TMD 材料所产生的 SOT (图 1(f)). 当施加栅压从 -60 V 到 60 V, τ_{FL}/τ_{DL} 从 0.05 增大到 0.22. 他们认为, 栅压可调的特性可能源于载流子密度的改变导致的 WS₂/Py 界面电流的变化. 对于二维材料来说, 特别是对于具有半导体特性的单层二维材料, 栅压调控属性将是它较传统金属材料的一个重要优势, 有望在电场辅助存储和逻辑器件应用中发挥作用.

2.2 二维 (半) 金属材料

除了半导体 TMD 材料之外, (半) 金属 TMD 材料也被广泛地研究. 研究这类材料的主要驱动力在于它们具有高导电性、强自旋-轨道耦合、低结构对称性等. 人们最早研究的 (半) 金属 TMD 材料是 WTe₂, 属于 *Pmn2₁* 空间群. 同 MoS₂ 相比, 它具有更低的对称性, 满足产生非传统 SOT 的对称性要求. MacNeill 等 [58] 首次利用 ST-FMR 技术研究了 WTe₂/Py 异质结构中的 SOT, 如图 2(a) 所示. 除了传统的类场 SOT 和类阻尼 SOT, 实验还观察到了非传统的面外 SOT (图 2(b)), 其对应的自旋霍尔电导为 $(3.6 \pm 0.8) \times 10^3 \hbar/(2e) (\Omega \cdot \text{m})^{-1}$, 且大小随着施加电流和 WTe₂ 晶体 *a* 轴的角度增大而减小. 当施加电流和 *a* 轴垂直, 即沿 *b* 轴时, 非传统 SOT 消失, 这表明了非传统 SOT 与晶体的对称性有关. 尽管早期的研究中显示 SOT 对厚度的依赖关系很小, 随着更深入的研究及更宽的厚

度范围的研究, 传统和非传统 SOT 都表现出了厚度的依赖性, 说明其微观起源除了界面效应还有体效应的贡献 [62,67]. Shi 等 [62] 在 WTe_2/Py 异质结构中实现了非常有效的电流驱动平面内磁矩翻转

(图 2(c)), 翻转电流密度约为 2.96×10^5 A/cm². 更有趣的是, 在该体系中, 还观察到了 Dzyaloshinskii-Moriya 相互作用, 为进一步研究手性磁结构提供了材料基础.

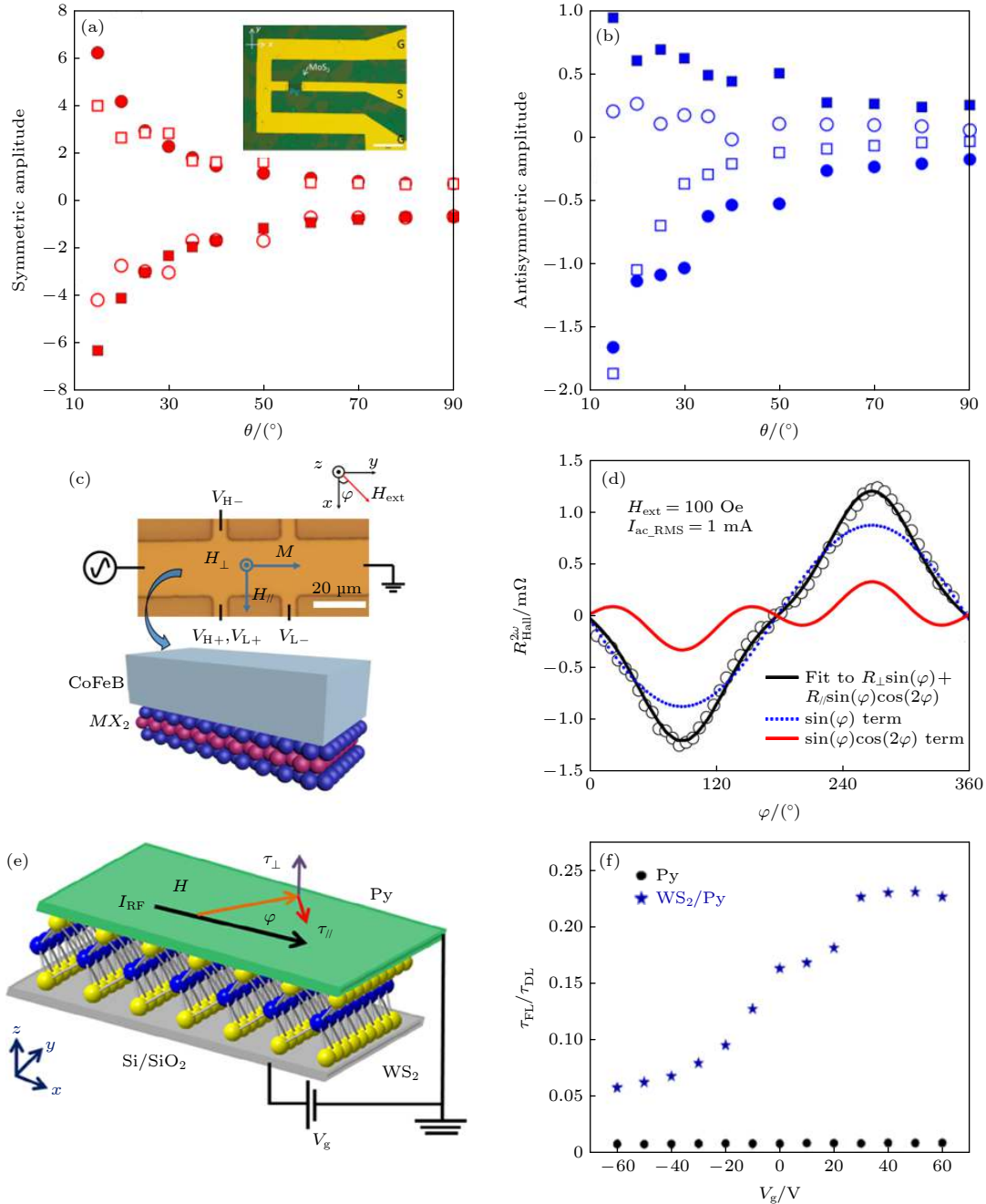


图 1 MoS_2/Py 异质结中 ST-FMR 信号的对称 (a) 和反对称 (b) 振幅随外加磁场与平面夹角 θ 的依赖关系 (插图为基于 MoS_2/Py 异质结的 ST-FMR 器件光学显微镜图) [59]; (c) $MX_2/CoFeB$ 异质结的 SOT 测量装置示意图; (d) 二次谐波方法测得二阶霍尔电阻与 φ 的函数关系, 外加磁场为 100 Oe ($1 \text{ Oe} = 10^3/(4\pi) \text{ A/m}$) [60]; (e) WS_2/Py 双层器件几何结构示意图, 其中 V_g 通过 SiO_2 介质层施加; (f) V_g 对 Py 和 WS_2/Py 双层的转矩比 τ_{FL}/τ_{DL} 调控特性 [61]

Fig. 1. Out-of-plane (OOP) angular (the applied field is described by the polar angle) dependence of symmetric (a) and antisymmetric (b) components of the ST-FMR signal based on MoS_2/Py heterostructure (the inset is photo image of ST-FMR device) [59]; (c) measurement setup of SOT measurements for the $MX_2/CoFeB$ bilayer; (d) second-harmonic Hall resistance as a function of φ with an external magnetic field 100 Oe applied [60]; (e) schematic of the WS_2/Py bilayer device geometry, where V_g was applied through the SiO_2 dielectric layer; (f) torque ratio τ_{FL}/τ_{DL} dependence of V_g for Py and WS_2/Py bilayer [61].

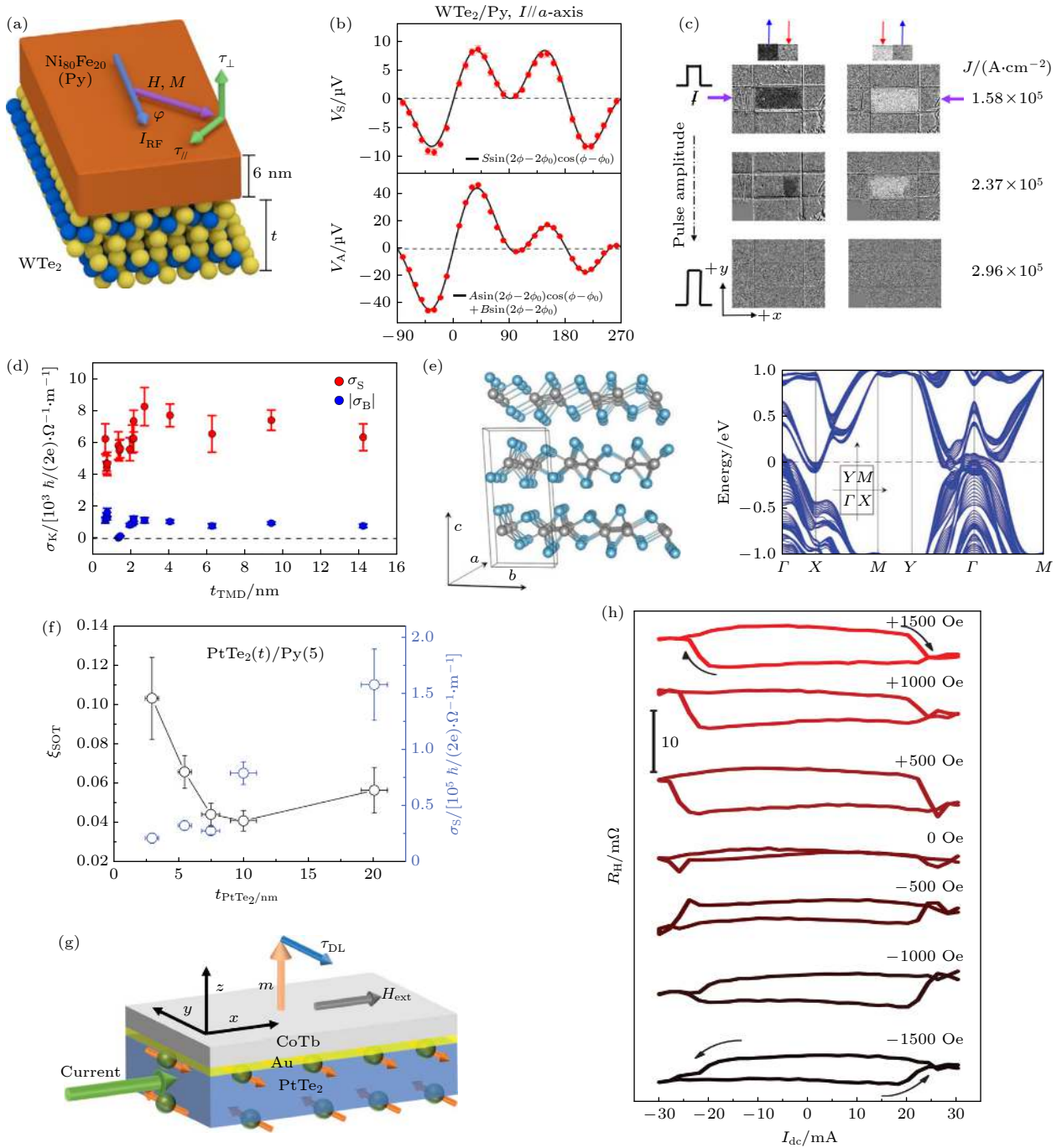


图 2 (a) WTe_2/Py 异质结样品几何结构示意图; (b) WTe_2/Py 器件的对称和反对称 ST-FMR 信号与面内磁场角度的依赖关系, 其中电流平行于 a 轴^[58]; (c) 由 MOKE 图像捕捉到的电流驱动磁矩翻转过程^[62]; (d) 自旋电导率随 MoTe_2 厚度的变化关系^[65]; (e) MoTe_2 单斜 $1\text{T}'$ 相的晶体结构和 20 层 MoTe_2 薄膜的能带结构^[70]; (f) PtTe_2/Py 器件 ST-FMR 测量 SOT 效率 ξ_{SOT} 和自旋霍尔电导率 σ_s 的厚度依赖性; (g) $\text{PtTe}_2/\text{Au}/\text{CoTb}$ 结构和 PtTe_2 中电流产生的 SOT 的示意图; (h) 在不同的面内磁场下, PtTe_2 中电流产生的 SOT 驱动具有垂直磁各向异性的 CoTb 层磁矩翻转^[68]

Fig. 2. (a) Schematic of the bilayer WTe_2/Py sample geometry; (b) symmetric and antisymmetric ST-FMR resonance components for a WTe_2 (5.5 nm)/ Py (6 nm) device as a function of in-plane magnetic-field angle, with current applied parallel to the a -axis^[58]; (c) switching process captured by MOKE images^[62]; (d) spin conductivities as a function of the thickness of MoTe_2 , where σ_S stands for the conventional damping-like torque, σ_B stands for the out-of-plane damping-like torque, and σ_T stands for the out-of-plane field-like torque^[65]; (e) crystal structure of the monoclinic $1\text{T}'$ phase of MoTe_2 and band structure of a MoTe_2 slab with 20 monolayers^[70]; (f) thickness dependence of ξ_{SOT} and spin Hall conductivity σ_s of PtTe_2/Py measured by ST-FMR; (g) schematic layout for $\text{PtTe}_2/\text{Au}/\text{CoTb}$ stack and the SOT generated by the majority of current flowing in PtTe_2 ; (h) current-induced switching of the CoTb layer by SOT from PtTe_2 under different in-plane field^[68].

因为低对称性是允许产生非传统面外 SOT 的前提条件, 后续一些实验重点针对具有低对称性的 TMD 材料展开. MoTe_2 属于 $P2_1/m$ 空间群, 满足产生面外 τ_{DL} 的对称性要求. Stiehl 等^[65] 采用 ST-FMR 技术研究了 β 相 MoTe_2/Py 体系中的 SOT, 传统的和非传统的 SOT 同时被观察到. 实验发现, 除了原因尚不清楚的 2 层 MoTe_2 外, 面内和面外 SOT 对应的自旋电导都没有明显的厚度依赖性 (图 2(d)), 揭示了 MoTe_2/Py 体系中 SOT 的界面起源. Liang 等^[70] 同样研究了 $1\text{T}'\text{-MoTe}_2/\text{Py}$ 异质结中的 SOT, 但并未发现面外 SOT, 暗示了面外 SOT 起源的复杂性. 该实验重点集中于室温零磁场下的电流驱动磁矩翻转, 翻转电流比传统重金属材料 (例如 Pt) 要小一个数量级. 实验还研究了该体系中的 SOT 效率. 对于其研究的最薄厚度为 66.1 nm 的 MoTe_2 器件, 其 SOT 效率 (ξ_{SOT}) 约为 0.35, 比 Ta (~ 0.15), Pt (~ 0.06) 都要大很多. 翻转电流随 MoTe_2 厚度的增大而增大, SOT 效率呈现了随着 MoTe_2 厚度增大而降低. 能带结构计算结果 (图 2(e)) 表明, 除了考虑体自旋霍尔效应外, 还需要考虑界面 Rashba-Edlstein 的贡献. 此外, 他们还设计了哑铃形的异质结磁性器件, 翻转电流进一步降低了 60% 之多. 这些发现展示了 MoTe_2 等半金属二维材料在低功耗自旋电子器件领域的应用前景.

上面两个关于 MoTe_2 的实验对比说明了非传统面外 SOT 的起因可能是比较复杂的, 这个结论进一步被 TaTe_2 和 NbSe_2 的实验研究所印证^[64]. TaTe_2 属于 C_2/m 空间群, 同样满足非传统 SOT 对称性的要求. 但 Stiehl 等^[65] 在 TaTe_2/Py 异质结构中并未发现面外 SOT, 只观察到了具有 Dresselhaus 对称性的 SOT. 该 SOT 起源于 TaTe_2 中各向异性的电导率导致的面内横向电流分量产生的奥斯特场. 在 WTe_2/Py 双层膜中也有类似的影响. 除了常规奥斯特转矩和 Dresselhaus 型转矩外, 并未观察到非传统的 SOT, 这可能是由于 TaTe_2 中 SOC 较弱. 同时 Stiehl 等^[65] 也论证了低对称性晶体中面内的各向异性电导率对体系中 SOT 的重要影响. Guimaraes 等^[66] 采用 ST-FMR 研究了 NbSe_2/Py 双层膜中电流诱导的 SOT. NbSe_2 具有属于 $P6_3/mmc$ 空间群的六边形结构, 与 MoS_2 类似, 其对称性是禁止产生非传统 SOT 的. 然而, 除了预期的 SOT 分量外, 他们依然观察到了非传统的

SOT. Guimaraes 等^[66] 将产生的非传统 SOT 归因于器件加工过程中引起的应变效应, 这种应变效应破坏了旋转对称性, 允许产生非传统 SOT. 该结果表明除了晶格结构对称性之外, 与界面质量、局部原子点群对称性相关的其他微观因素也可能对诱导产生非传统 SOT 起到重要作用.

上面提到的实验主要集中于探索非传统面外 SOT、开发具有大自旋霍尔角且高导电性的 TMD 材料. 这些研究主要基于机械剥离的实验方案, 该方法制备样品的产率较低. 如何制备具有大自旋霍尔角且高导电性的大面积 TMD 材料, 也是将 TMD 材料用于器件的关键. 最近, Xu 等^[68] 成功制备了大面积、高质量、厚度可控的 PtTe_2 薄膜并且首次研究了这种第二类狄拉克半金属的 SOT 效应. 该 PtTe_2 薄膜在室温下具有高导电性 (约为 10^6 S/m). 因为 PtTe_2 在大气环境中相对稳定, 均匀、平整、大面积的 PtTe_2 薄膜可转移到磁控溅射设备中制备自旋电子器件. 通过对 PtTe_2/Py 异质结进行系统性的 ST-FMR 测量发现 PtTe_2 薄膜具有较大的类阻尼 SOT: 忽略界面自旋的损失, 5 nm 厚的 PtTe_2 的自旋霍尔角在 0.09—0.15 范围, 是对照实验中 4 nm 厚 Pt 的 1.5—2 倍. 从 PtTe_2 中 SOT 效率随厚度非单调变化的实验结果 (图 2(f)) 可以推测 PtTe_2 产生的 SOT 具有块体态与表面态两个不同的来源. 由于 PtTe_2 的高导电性以及较大的自旋霍尔角, 可实现非常高的自旋霍尔电导率, 达 $(0.2\text{—}1.6) \times 10^5 \hbar/(2e) (\Omega \cdot \text{m})^{-1}$, 能与典型的拓扑绝缘体 Bi_2Se_3 相比拟. 进一步的垂直磁矩翻转实验也证实了 PtTe_2 具有比 Pt 更高的电荷-自旋转换效率 (图 2(g) 和图 2(h)). 该研究表明 PtTe_2 以及狄拉克半金属有望应用于低功耗 SOT 器件及其他自旋电子学器件中, 同时该工作也揭示了大规模制备 PtTe_2 类似的二维拓扑材料的可能性.

除了上述方法外, Husain 等^[69] 采用离子束溅射的方法制备了大面积单层 TaS_2 材料, 并采用 ST-FMR 和二次谐波霍尔测量手段, 研究了 TaS_2/Py 异质结构中的 SOT. 在这种异质结构中, 观察到了相当大的类场 SOT 和类阻尼 SOT. 其中, 自旋霍尔角为 0.25 ± 0.03 , 自旋霍尔电导率 $14.9 \times 10^5 \hbar/(2e) (\Omega \cdot \text{m})^{-1}$, 是目前报道的 TMD 材料中的最大值. 研究发现, 大的类阻尼 SOT 来源于 TaS_2/Py 异质结构的界面特性, 该发现得到了密度泛函理论计算结果的支持. 界面自旋-轨道-耦合与

晶体对称性之间的相互作用会产生大的类阻尼 SOT. 该工作为设计下一代基于 TMD 材料的低功耗量子存储器件提供了有效的思路.

3 基于磁性二维材料异质结构中的 SOT 及电流驱动磁矩翻转

非磁性二维材料由于可以产生 SOT, 能够用于代替 SOT 器件中的重金属材料. 另一方面, 最新发现磁性二维材料 (如 CrI_3 , $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ (CGT), Fe_3GeTe_2 (FGT) 等 [71–76]) 同样可以应用于自旋电子器件中. 磁性二维材料具有许多独特而优异的性能. 例如, 磁性二维材料优良的栅极可调性为探索磁电耦合现象和应用提供了条件 [73,77]. 层状反铁磁二维材料如 CrI_3 显示出高达 19000% 的隧穿磁电阻 [78], 展现了磁性二维材料的巨大优势. 利用二维铁磁金属 FGT 还可以构建无间隔层的自旋阀及全二维垂直自旋阀 [79,80], 揭示了利用二维磁性同质或

者异质结实现多态非易失磁存储和逻辑的可能性. 此外, 二维铁磁材料中发现的磁斯格明子 [81–87], 也展现了其用于高密度赛道存储器件的可能性. 从上述相关工作能够看出, 范德瓦耳斯 (van der Waals, vdW) 异质结构在开发新型自旋电子器件方面的潜在机会, 磁性二维 vdW 材料为新型自旋电子器件的开发提供了一个平台, 对于开发新型自旋电子器件具有重要的研究价值.

将 vdW 材料用于构建自旋电子器件关键的挑战在于如何有效地操控其磁矩, 实现从一种状态到另一种状态的转换. 国内外两个研究团队几乎同时报道了 FGT/Pt 异质结中的高效 SOT 及电流驱动翻转方面的重要进展 (图 3(a)–(c)) [88,89]. 当电流在重金属 Pt 中流动时, 会产生自旋电流并注入磁性 FGT 中, 利用该自旋流可以有效地操控单层磁体 FGT 的磁矩方向. 图 3(b) 展示了 FGT 在面内磁场分别为 $H_x = 50$ 和 -50 mT 的辅助下, 温度为 100 K 时的电流驱动磁化翻转. FGT 的磁化通

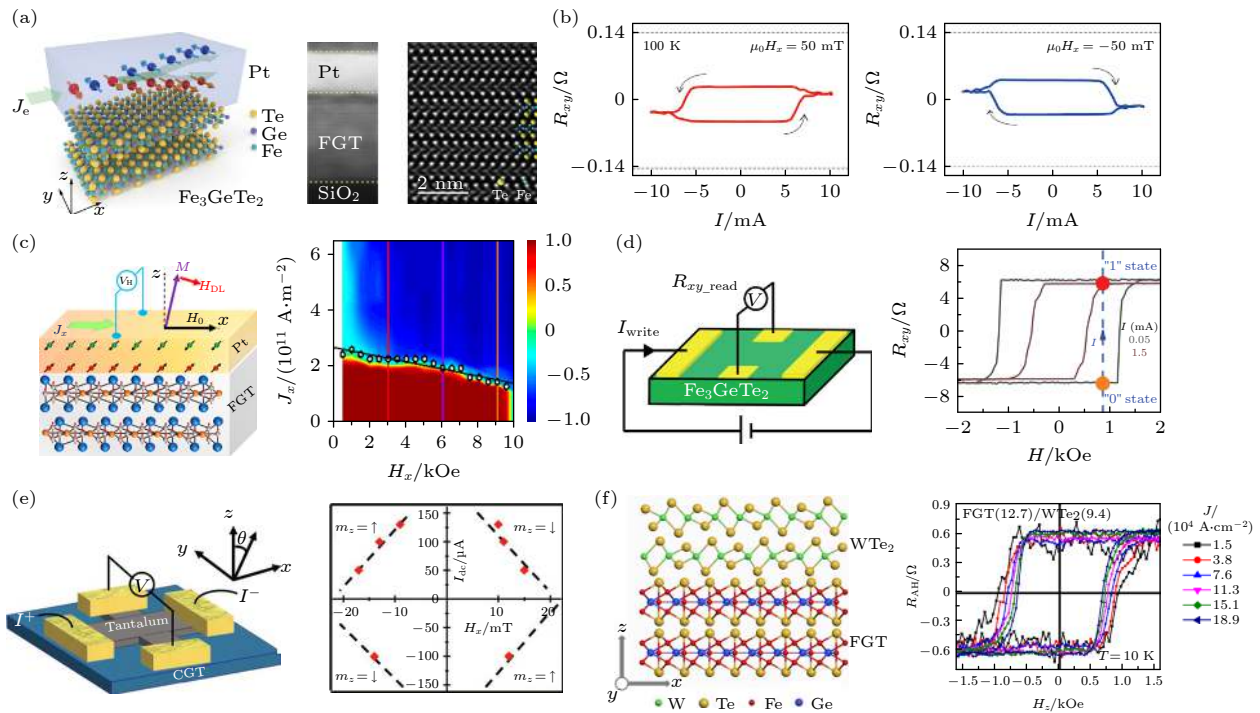


图 3 FGT/Pt 双层器件的示意图 (a) 和 SOT 驱动的垂直磁矩翻转 (b) [88]; (c) SOT 驱动 FGT 磁矩翻转有效翻转电流随施加面内磁场的变化 [89]; (d) 基于 FGT 的磁存储器件原理图及电流诱导的矫顽场大幅度降低, 从而降低写入电流密度 [90]; (e) 基于 CGT/Ta 异质结 Hall 器件的原理图和 4 K 温度下施加流过 Ta 的电流 I_{dc} 和平面内磁场 H_x 组合时的磁矩 m_z 相图 [91]; (f) FGT/WTe₂ 双层结构的原子示意图和不同电流密度下 FGT/WTe₂ 霍尔条在 10 K 垂直磁场下的反常霍尔电阻 [92]

Fig. 3. Schematic view (a) and SOT-driven perpendicular magnetization switching (b) in the FGT/Pt bilayer device [88]; (c) current-induced magnetization switching of FGT and effective switching current as a function of applied in-plane magnetic field [89]; (d) schematic of FGT-based magnetic memory device and the current-induced substantial reduction of the coercive field and then reduction of the write current [90]; (e) schematic of a fabricated Hall bar device from a CGT/Ta heterostructure and phase diagram of m_z for applied combinations of I_{dc} and H_x at 4 K [91]; (f) atomic schematic view of FGT/WTe₂ bilayer structure and anomalous Hall resistance of the FGT/WTe₂ Hall bar under a perpendicular magnetic field at 10 K with various current densities [93].

过电流扫描从一种状态切换到另一种状态. 正(负)面内磁场的翻转极性为逆时针(顺时针), 表明 Pt 的自旋霍尔角为正, 与之前报道的研究工作一致. 值得注意的是, SOT 操控所实现的两个电阻状态并不是完全饱和的(饱和态由图 3(b)中虚线表示), 该现象被归因于电流导致的热效应. 研究人员还利用谐波测量进一步定量表征了 SOT 有效磁场, 并以此为依据估算了少层 FGT 的饱和磁化强度的上限, 该值比块体材料的饱和磁化强度小一个量级. 除 Pt 诱导产生 SOT 外, 最近的研究表明电流在每一个单层的 FGT 中也会产生局域 SOT^[90], 并能够对 FGT 的矫顽场产生有效的调制(图 3(d)). 同时利用重金属中产生的 SOT 和 FGT 中的局域 SOT, 将有利于进一步降低翻转 FGT 磁矩的电流密度. 上述有关电流操控 FGT 磁矩所取得的进展进一步推动探索更多 vdW 磁性材料在自旋电子学器件中的应用.

近期, Ostwal 等^[91] 和 Gupta 等^[92] 分别进行了通过 SOT 对 vdW 铁磁体 CGT 中磁矩调控的研究. Ostwal 等^[91] 在 CGT/Ta 异质结构中(图 3(e)), 施加平面内磁场和流过 Ta (一种表现出巨大自旋霍尔效应的重金属) 的电流组合, 在面内磁场为 20 mT 时, 用低至 5×10^5 A/cm² 的电荷电流密度实现了 CGT 的磁矩翻转. 该电流密度比翻转非层状金属铁磁体 CoFeB 等所需的电流密度低两个数量级. 这些结果显示了二维磁性材料未来应用于自旋电子器件的巨大潜力.

到目前为止, 大多数的工作主要集中于范德瓦耳斯材料与传统的金属材料构成的异质结中的 SOT 研究. 未来, 探索利用全二维材料 SOT 器件将成为一个重要的研究方向. Shao 等^[93] 已经进行了初步的尝试, 研究了 FGT/WTe₂ 双层 vdW 异质结构中的反常霍尔效应(图 3(f)). 在这种器件中, 电流可以有效地调节 FGT 薄片的矫顽力, 主要归因于 FGT/WTe₂ 双层界面热导较低而产生焦耳热效应. 虽然该实验没有实现 SOT 驱动磁矩的翻转, 但阐明了选择热性能好的二维材料来提高界面热导是非常重要的, 为进一步实现具有性能优良的全二维自旋电子器件提供了思路.

4 结论与展望

本文综述了基于二维材料的 SOT 领域的最新研究进展, 重点介绍了基于 TMD/FM 异质结构

中 SOT 的研究现状、基于磁性二维材料异质结构中的 SOT 及电流驱动磁矩翻转的研究进展. TMD 材料中 SOT 研究的广泛关注很大程度上得益于传统 SOT 材料的快速发展和器件应用的良好研究环境. 但与传统金属材料中的 SOT 研究相比, 有关二维 vdW 材料及其异质结的 SOT 的研究刚刚兴起, 还主要处于材料探索和基础物理研究阶段. 虽然研究还处于初期阶段, 但已经发现了很多新奇的物理现象, 如产生新型面外类阻尼 SOT、电场可调等特性, 展现了良好的发展态势, 进一步的材料、物理和器件应用研究也呈现出不断扩大和深入的趋势. 基于当前的研究成果来看, 二维 vdWs 材料的器件应用进程依然存在着几个方面的挑战:

1) 二维材料中非传统 SOT 的微观物理机制仍不清楚. 目前实验所观测到的非传统 SOT 不能用我们所熟悉的自旋霍尔效应或界面 Rashba-Edelstein 效应解释, 背后的物理机制仍有待探究. 进一步从理论上阐明非传统 SOT 的产生机制将有助于找到提高其强度的方法, 促进非传统 SOT 在操控垂直磁矩方面的应用. 值得指出的是, 利用二维材料谷霍尔效应^[94-96] 也有可能产生垂直极化的自旋流, 有望用于产生垂直 SOT^[97].

2) 磁性二维材料的居里温度需要进一步提高. 虽然磁性二维材料在一些方面展现出了优势, 但目前大多数磁性二维材料的居里温度都在室温以下, 极大地限制了其在自旋电子器件中的应用. 如何进一步提高居里温度是磁性二维材料相关的物理研究的重要方向, 也是其是否能够用于自旋电子器件的关键. 目前, 一些研究已经报道了相关的技术方案, 能够将已有的磁性二维材料的居里温度提高, 如利用离子液体进行电场调控^[73]、利用微结构制备方式^[98]、界面反铁磁诱导^[99]、Ga 离子注入^[100] 等方式. 此外, 不断探索更多的磁性低维材料也是寻求实现高居里温度的关键^[101-103].

3) 晶圆级二维材料的制备. 虽然通过机械剥离制备的二维材料具有很高晶体质量, 但由于样品尺寸小, 无法实现大规模生产制备. 生长二维晶体材料的常用方法: 分子束外延、化学气相沉积、金属有机化学气相沉积和磁控溅射. 在晶圆尺度上确保二维材料的单晶度和均匀性是至关重要的. 最近的一些研究进展为解决这个问题提供了一些思路. 例如, Zhang 课题组^[104-106] 一直致力于采用 CVD 方法实现 TMD 二维材料的高质量晶圆级生长;

Xu 等^[68] 通过 CVD 两步法成功制备了大面积、高质量、厚度可控的 PtTe₂ 薄膜; Liu 等^[107] 和 Wang 等^[108] 则利用分子束外延实现晶圆级二维 FGT 材料的制备. Zheng 等^[109] 和 Guo 等^[110] 证实了可采用磁控溅射方法制备大面积的超薄拓扑绝缘体材料. 这些工作为获得尺寸可控、规模化、均匀的可集成二维材料的制备提供了重要的思路.

4) 与现有半导体技术的集成. SOT 器件能大规模应用, 需要使用后端工艺与现有的标准 CMOS 技术集成. 在该工艺中, 二维材料需要集成在非晶或多晶衬底 (如氧化硅) 上. 即使有缓冲层, 高质量二维材料直接生长在非晶或多晶衬底上目前仍是一个很大的挑战. 可以采取转移大规模的二维材料到非晶或多晶衬底上, 而转移加工过程中如何保证二维材料的高质量及稳定性也是目前需要解决的重要课题. 高质量界面有利于自旋传输, 对于获得大的 SOT 至关重要, 因此实现高质量干净界面也是目前这一领域亟待解决的技术加工问题.

解决上述几方面的挑战是未来二维材料在自旋电子器件中应用的关键, 有可能成为未来几年自旋电子学领域重点关注的方向, 需要物理、材料、半导体领域科学工作者的共同努力和不断探索. 除此之外, 基于二维材料的其他自旋相关效应, 如磁电阻效应、自旋注入、自旋泵浦、反铁磁翻转、自旋振荡、磁畴壁和斯格明子电流操控、自旋热电效应等, 均有待进一步地深入研究探索, 也有望推动发现新的物理现象, 催生新的研究方向.

参考文献

- [1] Kent A D, Worledge D C 2015 *Nat. Nanotechnol.* **10** 187
- [2] Miron I M, Garello K, Gaudin G, Zermatten P J, Costache M V, Auffret S, Bandiera S, Rodmacq B, Schulh A, Gambardella P 2011 *Nature* **476** 189
- [3] Liu L Q, Pai C F, Li Y, Tseng H W, Ralph D C, Buhrman R A 2012 *Science* **336** 555
- [4] Qiu X P, Shi Z, Fan W J, Zhou S M, Yang H 2018 *Adv. Mater.* **30** 1705699
- [5] Manchon A, Zelezny J, Miron I M, Jungwirth T, Sinova J, Thiaville A, Garello K, Gambardella P 2019 *Rev. Mod. Phys.* **91**
- [6] Li Y, Edmonds K W, Liu X, Zheng H, Wang K 2019 *Advanced Quantum Technologies* **2** 1800052
- [7] Song C, Zhang R, Liao L, Zhou Y, Zhou X, Chen R, You Y, Chen X, Pan F 2020 *Prog. Mater. Sci.* DOI: 10.1016/j.pmatsci.2020.100761
- [8] Liu L Q, Pai C F, Ralph D C, Buhrman R A 2012 *Phys. Rev. Lett.* **109** 186602
- [9] Pai C F, Liu L Q, Li Y, Tseng H W, Ralph D C, Buhrman R A 2012 *Appl. Phys. Lett.* **101** 122404
- [10] Yu G Q, Upadhyaya P, Wong K L, Jiang W J, Alzate J G, Tang J S, Amiri P K, Wang K L 2014 *Phys. Rev. B* **89** 104421
- [11] Yu G Q, Upadhyaya P, Fan Y B, Alzate J G, Jiang W J, Wong K L, Takei S, Bender S A, Chang L T, Jiang Y, Lang M R, Tang J S, Wang Y, Tserkovnyak Y, Amiri P K, Wang K L 2014 *Nat. Nanotechnol.* **9** 548
- [12] You L, Lee O, Bhowmik D, Labanowski D, Hong J, Bokor J, Salahuddin S 2015 *P. Natl. Acad. Sci. USA* **112** 10310
- [13] Qiu X P, Narayanapillai K, Wu Y, Deorani P, Yang D H, Noh W S, Park J H, Lee K J, Lee H W, Yang H 2015 *Nat. Nanotechnol.* **10** 333
- [14] Lau Y C, Betto D, Rode K, Coey J M D, Stamenov P 2016 *Nat. Nanotechnol.* **11** 758
- [15] Zhang W F, Han W, Jiang X, Yang S H, Parkin S S P 2015 *Nat. Phys.* **11** 496
- [16] Cai K M, Yang M Y, Ju H L, Wang S M, Ji Y, Li B H, Edmonds K W, Sheng Y, Zhang B, Zhang N, Liu S, Zheng H Z, Wang K Y 2017 *Nat. Mater.* **16** 712
- [17] Wang M X, Cai W L, Zhu D Q, Wang Z H, Kan J, Zhao Z Y, Cao K H, Wang Z L, Zhang Y G, Zhang T R, Park C, Wang J P, Fert A, Zhao W S 2018 *Nat. Electron.* **1** 582
- [18] Cao Y, Sheng Y, Edmonds K W, Ji Y, Zheng H Z, Wang K Y 2020 *Adv. Mater.* **32** 1907929
- [19] An H Y, Ohno T, Kanno Y, Kageyama Y, Monnai Y, Maki H, Shi J, Ando K 2018 *Sci. Adv.* **4** eaar2250
- [20] Kong W J, Wan C H, Wang X, Tao B S, Huang L, Fang C, Guo C Y, Guang Y, Irfan M, Han X F 2019 *Nat. Commun.* **10** 233
- [21] Mellnik A R, Lee J S, Richardella A, Grab J L, Mintun P J, Fischer M H, Vaezi A, Manchon A, Kim E A, Samarth N, Ralph D C 2014 *Nature* **511** 449
- [22] Fan Y B, Upadhyaya P, Kou X F, Lang M R, Takei S, Wang Z X, Tang J S, He L, Chang L T, Montazeri M, Yu G Q, Jiang W J, Nie T X, Schwartz R N, Tserkovnyak Y, Wang K L 2014 *Nat. Mater.* **13** 699
- [23] Han J, Richardella A, Siddiqui S A, Finley J, Samarth N, Liu L 2017 *Phys. Rev. Lett.* **119** 077702
- [24] Wu H, Xu Y, Deng P, Pan Q J, Razavi S A, Wong K, Huang L, Dai B Q, Shao Q M, Yu G Q, Han X F, Rojas-Sanchez J C, Mangin S, Wang K L 2019 *Adv. Mater.* **31** 1901681
- [25] Wang Y, Zhu D P, Yang Y M, Lee K, Mishra R, Go G, Oh S H, Kim D H, Cai K M, Liu E L, Pollard S D, Shi S Y, Lee J, Teo K L, Wu Y H, Lee K J, Yang H 2019 *Science* **366** 1125
- [26] Sheng Y, Zhang N, Wang K Y, Ma X Q 2018 *Acta Phys. Sin.* **67** 117501 (in Chinese) [盛宇, 张楠, 王开友, 马星桥 2018 物理学报 **67** 117501]
- [27] Feng X Y, Zhang H W, Zhang Y, Zhong R, Lu B W, Cao J W, Fan X L 2019 *Chin. Phys. B* **28** 107105
- [28] Emori S, Bauer U, Ahn S M, Martinez E, Beach G S D 2013 *Nat. Mater.* **12** 611
- [29] Ryu K S, Thomas L, Yang S H, Parkin S 2013 *Nat. Nanotechnol.* **8** 527
- [30] Fukami S, Zhang C L, DuttaGupta S, Kurenkov A, Ohno H 2016 *Nat. Mater.* **15** 535
- [31] Jiang W J, Upadhyaya P, Zhang W, Yu G Q, Jungfleisch M B, Fradin F Y, Pearson J E, Tserkovnyak Y, Wang K L, Heinonen O, te Velthuis S G E, Hoffmann A 2015 *Science* **349** 283
- [32] Yu G, Upadhyaya P, Li X, Li W, Kim S K, Fan Y, Wong K

- L, Tserkovnyak Y, Amiri P K, Wang K L 2016 *Nano Lett.* **16** 1981
- [33] Jiang W, Zhang X, Yu G, Zhang W, Wang X, Benjamin Jungfleisch M, Pearson John E, Cheng X, Heinonen O, Wang K L, Zhou Y, Hoffmann A, te Velthuis Suzanne G E 2016 *Nat. Phys.* **13** 162
- [34] Yu G Q, Upadhyaya P, Shao Q M, Wu H, Yin G, Li X, He C L, Jiang W J, Han X F, Amiri P K, Wang K L 2017 *Nano Lett.* **17** 261
- [35] Yu G Q, Jenkins A, Ma X, Razavi S A, He C L, Yin G, Shao Q M, He Q L, Wu H, Li W J, Jiang W J, Han X F, Li X Q, Jayich A C B, Amiri P K, Wang K L 2018 *Nano Lett.* **18** 980
- [36] Bhowmik D, You L, Salahuddin S 2014 *Nat. Nanotechnol.* **9** 59
- [37] Wan C H, Zhang X, Yuan Z H, Fang C, Kong W J, Zhang Q T, Wu H, Khan U, Han X F 2017 *Adv. Electron. Mater.* **3** 1600282
- [38] Wang X, Wan C H, Kong W J, Zhang X, Xing Y W, Fang C, Tao B S, Yang W L, Huang L, Wu H, Irfan M, Han X F 2018 *Adv. Mater.* **30** 1801318
- [39] Zhang S, Luo S J, Xu N, Zou Q M, Song M, Yun J J, Luo Q, Guo Z, Li R F, Tian W C, Li X, Zhou H G, Chen H M, Zhang Y, Yang X F, Jiang W J, Shen K, Hong J M, Yuan Z, Xi L, Xia K, Salahuddin S, Dieny B, You L 2019 *Adv. Electron. Mater.* **5** 1800782
- [40] Wadley P, Howells B, Zelezny J, Andrews C, Hills V, Campion R P, Novak V, Olejnik K, Maccherozzi F, Dhesi S S, Martin S Y, Wagner T, Wunderlich J, Freimuth F, Mokrousov Y, Kunes J, Chauhan J S, Grzybowski M J, Rushforth A W, Edmonds K W, Gallagher B L, Jungwirth T 2016 *Science* **351** 587
- [41] Chen X Z, Zarzuela R, Zhang J, Song C, Zhou X F, Shi G Y, Li F, Zhou H A, Jiang W J, Pan F, Tserkovnyak Y 2018 *Phys. Rev. Lett.* **120** 207204
- [42] Peng S Z, Zhu D Q, Li W X, Wu H, Grutter A J, Gilbert D A, Lu J Q, Xiong D R, Cai W L, Shafer P, Wang K L, Zhao W S 2020 *Nat. Electron.* **3** 757
- [43] Liu L Q, Moriyama T, Ralph D C, Buhrman R A 2011 *Phys. Rev. Lett.* **106** 036601
- [44] He C L, Navabi A, Shao Q M, Yu G Q, Di Wu D, Zhu W H, Zheng C, Li X, He Q L, Razavi S A, Wong K L, Zhang Z Z, Amiri P K, Wang K L 2016 *Appl. Phys. Lett.* **109** 202404
- [45] He C L, Razavi A, Wei J W, Xu H J, Yu G Q, Wong K L, Wu H, Shen S P, Chen Q Q, Zeng Z M, Wang S G, Wang K L 2020 *Appl. Phys. Lett.* **117** 172406
- [46] He C L, Razavi S A, Yu G Q, Ma X, Wu H, Shao Q M, Wong K L, Shen S P, Zhao Y C, Pei Y S, Chen Q Q, Li X Q, Wang S G, Wang K L 2020 *Appl. Phys. Lett.* **116** 242407
- [47] Wei J W, He C L, Wang X, Xu H J, Liu Y Z, Guang Y, Wan C H, Feng J F, Yu G Q, Han X F 2020 *Phys. Rev. Appl.* **13** 034041
- [48] Han W 2016 *Apl. Mater.* **4** 032401
- [49] Lin X Y, Yang W, Wang K L, Zhao W S 2019 *Nat. Electron.* **2** 274
- [50] Li X, Dong B, Sun X, Wang H, Yang T, Yu G, Vitto Han Z 2019 *J. Semicond.* **40** 081508
- [51] Yang S X, Zhang T L, Jiang C B 2020 *Adv. Sci.* 2002488
- [52] Liu Y T, Shao A M 2020 *ACS Nano* **14** 9389
- [53] Han W, Otani Y, Maekawa S 2018 *Npj Quant. Mater.* **3** 27
- [54] Yan B H, Felser C 2017 *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* **8** 337
- [55] Song P, Hsu C H, Vignale G, Zhao M, Liu J W, Deng Y J, Fu W, Liu Y P, Zhang Y B, Lin H, Pereira V M, Loh K P 2020 *Nat. Mater.* **19** 292
- [56] Safeer C K, Ontoso N, Ingla-Aynes J, Herling F, Pham V T, Kurzman A, Ensslin K, Chuvilin A, Robredo I, Vergniory M G, de Juan F, Hueso L E, Calvo M R, Casanova F 2019 *Nano Lett.* **19** 8758
- [57] Qian X F, Liu J W, Fu L, Li J 2014 *Science* **346** 1344
- [58] MacNeill D, Stiehl G M, Guimaraes M H D, Buhrman R A, Park J, Ralph D C 2017 *Nat. Phys.* **13** 300
- [59] Zhang W, Sklenar J, Hsu B, Jiang W J, Jungfleisch M B, Xiao J, Fradin F Y, Liu Y H, Pearson J E, Ketterson J B, Yang Z, Hoffmann A 2016 *Apl. Mater.* **4** 032302
- [60] Shao Q M, Yu G Q, Lan Y W, Shi Y M, Li M Y, Zheng C, Zhu X D, Li L J, Amiri P K, Wang K L 2016 *Nano Lett.* **16** 7514
- [61] Lv W M, Jia Z Y, Wang B C, Lu Y, Luo X, Zhang B S, Zeng Z M, Liu Z Y 2018 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10** 2843
- [62] Shi S Y, Liang S H, Zhu Z F, Cai K M, Pollard S D, Wang Y, Wang J Y, Wang Q S, He P, Yu J W, Eda G, Liang G C, Yang H 2019 *Nat. Nanotech.* **14** 945
- [63] Li P, Wu W K, Wen Y, Zhang C H, Zhang J W, Zhang S F, Yu Z M, Yang S Y A, Manchon A, Zhang X X 2018 *Nat. Commun.* **9** 3990
- [64] Stiehl G M, MacNeill D, Sivasdas N, El Baggari I, Guimaraes M H D, Reynolds N D, Kourkoutis L F, Fennie C J, Buhrman R A, Ralph D C 2019 *ACS Nano* **13** 2599
- [65] Stiehl G M, Li R F, Gupta V, El Baggari I, Jiang S W, Xie H C, Kourkoutis L F, Mak K F, Shan J, Buhrman R A, Ralph D C 2019 *Phys. Rev. B* **100** 184402
- [66] Guimaraes M H D, Stiehl G M, MacNeill D, Reynolds N D, Ralph D C 2018 *Nano Lett.* **18** 1311
- [67] MacNeill D, Stiehl G M, Guimaraes M H D, Reynolds N D, Buhrman R A, Ralph D C 2017 *Phys. Rev. B* **96** 054450
- [68] Xu H J, Wei J W, Zhou H G, Feng J F, Xu T, Du H F, He C L, Huang Y, Zhang J W, Liu Y Z, Wu H C, Guo C Y, Wang X, Guang Y, Wei H X, Peng Y, Jiang W J, Yu G Q, Han X F 2020 *Adv. Mater.* **32** 2000513
- [69] Husain S, Chen X, Gupta R, Behera N, Kumar P, Edvinsson T, Garcia-Sanchez F, Brucas R, Chaudhary S, Sanyal B, Svedlindh P, Kumar A 2020 *Nano Lett.* **20** 6372
- [70] Liang S H, Shi S Y, Hsu C H, Cai K M, Wang Y, He P, Wu Y, Pereira V M, Yang H 2020 *Adv. Mater.* **32** 2002799
- [71] 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
- [72] Gong C, Li L, Li Z L, Ji H W, Stern A, Xia Y, Cao T, Bao W, Wang C Z, Wang Y A, Qiu Z Q, Cava R J, Louie S G, Xia J, Zhang X 2017 *Nature* **546** 265
- [73] 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
- [74] Gong C, Zhang X 2019 *Science* **363** 706
- [75] Zhang W, Wong P K J, Zhu R, Wee A T S 2019 *Info.Mat.* **1** 479
- [76] Gibertini M, Koperski M, Morpurgo A F, Novoselov K S 2019 *Nat. Nanotechnol.* **14** 408
- [77] 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 P, Han Z, Zhang Z D 2018 *Nat. Nanotechnol.* **13** 554

- [78] Song T C, Cai X H, Tu M W Y, Zhang X O, Huang B V, 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
- [79] Hu C, Zhang D, Yan F G, Li Y C, Lv Q S, Zhu W K, Wei Z M, Chang K, Wang K Y 2020 *Sci. Bull.* **65** 1072
- [80] Lin H L, Yan F G, Hu C, Lv Q S, Zhu W K, Wang Z A, Wei Z M, Chang K, Wang K Y 2020 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12** 43921
- [81] Han M-G, Garlow J A, Liu Y, Zhang H, Li J, DiMarzio D, Knight M W, Petrovic C, Jariwala D, Zhu Y 2019 *Nano Lett.* **19** 7859
- [82] Ding B, Li Z, Xu G, Li H, Hou Z, Liu E, Xi X, Xu F, Yao Y, Wang W 2020 *Nano Lett.* **20** 868
- [83] Wu Y, Zhang S, Zhang J, Wang W, Zhu Y L, Hu J, Yin G, Wong K, Fang C, Wan C, Han X, Shao Q, Taniguchi T, Watanabe K, Zang J, Mao Z, Zhang X, Wang K L 2020 *Nat. Commun.* **11** 3860
- [84] Park T E, Peng L C, Liang J H, Hallal A, Yasin F S, Zhang X C, Kim S J, Song K M, Kim K, Weigand M, Schuetz G, Finizio S, Raabe J, Woo S 2019 [arXiv: 1907.01425v4](https://arxiv.org/abs/1907.01425v4)
- [85] Yang M, Li Q, Chopdekar R V, Dhall R, Turner J, Carlstrom J D, Ophus C, Klewe C, Shafer P, N'Diaye A T, Choi J W, Chen G, Wu Y Z, Hwang C, Wang F, Qiu Z Q 2020 *Sci. Adv.* **6** eabb5157
- [86] Gao Y, Yin Q W, Wang Q, Li Z L, Cai J W, Zhao T Y, Lei H C, Wang S G, Zhang Y, Shen B G 2020 *Adv. Mater.* **32** 2005228
- [87] Wang H, Wang C, Li Z A, Tian H, Shi Y, Yang H, Li J 2020 *Appl. Phys. Lett.* **116** 192403
- [88] Wang X, Tang J, Xia X X, He C L, Zhang J W, Liu Y Z, Wan C H, Fang C, Guo C Y, Yang W L, Guang Y, Zhang X M, Xu H J, Wei J W, Liao M Z, Lu X B, Feng J F, Li X X, Peng Y, Wei H X, Yang R, Shi D X, Zhang X, Han Z, Zhang Z D, Zhang G Y, Yu G, Han X F 2019 *Sci. Adv.* **5** eaaw8904
- [89] Alghamdi M, Lohmann M, Li J X, Jothi P R, Shao Q M, Aldosary M, Su T, Fokwa B P T, Shi J 2019 *Nano Lett.* **19** 4400
- [90] Zhang K, Han S, Lee Y, Coak M J, Kim J, Hwang I, Son S, Shin J, Lim M, Jo D, Kim K, Kim D, Lee H W, Park J G 2020 *Adv. Mater.* **33** 2004110
- [91] Ostwal V, Shen T, Appenzeller J 2020 *Adv. Mater.* **32** 1906021
- [92] 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
- [93] Shao Y, Lv W X, Guo J J, Qi B T, Lv W M, Li S K, Guo G H, Zeng Z M 2020 *Appl. Phys. Lett.* **116**
- [94] Lee J, Mak K F, Shan J 2016 *Nat. Nanotechnol.* **11** 421
- [95] Barre E, Incorvia J A C, Kim S H, McClellan C J, Pop E, Wong H S P, Heinz T F 2019 *Nano Lett.* **19** 770
- [96] Lee J, Wang Z F, Xie H C, Mak K F, Shan J 2017 *Nat. Mater.* **16** 887
- [97] Hung T Y T, Rustagi A, Zhang S J, Upadhyaya P, Chen Z H 2020 *InfoMat* **2** 968
- [98] Li Q, Yang M M, Gong C, Chopdekar R V, N'Diaye A T, Turner J, Chen G, Schol A, Shafer P, Arenholz E, Schmid A K, Wang S, Liu K, Gao N, Admasu A S, Cheong S W, Hwang C Y, Li J, Wang F, Zhang X, Qiu Z Q 2018 *Nano Lett.* **18** 5974
- [99] Idzuchi H, Alleca A E L, Pan X C, Tanigaki K, Chen Y P 2019 *Appl. Phys. Lett.* **115** 232403
- [100] Yang M, Li Q, Chopdekar R V, Stan C, Cabrini S, Choi J W, Wang S, Wang T, Gao N, Scholl A, Tamura N, Hwang C, Wang F, Qiu Z 2020 *Adv. Quant. Technol.* **3** 2000017
- [101] Bonilla M, Kolekar S, Ma Y J, Diaz H C, Kalappattil V, Das R, Eggers T, Gutierrez H R, Phan M H, Batzill M 2018 *Nat. Nanotechnol.* **13** 289
- [102] 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, Regueiro M N, 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
- [103] Wen Y, Liu Z H, Zhang Y, Xia C X, Zhai B X, Zhang X H, Zhai G H, Shen C, He P, Cheng R Q, Yin L, Yao Y Y, Sendeku M G, Wang Z X, Ye X B, Liu C S, Jiang C, Shan C X, Long Y W, He J 2020 *Nano Lett.* **20** 3130
- [104] Yu H, Liao M Z, Zhao W J, Liu G D, Zhou X J, Wei Z, Xu X Z, Liu K H, Hu Z H, Deng K, Zhou S Y, Shi J A, Gu L, Shen C, Zhang T T, Du L J, Xie L, Zhu J Q, Chen W, Yang R, Shi D X, Zhang G Y 2017 *ACS Nano* **11** 12001
- [105] Wang Q, Li N, Tang J, Zhu J, Zhang Q, Jia Q, Lu Y, Wei Z, Yu H, Zhao Y, Guo Y, Gu L, Sun G, Yang W, Yang R, Shi D, Zhang G 2020 *Nano Lett.* **20** 7193
- [106] Li N, Wang Q Q, Shen C, Wei Z, Yu H, Zhao J, Lu X B, Wang G L, He C L, Xie L, Zhu J Q, Du L J, Yang R, Shi D X, Zhang G Y 2020 *Nat. Electron.* **3** 711
- [107] Liu S S, Yuan X, Zou Y C, Sheng Y, Huang C, Zhang E Z, Ling J W, Liu Y W, Wang W Y, Zhang C, Zou J, Wang K Y, Xiu F X 2017 *Npj 2D Mater. Appl.* **1** 37
- [108] Wang H Y, Liu Y J, Wu P C, Hou W J, Jiang Y H, Li X H, Pandey C, Chen D D, Yang Q, Wang H T, Wei D H, Lei N, Kang W, Wen L G, Nie T X, Zhao W S, Wang K L 2020 *ACS Nano* **14** 10045
- [109] Zheng Z Y, Zhang Y, Zhu D Q, Zhang K, Feng X Q, He Y, Chen L, Zhang Z Z, Liu D J, Zhang Y G, Amiri P K A, Zhao W S 2020 *Chin. Phys. B* **29** 078505
- [110] Guo Q X, Wu Y, Xu L X, Gong Y, Ou Y B, Liu Y, Li L L, Yan Y, Han G, Wang D W, Wang L H, Long S B, Zhang B W, Cao X, Yang S W, Wang X M, Huang Y Z, Liu T, Yu G H, He K, Teng J 2020 *Chin. Phys. Lett.* **37** 057301

SPECIAL TOPIC—Two-dimensional magnetic materials

Research progress of spin-orbit torques based on two-dimensional materials*

He Cong-Li¹⁾ Xu Hong-Jun²⁾ Tang Jian²⁾ Wang Xiao²⁾ Wei Jin-Wu²⁾
 Shen Shi-Peng¹⁾ Chen Qing-Qiang¹⁾ Shao Qi-Ming³⁾ Yu Guo-Qiang²⁾
 Zhang Guang-Yu²⁾ Wang Shou-Guo^{1)†}

1) (*Institute of Advanced Materials, Beijing Normal University, Beijing 100875, China*)

2) (*Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*)

3) (*Department of Electronic and Computer Engineering, Hong Kong University of Science and Technology, Hong Kong 999077, China*)

(Received 2 January 2021; revised manuscript received 24 January 2021)

Abstract

The spin-orbit torque generated by charge current in a strong spin-orbit coupling material provides a fast and efficient way to manipulate the magnetic moment in adjacent magnetic layers, which is expected to be used for developing low-power, high-performance spintronic devices. Two-dimensional materials have attracted great attention, for example, they have abundant species, a variety of crystal structures and symmetries, good adjustability of spin-orbit coupling strength and conductivity, and good ability to overcome the lattice mismatch to form high-quality heterojunctions, thereby providing a unique platform for studying the spin-orbit torques. This paper covers the latest research progress of spin-orbital torques in two-dimensional materials and their heterostructures, including their generations, characteristics, and magnetization manipulations in the heterostructures based on non-magnetic two-dimensional materials (such as MoS₂, WSe₂, WS₂, WTe₂, TaTe₂, MoTe₂, NbSe₂, PtTe₂, TaS₂, etc.) and magnetic two-dimensional materials (such as Fe₃GeTe₂, Cr₂Ge₂Te₆, etc.). Finally, some problems remaining to be solved and challenges are pointed out, and the possible research directions and potential applications of two-dimensional material spin-orbit torque are also proposed.

Keywords: two-dimensional materials, spin-orbit coupling, spin-orbit torque, current-driven magnetization switching

PACS: 75.47.-m, 85.75.-d, 71.70.Ej, 77.80.Fm

DOI: 10.7498/aps.70.20210004

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51901025, 60573172, 51625101), the Key Program of the Natural Science Foundation of Beijing, China (Grant Nos. Z190007, Z190009), the Fundamental Research Funds for the Central Universities, China (Grant No. 310421101), and the Hong Kong Research Grants Council, China (Grant No. ECS26200520).

† Corresponding author. E-mail: sgwang@bnu.edu.cn

专题: 二维磁性材料

二维磁性材料及多场调控研究进展*

肖寒# 弭孟娟# 王以林†

(山东大学微电子学院, 济南 250100)

(2020年12月24日收到; 2021年1月30日收到修改稿)

二维磁性材料是二维材料家族的新成员, 其在单原胞层厚度依然保持长程磁序且易受外场调控, 这为二维极限下的磁性以及其他新奇物理效应的研究提供了理想的平台, 又为低功耗自旋电子学/磁存储器件的研制开辟了新的途径, 成为国际上备受关注的前沿热点. 本综述首先系统介绍了近年来发现各类本征二维磁性材料的晶体结构、磁结构以及磁性能, 并讨论了由磁场、电场、静电掺杂、离子插层、堆叠方式、应变、界面等外场调控二维磁性材料磁性能的研究进展, 最后进行总结并展望了二维磁性材料未来发展的研究方向. 深入理解二维磁性材料磁性的起源和机理、研究其磁性能与微观结构之间的关联, 为寻找具有更高居里温度(奈尔温度)的磁性材料、设计多功能的新概念器件具有重要意义.

关键词: 二维磁性材料, 磁耦合, 多场调控

PACS: 75.70.Ak, 75.25.-j, 75.30.-m, 72.80.Ga

DOI: 10.7498/aps.70.20202204

1 引言

二维磁性材料作为二维材料家族的新成员, 其一经发现, 就立即受到国内外的广泛关注. 在自旋电子学中, 巨磁阻效应、隧穿磁阻效应、自旋轨道转矩效应等^[1-3]揭示了可通过控制自旋磁化方向来调控电子运动. 二维磁性材料在单原胞层厚度具有长程磁序, 且层间以弱的范德瓦耳斯作用力结合, 易与其他二维材料堆叠形成异质结^[4]. 毋庸置疑, 二维磁性材料的发现为制备集高信息存储密度、超快响应、高集成度以及低能耗于一体的器件提供了新的契机. 实际上, 对于磁性材料的研究, 已长达世纪之久.

最先被研究的是具有铁磁性的三维材料, 如 EuS, CdCr₂S₄ 和 CdCr₂Se₄ 等^[5,6]. 然而, 此类材料的高质量超薄层的制备非常困难, 且其晶体结构与传统的 Si 和 GaAs 不兼容, 这无疑增加了半导体

器件在集成过程中的复杂性, 阻碍了器件小型化和轻量化的进程. 与之形成鲜明对比的是二维材料, 其单原子层或者几个原子层的厚度及表面无悬挂键的特性使其可以与任意基板结合; 同时, 其具有高度暴露的表面原子, 通过元素掺杂、相位工程以及表面改性等手段, 可以有效地调控其性质^[4,7]. 然而, 根据 Mermin-Wagner 定理, 由于增强的热涨落, 长程磁有序将很难在各向同性的二维材料中存在^[8]. 为了在二维材料中获得磁性, 科研人员通过引入缺陷、电荷掺杂以及选择性氟化等手段在非磁性材料中引入了自旋有序^[9-11], 但是这种引入的磁性微弱且敏感, 可控性差. 因此, 寻找设计具有本征磁性的二维材料仍然是迫切需要的.

科研人员通过理论计算预测了 Cr₂Ge₂(Si₂)Te₆ 和 Fe₃GeTe₂ 等一系列^[12-15]具有本征磁性的二维材料. 然而, 受到制备方法和检测手段的限制, 前期寻找本征二维磁性材料的步伐相对缓慢. 直至 2017 年, 美国华盛顿大学的许晓栋研究组^[16]和

* 国家自然科学基金重大研究计划(批准号: 92065206)和山东省自然科学基金(批准号: ZR2020MA071)资助的课题.

同等贡献作者.

† 通信作者. E-mail: yilinwang@email.sdu.edu.cn

美国加州大学伯克利分校的张翔研究组^[17]利用磁光克尔效应 (MOKE), 分别独立地发现在低至单原胞层厚度的 CrI_3 晶体以及 $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ 双层中存在自发磁化, 这才真正地打开了二维磁性材料的大门. 此后, 一系列二维磁性材料被发现.

二维磁性材料主要可分为两大类: 二维铁磁 (FM) 材料及二维反铁磁 (AFM) 材料. 具体地, 常见的 FM 材料包括 CrBr_3 ^[18], CrTe ^[19], FeTe (六方相)^[20], CrSe ^[21], 1T-VSe_2 ^[22,23], $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ ^[17], Fe_3GeTe_2 ^[24,25], Fe_5GeTe_2 ^[26] 等; 常见的 AFM 材料包括 CrCl_3 ^[27,28], NiI_2 ^[29], FeTe (四方相)^[20], FePS_3 ^[30], NiPS_3 ^[31], MnPSe_3 ^[32], MnBi_2Te_4 ^[33], FeOCl ^[34] 等. 通常来说, FM 材料层间均为铁磁耦合 (图 1(a)), 且多以 c 轴为易磁化轴; 而 AFM 材料的磁序则较为复杂, 可分为层内 FM 和层间 AFM (A-type, 图 1(b)) 以及层内 AFM (AF-zigzag, AF-stripy 和 AF-Néel, 图 1(c)—(e)) 这两大类^[35].

目前发现的大多数磁性材料的磁耦合均可通过相应的 Heisenberg 模型、Ising 模型及 XY 模型来描述. Heisenberg 模型以微观的方式描述了自旋在不同晶格点上的相互作用, 是比较简单而又经典的模型, 其哈密顿量 (H) 表示为

$$H = - \sum'_{ij} J_{ij} S_i \cdot S_j, \quad (1)$$

其中 i, j 表示格点上的原子, 求和项 \sum'_{ij} 表示对所有原子不重复求和且不计入 $i = j$ 的项, J_{ij} 是交换相互作用参数, S 是每个原子的自旋. 为简化哈密顿量, 可以只考虑最近邻格点间的相互作用, 并认为晶格各向同性且最近邻格点间的交换相互作用是一个常数 J , 则哈密顿量简化为

$$H = - \sum_{\langle i,j \rangle} J S_i \cdot S_j, \quad (2)$$

其中 $\sum_{\langle i,j \rangle}$ 表示对所有最近邻的原子求和. 当 $J > 0$ 时, 基态自旋平行排列, 表现出铁磁性; 当 $J < 0$ 时, 基态自旋反平行排列, 表现出反铁磁性.

Heisenberg 模型的哈密顿量在笛卡尔坐标系 (x, y, z) 下可表示为

$$H = - \sum_{\langle i,j \rangle} J_x S_i^x S_j^x + J_y S_i^y S_j^y + J_z S_i^z S_j^z, \quad (3)$$

其中 J_x, J_y, J_z 分别表示在 x, y, z 方向的交换相互作用参数, S_i^x, S_i^y, S_i^z 是 i 格点原子自旋 S 的 x, y, z 分量. 当 $J_x = J_y = J_z$, 该类型的模型是 XXX Heisenberg 模型; 当 $J_x = J_y \neq J_z$, 该类型的模型是 XXZ 模型; 当 $J_z = 0$, 该类型的模型是 XY 模型; 当 $J_x = J_y = 0$, 该类型的模型是 Ising 模型^[31,36].

因此, Heisenberg 模型中, 相邻原子自旋可以指向三维空间的任何地方, 自旋维数为 3. XY 模型中, 相邻原子自旋可以指向平面的任何地方, 自旋维数为 2, 系统具有面内各向异性. Ising 模型中, 相邻原子自旋可以向上或向下, 自旋维数为 1, 系统具有较强的单轴各向异性^[37].

二维磁性材料具有前所未有的众多优势, 且可通过施加外场 (磁场、电场、堆叠方式、静电掺杂、离子插层、应变和界面等) 的方式改变磁性能, 从而实现对磁化方向、居里温度 (或奈尔温度)、矫顽力、磁各向异性以及磁化强度等性质的调控^[38–41], 这将进一步扩大二维磁性材料的应用领域, 从而使其有望成为下一代自旋电子学/磁存储器件的核心材料. 因此, 本文重点概述二维磁性材料的晶体结构、磁结构和磁性能, 同时, 系统地总结分析了调控磁性性质的手段以及研究现状.

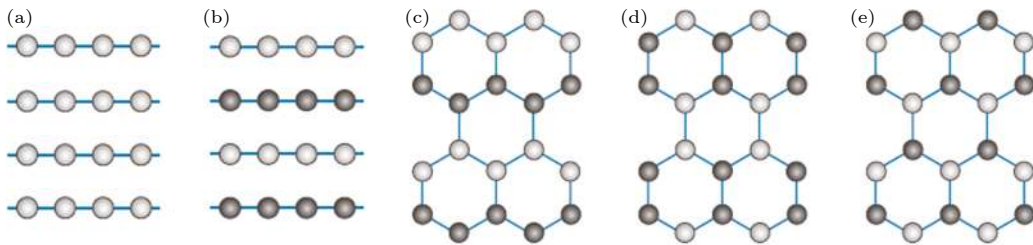


图 1 不同 FM 和 AFM 自旋磁矩的示意图, 以磁性过渡金属离子为代表进行描述 (自旋向上的磁矩为浅灰色, 自旋向下的磁矩为深灰色) (a) FM 耦合; (b) 层间 A-type AFM 耦合^[35]; (c) 层内 AF-zigzag 耦合^[35]; (d) 层内 AF-stripy 耦合^[35]; (e) 层内 AF-Néel 耦合^[35]

Fig. 1. Various types of FM and AFM order in layered magnetic materials, represented by magnetic transition metal ions (light grey and dark grey represent spin up and spin down, respectively). From left to right: (a) FM order; (b) interlayer A-type AFM order^[35]; (c) intralayer AF-zigzag order^[35]; (d) intralayer AF-stripy order^[35]; (e) intralayer AF-Néel order^[35].

2 二维磁性材料

二维磁性材料具有丰富的材料集合, 涵盖丰富的磁性性能. 总体而言, 二维磁性材料具体可分为以下六类: 过渡金属卤化物、过渡金属硫化物、过渡金属磷硫化合物、过渡金属锗碲化合物、过渡金属铋碲化合物以及过渡金属氧卤化合物. 磁性材料的磁矩一般来源于过渡金属离子中 3d 电子的自旋和轨道角动量, 过渡金属离子间的交换相互作用驱动了长程磁序^[16]. 具体地, 在局域自旋磁性材料 (CrX_3 , $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$, MnBi_2Te_4 等) 中, 直接交换、超交换和双交换等相互作用是长程磁序的主要起源. 直接交换作用是由两个相邻磁性离子轨道波函数的重叠形成的, 在磁性材料中并不常见; 相比之下, 超交换相互作用与磁性阳离子和非磁性阴离子轨道波函数的重叠有关, 在磁性材料中普遍存在. 也就是说, 当磁性阳离子之间的距离较远时, 由非磁性阴离子介导的磁性阳离子之间的超交换作用对稳定磁序起着重要的作用. 双交换相互作用常出现在具有不同价态的磁性材料中^[35,42]. 对于 Fe_3GeTe_2 等巡游磁性材料而言, 导电电子介导了磁性, 即流动的电子和局部磁矩将共存并相互作用. 值得注意的是, 这些不同的交换相互作用之间的相互影响, 加上自旋轨道耦合产生的磁各向异性的存在, 使得在具有相似晶体结构的材料中也能产生非常丰富的磁态.

2.1 过渡金属卤化物

在 CrX_3 中, Cr^{3+} 磁性阳离子形成类石墨烯型的蜂窝状晶格, 单层 CrX_3 的晶格结构如图 2(a) 所示^[43]. 具体地, 单层 CrX_3 表现为边共享的八面体配位, 层与层之间依靠范德瓦耳斯力结合. 值得注意的是, 在不同温度下, 它们的晶体结构不同. 在高温下, 晶体表现为空间群为 $C2/m$ 的单斜相; 在低温下, 转变为空间群为 $R\bar{3}$ 的菱方相^[44]. 在 CrX_3 的相转变过程中, 各层相对于另一层的位移发生了变化, 层内的几何形状 (如 $\text{Cr}-\text{Cr}$ 和 $\text{Cr}-\text{X}$ 间的键长) 仅发生了微小的变化. 对于具有菱方相的 CrX_3 而言, Cr 层在垂直于 ab 面的方向上几乎按 ABC 的方式堆叠, 且 Cr 原子直接位于两个相邻蜂窝层的中心位置; 而在单斜结构中, 每个后堆叠层均沿 a 方向发生移动, 而第 1 层几乎但不完全被第 4 层遮盖^[45]. 此外, 相转变温度与卤素元素的种类有关, 体相的 CrCl_3 ^[28], CrBr_3 ^[45] 以及 CrI_3 ^[45] 的相转变温度分别为 240 K, 420 K 及 210—220 K.

就磁性结构而言, 如图 2(b) 所示^[44], 单层 CrCl_3 为易磁化轴在 ab 平面内的 FM, 面内具有小的各向异性; 在石墨烯/6H-SiC(0001) 上生长的单层 CrCl_3 在 10 K 以下表现出稳定的长程铁磁序^[46]. 体相的 CrCl_3 表现为 A-type AFM, 奈尔温度 (T_N , 反铁磁材料由反铁磁性转变为顺磁性的温度) 为 17 K, 可用弱 XY 模型进行描述. 由于 CrCl_3 的层间作用力很小, 少层和体相 CrCl_3 的

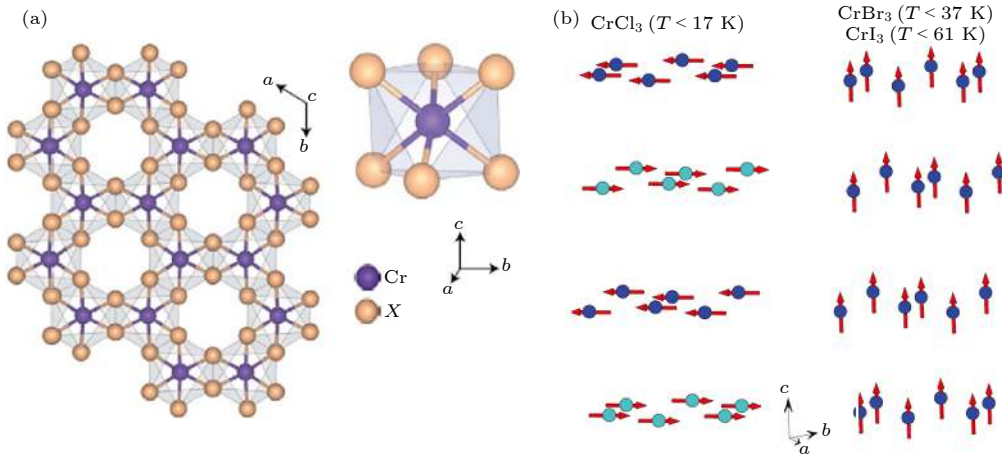


图 2 (a) 单层 CrX_3 的俯视图 (左), Cr^{3+} (紫色) 和 X^- (金色) 组成的八面体笼 (右)^[43]; (b) 在低温菱方相的坐标系中 CrX_3 的磁结构. 目前研究只报道 CrCl_3 的磁矩在 ab 平面上, 在这里沿 $[110]$ 和 $[\bar{1}\bar{1}0]$ 方向画出; 在 CrBr_3 和 CrI_3 中, 磁矩沿 c 轴^[44]

Fig. 2. (a) Top view of a CrX_3 monolayer along with an illustration of the coordination (left), and Cr^{3+} (purple) and X^- (gold) in an octahedral cage (right)^[43]; (b) magnetic structures of CrX_3 in the coordinate system of the low temperature rhombohedral structure. The moments in CrCl_3 are drawn along the $[110]$ and $[\bar{1}\bar{1}0]$ directions here, but are only known to be in the ab plane. Moments in ferromagnetic CrBr_3 and CrI_3 are along the c axis^[44].

T_N 接近一致, 如双层 CrCl_3 的 T_N 为 16 K^[47]. 不同于 CrCl_3 , 单层 CrI_3 和 CrBr_3 均为易磁化轴为 c 轴的 FM, 所对应的居里温度 (T_c , 铁磁材料由铁磁性转变为顺磁性的温度) 分别为 45 和 27 K^[47]. 体相的 CrI_3 ^[48] 和体相 CrBr_3 ^[45] 均表现为 FM, 所对应的 T_c 分别为 61 和 37 K. 特别地, CrI_3 的磁性结构会受到层数的影响——少层 CrI_3 的层间耦合表现为 AFM, 这是由于少层 CrI_3 在低温下的晶体结构为单斜相. 目前研究表明约 20 层以下的 CrI_3 的层间耦合均为 AFM^[49–51]. 通过外力扰动、压力等可使少层 CrI_3 的堆叠方式由单斜相转变为菱方相, 从而实现由 AFM 向 FM 的转变^[41,52,53]. 此外, 相比于其他两种材料, CrI_3 具有最大的磁各向异性. 这主要是由于 Cr 离子之间由碘离子介导的超交换而引起了较大的交换各向异性.

此外, 通过化学气相传输技术, 可以用 Br 替代蜂窝层中的 Cl, 制备出体相 $\text{CrCl}_{3-x}\text{Br}_x$ ^[54]. 随着 Br 含量的增大, Cr^{3+} 周围的局部环境将逐渐变化, $\text{CrCl}_{3-x}\text{Br}_x$ 的易磁化轴也从面内连续变化到面外, 且其磁转变温度和能隙均随 x 发生线性变化. 然而, 该线性相关性并不能推广到所有混合卤化物体系.

相应地, 其他过渡金属的二卤化物 (TMX_2 , $\text{TM} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$; $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ 等) 也具有磁性^[42,55,56]. NiI_2 是新发现的一类反铁磁半导体材料^[29], 其晶体结构如图 3 所示, 每个 Ni 连接到 6 个 I 形成一个八面体结构. 与 CrX_3 类似, NiI_2 中也存在结构相变: 在温度低于 59.5 K 时, 层间 Ni 原子将发生位移, 晶体结构从三方结构转变成单斜结构. NiI_2 具有层内 FM 和层间 AFM, 如图 3(b) 所示, 各层具有非共线性的螺旋磁性结构,

Ni^{2+} 的磁矩位于与 c 轴成 55° 的平面内. 此外, 其磁转变温度具有较大的厚度依赖性, 体相 NiI_2 的 T_N 为 75 K; 当其厚度从 38 nm 减小到 2 nm 时, T_N 从 55 K 减小到 35 K.

体相 FeX_2 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 均为易磁轴为 c 轴的 AFM 材料. 其中, 体相 FeCl_2 和体相 FeBr_2 均具有 A-type AFM 磁序, T_N 分别为 24 和 14 K; 体相 FeI_2 具有 AF-stripy 磁序, T_N 为 9 K^[44]. 理论预言单层 1T- FeX_2 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 均为 FM 材料, 并且具有面外磁各向异性, T_c 分别为 109, 81 和 42 K^[55], 然而, 单层 1T- FeX_2 的磁性尚需实验验证. Co 基卤化物——体相 CoCl_2 ($T_N = 25$ K) 和体相 CoBr_2 ($T_N = 19$ K) 为易磁化轴在面内的 AFM 材料^[44]. 与单层 1T- FeX_2 类似, 理论预言单层 1T- CoCl_2 和 1T- CoBr_2 均为 FM 材料, T_c 分别为 85 和 23 K. 然而, 另一 Co 基多铁性材料 CoI_2 (体相), 理论计算其单层 1T- CoI_2 为 AFM 材料^[55].

2.2 过渡金属硫化物

大多数的过渡金属硫化物磁性材料均具有非层状结构. 以铬基硫化物为例, 具有六方相结构的 CrTe , Cr_2Te_3 和 CrSe 等^[19,21,57,58] 材料中的近邻原子均通过较强的化学键 ($\text{Cr}-\text{Cr}$ 金属键及 $\text{Cr}-\text{X}$ 离子键) 相结合, 因此难以通过机械剥离的方法获得它们的单层材料.

华中科技大学韩俊波研究组^[19] 利用化学气相沉积 (CVD) 法制备了 FM 材料 CrTe . 该材料具有 NiAs 的六方型结构, 隶属 $P6_3/mmc$ 空间群, 晶体结构如图 4(a) 所示. CrTe 的易磁化轴为 c 轴, 具有较强的垂直各向异性; 当厚度从 45 nm 减小到 11 nm 时, T_c 从 205 K 减小到 140 K. 武汉大学

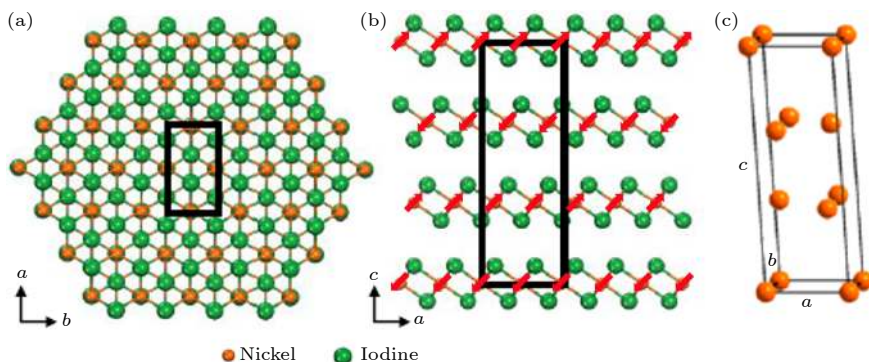


图 3 NiI_2 单斜晶体结构的俯视图 (a)、侧视图 (b) 和晶胞结构 (c)^[29]

Fig. 3. Top view (a), side view (b) and unit cell structure (c) of NiI_2 monoclinic structure^[29].

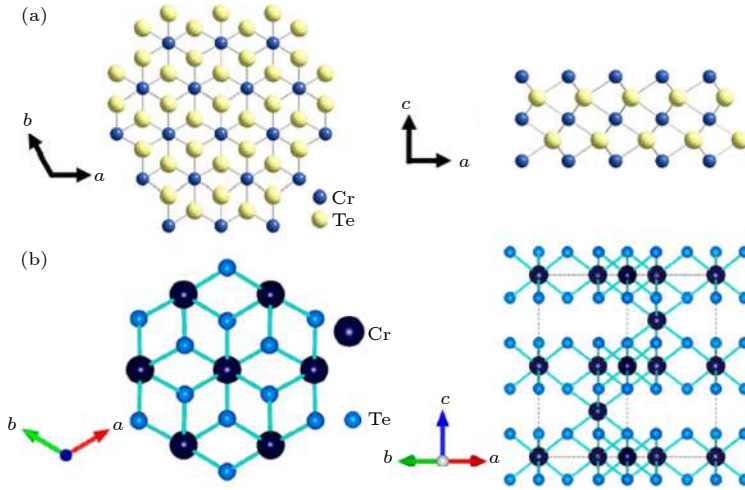


图 4 (a) CrTe 晶体结构的俯视图(左)和侧视图(右)^[19]; (b) Cr₂Te₃ 晶体结构的俯视图(左)和侧视图(右)^[57]

Fig. 4. (a) Top view (left) and side view (right) of CrTe crystal structure^[19]; (b) top view (left) and side view (right) of Cr₂Te₃ crystal structure^[57].

何军研究组^[57]通过 CVD 法制备了具有相似构型的 FM 材料 Cr₂Te₃, 晶体结构如图 4(b) 所示. Cr₂Te₃ 的易磁化轴为 *c* 轴, 具有强的垂直各向异性. 当 Cr₂Te₃ 的厚度减小时, 由于重构现象的出现, *T_c* 随厚度的变化出现了反常的现象, 即 *T_c* 随厚度的减小而增大: 厚度为 5 nm 的 Cr₂Te₃ 的 *T_c* 接近室温 (280 K); 而当其厚度增大为 40.3 nm 时, *T_c* 减小为 170 K.

此外, 北京大学张艳锋研究组^[59]利用 CVD 法制备了具有菱方相结构(不可剥离)的 FM 材料 Cr₂S₃. 该材料的 *T_c* 与厚度成正相关的关系: 当其厚度为 45 nm 时, *T_c* > 300 K, 即在室温下也具有铁磁性; 当厚度减小到 15 nm 时, *T_c* 降低为 120 K. 新加坡南洋理工大学 Liu 研究组^[20]也利用 CVD 法, 通过控制生长温度, 制备了非层状六方相 FeTe (高温) 和层状四方相 FeTe (低温). 四方相 FeTe 具有 AF-Néel 磁结构, *T_N* 随厚度的减小而减小 (*T_N* (5—38 nm) = 45—70 K). 然而, 六方 FeTe 则表现为 Heisenberg 模型所描述的 FM, *T_c* 与厚度成正相关的关系 (*T_c* (4—30 nm) = 170—220 K).

值得注意的是, 尽管体相 VSe₂ 具有顺磁性, 而理论预言单层 VSe₂ 具有本征铁磁性. 单层 1T-VSe₂ 由一个中心 V 原子和位于八面体顶点的 6 个 Se 原子组成, 体相 VSe₂ 可以看作单层 VSe₂ 沿 *c* 轴方向以 A-A 的顺序叠加而成, 晶体结构如图 5 所示^[60]. 2018 年, 南佛罗里达大学 Batzill 研究组^[22]以高定向热解石墨和 MoS₂ 为衬底, 利用分

子束外延 (MBE) 技术, 首次生长出了单层 1T-VSe₂, 并发现其在室温下依然保持铁磁性. 新加坡国立大学 Loh 研究组^[60]利用电化学剥离的方法, 以有机阳离子(四丙基氯化铵)作为插层分子, 获得了单层 1T-VSe₂ 薄片. 同时, 硫醇被引入到 VSe₂ 表面, 提高了其在空气中的稳定性. 单层 1T-VSe₂ 表现出易磁化轴在面内的铁磁性, 且钝化后的 VSe₂ 磁性更强, 饱和和磁化强度以及磁矩均增大, *T_c* 提升至 470 K. 然而, 单层 VSe₂ 的本征铁磁性仍存在争议, 其磁性可能来源于缺陷、边界态或界面作用.

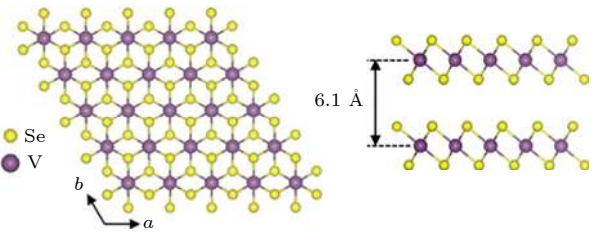


图 5 1T-VSe₂ 晶体结构的俯视图(左)和侧视图(右) (*a* = *b* = 3.35 Å, *c* = 6.1 Å)^[60]

Fig. 5. Top view (left) and side view (right) of the atomic structure of layered 1T-VSe₂ crystal (*a* = *b* = 3.35 Å, *c* = 6.1 Å)^[60].

相比于其他二维磁性材料, 过渡金属硫化物具有相对较高的磁转变温度, 例如 Cr₂S₃ 的 *T_c* 接近室温^[59], 单层 MnSe_{*x*}^[61] 和 VSe₂^[60] 的 *T_c* 甚至超过室温, 这使其更容易被应用到自旋电子学器件中. 实验及理论研究表明 MnSe_{*x*} 的室温铁磁性来源于 1T-MnSe₂, 然而该范德瓦耳斯相仅在薄层中存在,

可利用 MBE 技术制备; 随厚度增大, MnSe_x 则更倾向结晶为 NaCl 或六方 NiAs 结构, 体相表现出反铁磁性^[62]. 单层 1T- VSe_2 表现出较强的室温铁磁性, 但与大多数二维铁磁性材料不同, 随层数增加其铁磁性迅速减弱. 此外, 过渡金属硫化物磁性材料还具有多种新颖的物理特性. 随厚度的增大, Cr_2S_3 由 p 型半导体变为双极型半导体, 并最终转变为 n 型半导体^[59]. 单层 1T- VSe_2 具有电荷密度波 (CDW), 且 CDW 相转变温度高达 220 K, 是体相的 2 倍^[63].

2.3 过渡金属磷硫化物

TMPS_3 具有相同的晶体结构——隶属点群 C_{2h} ($C2/m$ 空间群) 的单斜晶体结构, 且均为具有强范德瓦耳斯特性的 AFM 材料^[64–66]. 在每一层中, 过渡金属原子形成一个类似石墨烯的蜂窝状晶格, 且该晶格被阴离子 $(\text{P}_2\text{S}_6)^{4-}$ 包围起来. 同时, S 原子与过渡金属原子平面上下的两个 P 原子相连, 呈哑铃状. 图 6(a) 以 FePS_3 为例, 给出具体的晶体结构示意图^[30].

在 TMPS_3 中, NiPS_3 , MnPS_3 及 FePS_3 的研究更为广泛^[31,67–70]. 它们的磁结构具有非常丰富的类型, 如图 6(b)–(e) 所示^[65], 需用不同的模型进行描述. NiPS_3 的磁结构可用 XY 模型进行描述 (也有研究表明 XXZ 模型为更准确地描述)^[31]: 其磁矩在 ab 平面内 (沿 a 轴方向) 并以 AF-zigzag 型的方式排列, 层间为 FM 耦合^[67]. MnPS_3 的磁结构可用各向同性的 Heisenberg 模型进行描述:

其磁矩垂直于 ab 面, 并在 ab 平面上以 AF-Néel 型的方式排列, 层间为 FM 耦合^[64,71]. 不同于 NiPS_3 和 MnPS_3 的层间 FM 耦合, FePS_3 层间为 AFM 耦合, 其磁结构可用 Ising 模型进行描述: 磁矩垂直于 ab 平面, 并在 ab 平面内以 AF-zigzag 型的方式排列^[72]. 此外, 这 3 种材料的磁转变温度也存在着差异. NiPS_3 的 T_N 随厚度的降低而减小, 体相 NiPS_3 的 T_N 接近于 150 K, 双层 NiPS_3 的 T_N 为 130 K, 然而单层 NiPS_3 的反铁磁序被抑制^[31]. FePS_3 的磁转变温度与厚度的关系不大, 体相和薄层材料的 T_N 均在 118 K 左右^[30]. 体相 MnPS_3 的 T_N 为 78 K^[68].

CoPS_3 ($T_N \sim 120$ K)^[66], MnPSe_3 ($T_N \sim 70$ K)^[32] 与 NiPS_3 具有相同的磁结构, 都可用 XY 模型进行描述. FePSe_3 ($T_N \sim 119$ K) 具有沿 c 轴的易磁化轴, 其磁结构可用 Ising 模型进行描述, 层内具有与 FePS_3 相同的 AF-zigzag 型磁序^[73,74]. 因为 Co 化合物在制备上存在一定的困难, 关于 Co 化合物的研究相对较少.

CrPS_4 是 A-type AFM 材料 ($T_N \sim 36$ K), 具有磁晶各向异性^[75], 易磁化轴为 c 轴 (在 a 轴方向具有小的磁矩分量), 其晶体结构和磁结构如图 7 所示^[76]. CrPS_4 的每个单层都可以看作是由 CrS_6 八面体沿着 b 轴相互连接形成的准一维链, 即晶体偏好沿平面内 b 轴方向生长. 此外, CrPS_4 中的硫原子为终端原子, 层与层之间具有明显的范德瓦耳斯间隙. 北京大学杨金波研究组^[76] 利用化学气相传输的方法生长了 CrPS_4 单晶, 并和浙江大学郑

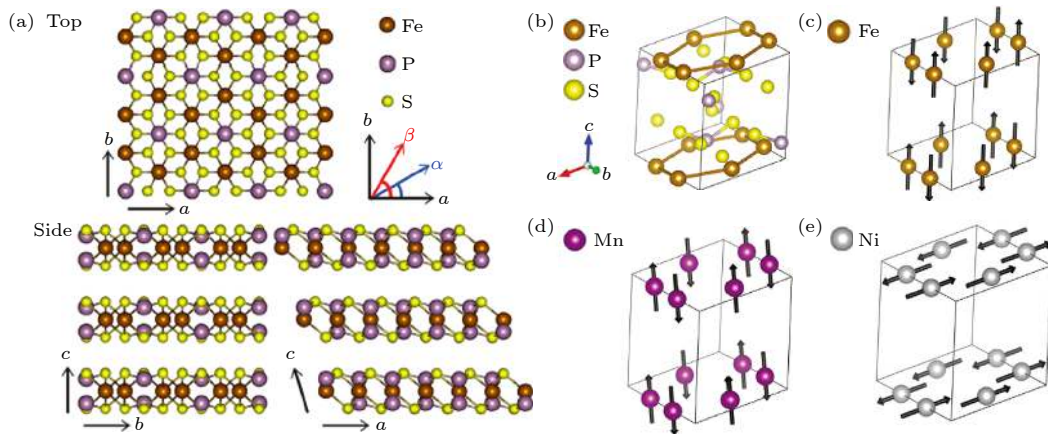


图 6 (a) FePS_3 晶体结构的俯视图和侧视图^[30]; (b) FePS_3 的原胞结构; (c)–(e) 分别为 FePS_3 , MnPS_3 以及 NiPS_3 的磁结构示意图^[65]

Fig. 6. (a) Top and side views of atomic structure of FePS_3 crystal^[30]; (b) unit-cell structure of FePS_3 ; (c)–(e) magnetic structures of FePS_3 , MnPS_3 and NiPS_3 , respectively^[65].

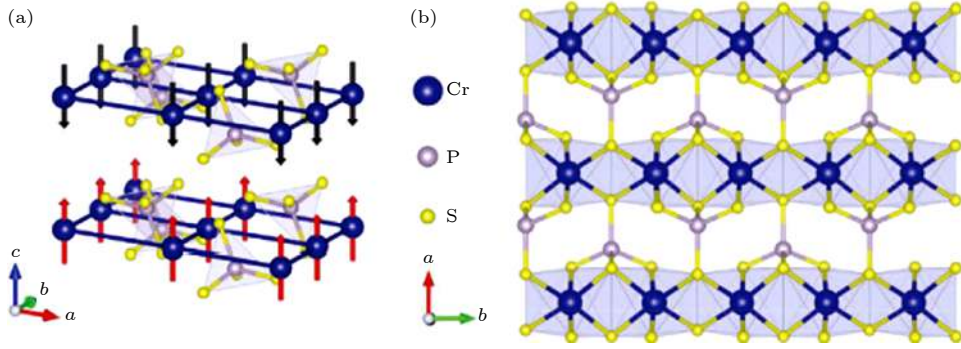


图 7 (a) CrPS_4 的晶体结构和磁结构, 黑色和红色的箭头指向磁矩的方向; (b) CrPS_4 单层的 ab 平面图^[76]

Fig. 7. (a) Crystal structure and magnetic structure of CrPS_4 , the black and red arrows point to the directions of magnetic moments; (b) ab plane of CrPS_4 monolayer^[76].

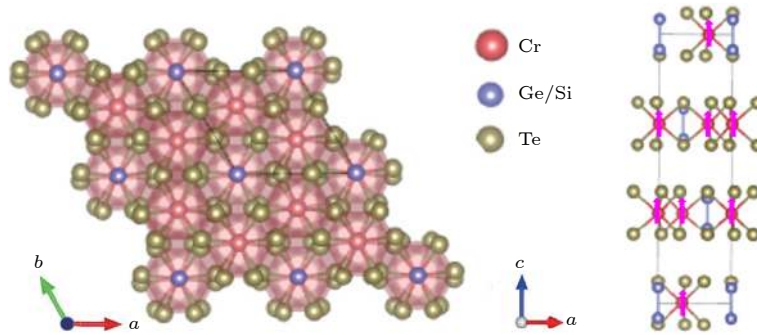


图 8 $\text{Cr}_2\text{Ge}(\text{Si})_2\text{Te}_6$ 晶体结构的俯视图(左)和侧视图(右), 单位原胞用黑线表示^[80]

Fig. 8. Schematic illustration of the crystalline structure of $\text{Cr}_2\text{Ge}(\text{Si})_2\text{Te}_6$ from the top view (left) and the side view (right), a unit cell is indicated by a black line^[80].

毅研究组合作, 研究了 CrPS_4 的变磁行为: 在施加垂直磁场时, 沿 c 轴且反铁磁耦合的磁矩转向了面内 (仍为反铁磁耦合), 同时磁矩与磁场方向有一定的夹角; 随着磁场的进一步升高, 磁矩则完全转到外磁场方向, CrPS_4 变成类铁磁态. 尽管理论预测单层 CrPS_4 的 T_c 为 50 K^[77], 且单层 CrPS_4 可采用机械剥离的方法获得, 实验上仍未在单层 CrPS_4 中观测到铁磁性.

2.4 过渡金属锗碲化合物

锗碲化合物 $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ 是最早被研究的二维磁性材料之一^[17,78–80], 其晶体结构如图 8 所示^[80]. 具体地, Cr 原子在 ab 平面内形成一个蜂窝状晶格, Ge 原子占据六边形的中心, 同时 Cr 原子又被 Te 原子形成的八面体包围. 值得注意的是, 由于 Cr- Te_6 的八面体结构发生了轻微形变, 加上 Cr 离子的自旋轨道耦合, 导致 $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ 具有各向同性. 即 $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ 的自旋磁矩之间的能量差很小, 可以朝向所有方向. 由此, 单层 $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ 可用具

有小磁各向异性的二维 Heisenberg 模型进行描述. 尽管如此, $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ 仍保持了较强的铁磁性, 且以 c 轴为易磁化轴, T_c 随层数的减少而逐渐降低, 体相 $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ 的 T_c 为 61 K, 双层 $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ 的 T_c 为 28 K^[17]. 另一种铬基半导体材料 $\text{Cr}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ 也表现出铁磁性, 可用 Ising 模型进行描述^[81]. 相比于 $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$, 其磁转变温度比较低, 体相的 $\text{Cr}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ 的 T_c 仅为 31 K 左右.

Fe_3GeTe_2 也是具有层状六方晶体结构的铁磁性材料, 隶属空间群 $P6_3/mmc$ ^[38,82], 其中 Fe_3Ge 平面夹在两层 Te 层之间, 两个相邻的 Te 层依靠范德瓦耳斯力结合, 如图 9(a) 所示^[38]. 在沿基底平面和垂直基底平面的方向上, 铁离子的结晶环境是不对称的, 这导致 Fe_3GeTe_2 具有相当大的磁晶各向异性. Fe_3GeTe_2 是具有金属性的 Ising 型铁磁材料, 其磁性可通过导电电子介导. 体相 Fe_3GeTe_2 的 T_c 在 220—230 K 之间, 具有迷宫畴; 然而, 薄层 Fe_3GeTe_2 具有单一的磁畴, 且 T_c 表现出较强的厚度依赖性^[82]. Fe_3GeTe_2 的层内原子键合强度

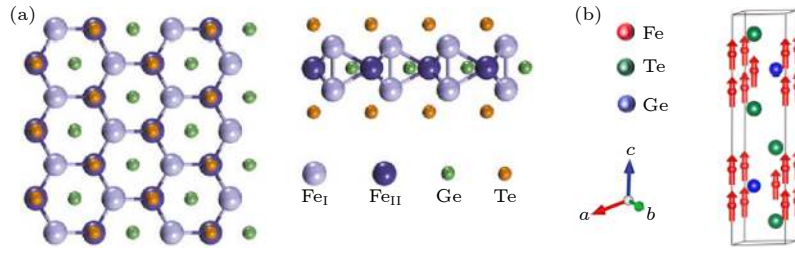


图 9 (a) 单层 Fe₃GeTe₂ 的晶体结构示意图, 左边为俯视图 (沿着 [001]), 右边为侧视图 (沿着 [010])[38]; (b) Fe_{2.76}Ge_{0.94}Te₂ 的磁结构[83]
 Fig. 9. (a) Atomic structure of monolayer Fe₃GeTe₂. The left panel shows the view along [001], and the right panel shows the view along [010][38]. (b) The magnetic structure of Fe_{2.76}Ge_{0.94}Te₂[83].

较小, 传统的胶带剥离方法难以获得大面积的少层材料, 通常利用 Al₂O₃ 或 Au 与 Fe₃GeTe₂ 之间较强的作用力进行辅助机械剥离[38,82], 获得大面积的单层 Fe₃GeTe₂. 特别地, 在 Al₂O₃ 和 Au 上的单层 Fe₃GeTe₂ 的 T_c 差异巨大: 采用反常霍尔效应测得 Al₂O₃ 衬底上的单层 Fe₃GeTe₂ 的 T_c 为 20 K[38]; 采用磁圆二色性 (MCD) 测得 Au 衬底上的单层 Fe₃GeTe₂ 的 T_c 为 130 K[82]. 这可能是由于 Fe₃GeTe₂ 与 Au 界面处的电荷转移增大了 Fe₃GeTe₂ 中的电子浓度, 进而 Au 衬底上的单层 Fe₃GeTe₂ 的居里温度较高[38]. 事实上, 实验中很难得到化学计量严格配比的 Fe₃GeTe₂, 以 Fe_{2.76}Ge_{0.94}Te₂ 为例给出了 Fe₃GeTe₂ 磁结构图, 如图 9(b) 所示[83]. 此外, Fe₅GeTe₂ 具有类似铁锗结构[26], 表现出铁磁性, 易磁化轴为 c 轴. 体相 Fe₅GeTe₂ 的 T_c 高于室温 (310 K 左右), 薄层 Fe₅GeTe₂ 的 T_c 在 270—300 K 之间.

2.5 过渡金属铋碲化合物

MnBi₂Te₄ 是发现的第一个具有内禀磁性的拓扑绝缘体[33,84,85]. MnBi₂Te₄ 体系为实现量子反常霍尔态、轴子绝缘体态、Weyl 半金属等拓扑量子态提供了理想的研究平台[86–88]. MnBi₂Te₄ 的晶体结构和磁结构如图 10 所示[89], 隶属空间群 $R\bar{3}m$, 一个单位原胞包含 7 个原子层 (septuple-layer, SL), 每个 SL 层的原子按照 Te-Bi-Te-Mn-Te-Bi-Te 的顺序沿 c 轴叠加. 换言之, 每个 SL 层可以认为是由一个 MnTe 双原子层插入到 Bi₂Te₃ 五原子层中形成的. MnBi₂Te₄ 的 SL 是铁磁的, 其磁性来源于 Mn 原子, 易磁化轴为 c 轴; 相邻 SL 之间为反铁磁耦合, 由此 MnBi₂Te₄ 具有 A-type AFM 磁序, 其体相的 T_N 为 25 K. 此外, 将 Bi₂Te₃ 插层至 MnBi₂Te₄ 中得到的 MnBi₄Te₇ (图 10(d)) 和 MnBi₆Te₁₀ 也具有 A-type AFM 磁结构, 体相的

T_N 分别为 13 和 11 K[89]. 清华大学徐勇、段文晖和何珂研究组[90] 通过理论计算, 预测了其他 AFM 型过渡金属铋碲化合物, 如 VBi₂Te₄, NiBi₂Te₄ 和 EuBi₂Te₄. 这些材料具有与 MnBi₂Te₄ 相同的构型, 且具有 A-type AFM 磁结构, 然而它们的易磁化轴均在面内.

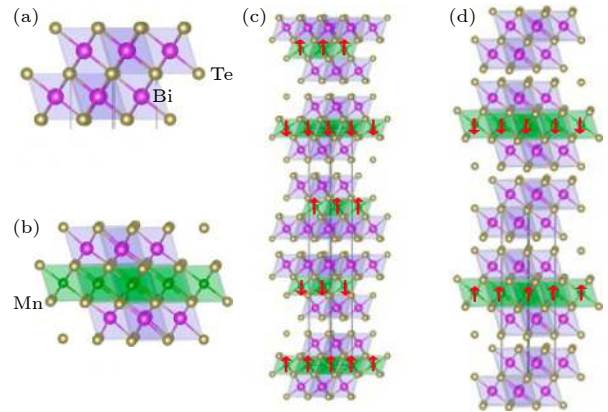


图 10 (a) Bi₂Te₃ 的五原子单元层; (b) MnBi₂Te₄ 的七原子单元层; (c) MnBi₂Te₄ 的晶体结构和磁结构; (d) MnBi₄Te₇ 的晶体结构和磁结构[89]
 Fig. 10. (a) Quintuple layer of Bi₂Te₃; (b) septuple layer of MnBi₂Te₄; (c) crystal structure and magnetic structure of MnBi₂Te₄; (d) crystal structure and magnetic structure of MnBi₄Te₇[89].

2.6 过渡金属氧卤化合物

过渡金属氧卤化合物 (MOX, $M = \text{Fe}$ 和 Cr 等; $O = \text{S}$ 和 O ; $X = \text{Cl}$, Br 和 I) 为具有层状结构的范德瓦耳斯材料[34,91–93], 它们具有相同的晶体结构, 如图 11 所示[91]. 具体地, MOX 具有正交斜对称的结构, 隶属 $Pm\bar{m}n$ 空间群. 这些材料由矩形子晶格在 ab 平面上构成二维网络, 4 个氧和 2 个卤化物离子配位过渡金属离子形成强扭曲八面体结构, 并相互连接. 与铁锗碲结构类似, 两个卤素原子层夹着 XO 原子层构成三明治结构.

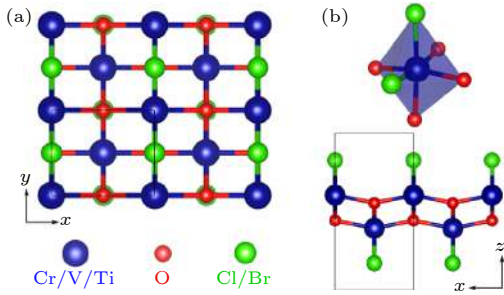


图 11 (a) 过渡金属卤化物的俯视图; (b) 4 个氧和 2 个卤化物离子配位过渡金属离子形成强扭曲八面体结构图 (顶部) 和过渡金属卤化物的侧视图 (底部)^[91]

Fig. 11. (a) Top view of transition-metal oxyhalides; (b) a strongly distorted octahedron formed by one metal ion coordinated by 4 oxygen and 2 halide ions (top), the side view of transition-metal oxyhalides (bottom)^[91].

体相 FeOCl 的磁性早有研究, 其表现出反铁

磁性, $T_N \sim 84\text{--}92\text{ K}$ ^[94,95]. 尽管其薄层材料早被制备, 而薄层 FeOCl 的磁性一直未被研究. 2020 年, 美国普林斯顿大学 Schoop 研究组^[34]采用液相剥离法制备了厚度为 2.0—2.4 nm 的薄层 FeOCl, 其表现出反铁磁性, $T_N \sim 14\text{ K}$. 体相 CrOCl 也表现为反铁磁性, $T_N \sim 13.5\text{ K}$ ^[96]. 理论计算表明, 单层 CrOCl 是 FM 材料, 在 160 K 以下沿 c 轴表现出磁有序^[91]. 单层铬基硫卤化物 CrSX ($X = \text{Cl}, \text{Br}$ 和 I) 也被预言为具有大自旋极化、大磁矩和高居里温度的本征 FM 材料. 东南大学王金兰研究组^[93]基于二维 Heisenberg 模型预测单层 CrSCl, CrSBr 和 CrSI 的居里温度分别为 150, 160 和 170 K.

本节概述了以上 6 类材料的晶体结构、磁结构和磁性能, 常见的磁性材料及磁性质如表 1 所列.

表 1 常见的磁性材料及其磁性质
Table 1. A list of typical magnetic materials and their magnetic properties.

材料类别	材料	磁耦合	磁转变温度 T_N/T_c	描述模型	带隙/eV	参考文献
过渡金属 卤化物	CrCl ₃	A-type AFM	1L: 10 K/ T_c 2L: 16 K/ T_N Bulk: 17 K/ T_N	//XY	3.0	[44,46,47]
	CrBr ₃	FM	1L: 27 K/ T_c 2L: 36 K/ T_c Bulk: 37 K/ T_c	\perp between Ising and Heisenberg	2.2	[44,45,47]
	CrI ₃	A-type AFM/Few L	1L: 45 K/ T_c 2L: 45 K/ T_N Few L: 46 K/ T_N	\perp Ising	1.2	[44,45,47,48]
		FM/Bulk	Bulk: 61 K/ T_c			
	1T-FeCl ₂	A-type AFM/Bulk	Bulk: 24 K/ T_N	\perp		[44]
		FM/1L	1L: 109 K/ T_c	\perp Heisenberg	Semimetal	[55]
	1T-FeBr ₂	A-type AFM/Bulk	Bulk: 14 K/ T_N	\perp		[44]
		FM/1L	1L: 81 K/ T_c	\perp Heisenberg	Semimetal	[55]
	1T-FeI ₂	Intralayer AF-stripy/Bulk	Bulk: 9 K/ T_N	\perp		[44]
		FM/1L	1L: 42 K/ T_c	\perp Heisenberg	Semimetal	[55]
	1T-CoCl ₂	AFM/Bulk	Bulk: 25 K/ T_N	//		[44]
		FM/1L	1L: 85 K/ T_c	Heisenberg		[55]
	1T-CoBr ₂	A-type AFM/Bulk	Bulk: 19 K/ T_N	//		[44]
		FM/1L	1L: 23 K/ T_c	Heisenberg		[55]
1T-CoI ₂	AFM	Bulk: 11 K/ T_N			[44]	
NiI ₂	A-type AFM	2.0 nm: 35 K/ T_N Bulk: 75 K/ T_N		1.11/1L 1.23/Bulk	[29]	
过渡金属 硫化物	CrSe [#]	FM	Bulk: 280 K/ T_c			[21]
	CrTe ₂ [#]	FM	Bulk: 310 K/ T_c		0	[97]
	CrTe	FM	11 nm: 140 K/ T_c 45 nm: 205 K/ T_c	\perp	0	[19]
	Cr ₂ Te ₃	FM	5 nm: 280 K/ T_c 40.3 nm: 170 K/ T_c	\perp	0	[57]
	FeTe (hexagonal)	FM	4 nm: 170 K/ T_c Bulk: 220 K/ T_c	Heisenberg		[20]

表 1 (续) 常见的磁性材料及其磁性质
Table 1 (continued). A list of typical magnetic materials and their magnetic properties.

材料类别	材料	磁耦合	磁转变温度 T_N/T_c	描述模型	带隙/eV	参考文献
	MnSe _x *	FM/1L	1L: > 300 K/ T_c	⊥	3.39	[61]
		AFM/Bulk				
	1T-VSe ₂ *	FM/1L	1L: > 300 K (470 K)/ T_c	//	0	[22,60]
	2H-VSe ₂	A-type AFM		//	Semimetal	[98]
	V ₅ S ₈	FM/3.2 nm	3.2 nm: 2 K/ T_c	⊥	0	[99]
		AFM/Bulk	Bulk: 32 K/ T_N			
	FeTe (tetragonal)	AFM-Néel	5 nm: 45 K/ T_N Bulk: 70 K/ T_N	Heisenberg		[20]
	Cr ₂ S ₃	FM	15 nm: 120 K/ T_c 45 nm: 300 K/ T_c			[59]
	Cr ₂ O ₃ #	AFM	Bulk: 307 K/ T_N	⊥	3.5	[100,101]
	过渡金属磷化合物	FePS ₃	Intralayer AF-zigzag, interlayer FM	1L: 118 K/ T_N Bulk: 118 K/ T_N	⊥ Ising	1.5
NiPS ₃		Intralayer AF-zigzag, interlayer FM	2L: 130 K/ T_N Bulk: 150 K/ T_N	// XY	1.6	[31,65,67]
MnPS ₃		Intralayer AF-Néel, interlayer FM	Bulk: 78 K/ T_N	// Heisenberg	2.4	[65,68,71]
CoPS ₃		Intralayer AF-zigzag, interlayer FM	Bulk: 120 K/ T_N	// XY		[66]
MnPSe ₃		Intralayer AF-zigzag, interlayer FM	5L: 70 K/ T_N Bulk: 70 K/ T_N	// XY	2.3	[32]
FePSe ₃ #		Intralayer AF-zigzag, interlayer FM	Bulk: 119 K/ T_N	⊥ Ising	1.3	[73,74]
CrPS ₄		A-type AFM	Bulk: 36 K/ T_N	⊥	1.3	[75,76,102]
		FM/1L	1L: 50 K/ T_c	⊥	2.28	[77]
过渡金属锗碲化合物	Cr ₂ Si ₂ Te ₆	FM	1L: 80 K/ T_c Bulk: 31 K/ T_c	⊥ Ising	1.2	[80,81,103]
	Cr ₂ Ge ₂ Te ₆	FM	2L: 28 K/ T_c 3L: 35 K/ T_c Bulk: 61 K/ T_c	⊥ Heisenberg	0.45	[17,80]
	Fe ₃ GeTe ₂	FM	1L (on Al ₂ O ₃): 20 K/ T_c 1L (on Au): 130 K/ T_c Bulk: 220–230 K/ T_c	⊥ Ising	0	[38,82]
	Fe ₅ GeTe ₂	FM	12 nm: 270–300 K/ T_c Bulk: 310 K/ T_c	⊥	0	[26]
过渡金属铋碲化合物	MnBi ₂ Te ₄	A-type AFM	3SL: 18 K/ T_N 4SL: 21 K/ T_N Bulk: 25 K/ T_N	⊥ Heisenberg		[84,85]
	MnBi ₄ Te ₇	A-type AFM	Bulk: 13 K/ T_N	⊥		[89]
	MnBi ₆ Te ₁₀	A-type AFM	Bulk: 11 K/ T_N	⊥		[89]
	VBi ₂ Te ₄	A-type AFM		//		[90,104]
	NiBi ₂ Te ₄	A-type AFM		//		[90]
	EuBi ₂ Te ₄	A-type AFM		//		[90]
过渡金属氧卤化物	FeOCl	AFM	2.0–2.4 nm: 14 K/ T_N Bulk: 84–92 K/ T_N			[34]
	CrOCl	FM/1L	1L: 160 K/ T_c	⊥ Ising	2.38	[91]
		AFM	Bulk: 13.5 K/ T_N	⊥	2.31	[96]
	CrSBr	FM/1L	1L: 160 K/ T_c	// Heisenberg	0.757	[93]
	CrSCl	FM/1L	1L: 150 K/ T_c	// Heisenberg	0.856	[93]
	CrSI	FM/1L	1L: 170 K/ T_c	// Heisenberg	0.473	[93]

注: 绿色背底表示为实验中发现的铁磁材料, 橙色背底表示为实验中发现的反铁磁材料, 灰色背底表示为理论预测的铁磁或反铁磁材料; 上标#为体相材料, 其单层磁性在实验中还未发现; 上标*为磁性是否为本征磁性尚未确定的磁性材料; ⊥表示易磁化轴垂直于平面(ab), //表示易磁化轴平行于平面(ab).

3 二维磁性材料的多场调控

二维磁性材料在单原胞厚度保持自发磁化,且层间以弱的范德瓦耳斯作用力结合,这便于利用多种手段(磁场、电场、掺杂、堆叠方式、应变、界面等)对其磁性进行调控,改变磁状态,以实现在自旋电子学和磁存储器件等方面的应用.

3.1 静场(磁场和电场)调控

原子磁矩在外磁场的作用下,取向会发生改变.少层 CrI_3 表现出 A-type AFM 耦合,在零磁场下总磁矩几乎为零;在 $0.6\text{--}0.8\text{ T}$ ^[16,40,105,106] 的面外磁场作用下,与磁场方向反平行的磁矩会发生翻转,实现 AFM 到 FM 的转变,如图 12(a) 所示:在 $\pm 0.65\text{ T}$ 之间 MCD 信号为零,表明层间 AFM 耦合;增大的 MCD 信号表明发生 AFM 到 FM 的转变^[16]. MnBi_2Te_4 也表现出 A-type AFM 耦合,在

3.5 T 的面外磁场作用下,同样也发生 AFM 到 FM 的转变(图 12(b))^[84].将 Bi_2Te_3 插层到 MnBi_2Te_4 (MnBi_4Te_7)^[107] 中,由于 Mn 原子层间距离增大,层间的 AFM 耦合减弱,在 0.15 T 的面外磁场下,即可发生 AFM 到 FM 的转变,并在 0.22 T 的磁场下达到饱和(图 12(d)).

电控磁或磁控电(磁电耦合效应, $M_i = \alpha_{ij}E_j$ 或 $P_i = \alpha_{ij}H_j$, α_{ij} 是线性磁电系数张量^[108]),为推动新一代信息存储技术的发展具有重要意义.磁电耦合效应需要打破时间反演对称性和空间反演对称性,常见于多铁性材料^[109,110](铁电性(空间反演对称性破缺)、铁磁性(时间反演对称性破缺)共存).美国康奈尔大学 Mak 和 Shan 研究组^[40]首次在二维磁性材料双层反铁磁 CrI_3 中观察到线性磁电效应,结果见图 12(c).在零磁场下(AFM 相),磁化强度的变化随着外加电场的增加而线性增加;且受界面影响,在相反方向磁场下进行磁化,所得到的不同反铁磁构型的 CrI_3 磁化强度的变化符号

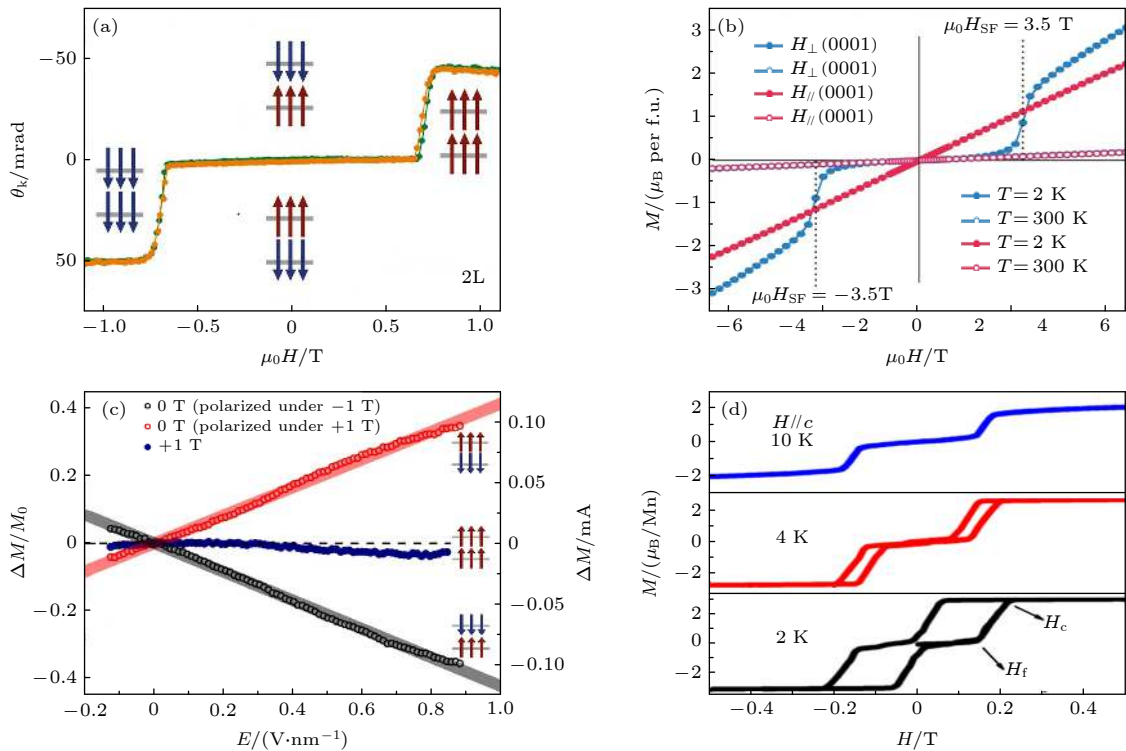


图 12 (a) 双层反铁磁 CrI_3 中 MCD 信号随磁场的变化^[16]; (b) 在 $H // (0001)$ 和 $H \perp (0001)$ 方向 MnBi_2Te_4 依赖磁场的磁化曲线 (H_{SF} 为自旋-翻转磁场)^[84]; (c) 双层反铁磁 CrI_3 的线性磁电效应^[40]: 在一个固定的磁场下磁化的样品的磁化强度的相对和绝对变化(分别为 $\Delta M/M_0$ 和 ΔM) 随施加电场的变化; (d) $H // c$ 方向、不同温度下 MnBi_4Te_7 等温磁化的磁滞回线, H_f , 一级自旋翻转场^[107]

Fig. 12. (a) MCD signal in AFM bilayer CrI_3 as a function of magnetic field^[16]; (b) field-dependent magnetization curves of MnBi_2Te_4 for $H // (0001)$ and $H \perp (0001)$, where H_{SF} is spin-flop magnetic field^[84]; (c) linear magnetoelectric effect in AFM bilayer CrI_3 ^[40]: relative and absolute changes in the sheet magnetization ($\Delta M/M_0$ and ΔM , respectively) as a function of applied electric field measured under a fixed magnetic field; (d) full magnetic hysteresis loop of isothermal magnetization of MnBi_4Te_7 taken at various temperatures for $H // c$, H_f , first-order spin-flip transition field^[107].

也相反;在 1 T 磁场下 (FM 相), 磁化强度的变化随外加电场的增大, 表现出非线性的增大 (外加电场较小时, 磁化强度几乎不变). AFM 相的双层 CrI_3 (磁晶格和结构晶格) 同时打破时间反演和空间反演对称性; 而 FM 相的双层 CrI_3 仅打破时间反演对称性, 其空间反演对称性保持. 目前, 双层反铁磁 CrI_3 中磁电耦合的机制尚不清晰, 可能是由于施加电场后, 具有不同自旋取向的上下两层 CrI_3 的电子浓度不均衡产生的.

3.2 载流子浓度调控

在二维磁性材料中, 载流子浓度的变化将会引起磁性离子占用率 (轨道)、交换相互作用和磁各向异性等的改变, 从而引起材料磁性状态的变化 [62]. 载流子浓度调控的主要方式包括: 静电掺杂、离子液体、离子插层等.

静电掺杂实现了对单层和双层 CrI_3 的磁性控制 [39,105], 揭示了一种依赖于掺杂的层间交换耦合. 典型的静电掺杂器件结构示意图如图 13(a) 所示, 利用场效应施加栅压可以改变样品的载流子浓度. 单层 CrI_3 的饱和磁化强度、矫顽力和居里温度, 随着空穴/电子的浓度变化呈现出线性的增强/减弱 (图 13(b)). 在零磁场下, $2.5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ 的电子掺杂可实现双层 CrI_3 从 AFM 基态到 FM 基态的转变 (图 13(c)). 此外, 静电掺杂还实现了对单层 $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ 中载流子和自旋双重特性的双极调控 [111].

相比于静电掺杂, 离子液体在固体-液体界面

处形成一个厚度为纳米量级的介电层, 是一种更为有效的调控材料载流子浓度的手段, 可使材料载流子浓度大于 10^{14} cm^{-2} . 新加坡国立大学 Eda 研究组 [79] 利用离子液体 (DEME-TFSI) 调控 $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ 的磁性, 当载流子浓度达到 $4 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ 时, T_c 由 61 K 升至 200 K, 且易磁化轴由面外转向面内.

离子插层也是调控材料中载流子浓度的有效手段. 中国科技大学陈仙辉研究组 [112] 利用电化学方法将有机阳离子四丁基铵根离子 (TBA^+) 插层到 $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ 层间 (图 14(a)), 在层间距增大的同时, 电子浓度增至 10^{14} cm^{-2} 以上, 且其 T_c 从 65 K 大幅提升至大于 200 K, 磁各向异性由面外转向面内 (图 14(b)), 进一步证实了 T_c 、磁各向异性与载流子浓度的依赖关系.

与磁性半导体 CrI_3 和 $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ 相比, Fe_3GeTe_2 的铁磁性是通过导电电子介导的. 部分填充的 Fe d 轨道主导了费米能级附近的能带结构, 从而在 Fe_3GeTe_2 中产生了巡游铁磁性. 由此, 通过控制内部载流子浓度, 可以更有效地调节居里温度. 复旦大学张远波研究组 [38] 利用锂离子插层 ($\text{LiClO}_4\text{-PEO}$, 图 14(c)) 的方法, 引起每层大约 10^{14} cm^{-2} 量级的电子掺杂, 从而改变了费米能级处的态密度. 这使得 3 层 Fe_3GeTe_2 的铁磁转变温度 T_c 随栅极电压的变化而变化, 且在栅压约等于 1.75 V 时, T_c 超过了室温 (图 14(d)). 此外, 其矫顽力的变化趋势与 T_c 的变化趋势是一致的.

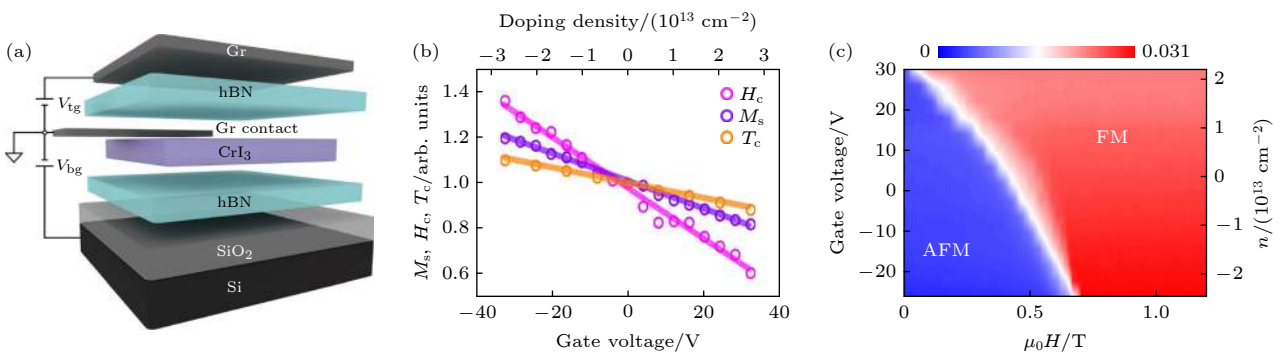


图 13 (a) 双栅控双层 CrI_3 器件结构示意图 [39]; (b), (c) 静电掺杂控制单层 (b) 和双层 (c) CrI_3 的磁性 [105], 其中 (b) 是以零栅压下相应值归一化的矫顽场 (洋红色)、饱和场 (紫色)、居里温度 (橙色) 与栅压 (底轴) 及掺杂浓度 (顶轴) 的关系, 正 (负) 值分别代表电子 (空穴) 浓度, (c) 4 K 下掺杂浓度-磁场决定的双层 CrI_3 相图

Fig. 13. (a) Schematic of a dual-gated bilayer CrI_3 device [39]. (b), (c) Controlling magnetism in monolayer (b) and bilayer CrI_3 (c) by electrostatic doping [105]: (b) Coercive force (magenta), saturation magnetization (purple) (both at 4 K) and Curie temperature (orange) normalized by their values at zero gate voltage as a function of gate voltage (bottom axis) and induced doping density (top axis) with positive (negative) value for electron (hole) density; (c) doping density-magnetic field phase diagram of bilayer CrI_3 at 4 K.

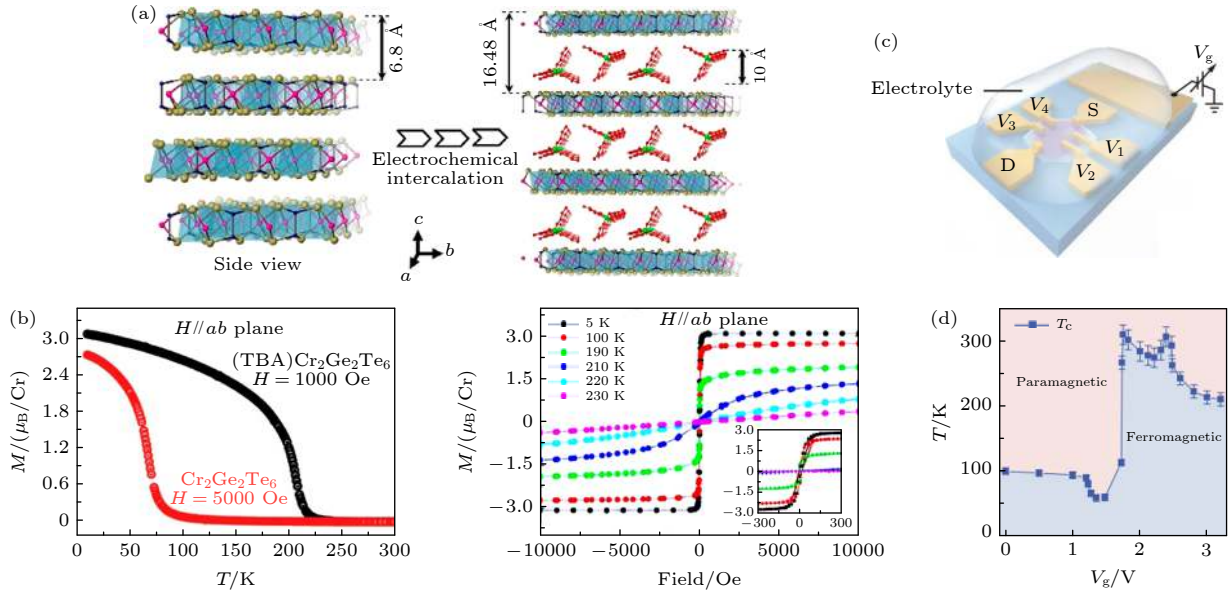


图 14 离子插层实验结果 (a), (b) $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ 有机阳离子插层的实验结果^[112], 其中 (a) $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ 和 (TBA) $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ 晶体结构示意图; (b) 纯 $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ 和 (TBA) $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ 在 $H // ab$ 方向磁化强度随温度 (左) 及 (TBA) $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ 在 $H // ab$ 方向磁化强度随磁场的变化; (c), (d) Fe_3GeTe_2 锂离子插层的实验结果^[38], 其中 (c) Fe_3GeTe_2 器件结构示意图, 电解质 (LiClO_4 溶解在聚氧乙烯中) 覆盖 Fe_3GeTe_2 薄片和侧栅; (d) 3 层 Fe_3GeTe_2 的居里温度随栅极电压的变化

Fig. 14. Experimental results of ion intercalation. (a), (b) Results of the organic cation intercalation for $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ ^[112]: (a) Schematic diagrams of crystal structures of $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ and (TBA) $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$; (b) temperature-dependent magnetization ($M-T$) of pristine $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ and (TBA) $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ for $H // ab$ (left) and magnetic field-dependent magnetization ($M-H$) of (TBA) $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ for $H // ab$ (right). (c), (d) Results of the Li^+ intercalation for Fe_3GeTe_2 ^[38]: (c) Schematic of the Fe_3GeTe_2 device structure, the electrolyte (LiClO_4 dissolved in polyethylene oxide) covers both Fe_3GeTe_2 flake and side gate; (d) Curie temperature of the tri-layer Fe_3GeTe_2 as a function of the gate voltage.

3.3 层间堆叠方式调控

控制层间堆叠排列可以实现磁耦合特性的调控. 体相 CrI_3 在 220 K 左右发生结构相变, 由高温单斜相转变为低温菱方相, 如图 15(a) 所示. 两个相的区别在于层间平移, 单斜相的 CrI_3 AFM 耦合, 菱方相的 CrI_3 FM 耦合^[52]. 少层的 CrI_3 在低温下仍为单斜相, 因此表现出 AFM 耦合. 瑞士巴塞尔大学 Maletinsky 研究组^[53] 利用金刚石探针轻轻刺破 CrI_3 , 改变了其堆叠方式, 实现了 AFM 到 FM 的转变. 美国康奈尔大学 Mak 和 Shan 研究组^[41] 和美国华盛顿大学的许晓栋研究组^[52] 则分别通过施加静水压力 (图 15(b)), 改变薄层 CrI_3 的堆叠方式, 实现了双层 CrI_3 从 AFM 到 FM 的转变 (图 15(c)). 中山大学王猛研究组^[113] 实验发现 $\text{Cr}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ 在 7.5 GPa 压力下发生结构相变, 并伴随着铁磁到顺磁的转变. 中国科学院固体物理研究所王贤龙研究组^[114] 预言 MnPS_3 在 40 GPa 的压力下将发生单斜相到菱方相的转变, 并伴随着反铁磁到铁磁的转变.

相似的现象在 CrBr_3 中也被观察到. 复旦大学

高春雷研究组^[115] 利用 MBE 技术制备双层 CrBr_3 薄膜, 并利用自旋极化扫描隧道显微镜 (SP-STM) (图 16(c)), 研究了层间堆叠与磁耦合之间的关联. 双层 CrBr_3 薄膜具有两种不同的堆叠结构 (H 型和 R 型): H 型堆叠结构中, 顶层与底层中由 3 个 Br 原子组成的三角团簇反平行交错排列 (图 16(a)); R 型堆叠结构中, 顶层与底层中的 3 个 Br 原子组成的三角团簇同向平行排列 (图 16(b)). 在 H 型堆叠的 CrBr_3 中观察到一个方形的矫顽场 ~ 45 mT 的磁滞回线 (图 16(d)), 表明层间 FM 耦合; 在 R 型堆叠的 CrBr_3 中观察到 4 个平台 (图 16(e)), 表明层间 AFM 耦合, 其反铁磁基态形成了两个不同的层间反铁磁构型. 这些结果进一步证实了堆叠方式与磁耦合特性间的直接关联.

3.4 拉伸应变调控

二维磁性材料的一些物理参数, 如居里温度、矫顽场等对应变引入的晶格形变非常敏感. 这是由于长程磁序主要起源于交换相互作用, 其与离子间轨道波函数的重叠有关, 由相邻磁性离子之间的

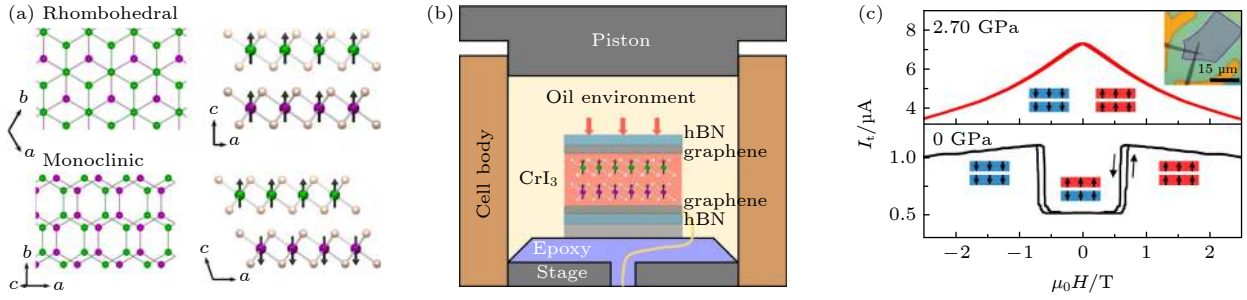


图 15 CrI_3 压力调控的实验结果^[52] (a) CrI_3 的菱方相和单斜相的俯视图(左)和侧视图(右), 其中绿(紫)色原子分别代表顶层(底层)的 Cr 原子, 棕色原子代表 I 原子; (b) 高压实验装置示意图; (c) 在不同静水压力下, 隧穿电流 I_t 随磁场的变化关系

Fig. 15. Experimental results of CrI_3 under hydrostatic pressure^[52]: (a) Schematic of rhombohedral stacking and monoclinic stacking with top (left) and side (right) view, the green (purple) atoms represent the Cr atoms in the top (bottom) layer while the brown ones represent the I atoms; (b) schematic of high-pressure experimental set-up; (c) tunneling current, I_t , versus magnetic field, H , at different pressures.

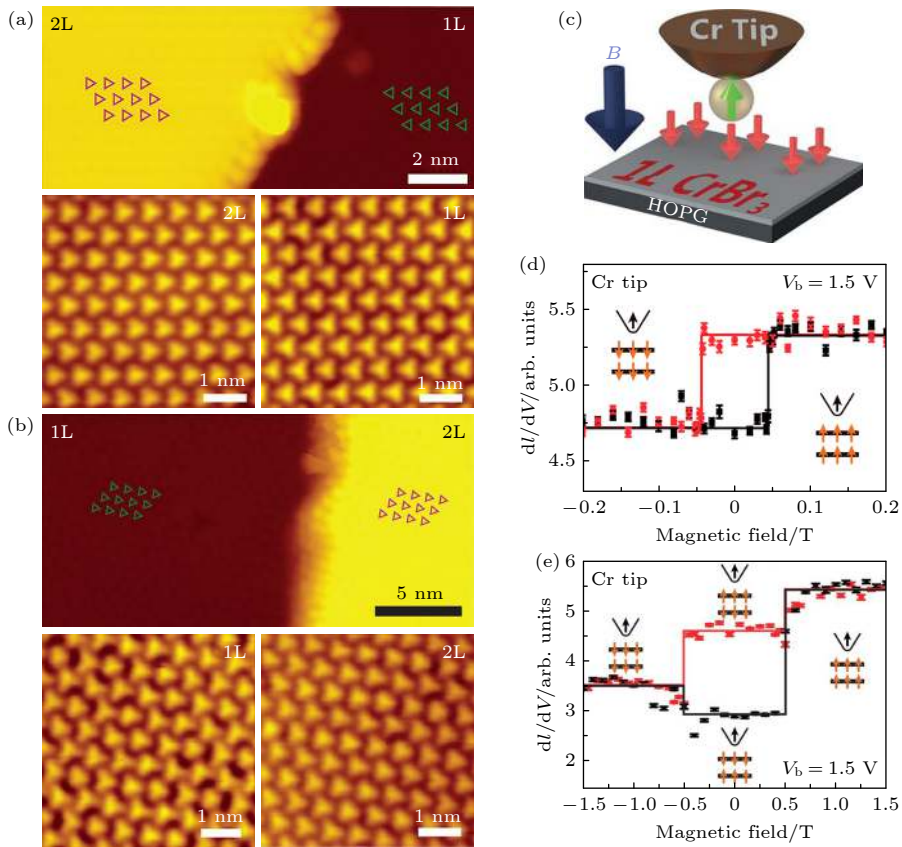


图 16 CrBr_3 自旋极化 STM 的实验结果^[115], 其中 (a), (b) 分别为 H 型堆叠 (a) 和 R 型堆叠 (b) 的单层 (1L) 和双层 (2L) 区域的 STM 图以及高分辨的原子图像; (c) SP-STM 测量示意图; (d), (e) 利用 Cr 针尖测得的 H 型堆叠 (d) 和 R 型堆叠 (e) 双层 CrBr_3 的自旋-极化隧穿与磁场的关系, 黑色 (红色) 曲线对应面外磁场正向 (反向) 扫描的结果

Fig. 16. Experimental results of spin-polarized STM for CrBr_3 ^[115]. (a), (b) STM images of H-type stacked (a) and R-type stacked (b) CrBr_3 films with both a monolayer (1L) region and a bilayer (2L) island. Magnified, atomically resolved images of the bilayer island and its extended bottom region of the H-type stacked and R-type stacked CrBr_3 films are resolved. (c) Schematic of SP-STM measurement. (d), (e) Spin-polarized tunneling on the H-type stacked (d) and R-type stacked (e) CrBr_3 bilayer as a function of magnetic field with a Cr tip. The out-of-plane magnetic field was swept upward (black curve) and downward (red curve).

距离或磁性离子与配体原子之间的距离 (键角) 所决定^[15,116,117], 且磁各向异性起源于配位场、自旋-轨道耦合和轨道磁矩, 与晶格密切相关^[118]. 理论

预测: 应变可以诱导 CrI_3 铁磁与反铁磁的磁态转变^[116], 并使得矫顽场发生巨大变化^[119]; 5% 的拉伸应变可使单层 $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ 的 T_c 从 57.2 K 提升

至 108.9 K^[15]; 双轴应变可大幅增强单层 Fe_3GeTe_2 的铁磁性^[117]. 南京大学缪峰研究组^[120] 利用面内单轴应力调控 Fe_3GeTe_2 的磁性 (图 17(a)), 并通过反常霍尔效应原位测量样品的磁矩变化. 研究发现 Fe_3GeTe_2 的矫顽场 (H_c) 随着应力增大呈现出先增大后降低的趋势, 最大增加了 150% 以上 (图 17(b)); 同时, 其 T_c 随着应力的增大几乎呈线性增大, 由 180 K 升至 210 K (图 17(c)). 这些结果进一步证实应变工程可以作为调控二维磁性材料磁性的有效方法.

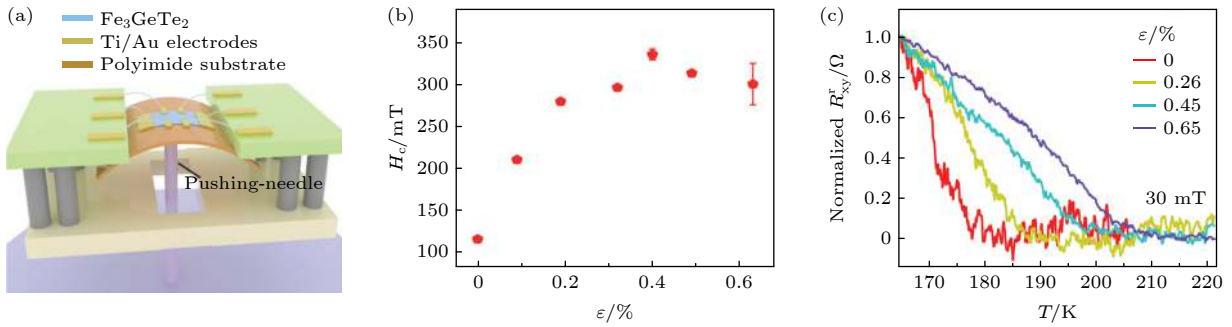


图 17 Fe_3GeTe_2 的应力调控^[120] (a) 应变实验装置示意图; (b) 1.5 K 下矫顽场随应力的变化关系; (c) 剩余反常霍尔电阻 R_{xy}^r (由 165 K 的值归一化) 在不同压力下随温度的变化关系

Fig. 17. Straining regulation of Fe_3GeTe_2 ^[120]: (a) Schematic diagram of device in the strain experimental set-up; (b) coercive field as a function of strain at 1.5 K; (c) remnant anomalous Hall resistance R_{xy}^r normalized by the values at 165 K as a function of temperature with varying strain.

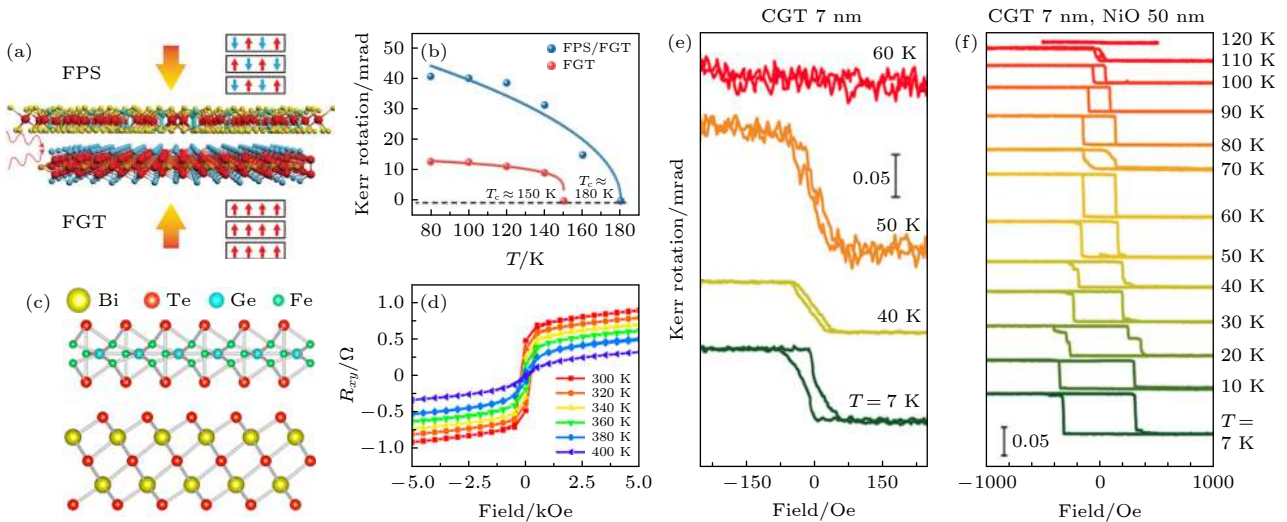


图 18 (a), (b) $\text{FePS}_3/\text{Fe}_3\text{GeTe}_2$ 异质结的实验结果^[121], 其中 (a) 为 FePS_3 , Fe_3GeTe_2 薄片中的磁序; (b) Fe_3GeTe_2 (红线), $\text{FePS}_3/\text{Fe}_3\text{GeTe}_2$ (蓝线) 的 Kerr 角度随温度的变化; (c), (d) $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Fe}_3\text{GeTe}_2$ 异质结的实验结果^[122], 其中 (c) Bi_2Te_3 和 Fe_3GeTe_2 晶体结构示意图; (d) $\text{Bi}_2\text{Te}_3(8)/\text{Fe}_3\text{GeTe}_2(4)$ 异质结在不同温度下的反常霍尔电阻, 数字表示样品的厚度; (e), (f) 纯 $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ (e) 及沉积 50 nm NiO 后的 $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6/\text{NiO}$ (f) MOKE 信号随温度的变化曲线^[123]

Fig. 18. (a), (b) Experimental results of $\text{FePS}_3/\text{Fe}_3\text{GeTe}_2$ ^[121]: (a) Magnetic ordering in vdW Fe_3GeTe_2 and FePS_3 thin flakes; (b) extracted Kerr rotations as a function of the temperature for Fe_3GeTe_2 (red curve) and $\text{FePS}_3/\text{Fe}_3\text{GeTe}_2$ (blue curve), respectively. (c), (d) Experimental results of $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Fe}_3\text{GeTe}_2$ ^[122]: (c) Schematic structures of Bi_2Te_3 and Fe_3GeTe_2 ; (d) anomalous Hall resistances of the $\text{Bi}_2\text{Te}_3(8)/\text{Fe}_3\text{GeTe}_2(4)$ heterostructure at different temperatures, respectively, the number represents the thickness of the sample. (e), (f) Temperature dependence of MOKE signals of the $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ without (e) and with (f) NiO capping layer^[123].

3.5 界面工程调控

两种不同性质的材料所组成的界面处会衍生出丰富的物理现象, 界面磁近邻效应是调控磁性材料磁性能的有效方法. 华中科技大学韩俊波研究组^[121] 构筑了 $\text{Fe}_3\text{GeTe}_2/\text{FePS}_3$ 异质结 (图 18(a)), 与纯 Fe_3GeTe_2 相比, 由于界面近邻耦合效应, $\text{Fe}_3\text{GeTe}_2/\text{FePS}_3$ 的磁滞回线更加复杂, 由单一磁畴转变为多磁畴态; 同时, 表现出交换偏置现象, T_c 由 150 K 升高至 180 K (图 18(b)), H_c 增大一倍以

上. 北京航空航天大学聂天晓、赵巍胜研究组^[122]利用 MBE 技术在拓扑绝缘体 Bi_2Te_3 上生长 Fe_3GeTe_2 构建异质界面 (图 18(c)): 当 Fe_3GeTe_2 的厚度为 4 nm 时, T_c 由 230 K 升至 400 K (图 18(d)), 这主要是由于界面处与拓扑绝缘体固有特性相关的界面交换耦合导致的. 日本东北大学的 Hiroshi Idzuchi 研究组^[123]构建了 $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6/\text{NiO}$ 异质结, 当 $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ 的厚度为 5—200 nm 时, 沉积 NiO 后 T_c 均有明显的提升, 当 NiO 的厚度增至 50 nm, T_c 最高可达 115 K (图 18(e) 和图 18(f)), 为纯的 $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ 的 2 倍. 美国宾州州立大学常翠祖研究组^[124]在反铁磁绝缘体 Cr_2O_3 ($T_N = 307$ K) 上制备薄层磁性拓扑绝缘体薄膜 $\text{Cr}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$, 由于界面处的近邻耦合作用, T_c 由 ~ 39 K 升高至 ~ 50 K.

4 总结与展望

综上所述, 二维磁性领域正处于高速发展的阶段, 在过去短短三年的时间里, 就已经取得了一系列开创性的突破. 与传统三维材料相比, 二维磁性材料的大比表面积、表面无悬挂键以及弱层间耦合等优势, 使其成为新一代自旋电子学和磁存储器件的最佳候选人. 基于二维磁性材料的自旋场效应管、自旋过滤隧道结以及自旋阀等器件已经出现, 并表现出优异的性能. 此外, 二维磁性材料可与其他多种类型的二维材料构成异质结构, 为研究新奇的拓扑量子态 (磁性/拓扑异质结)、拓扑超导 (磁性/超导异质结)、自旋/谷极化 (磁性/半导体过渡金属硫化物异质结) 等提供了理想的平台.

二维磁性材料及器件的研究不断取得新的进展, 具有广阔的发展前景, 同时也充满着挑战.

1) 目前的磁性材料大都为基于八面体对称的过渡金属元素系统, 材料体系相对单一, 且居里温度 (或奈尔温度) 远低于室温. 这需要设计发现新的具有更大的各向异性和更强的交换相互作用的磁性材料, 进一步扩大磁性材料家族. 与此同时, 实现在空气中稳定的二维磁性材料也是今后器件应用领域的一大挑战. 2) 磁性的起源及机理仍有待深入研究, 一方面需要采用多种调控手段, 定量地调控材料中的载流子浓度、层间距、堆叠方式、应变等, 并研究其与交换相互作用、磁各向异性等的关联; 另一方面需要发展更先进的探测技术, 如自旋极化 STM 等, 在微观尺度 (空间分辨率几十纳米

以下) 研究二维磁性材料 (尤其是面内反铁磁材料) 的磁性, 并分析其与宏观磁性的关联, 从而揭示其中的物理机制. 3) 构建基于二维磁性材料的新型异质结构, 探索体系中的新奇量子效应, 并开发多功能新概念器件, 仍是今后十分重要的研究方向.

参考文献

- [1] Binasch G, Grunberg P, Saurenbach F, Zinn W 1989 *Phys. Rev. B* **39** 4828(R)
- [2] Moodera J S, Kinder L R, Wong T M, Meservey R 1995 *Phys. Rev. Lett.* **74** 3273
- [3] Berger L 1996 *Phys. Rev. B* **54** 9353
- [4] Butler S Z, Hollen S M, Cao L, Cui Y, Gupta J A, Gutiérrez H R, Heinz T F, Hong S S, Huang J, Ismach A F, Johnston-Halperin E, Kuno M, Plashnitsa V V, Robinson R D, Ruoff R S, Salahuddin S, Shan J, Shi L, Spencer M G, Terrones M, Windl W, Goldberger J E 2013 *ACS Nano* **7** 2898
- [5] Mauger A, Godart C 1986 *Phys. Rep.* **141** 51
- [6] Martin G W, Kellogg A T, White R L, White R M, Pinch H 1969 *J. Appl. Phys.* **40** 1015
- [7] Novoselov K S, Jiang D, Schedin F, Booth T J, Khotkevich V V, Morozov S V, Geim A K 2005 *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **102** 10451
- [8] Mermin N D, Wagner H 1966 *Phys. Rev. Lett.* **17** 1133
- [9] Slota M, Keerthi A, Myers W K, Tretyakov E, Baumgarten M, Ardavan A, Sadeghi H, Lambert C J, Narita A, Mullen K, Bogani L 2018 *Nature* **557** 691
- [10] Tuček J, Blonski P, Ugolotti J, Swain A K, Enoki T, Zboril R 2018 *Chem. Soc. Rev.* **47** 3899
- [11] Sethulakshmi N, Mishra A, Ajayan P M, Kawazoe Y, Roy A K, Singh A K, Tiwary C S 2019 *Mater. Today* **27** 107
- [12] Siberchicot B, Jobic S, Carteaux V, Gressier P, Ouvrard G 1996 *J. Phys. Chem.* **100** 5863
- [13] Zhu J X, Janoschek M, Chaves D S, Cezar J C, Durakiewicz T, Ronning F, Sassa Y, Mansson M, Scott B L, Wakeham N, Bauer E D, Thompson J D 2016 *Phys. Rev. B* **93** 144404
- [14] Zhuang H L, Kent P R C, Hennig R G 2016 *Phys. Rev. B* **93** 134407
- [15] Li X X, Yang J L 2014 *J. Mater. Chem. C* **2** 7071
- [16] 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
- [17] 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
- [18] Zhang Z W, Shang J Z, Jiang C Y, Rasmita A, Gao W B, Yu T 2019 *Nano Lett.* **19** 3138
- [19] Wang M S, Kang L X, Su J W, Zhang L M, Dai H W, Cheng X T, Han C, Zhai T Y, Liu Z, Han J B 2020 *Nanoscale* **12** 16427
- [20] 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, Renshaw Wang X, Liu Z 2020 *Nat. Commun.* **11** 3729

- [21] 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
- [22] 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
- [23] 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
- [24] Zhang Y, Lu H Y, Zhu X G, Tan S Y, Feng W, Liu Q, Zhang W, Chen Q Y, Liu Y, Luo X B, Xie D H, Luo L Z, Zhang Z J, Lai X C 2018 *Sci. Adv.* **4** 6791
- [25] Yi J, Zhuang H, Zou Q, Wu Z, Cao G, Tang S, Calder S A, Kent P R C, Mandrus D, Gai Z 2016 *2D Mater.* **4** 011005
- [26] May A F, Ovchinnikov D, Zheng Q, Hermann R, Calder S, Huang B, Fei Z Y, Liu Y H, Xu X D, McGuire M A 2019 *ACS Nano* **13** 4436
- [27] Cai X H, Song T C, Wilson N P, Clark G, He M H, Zhang X O, Taniguchi T, Watanabe K, Yao W, Xiao D, McGuire M A, Cobden D H, Xu X D 2019 *Nano Lett.* **19** 3993
- [28] McGuire M A, Clark G, Santosh K C, Chance W M, Jellison G E, J r., Cooper V R, Xu X, Sales B C 2017 *Phys. Rev. Mater.* **1** 014001
- [29] Liu H N, Wang X S, Wu J X, Chen Y S, Wan J, Wen R, Yang J B, Liu Y, Song Z G, Xie L M 2020 *ACS Nano* **14** 10544
- [30] 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
- [31] 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
- [32] Liu P, Xu Z L, Huang H L, Li J, Feng C, Huang M, Zhu M, Wang Z P, Zhang Z M, Hou D Z, Lu Y L, Xiang B 2020 *J. Alloys Compd.* **828** 154432
- [33] Otrokov M M, Menshchikova T V, Vergniory M G, Rusinov I P, Yu Vyazovskaya A, Koroteev Y M, Bihlmayer G, Ernst A, Echenique P M, Arnau A, Chulkov E V 2017 *2D Mater.* **4** 025082
- [34] Ferrenti A M, Klemenz S, Lei S, Song X, Ganter P, Lotsch B V, Schoop L M 2020 *Inorg. Chem.* **59** 1176
- [35] Mak K F, Shan J, Ralph D C 2019 *Nat. Rev. Phys.* **1** 646
- [36] Gibertini M, Koperski M, Morpurgo A F, Novoselov K S 2019 *Nat. Nanotechnol.* **14** 408
- [37] Bagga V, Kaur D 2020 *Mater. Today: Proc.* **28** 1938
- [38] 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
- [39] 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
- [40] Jiang S W, Shan J, Mak K F 2018 *Nat. Mater.* **17** 406
- [41] 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, Fai Mak K, Shan J 2019 *Nat. Mater.* **18** 1303
- [42] Guo Y L, Wang B, Zhang X W, Yuan S J, Ma L, Wang J L 2020 *Info. Mat.* **2** 639
- [43] Huang B, McGuire M A, May A F, Xiao D, Jarillo-Herrero P, Xu X D 2020 *Nat. Mater.* **19** 1276
- [44] McGuire M 2017 *Crystals* **7** 121
- [45] McGuire M A, Dixit H, Cooper V R, Sales B C 2015 *Chem. Mater.* **27** 612
- [46] Bedoya-Pinto A, Ji J R, Pandeya A, Gargiani P, Valvidares S, Sessi P, Radu F, Chang K, Parkin S 2020 *arXiv: 2006.07605*
- [47] Kim H H, Yang B W, Li S W, Jiang S W, Jin C H, Tao Z, Nichols G, Sfigakis F, Zhong S Z, Li C H, Tian S J, Cory D G, Miao G X, Shan J, Mak K F, Lei H C, Sun K, Zhao L Y, Tsen A W 2019 *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **116** 11131
- [48] Zhong D, Seyler K L, Linpeng X, Wilson N P, Taniguchi T, Watanabe K, McGuire M A, Fu K C, Xiao D, Yao W, Xu X D 2020 *Nat. Nanotechnol.* **15** 187
- [49] Niu B, Su T, Francisco B A, Ghosh S, Kargar F, Huang X, Lohmann M, Li J, Xu Y, Taniguchi T, Watanabe K, Wu D, Balandin A, Shi J, Cui Y T 2020 *Nano Lett.* **20** 553
- [50] Kim H H, Yang B, Patel T, Sfigakis F, Li C, Tian S, Lei H, Tsen A W 2018 *Nano Lett.* **18** 4885
- [51] Wang Z, Gutiérrez-Lezama I, Ubrig N, Kroner M, Gibertini M, Taniguchi T, Watanabe K, Imamoğlu A, Giannini E, Morpurgo A F 2018 *Nat. Commun.* **9** 2516
- [52] Song T C, Fei Z Y, Yankowitz M, Lin Z, Jiang Q N, Hwangbo K, Zhang Q, Sun B, 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
- [53] 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
- [54] Abramchuk M, Jaszewski S, Metz K R, Osterhoudt G B, Wang Y, Burch K S, Tafti F 2018 *Adv. Mater.* **30** 1801325
- [55] Kulsh V V, Huang W 2017 *J. Mater. Chem. C* **5** 8734
- [56] Ashton M, Gluhovic D, Sinnott S B, Guo J, Stewart D A, Hennig R G 2017 *Nano Lett.* **17** 5251
- [57] Wen Y, Liu Z H, Zhang Y, Xia C X, Zhai B X, Zhang X H, Zhai G H, Shen C, He P, Cheng R Q, Yin L, Yao Y Y, Getaye Sendeku M, Wang Z X, Ye X B, Liu C S, Jiang C, Shan C X, Long Y W, He J 2020 *Nano Lett.* **20** 3130
- [58] Chen W Z, Kawazoe Y, Shi X Q, Pan H 2018 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20** 18348
- [59] Cui F F, Zhao X X, Xu J J, Tang B, Shang Q Y, Shi J P, Huan Y H, Liao J H, Chen Q, Hou Y L, Zhang Q, Pennycook S J, Zhang Y F 2020 *Adv. Mater.* **32** 1905896
- [60] Yu W, Li J, Herng T S, Wang Z S, Zhao X X, Chi X, Fu W, Abdelwahab I, Zhou J, Dan J D, Chen Z X, Chen Z, Li Z J, Lu J, Pennycook S J, Feng Y P, Ding J, Loh K P 2019 *Adv. Mater.* **31** 1903779
- [61] O'Hara D J, Zhu T, Trout A H, Ahmed A S, Luo Y K, Lee C H, Brenner M R, Rajan S, Gupta J A, McComb D W, Kawakami R K 2018 *Nano Lett.* **18** 3125
- [62] Gong C, Zhang X 2019 *Science* **363** 4450
- [63] Chen P, Pai W W, Chan Y H, Madhavan V, Chou M Y, Mo S K, Fedorov A V, Chiang T C 2018 *Phys. Rev. Lett.* **121** 196402
- [64] Wang Y M, Zhang J F, Li C H, Ma X L, Ji J T, Jin F, Lei H C, Liu K, Zhang W L, Zhang Q M 2019 *Chin. Phys. B* **28** 056301
- [65] 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. Phys. Condens. Matter.* **32** 124003
- [66] Wildes A R, Simonet V, Ressouche E, Ballou R, McIntyre G J 2017 *J. Phys. Condens. Matter.* **29** 455801
- [67] Kang S, Kim K, Kim B H, Kim J, Sim K I, Lee J U, Lee S, Park K, Yun S, Kim T, Nag A, Walters A, Garcia-Fernandez M, Li J, Chapon L, Zhou K J, Son Y W, Kim J H, Cheong H, Park J G 2020 *Nature* **583** 785
- [68] Vaclavkova D, Delhomme A, Faugeras C, Potemski M,

- Bogucki A, Suffczyński J, Kossacki P, Wildes A R, Grémaud B, Saül A 2020 *2D Mater.* **7** 035030
- [69] Rule K C, McIntyre G J, Kennedy S J, Hicks T J 2007 *Phys. Rev. B* **76** 134402
- [70] 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
- [71] Ressouche E, Loire M, Simonet V, Ballou R, Stunault A, Wildes A 2010 *Phys. Rev. B* **82** 100408
- [72] Lançon D, Walker H C, Ressouche E, Ouladdiaf B, Rule K C, McIntyre G J, Hicks T J, Rønnow H M, Wildes A R 2016 *Phys. Rev. B* **94** 214407
- [73] Bhutani A, Zuo J L, McAuliffe R D, dela Cruz C R, Shoemaker D P 2020 *Phys. Rev. Mater.* **4** 034411
- [74] Zheng Y, Jiang X X, Xue X X, Dai J, Feng Y 2019 *Phys. Rev. B* **100** 174102
- [75] Lee J, Ko T Y, Kim J H, Bark H, Kang B, Jung S G, Park T, Lee Z, Ryu S, Lee C 2017 *ACS Nano* **11** 10935
- [76] 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
- [77] Chen Q, Ding Q, Wang Y, Xu Y, Wang J 2020 *J. Phys. Chem. C* **124** 12075
- [78] Liu W, Dai Y H, Yang Y E, Fan J Y, Pi L, Zhang L, Zhang Y H 2018 *Phys. Rev. B* **98** 214420
- [79] Verzhbitskiy I A, Kurebayashi H, Cheng H, Zhou J, Khan S, Feng Y P, Eda G 2020 *Nat. Electron.* **3** 460
- [80] Li Y F, Wang W, Guo W, Gu C Y, Sun H Y, He L, Zhou J, Gu Z B, Nie Y F, Pan X Q 2018 *Phys. Rev. B* **98** 125127
- [81] Ito N, Kikkawa T, Barker J, Hirobe D, Shiomi Y, Saitoh E 2019 *Phys. Rev. B* **100** 060402
- [82] Fei Z Y, Huang B, Malinowski P, Wang W B, Song T C, Sanchez J, Yao W, Xiao D, Zhu X Y, May A F, Wu W, Cobden D H, Chu J H, Xu X D 2018 *Nat. Mater.* **17** 778
- [83] May A F, Calder S, Cantoni C, Cao H, McGuire M A 2016 *Phys. Rev. B* **93** 014411
- [84] Otrokov M M, Klimovskikh I I, 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, Sánchez-Barriga J, Amirasanov I R, Babanly M B, Mamedov N T, Abdullayev N A, Zverev V N, Alfonsov A, Kataev V, Büchner B, Schwier E F, Kumar S, Kimura A, Petaccia L, Di Santo G, Vidal R C, Schatz S, Kißner K, Ünzelmann 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
- [85] 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
- [86] Deng Y J, Yu Y J, Shi M Z, Guo Z X, Xu Z H, Wang J, Chen X H, Zhang Y B 2020 *Science* **367** 895
- [87] Liu C, Wang Y C, Li H, Wu Y, Li Y X, Li J H, He K, Xu Y, Zhang J S, Wang Y Y 2020 *Nat. Mater.* **19** 522
- [88] Ge J, Liu Y Z, Li J H, Li H, Luo T C, Wu Y, Xu Y, Wang J 2020 *Natl. Sci. Rev.* **7** 1280
- [89] Yan J Q, Liu Y H, Parker D S, Wu Y, Aczel A A, Matsuda M, McGuire M A, Sales B C 2020 *Phys. Rev. Mater.* **4** 054202
- [90] Li J H, Li Y, Du S, Wang Z, Gu B L, Zhang S C, He K, Duan W H, Xu Y 2019 *Sci. Adv.* **5** 5685
- [91] Miao N, Xu B, Zhu L, Zhou J, Sun Z 2018 *J. Am. Chem. Soc.* **140** 2417
- [92] Zhang J, Wölfel A, Li L, van Smaalen S, Williamson H L, Kremer R K 2012 *Phys. Rev. B* **86** 134428
- [93] Guo Y L, Zhang Y H, Yuan S J, Wang B, Wang J L 2018 *Nanoscale* **10** 18036
- [94] Grant R W 1971 *J. Appl. Phys.* **42** 1619
- [95] Kauzlarich S M, Ellena J F, Stupik P D, Rieff W M, Averill B A 1987 *J. Am. Chem. Soc.* **109** 4561
- [96] Zhang T L, Wang Y M, Li H X, Zhong F, Shi J, Wu M H, Sun Z Y, Shen W F, Wei B, Hu W D, Liu X F, Huang L, Hu C G, Wang Z C, Jiang C B, Yang S X, Zhang Q M, Qu Z 2019 *ACS Nano* **13** 11353
- [97] Freitas D C, Weht R, Sulpice A, Remenyi G, Strobel P, Gay F, Marcus J, Núñez-Regueiro M 2015 *J. Phys. Condens. Matter* **27** 176002
- [98] Feng S N, Mi W B 2018 *Appl. Surf. Sci.* **458** 191
- [99] Niu J J, Yan B M, Ji Q Q, Liu Z F, Li M Q, Gao P, Zhang Y F, Yu D P, Wu X S 2017 *Phys. Rev. B* **96** 075402
- [100] He X, Wang Y, Wu N, Caruso A N, Vescovo E, Belashchenko K D, Dowben P A, Binek C 2010 *Nat. Mater.* **9** 579
- [101] Fallarino L, Binek C, Berger A 2015 *Phys. Rev. B* **91** 214403
- [102] Budniak A K, Killilea N A, Zelewski S J, Sytnyk M, Kauffmann Y, Amouyal Y, Kudrawiec R, Heiss W, Lifshitz E 2020 *Small* **16** 1905924
- [103] Lin M W, Zhuang H, Yan J, Ward T Z, Puzek A A, Rouleau C M, Gai Z, Liang L, Meunier V, Sumpter B G, Ganesh P, Kent P R C, Geohegan D B, Mandrus D G, Xiao K 2016 *J. Mater. Chem. C* **4** 315
- [104] Zhu W X, Song C, Liao L Y, Zhou Z Y, Bai H, Zhou Y J, Pan F 2020 *Phys. Rev. B* **102** 085111
- [105] Jiang S G, Li L Z, Wang Z F, Mak K F, Shan J 2018 *Nat. Nanotechnol.* **13** 549
- [106] Song T C, Cai X H, Tu M W Y, Zhang X O, 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
- [107] Hu C, 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
- [108] Fiebig M 2005 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **38** R123
- [109] Dong S, Xiang H, Dagotto E 2019 *Natl. Sci. Rev.* **6** 629
- [110] Cheong S W 2019 *npj Quantum Mater.* **4** 53
- [111] 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 P, Han Z, Zhang Z D 2018 *Nat. Nanotechnol.* **13** 554
- [112] Wang N Z, Tang H B, Shi M Z, Zhang H, Zhuo W Z, Liu D Y, Meng F B, Ma L K, Ying J J, Zou L J, Sun Z, Chen X H 2019 *J. Am. Chem. Soc.* **141** 17166
- [113] Cai W, Sun H, Xia W, Wu C, Liu Y, Liu H, Gong Y, Yao D X, Guo Y, Wang M 2020 *Phys. Rev. B* **102** 144525
- [114] Zhang H, Ni C, Zhang J, Zou L, Zeng Z, Wang X 2021 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **23** 9679
- [115] Chen W J, Sun Z Y, Wang Z J, Gu L H, Xu X D, Wu S W, Gao C L 2019 *Science* **366** 983
- [116] Webster L, Yan J A 2018 *Phys. Rev. B* **98** 144411
- [117] Hu X H, Zhao Y H, Shen X, Krashennnikov A V, Chen Z F, Sun L T 2020 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12** 26367
- [118] van Vleck J H 1937 *Phys. Rev.* **52** 1178

- [119] Sheng P, Wang B M, Li R W 2018 *J. Semicond.* **39** 011006
- [120] Wang Y, Wang C, Liang S J, Ma Z C, Xu K, Liu X W, Zhang L L, Admasu A S, Cheong S W, Wang L Z, Chen M Y, Liu Z L, Cheng B, Ji W, Miao F 2020 *Adv. Mater.* **32** 2004533
- [121] Zhang L M, Huang X Y, Dai H W, Wang M S, Cheng H, Tong L, Li Z, Han X T, Wang X, Ye L, Han J B 2020 *Adv. Mater.* **32** 2002032
- [122] Wang H Y, Liu Y J, Wu P C, Hou W J, Jiang Y H, Li X H, Pandey C D, Chen D D, Yang Q, Wang H, Wei D H, Lei N, Kang W, Wen L G, Nie T X, Zhao W S, Wang K L 2020 *ACS Nano* **14** 10045
- [123] Idzuchi H, Llacsahuanga Alleca A E, Pan X C, Tanigaki K, Chen Y P 2019 *Appl. Phys. Lett.* **115** 232403
- [124] Wang F, Xiao D, Yuan W, Jiang J, Zhao Y F, Zhang L, Yao Y, Liu W, Zhang Z, Liu C, Shi J, Han W, Chan M H W, Samarth N, Chang C Z 2019 *Nano Lett.* **19** 2945

SPECIAL TOPIC—Two-dimensional magnetic materials

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

Xiao Han # Mi Meng-Juan # Wang Yi-Lin †

(School of Microelectronics, Shandong University, Jinan 250100, China)

(Received 24 December 2020; revised manuscript received 30 January 2021)

Abstract

The recently discovered two-dimensional magnetic materials have attracted tremendous attention and become a cutting-edge research topic due to their long-range magnetic ordering at a single-unit-cell thickness, which not only provide an ideal platform for studying the magnetism in the two-dimensional limit and other novel physical effects, but also open up a new way to develop low-power spintronics/magnetic storage devices. In this review, first, we introduce the crystal structures, magnetic structures and magnetic properties of various recently discovered intrinsic two-dimensional magnetic materials. Second, we discuss the research progress of controlling the magnetic properties of two-dimensional magnetic materials by magnetic field, electric field, electrostatic doping, ion intercalation, stacking, strain, interface, etc. Finally, we give a perspective of possible research directions of the two-dimensional magnetic materials. We believe that an in-depth understanding of the origin and mechanism of magnetism of the two-dimensional magnetic materials as well as the study of the relationship between magnetic properties and microstructures are of great significance in exploring a magnetic material with a substantially high Curie temperature (Néel temperature), and designing multifunctional new concept devices.

Keywords: two-dimensional magnetic materials, magnetic coupling, multi-field control**PACS:** 75.70.Ak, 75.25.-j, 75.30.-m, 72.80.Ga**DOI:** 10.7498/aps.70.20202204

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 92065206) and the Natural Science Foundation of Shandong Province, China (Grant No. ZR2020MA071).

These authors contributed equally.

† Corresponding author. E-mail: yilinwang@email.sdu.edu.cn



二维磁性材料及多场调控研究进展

肖寒 弭孟娟 王以林

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

Xiao Han Mi Meng-Juan Wang Yi-Lin

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 127503 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20202204

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20202204>

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

磁性斯格明子的多场调控研究

Multi-field control on magnetic skyrmions

物理学报. 2018, 67(13): 137507 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180931>

二维本征铁电体及其多铁耦合的研究进展

Recent research progress of two-dimensional intrinsic ferroelectrics and their multiferroic coupling

物理学报. 2020, 69(21): 217710 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20201433>

二维材料热传导研究进展

Recent progresses of thermal conduction in two-dimensional materials

物理学报. 2020, 69(19): 196602 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200709>

磁性材料磁有序的分子场来源

Molecular field origin for magnetic ordering of magnetic materials

物理学报. 2017, 66(6): 067501 <https://doi.org/10.7498/aps.66.067501>

二维材料中的氢隧穿研究进展

Research progress of hydrogen tunneling in two-dimensional materials

物理学报. 2017, 66(5): 056601 <https://doi.org/10.7498/aps.66.056601>

二维材料/铁电异质结构的研究进展

Research progress and device applications of multifunctional materials based on two-dimensional film/ferroelectrics heterostructures

物理学报. 2020, 69(1): 017301 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191486>

二维 CrI_3 晶体的磁性测量与调控

张颂歌 陈雨彤 王宁 柴扬 龙根 张广宇

Probe and manipulation of magnetism of two-dimensional CrI_3 crystal

Zhang Song-Ge Chen Yu-Tong Wang Ning Chai Yang Long Gen Zhang Guang-Yu

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 127504 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20202197

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20202197>

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

二维应变作用下超导薄膜 LiFeAs 的磁性和电子性质

Magnetism and electronic properties of LiFeAs superconducting thin film under two-dimensional strains effect
物理学报. 2019, 68(2): 027401 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20180957>

多狄拉克锥的二维 CrPSe_3 的半金属铁磁性与电子结构 (已撤稿)

Half-metallic magnetism and electronic structures of CrPSe_3 monolayers with multiple Dirac cones (withdraw)
物理学报. 2020, 69(24): 247101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200960>

准二维范德瓦耳斯磁性半导体 CrSiTe_3 的THz光谱

Quasi-two-dimensional van der Waals semiconducting magnet CrSiTe_3 studied by using THz spectroscopy
物理学报. 2020, 69(20): 207302 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200682>

二维过渡金属硫化物二次谐波: 材料表征、信号调控及增强

Second harmonic generation of two-dimensional layered materials: characterization, signal modulation and enhancement
物理学报. 2020, 69(18): 184210 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200452>

磁性材料磁有序的分子场来源

Molecular field origin for magnetic ordering of magnetic materials
物理学报. 2017, 66(6): 067501 <https://doi.org/10.7498/aps.66.067501>

二维本征铁电体及其多铁耦合的研究进展

Recent research progress of two-dimensional intrinsic ferroelectrics and their multiferroic coupling
物理学报. 2020, 69(21): 217710 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20201433>

专题: 二维磁性材料

二维 CrI_3 晶体的磁性测量与调控*张颂歌^{1)2)#} 陈雨彤^{1)3)#} 王宁⁴⁾ 柴扬³⁾ 龙根^{1)†} 张广宇^{1)5)‡}

1) (松山湖材料实验室, 东莞 523808)

2) (香港理工大学纺织及制衣学系, 香港 999077)

3) (香港理工大学应用物理学系, 香港 999077)

4) (香港科技大学物理系, 香港 999077)

5) (中国科学院物理研究所, 北京凝聚态物理国家研究中心, 中国科学院大学物理科学学院, 北京 100190)

(2020年12月23日收到; 2021年1月18日收到修改稿)

长久以来, 人们普遍相信低维 (三维以下) 长程序无法在任何有限的温度下稳定存在. 这是因为温度带来的热涨落会破坏由各向同性的短程相互作用支撑的低维体系中对称性破缺的有序态. 然而, 这个定理同时要求相互作用是短程且各向同性的. 事实上很多低维体系是不满足这两个限定条件的. 比如二维 CrI_3 晶体中由于强各向异性的存在, 其磁子色散关系中有禁带存在. 当温度值远远低于该禁带宽度时, 磁子无法被温度大规模激发, 该二维体系中的长程磁序也就不会被破坏. 人们已经利用不同的手段对二维原子层厚度 CrI_3 中的磁序进行了表征, 并且做了大量尝试来调控该体系中的磁性结构. 本文主要综述了 CrI_3 二维磁性材料的生长、磁性结构测量和磁性结构调控, 并对下一阶段的工作从基础凝聚态物理研究以及电子工程应用角度做出展望.

关键词: 碘化铬, 二维磁性材料, 磁性测量, 磁性调控

PACS: 75.70.-i, 75.50.-y, 75.50.Pp

DOI: 10.7498/aps.70.20202197

1 引言

2004年, Novoselov等^[1]用机械剥离法从石墨片上剥离出单层石墨烯, 引发了人们对二维材料研究的热潮. 二维材料是指当材料在某个方向上的尺寸减小到原子级尺度时, 电子只能在由另外两个方向决定的平面上运动的材料. 除石墨烯外, 其他二维材料也已经大量进入人们视线, 如二硫化钼 (MoS_2)^[2-5]、二硒化钨 (WSe_2)^[6,7]、黑磷 (BP)^[8,9]、六方氮化硼 (h-BN)^[10,11], 这些材料覆盖了从导体到半导体, 再到绝缘体等材料种类, 在新型光电子

和电子器件研制方面发挥了巨大作用^[12-15].

然而, 二维磁性材料一直缺席于二维材料家族. 根据 Mermin-Wagner 原理, 在各向同性的短程交换相互作用的二维系统中, 不存在非绝对零度下的长程序^[16]. 这是二维系统中的热涨落使得对称性破缺的有序态不可持续造成的. 如果通过引入磁各向异性打破低能量模式, 就可以通过稳定的二维长程关联建立磁序^[17]. 2017年加州大学伯克利分校 Zhang 研究团队在《Nature》上报了少层 $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ 的本征铁磁性^[18], 并可以通过施加极小的磁场 (小于 0.3 T) 调整该材料的磁性, 使之在铁磁和顺磁之间转换. 与此同时, 华盛顿大学 Xu 研

* 广东省重点领域研发计划 (批准号: 2020B0101340001)、国家重点研发计划 (批准号: 2020YFA0309600, 2020YFA0309602) 和香港研究资助局 (批准号: CRF-C7036-17W) 资助的课题.

同等贡献作者.

† 通信作者. E-mail: longgen@sslslab.org.cn

‡ 通信作者. E-mail: gyzhang@sslslab.org.cn

究团队在《Nature》上报了单层 CrI_3 内观察到的长程磁有序^[19], 引发了对单层磁性材料输运性质和相关磁性存储器件研究的热潮^[20–24]. 在该研究中, 单层 CrI_3 通过机械解理法从层状 CrI_3 块体单晶上剥离, 并通过磁光克尔 (magneto-optical Kerr effect, MOKE) 显微镜证明其是一个面外自旋取向的伊辛铁磁体. 进一步研究表明, CrI_3 的磁性与层数密切相关, 单层 CrI_3 表现出铁磁性, 双层 CrI_3 表现出反铁磁性, 而三层 CrI_3 又表现出铁磁性. 这两项研究被视为二维磁性材料实验的先驱之作.

CrI_3 由于其简单的结构和优异的性质, 在磁光效应^[23,25,26]、激子^[27,28]、隧穿输运^[29–31]、机械谐振器^[32]、忆阻器^[33]和新型存储领域^[34,35]得到广泛研究. 本文主要聚焦少层 CrI_3 的生长与合成方法、 CrI_3 磁性测量方法和调制手段, 并对少层 CrI_3 材料基础物性探索和新型器件研制做出展望.

2 少层 CrI_3 磁性材料的制备方法

目前, 少层二维材料的制备方法有化学气相沉积法^[36–38]、机械解理法^[39–41]、分子束外延生长^[42,43]、原子层沉积法^[44,45]等. 但由于少层 CrI_3 在空气中不稳定, 大约在 15 min 内就会被空气中

的水和氧气刻蚀^[34], 因此在接触空气条件下无法获得高质量的少层 CrI_3 . 本部分阐述两种获得高质量少层 CrI_3 的方法: 在手套箱机械解理 CrI_3 单晶, 以及在高真空环境中的分子束外延生长.

2.1 机械解理法

机械解理法是最早用于剥离二维材料的方法, 解理的难易程度可以用解离能来衡量^[39]. 根据理论计算的结果, CrI_3 的解离能为 $0.30 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$ ^[35], 与 MoS_2 ($0.27 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$) 和石墨烯 ($0.37 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$) 的解离能相似^[46,47], 因此理论上少层 CrI_3 是可以用机械解理 CrI_3 单晶获得的. CrI_3 单晶块体材料的制备通常用化学气相传输法制备, 其原理如图 1(a) 所示^[48]. 先在收套箱中将高纯度原料 Cr 金属和 I_2 单质按比例放入石英管中, 然后利用真空泵抽取管内空气, 当管内气压降到 10^{-2} – 10^{-4} mPa 后, 将石英管密封. 最后将密封的石英管利用管式炉进行分区可控加热 (材料源区域: 650°C , 结晶区域: 600°C), 几周后在石英管低温一端形成 CrI_3 单晶 (图 1(b)). 这一过程中碘单质充当运输剂. 其他块状单晶磁性材料, 如 CrCl_3 ^[49], CrBr_3 ^[50], FePS_3 ^[51], NiPS_3 ^[51] 等均可以通过此种方法制得 (图 1(c)–(f)).

剥离单晶块体 CrI_3 材料通常需要在手套箱中进行, 这是因为少层尤其是单层材料容易受到空气

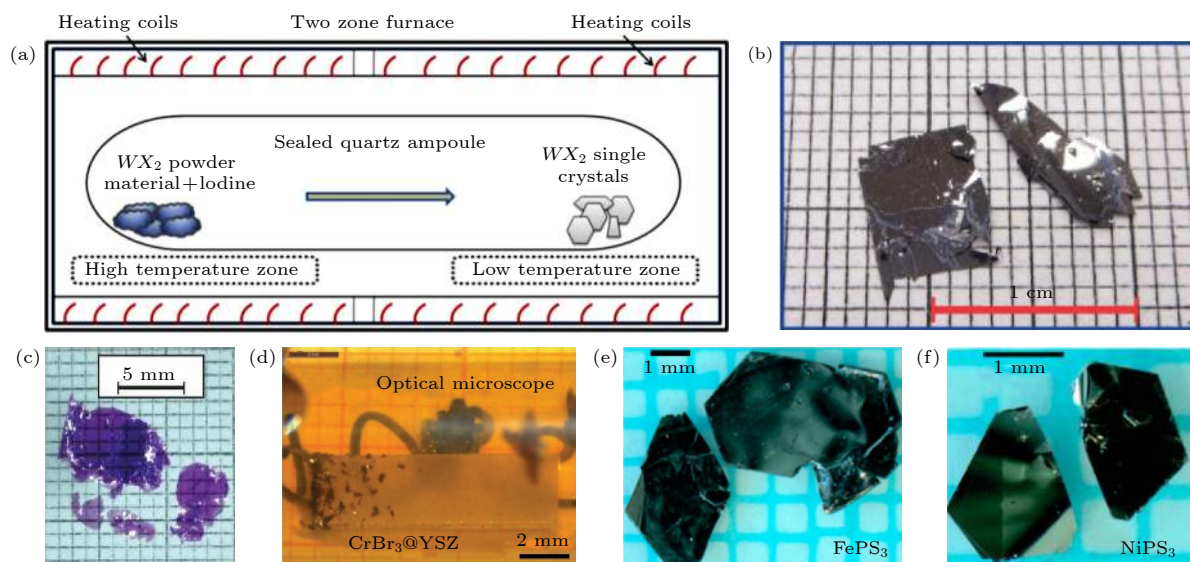


图 1 化学气相传输法制备块体晶体 (a) 化学气相传输法生长块状单晶材料原理图; (b) CrI_3 单晶照片; (c) CrCl_3 单晶照片; (d) CrBr_3 单晶照片; (e) FePS_3 单晶照片; (f) NiPS_3 单晶照片. 数据来源于参考文献 [48–51]

Fig. 1. Synthesizing bulk crystal via chemical vapor transportation technology: (a) The scheme of chemical vapor transportation; (b) the optical photo of CrI_3 ; (c) the optical photo of CrCl_3 ; (d) the optical photo of CrBr_3 ; (e) the optical photo of FePS_3 ; (f) the optical photo of NiPS_3 . Data from Ref. [48–51].

中水和氧气的刻蚀. Kim 等^[52]使用 PDMS 辅助剥离了 8—10 层 CrI_3 材料, Sun 等^[26]则直接在硅片上剥离出双层 CrI_3 , Huang 等^[19]剥离了 1—6 层的 CrI_3 材料, 并通过光学显微镜对比图和 Fresnel 方程验证了其层数, 原子力显微镜给出了更精准的每层厚度, 为 0.7 nm. 需要注意的是, 在手套箱剥离出少层 CrI_3 后, 需要立刻用薄层石墨或六方氮化硼保护起来, 以便移出手套箱进行进一步表征和测量^[19,26].

2.2 分子束外延生长法

尽管机械剥离法可以方便地获得高质量少层 CrI_3 , 但剥离的尺寸往往只有微米级, 限制了某些测量和器件加工要求大尺度样品的应用场景. 而分子束外延生长法提供了制备大尺寸单层 CrI_3 的可能. Zhong 研究团队^[53]报道了一种高真空生长单层 CrI_3 的技术. 该实验使用低温分子束外延-扫描隧道显微镜 (molecular beam epitaxy-scanning tunneling microscope, MBE-STM) 系统, 在 8×10^{-10} mbar ($1 \text{ bar} = 1 \times 10^5 \text{ Pa}$) 高真空条件下, 在 Au (111) 表面和高定向热解石墨 (highly oriented pyrolytic graphite, HOPG) 表面成功生长出单层

CrI_3 . 如图 2(a) 和图 2(b) 所示, 在 Au (111) 表面生长的 CrI_3 厚度为 6.8 \AA (图 2(a)), 与单层的厚度一致. 傅里叶变换图像表明了所制备的 CrI_3 为六方相 (图 2(c)). 在 HOPG 表面生长的大尺寸 CrI_3 如图 2(d) 和图 2(e) 所示, 采用这种生长方法, 可以通过控制生长时间来控制最终形成晶体的尺寸. 其原子级分辨率图像所显示的“三聚物”形状 (图 2(b) 和图 2(f)), 被认为是 CrI_3 晶体中最上层表面碘原子的基本结构. 此外, 原子级厚度二维 CrBr_3 ^[54], V_5Se_8 ^[55], Fe_3GeTe_2 ^[56] 晶体也可以通过这种方法制得.

3 少层 CrI_3 材料的磁性测量方法

利用磁光效应探测低维材料磁性是目前被广泛采用的方法, 主要包括单光子显微技术^[57]、磁光克尔显微镜^[19,58]和磁圆二向色谱 (magnetic circular dichroism, MCD)^[20,59,60]. 此外, 低温拉曼光谱也是测量二维材料磁相变的有力工具之一^[26,27,61]. 除了上述几种光学测量方法, 隧穿输运等电学方法也被用来测量材料磁性^[29,30,60,62,63]. 本节着重介绍几种光学测量低维 CrI_3 材料的方法.

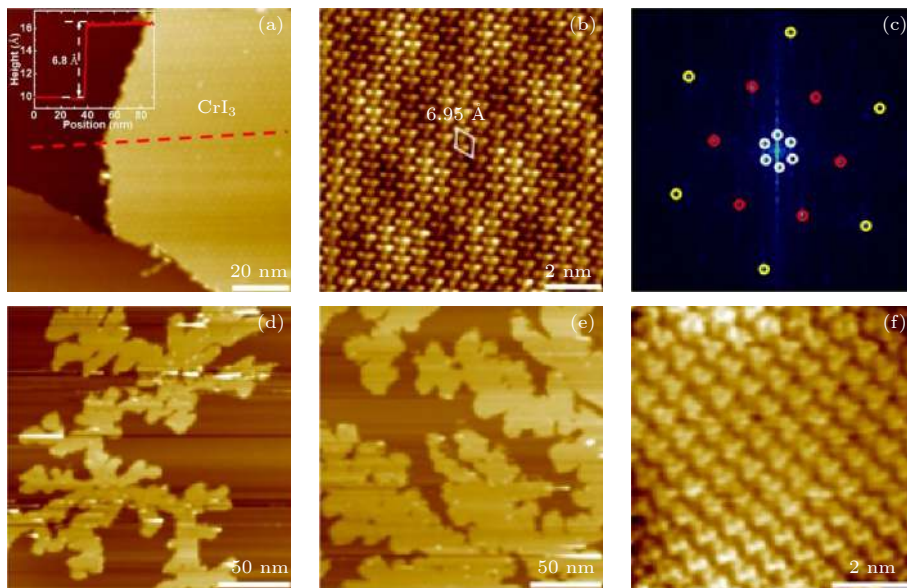


图 2 在 Au (111) 及 HOPG 基底上生长单层 CrI_3 . (a) Au (111) 表面单层 CrI_3 的 STM 图像 (插图为单层高度图); (b) 原子分辨的 STM 图像; (c) 傅里叶变换图; (d) 在 HOPG 上生长 20 min 的单层 CrI_3 的大范围 STM 图像; (e) 在 HOPG 上生长 40 min 的单层 CrI_3 的大范围 STM 图像; (f) 原子分辨图像; 数据来源于参考文献^[53]

Fig. 2. Growing monolayer CrI_3 on Au (111) and HOPG substrates: (a) STM image of CrI_3 monolayer on Au (111) substrate (the inset is a height profile along the red dashed line); (b) atomic-resolution STM image; (c) Fourier transform map of monolayer CrI_3 on Au (111) substrate; STM images after (d) 20 min, (e) 40 min, and atomic-resolution image (f) of CrI_3 on HOPG substrate. Data from Ref. ^[53].

3.1 单自旋显微技术

基于金刚石中氮-空位中心自旋三重态的光学技术可以被用来对自旋磁共振进行有效测量. 其主要原理为采用微波激发电子在 0 自旋态和 +1 自旋态之间的跃迁, 利用这两个自旋态的发光效率的区别来监测 0 自旋态和 +1 自旋态被电子占据的概率. 当外加微波频率和两个自旋态之间的能量差刚好一致时, 系统进入谐振状态, 及 0 自旋态的电子大部分被激发到 +1 自旋态. 由于 +1 自旋态的荧光效率比 0 自旋态低, 因此在谐振状态下, 系统的荧光强度达到极小值. 将该技术与原子力显微镜结合, 就可以在纳米尺度的空间分辨率下测量微小的磁场 (磁矩). 外加磁场 (磁矩) 会通过 Zeeman 效应引起 +1 自旋态能量的变化, 该能量变化反映在测量中就是谐振微波频率的变化. 该技术被用来对不同层数的 CrI₃ 晶体的磁化强度进行纳米尺度分辨率的测量, 其测量结果直接证明单层 CrI₃ 的铁磁性, 以及在原子尺度厚度下 CrI₃ 层间的反铁磁性耦合 [57].

3.2 磁光克尔显微镜

磁光克尔效应 (MOKE) 指磁性表面反射的光可以改变偏振和反射强度. MOKE 显微镜基于

MOKE 对磁性材料表面的磁化差异进行成像. 在 MOKE 显微镜中, 入射光首先经过偏振片滤光器, 然后经样品表面反射到常规光学显微镜中, 克尔旋转角的变化会由分析仪转换成可见光强度的变化, 从而探测到材料表面的磁场图像. 2017 年, Huang 等 [19] 首次用 MOKE 显微镜测量到单层 CrI₃ 存在磁性. 其实验装置如图 3 所示, 由 He-Ne 激光器发射的 633 nm 波长激光作为入射光, 机械斩波器和光弹性调制器分别调制强度和偏振. 之后光束通过一个偏振光分束器到达样品表面. 样品被放置在一个温度为 15 K, 磁场最高为 7 T 的环境中. 反射光束通过分析仪进入光电二极管, 测量反射强度以及克尔旋转角对外加磁场强度的依赖关系, 如图 4 所示. 对于单层 CrI₃, 在磁场为 0 附近, 克尔旋转角表现出回滞, 这表明此时系统为铁磁态, 且与测试激光强度无关. 在不同温度下测试单层 CrI₃ 的磁性, 可以得到其居里温度为 45 K, 比块状单晶 (61 K) 略小.

3.3 磁圆二向色谱

磁圆二向色性 (MCD) 是指在外加磁场作用下, 样品对左旋偏振光和右旋偏振光的吸收不同. 在少层 CrI₃ 材料的研究中, 反射型磁圆二向色谱 (reflective magnetic circular dichroism, RMCD)

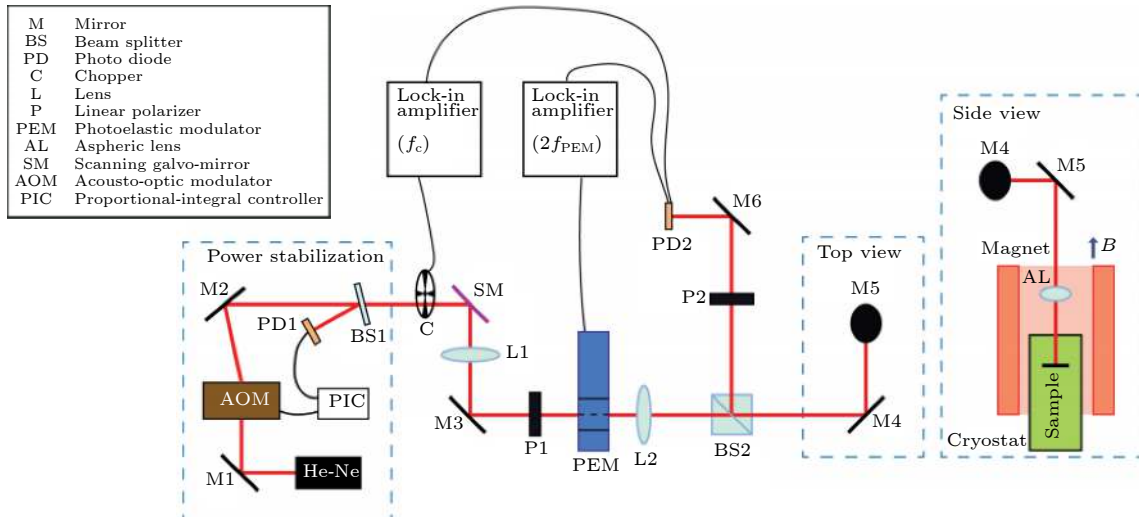


图 3 MOKE 显微镜装置搭建图. 633 nm 的激光由 He-Ne 激光器发出, 采用机械斩波器和光弹性调制器分别进行光强调制和偏振调制. 调制的光束通过偏振分束器定向到样品中, 样品被放置在 15 K 的封闭循环低温恒温器中, 使用 7 T 螺线管超导磁体对样品施加磁场. 反射光束通过一个分析器到一个光电二极管上进行测量反射强度和克尔旋转角. 数据来源于参考文献 [19].

Fig. 3. Schematic of MOKE microscopy setup. A power-stabilized He-Ne laser (633 nm) is used for the optical excitation. A mechanical chopper and photoelastic modulator modulate the intensity and polarization of the exciting beam. The modulated beam is then conducted to the sample through a polarizing beam splitter. The sample is subjected to cryostat at $T = 15$ K with magnetic field upto 7 T. A lock in amplifier is used to detect the intensity and Kerr rotation of the reflected beam. Schematic of the setup from Ref. [19].

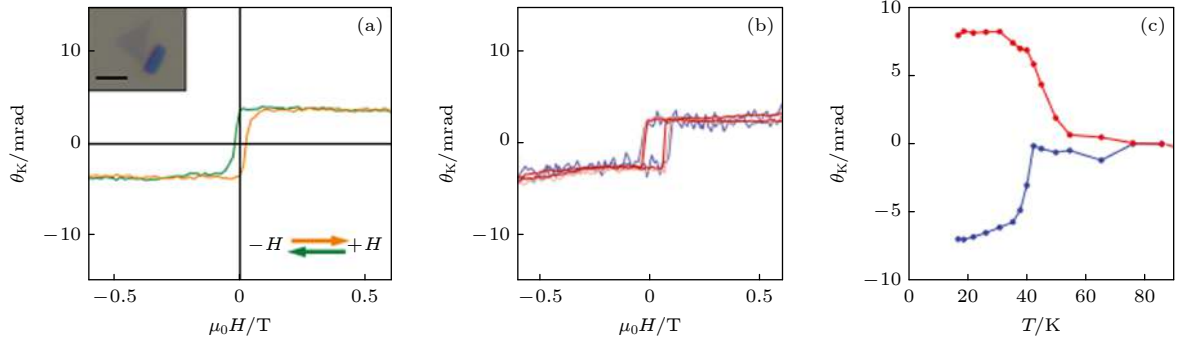


图 4 MOKE 测量揭示单层 CrI_3 晶体的铁磁性 (a) 单层 CrI_3 的 MOKE 信号随磁场的变化; (b) 不同激光强度的 MOKE 信号, 其中蓝色、粉色和红色曲线对应的激光强度分别为 3, 10 和 30 μW ; (c) 不同磁场下 MOKE 信号对温度的依赖关系, 其中红色曲线为磁场为 0 时的信号, 蓝色曲线为磁场为 0.15 T 时的信号; 数据来源于参考文献 [19]

Fig. 4. MOKE measurements of monolayer CrI_3 : (a) MOKE signal for a CrI_3 monolayer varies with magnetic field; (b) power dependence of the MOKE signal taken at incident powers of 3 μW (blue), 10 μW (pink), and 30 μW (red); (c) temperature dependence of MOKE signal with the sample initially cooled at $\mu_0 H = 0$ (blue) and 0.15 T (red). Data from Ref. [19].

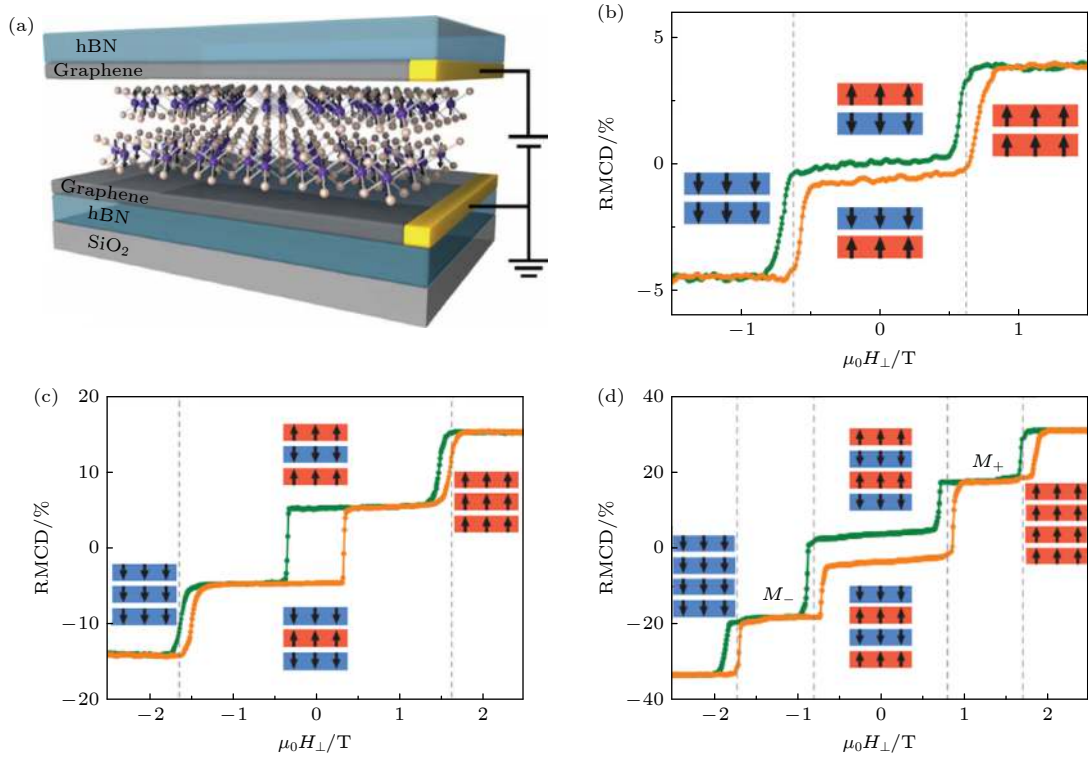


图 5 利用磁圆二色谱探测原子级厚度 CrI_3 晶体中的磁序随外加磁场的变化 (a) 多层 CrI_3 隧穿器件示意图; 温度为 2 K 下, 双层 (b)、三层 (c) 和四层 (d) CrI_3 的 RMCD 信号对磁场的变化关系. 数据来源于参考文献 [63]

Fig. 5. Probing magnetism of atomic CrI_3 via RMCD: (a) Schematic of two-dimensional spin-filter magnetic tunnel junction; magnetic field dependent RMCD signal of (b) bilayer, (c) trilayer and (d) four-layer CrI_3 devices at $T = 2$ K. Data from Ref. [63].

常被用来探测少层 (2—4 层) 中每层的磁序. 如 Xu 等 [63] 用 RMCD 测试了 2—4 层 CrI_3 的磁性, 器件结构如图 5(a) 所示. 他们构筑了用六方氮化硼保护起来的石墨烯/ CrI_3 /石墨烯的隧穿结. 当磁场比较小时, 两层 CrI_3 的本征面外磁序相反 ($\uparrow\downarrow$), 整体表现出反铁磁性, 因此 RMCD 信号很弱. 随着磁场的增强, 两层 CrI_3 都处于自旋极化状

态 ($\uparrow\uparrow$ 或 $\downarrow\downarrow$), RMCD 的信号会很强, 到达最大值. 当测量三层 CrI_3 的磁性时, 基态的 RMCD 值只有饱和磁场时的 1/3, 因此推测三层 CrI_3 也是层间反铁磁的, 施加磁场后, 三层均处于自旋极化状态 ($\uparrow\uparrow\uparrow$ 或 $\downarrow\downarrow\downarrow$), RMCD 信号达到最大. 对于 4 层 CrI_3 , 当磁场低于 0.8 T 时, RMCD 为 0, 可以推测出此时材料处于完全反铁磁的状态; 随

着磁场增强, RMCD 值增加为最大值的一半, 此时各层的磁序可能为 $M+$ ($\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow, \uparrow\uparrow\downarrow\uparrow, \downarrow\uparrow\uparrow\uparrow, \uparrow\uparrow\uparrow\downarrow$) 或 $M-$ ($\uparrow\downarrow\downarrow\downarrow, \downarrow\uparrow\downarrow\downarrow, \downarrow\downarrow\uparrow\downarrow, \downarrow\downarrow\downarrow\uparrow$); 当 RMCD 值达到最大时, 四层 CrI_3 处于完全自旋极化状态 ($\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow$ 或 $\downarrow\downarrow\downarrow\downarrow$). 其他有关多层 CrI_3 磁性的报道中也使用 RMCD 作为磁性探测的手段, 并取得了与之一致的结论^[64].

3.4 少层 CrI_3 材料磁性的电学测量方法

当电子在铁磁绝缘体中隧穿时, 铁磁体会给自旋向上电子和自旋向下电子造成不同的势垒, 因此对于自旋相反的电子, 隧穿概率可以发生数量级变化, 这个效应称为自旋过滤效应 (图 6(a)). 在 Klein

等^[29] 构筑的石墨/ CrI_3 /石墨隧穿器件中, 可以通过测试隧穿电导来测量 CrI_3 材料的磁序 (图 6(b)). 如图 6(c) 所示, 在未施加磁场情况下, 隧穿电导很小. 这是因为在双层反铁磁 CrI_3 中, 两层磁序相反, 无论是自旋向上还是自旋向下电子同时隧穿过两层 CrI_3 的概率非常低 (图 6(d)). 而在双层铁磁 CrI_3 中, 会有一半的电子可以以较高的概率完成隧穿, 因此电导就高出几个数量级 (图 6(e)). 这个现象可以用来探测多层 CrI_3 中磁序转换过程. 在四层 CrI_3 中, 其电导随磁场变化与二层样品中有类似特点, 推测出其磁性结构在磁场驱动下的转变过程也与二层中的转变过程类似 (图 6(f)—(h)). 同时也可以注意到, 由于厚度不同, 二层和四层晶体中发生磁性相变的临界磁场并不相同.

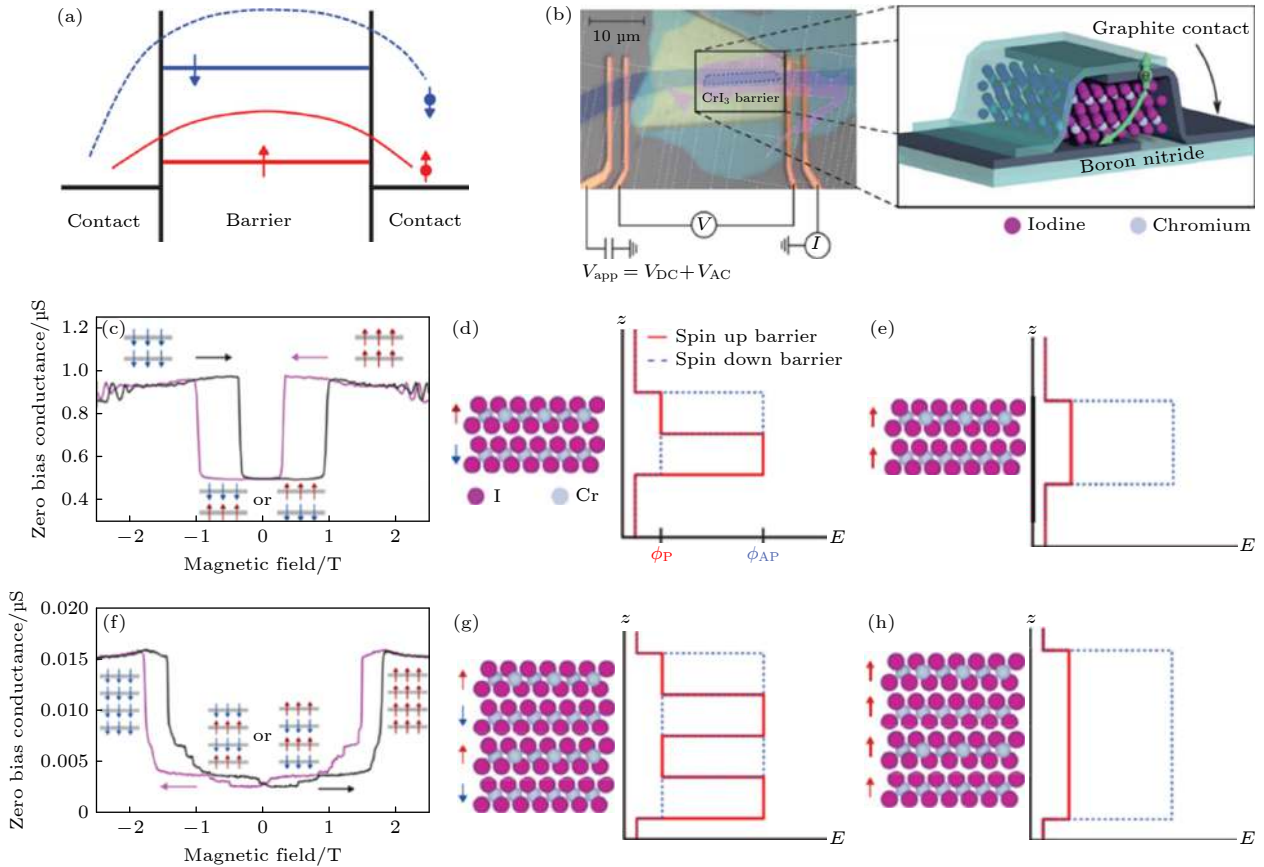


图 6 自旋过滤效应探测原子级厚度 CrI_3 晶体中磁序随磁场的变化 (a) 金属/铁磁绝缘体/金属隧穿结的能量示意图, 其中势垒区域的红线和蓝线分别表示自旋向上和自旋向下的势垒; (b) 石墨/ CrI_3 /石墨隧穿结器件照片和示意图; (c) 双层 CrI_3 的隧穿电导对磁场的依赖关系; 自旋向上电子和自旋向下电子隧穿经过双层反铁磁 (d) 和铁磁 (e) CrI_3 时的势垒; (f) 四层 CrI_3 的隧穿电导随磁场的变化; 自旋向上电子和自旋向下电子隧穿经过四层反铁磁 (g) 和铁磁 (h) CrI_3 时的势垒; 数据来源于参考文献^[29]

Fig. 6. Probing the magnetism in atomically-thin CrI_3 via spin filter effect. (a) Energy diagram of metal/ferromagnetic insulator/metal junction. The blue and red horizontal lines stand for the energy barriers of spin up and spin down as indicated by the red and blue arrows. (b) Optical picture and structure diagram of a graphite/tetralayer CrI_3 /graphite tunnel junction device. (c) Tunneling conductance of bilayer CrI_3 device. The insets indicate the corresponding magnetic configurations. (d) and (e) The diagram of layer resolved, spin dependent tunneling barrier in antiferromagnetic phase (d) and in ferromagnetic phase (e). (f)–(h) Analogous data and schematics for tetralayer CrI_3 device. Data from Ref. ^[29].

4 少层 CrI_3 材料的磁性调制

4.1 电学调制

在电学上对二维磁性材料进行磁性调控主要有层间电场和静电掺杂两种方法. 但由于单栅器件中栅极电压会同时造成层间电场和静电掺杂效应, 因此研究人员大多采用双栅结构器件, 从而保证对静电掺杂和对电场的独立控制^[64]. Huang 等^[64]使用的双栅极结构器件如图 7(a) 所示. 他们分别测量了不同掺杂浓度、不同电场下 RMCD 信号的变

化, 可以看到掺杂水平对相变临界场的影响更为明显(图 7(b) 和图 7(c)). 这是因为在磁性系统中, 掺杂可以通过对电子轨道的占据来对交换相互作用和磁各向异性进行调制从而调控系统磁性^[64]. Jiang 等^[20]在石墨烯垂直异质结上探究了通过静电掺杂控制单层和双层 CrI_3 的磁性性质. 他们制备了结构如图 7(d) 所示的双栅极场效应器件; 其中石墨烯用作接触电极和栅电极, 六方氮化硼用作栅极电介质. 对于近乎对称的顶栅和底栅结构, 掺杂水平可以由两个栅极电压的总量来控制. 从平行板电容器模型和栅极电介质六方氮化硼的厚度计

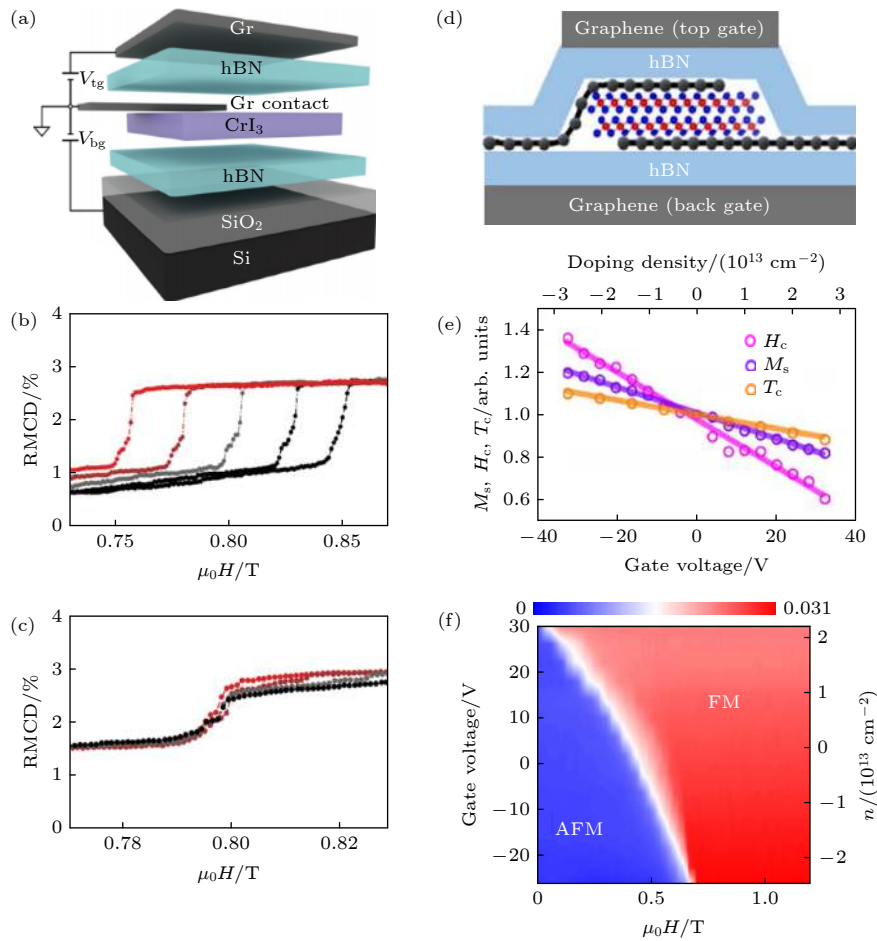


图 7 静电掺杂调控 CrI_3 晶体磁结构 (a) Huang 等^[64] 构筑的双栅极双层 CrI_3 器件示意图; (b) 在温度为 15 K 时, 同一器件的 RMCD 信号与磁场的关系, 掺杂水平约从 0(黑色) 到 $4.4 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ (红色); (c) 同掺杂水平, 在从 $0 \text{ V}\cdot\text{nm}^{-1}$ (红色) 到 $0.6 \text{ V}\cdot\text{nm}^{-1}$ (黑色) 不等的几个外加场的作用下 RMCD 信号与磁场的关系; (d) Jiang 等^[20] 构筑的双栅极双层 CrI_3 场效应器件示意图; (e) 4 K 时单层 CrI_3 中饱和磁化强度、矫顽磁化和居里温度随电子掺杂水平和栅极电压的变化; (f) 4 K 时双层 CrI_3 掺杂密度-磁场强度相图, 左轴为栅极电压, 右轴为掺杂密度, FM 和 AFM 相分别对应高、低 RMCD 信号的区域. 数据来源于参考文献^[20,64].

Fig. 7. Manipulating the magnetism of two-dimensional CrI_3 crystals via electrostatic doping: (a) Schematic of a dual-gate bilayer CrI_3 device fabricated by Huang et al.^[64]; (b) RMCD signal of the same device varies with magnetic field at varying doping levels from 0 (black) to $4.4 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ (red) with temperature fixed at $T = 15 \text{ K}$; (c) the dependences of RMCD signal on magnetic field for displacement field varying from $0 \text{ V}\cdot\text{nm}^{-1}$ (red) to $0.6 \text{ V}\cdot\text{nm}^{-1}$ (black) with doping level fixed at zero; (d) schematic of a dual-gate bilayer CrI_3 device fabricated by Jiang et al.^[20]; (e) normalized Coercive field (magenta), saturation magnetization (purple) measured at $T = 4 \text{ K}$ and Curie temperature (orange) to their values at zero gate voltage as functions of gate voltage (bottom axis) and doping density (top axis); (f) magnetic field-doping density phase diagram at $T = 4 \text{ K}$. Data from Ref. ^[20,64].

算出栅极电压产生的掺杂密度^[65], 由于 CrI₃ 的电子密度远大于石墨烯, 石墨烯薄层的影响可以忽略不计^[66]. 图 7(e) 总结了静电掺杂对单层 CrI₃ 磁性的影响, 结果显示空穴/电子的掺杂分别增强/减弱了单层 CrI₃ 的磁性. 对于双层 CrI₃ 而言, 随着掺杂水平的提高, 反铁磁 (antiferromagnetic, AFM) 相的范围急剧收缩 (图 7(f)).

外电场的作用也不可忽视. Jiang 等^[67] 通过线性磁电效应 (magnetoelectric effect, ME) 实现对 AFM 和铁磁 (ferromagnetic, FM) 相可逆的纯电学控制. ME 效应, 即由电场引起的磁化, 需要同时破坏时间反演对称和空间反演对称^[68], 只有在呈反铁磁态的双层 CrI₃ 中才得以实现 (图 8(a) 和图 8(b)). 如图 8(c) 所示, 施加外加电场之后双层 CrI₃ 在 AFM 相区产生了恒定的非零磁化, 且该磁化强度随电场的增加而增加, 最多能到达饱和磁化强度的 30%. 外加电场增大了相变所需的临界磁场, 但 FM 相的饱和磁化强度几乎与外加电场无关. 电场产生的磁化强度 ΔM 、相对磁化强度 $\Delta M/M_0$ 关于外加电场 E 的关系如图 8(d) 所示.

FM 相中 ΔM 几乎可以忽略 (蓝线), 只有 AFM 相能产生较大的 ΔM , 并与外加电场 E 呈线性关系 (红线和黑线). 为了定量地描述 ME 效应, 定义单位体积的 ME 系数 $\alpha_{zz} \equiv \mu_0 \Delta M / (2tE)$, 其中 μ_0 是真空磁导率, t 是 CrI₃ 的层间距离, E 是电场强度. α_{zz} 越大, ME 效应越强^[69,70]. 图 8(e) 描述了单层和双层 CrI₃ 材料的 ME 响应曲线. FM 相的 ME 响应非常小, 而 AFM 相则存在较大的 ME 响应. 值得注意的是, 在 AFM 相与 FM 相转变时, ME 响应会突然变大. 这种增强的响应则可以用于对样品磁序的电学控制, 从而通过外加电场控制 AFM 相与 FM 相之间的转换. 如图 8(f) 所示, 电场将双层 CrI₃ 从铁磁体 ($< 0.2 \text{ V}\cdot\text{nm}^{-1}$) 切换到反铁磁体 ($> 0.7 \text{ V}\cdot\text{nm}^{-1}$), 实现了对 AFM 和 FM 相可逆调控的纯电学控制^[71].

4.2 力学调控

静压力可以用来调控二维材料层间距以及层间堆叠方式, 从而进一步调控层间耦合. 例如石墨烯/氮化硼摩尔超晶格和过渡金属硫化物的能带都

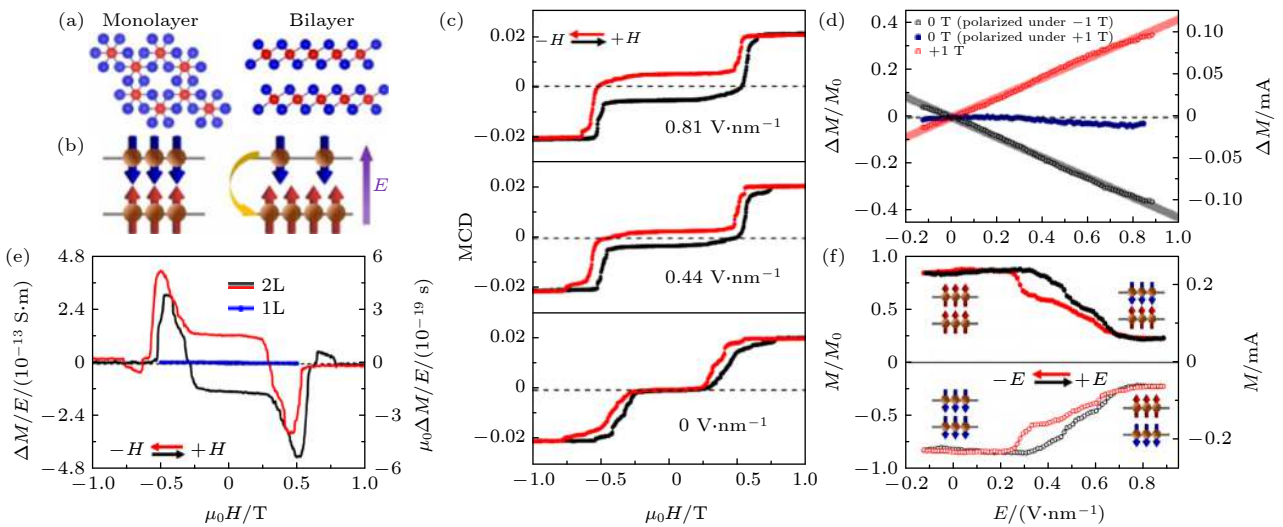


图 8 电场通过磁电效应调节 CrI₃ 晶体的磁性 (a) 单层和双层 CrI₃ 原子结构图; (b) 双层 AFM 相 CrI₃ 电场诱导产生净磁示意图; (c) 4 K 时 MCD 信号在不同外加电场下与磁场的关系; (d) 4 K 时不同磁场下电场产生的磁化强度 ΔM , 以及相对磁化强度 $\Delta M/M_0$ 关于外加电场的关系; (e) 4 K 温度下磁化强度对外加电场变化率随磁场的变化; (f) 双层 CrI₃ 的磁化强度 M 和归一化磁化强度 M/M_0 在两个固定磁场 ($\pm 0.44 \text{ T}$) 与外加电场的关系图. 数据来源于参考文献^[67]

Fig. 8. Control the magnetism of CrI₃ via magnetoelectric effect: (a) Top view of monolayer (left panel) and side view of bilayer (right panel) CrI₃ crystal; (b) antiferromagnetic bilayer CrI₃ consists of two individual ferromagnetic monolayers with antiferromagnetic interlayer couplings. Schematic of nonzero net magnetization induced by electric field in bilayer CrI₃ crystals; (c) MCD signal varies with magnetic field at different displacement electric field as indicated in the legends. The black and red curves stand for forward and backward sweeps of magnetic field; (d) electric field induced relative (left axis) and absolute (right axis) of magnetization as function of electric field at $T = 4 \text{ K}$; (e) change rate of magnetization with displacement electric field as a function of magnetic field for bilayer and monolayer CrI₃ flakes at 4 K; (f) absolute and relative magnetization of bilayer CrI₃ as a function of electric field at fixed vertical magnetic field (filled: 0.44 T; empty: -0.44 T). Data from Ref. ^[67].

可以通过静压力调控. 对于二维磁性材料, Li 等^[30]通过对 2—9 层 CrI₃ 垂直隧穿器件施加高达 2 GPa 的静水压力后对材料系统的磁学性质和晶体结构进行了一系列观测. CrI₃ 的堆叠方式有两种, 一种为单斜相, 另一种为三方相 (图 9(a)). 两者的拉曼振动模式对偏振角的依赖关系不同: 对于三方相 CrI₃, 107 cm⁻¹ 处的 E_g 振动峰的位置与强度和偏振角无关 (图 9(b)), 而对于单斜相 CrI₃, 在 107 cm⁻¹ 处的 E_g 振动峰裂分为 A_g 和 B_g 两个振动峰, 峰的强度与偏振角有关 (图 9(c)). 在该实验中, 向 CrI₃ 器件施加 1.8 GPa 的压力在零场处几乎所有区域都出现了明显更高的 MCD 信号, 且清晰地观察到以零磁场为中心的磁滞回线 (图 10(a) 和图 10(b)). 偏振拉曼光谱对偏转角度的依赖性也在施加压力后淬灭 (图 10(c) 和图 10(d)). 此外, 压力可以调节 CrI₃ 隧穿结器件的隧穿电导^[30]. 如图 10(e) 所示, 在双层 CrI₃ 隧穿结中, 未施加压力时隧穿电导在 0.75 T 左右突然变大. 当压力逐渐增大时, 隧穿

器件的整体电导也逐渐增大, 直到压力为 1.8 GPa 时外磁场为 0 的情况下电导最高. 当压力释放归零时, 电导曲线形状没有发生明显变化. 几乎同时, Song 等^[60]也在相同的材料体系中给出了相似的报告.

施加压力前后拉曼光谱对偏转角度依赖关系的变化, 说明了施加静压力可以导致 CrI₃ 晶体结构由单斜向三方晶相的转变. 在三方晶相中, CrI₃ 的层间耦合则是铁磁性的. 这与二层与五层晶体中压力引起的 MCD 谱的变化以及在二层中隧穿磁电导随压力的演化趋势相一致. 且更进一步, 图 10(e) 表明即便在施加压力后再撤去压力, 晶体磁电导也无法恢复初始状态, 说明由于压力造成的磁性转变是不可逆过程. 两个研究团队的结果, 共同证明在二维范德瓦耳斯磁性材料体系中, 静压力可以通过改变层间间距以及层间堆叠方式, 进一步影响层间磁性耦合的形式及强度, 最终实现同一体系中不同磁序的转化.

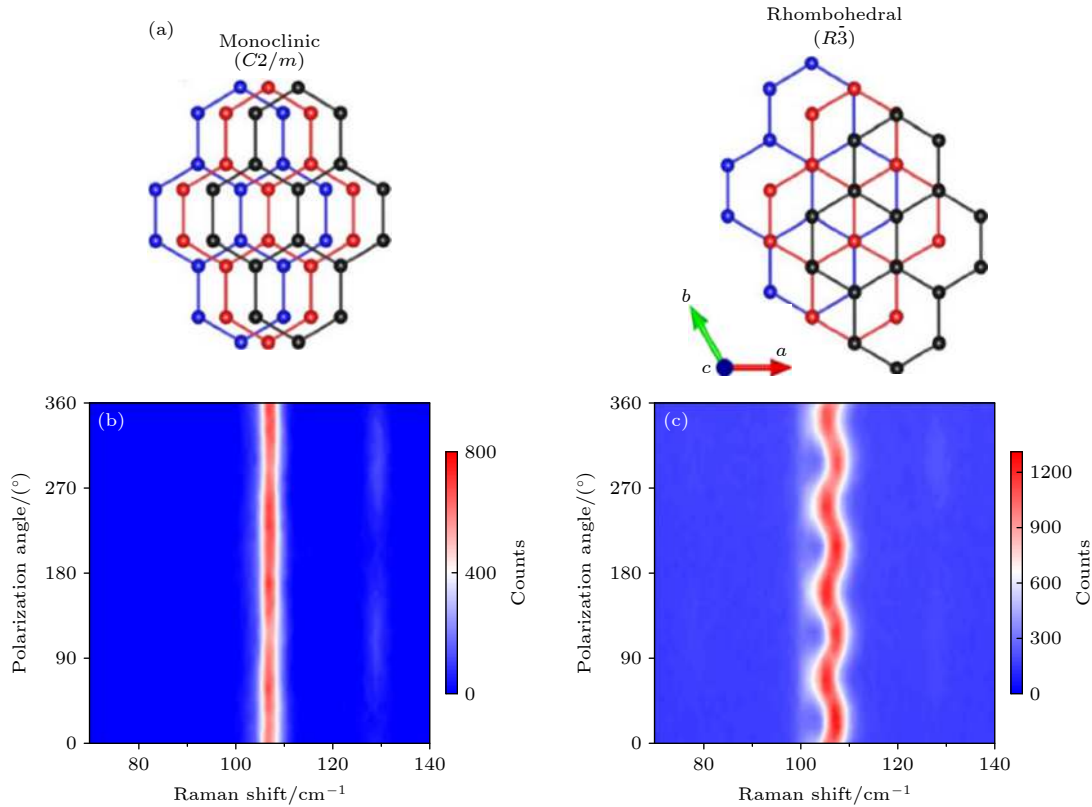


图 9 拉曼光谱揭示静压力引起的隧穿器件中 CrI₃ 堆叠方式的变化 (a) 单斜相和三方相 CrI₃ 的层间堆叠顺序, 蓝色、红色和黑色球分别代表不同层中的 Cr 原子; (b) 单斜相 CrI₃ 的偏振拉曼光谱; (c) 三方相 CrI₃ 的偏振拉曼光谱. 数据来源于参考文献^[30]
 Fig. 9. Raman spectrum reveal the change of CrI₃ layer stacking order in tunneling devices: (a) Monoclinic (left panel) and rhombohedral (right panel) crystals order of CrI₃; (b), (c) polarization dependences of Raman spectrum of CrI₃ in monoclinic and rhombohedral phases respectively. Data from Ref. [30].

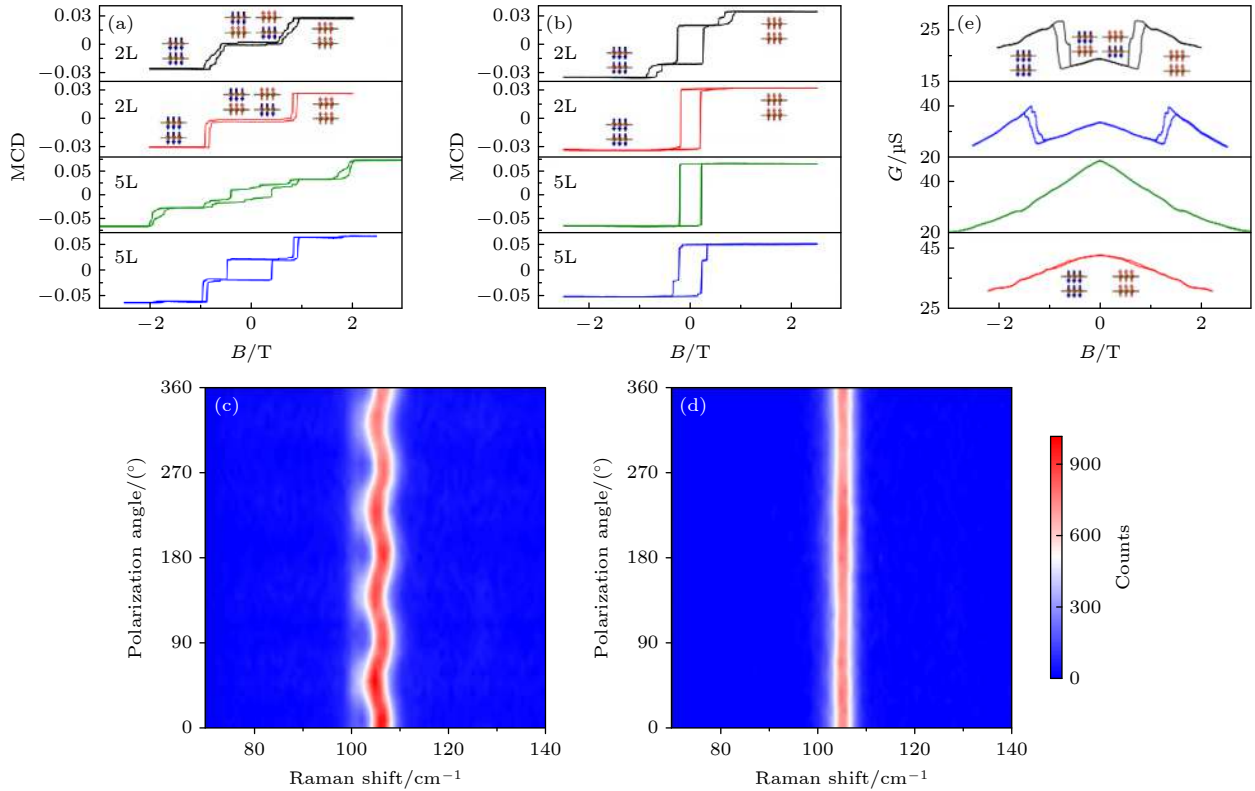


图 10 施加压力前后磁圆二色谱、偏振拉曼和隧穿电导的变化 (a) 施加 1.8 GPa 压力前两层和五层 CrI_3 的 MCD 图像; (b) 施加 1.8 GPa 压力后两层和五层 CrI_3 的 MCD 图像; (c), (d) 在温度为 300 K 时, 施加 1.8 GPa 静压力之前 (c) 与之后 (d) 五层 CrI_3 拉曼光谱随偏转角度的变化; (e) 温度为 1.7 K 时, 施加压力为 0, 1, 1.8, 0 GPa (从上到下) 时双层 CrI_3 隧穿结器件的隧穿电导随磁场强度的变化图像; 数据来源于参考文献 [30].

Fig. 10. Comparing the MCD signal, polarized Raman spectrum and tunneling conductance before and after applying a high pressure: MCD signals of bilayer and five layer CrI_3 crystals before (a) and after (b) applying the pressure; polarized Raman spectrum of five-layer CrI_3 before (c) and after (d) applying a pressure of 1.8 GPa; (e) tunneling conductance of bilayer CrI_3 device at pressure of 0, 1, 1.8 and 0 GPa (from top panel to bottom panel) at $T = 1.7$ K. Data from Ref. [30].

5 总结与展望

本文围绕 CrI_3 二维磁性材料介绍了其制备方法、磁结构的表征及其调控手段. 光学方面表征手段主要有单自旋显微技术, MOKE 以及 MCD; 电学方面则是通过检测隧穿磁电阻在不同温度及磁场下的行为来间接探测有温度、电场、磁场等因素驱动的磁学相变. 然后重点总结了对二维范德瓦耳斯磁性材料中磁序的调控手段. 电学调控主要是通过静电掺杂改变材料化学势, 从而调整材料中的自旋交换作用, 达到调控材料磁序的目的. 静电场则主要是通过磁电效应改变晶体的磁序.

对二维磁性范德瓦耳斯晶体的研究才刚刚开始, 但是很多出色的实验结果已经开始向人们揭示了这一新兴研究领域的深刻意义及远大前景. 从基础的凝聚态物理研究方面考虑, 二维磁性材料可以作为理想平台来研究自旋交换作用、自旋轨道耦合

效应、偶极子相互作用、Dzyaloshinskii-Moriya 相互作用等对低维有序度在形成以及稳定过程中的作用. 从电子工程应用角度来说, 二维范德瓦耳斯磁性材料有助于推动新一代基于自旋的高密度、低功耗信息存储以及其他新型电子器件的发展.

目前, 学术界对范德瓦耳斯磁性材料的研究中还有一些基础科学问题及工程性问题亟待解决, 比如: 二维范德瓦耳斯磁性晶体中电学特性与磁学结构的耦合形式; 不同磁性材料之间以及磁性材料与非磁性材料之间的耦合作用对其磁、电、光学性质的调制作用; 二维范德瓦耳斯磁性材料的稳定性问题以及如何精确操控其磁学结构. 针对这些问题, 其中一个有效研究方案就是尽可能多的扩展二维范德瓦耳斯磁性材料的成员以及对其进行有效的结构堆叠. 对不同材料进行交叉对比研究以期给出基础问题的答案并找到具有优良性质的材料解决工程技术上的问题.

参考文献

- [1] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V 2004 *Science* **306** 666
- [2] Kadantsev E S, Hawrylak P 2012 *Solid State Commun.* **152** 909
- [3] Miró P, Ghorbani-Asl M, Heine T 2013 *Adv. Mater.* **25** 5473
- [4] Splendiani A, Sun L, Zhang Y 2010 *Nano Lett.* **10** 1271
- [5] Yoon Y, Ganapathi K, Salahuddin S 2011 *Nano Lett.* **11** 3768
- [6] Liu W, Kang J, Sarkar D 2013 *Nano Lett.* **13** 1983
- [7] Zhao W, Ghorannevis Z, Chu L 2013 *ACS Nano* **7** 791
- [8] Ling X, Wang H, Huang S 2015 *Proc. Natl. Acad. Sci.* **112** 4523
- [9] Li L, Yu Y, Ye G J 2014 *Nat. Nanotechnol.* **9** 372
- [10] Liu L, Feng Y P, Shen Z X 2003 *Phys. Rev. B* **68** 104102
- [11] Song L, Ci L, Lu H 2010 *Nano Lett.* **10** 3209
- [12] Gupta A, Sakthivel T, Seal S 2015 *Prog. Mater. Sci.* **73** 44
- [13] Zhang J L, Han C, Hu Z 2018 *Adv. Mater.* **30** 1802207
- [14] Mak K F, Shan J 2016 *Nat. Photonics* **10** 216
- [15] Roy P K, Luxa J, Sofer Z 2020 *Nanoscale* **12** 10430
- [16] Mermin N D, Wagner H 1966 *Phys. Rev. Lett.* **17** 1133
- [17] Irkhin V Y, Katanin A A 1999 *Phys. Rev. B* **60** 2990
- [18] Gong C, Li L, Li Z, 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
- [19] 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
- [20] Jiang S, Li L, Wang Z 2018 *Nat. Nanotechnol.* **13** 549
- [21] Baidya S, Yu J, Kim C H 2018 *Phys. Rev. B* **98** 155148
- [22] Zhao Y, Lin L, Zhou Q 2018 *Nano Lett.* **18** 2943
- [23] Huang B, Cenker J, Zhang X 2020 *Nat. Nanotechnol.* **15** 212
- [24] Zhu M, Yao H, Jiang L 2020 *Appl. Phys. Lett.* **116** 022404
- [25] Seyler K L, Zhong D, Klein D R 2018 *Nat. Phys.* **14** 277
- [26] Sun Z, Yi Y, Song T 2019 *Nature* **572** 497
- [27] Jin W, Kim H H, Ye Z 2020 *Nat. Commun.* **11** 4780
- [28] Mukherjee A, Shayan K, Li L 2020 *Nat. Commun.* **11** 5502
- [29] Klein D R, MacNeill D, Lado J L 2018 *Science* **360** 1218
- [30] Li T, Jiang S, Sivadas N 2019 *Nat. Mater.* **18** 1303
- [31] Wang Z, Gibertini M, Dumcenco D 2019 *Nat. Nanotechnol.* **14** 1116
- [32] Jiang S, Li L, Wang Z 2019 *Nat. Electron.* **2** 159
- [33] Kim H H, Jiang S, Yang B 2020 *Adv. Mater.* **32** 1905433
- [34] Wang Z, Gutiérrez-Lezama I, Ubrig N, Kroner M, Gibertini M, Taniguchi T, Watanabe K, Imamoglu A, Giannini E, Morpurgo A F 2018 *Nat. Commun.* **9** 2516
- [35] McGuire M A, Dixit H, Cooper V R 2015 *Chem. Mater.* **27** 612
- [36] Yang W, Chen G, Shi Z 2013 *Nat. Mater.* **12** 792
- [37] Zhang J, Yu H, Chen W 2014 *ACS Nano* **8** 6024
- [38] Wang Q, Li N, Tang J 2020 *Nano Lett.* **20** 7193
- [39] Huang Y, Pan Y H, Yang R 2020 *Nat. Commun.* **11** 2453
- [40] Li H, Wu J, Yin Z 2014 *Acc. Chem. Res.* **47** 1067
- [41] Velický M, Toth P S, Rakowski A M 2017 *Nat. Commun.* **8** 1
- [42] Nakano M, Wang Y, Kashiwabara Y 2017 *Nano Lett.* **17** 5595
- [43] Yuan X, Tang L, Liu S 2015 *Nano Lett.* **15** 3571
- [44] Hao W, Marichy C, Journet C 2019 *2D Mater.* **6** 012001
- [45] Cai J, Han X, Wang X 2020 *Matter* **2** 587
- [46] Levita G, Restuccia P, Righi M C 2016 *Carbon* **107** 878
- [47] Zacharia R, Ulbricht H, Hertel T 2004 *Phys. Rev. B* **69** 155406
- [48] Habib M, Muhammad Z, Khan R 2018 *Nanotechnology* **29** 115701
- [49] McGuire M A, Clark G, Santosh K C, Chance W M, Jellison G. E, Cooper V R, Xu X, Sales B C 2017 *Phys. Rev. Mater.* **1** 014001
- [50] Grönke M, Buschbeck B, Schmidt P, Valldor M, Oswald S, Hao Q, Lubk A, Wolf D, Steiner U, Büchner B, Hampel S 2019 *Adv. Mater. Interfaces* **6** 1901410
- [51] Du K, Wang X, Liu Y 2016 *ACS Nano* **10** 1738
- [52] Kim H H, Yang B, Li S, Jiang S W, Jin C H, Tao Z, Nichols G, Sfigakis F, Zhong S Z, Li C, Tian S J, Cory D, Miao G X, Shan J, Mak K F, Lei H C, Sun K, Zhao L Y, Tseng A 2019 *Proc. Natl. Acad. Sci.* **116** 11131
- [53] Li P, Wang C, Zhang J H, Chen S W, Guo D H, Ji W, Zhong D Y 2020 *Sci. Bull.* **65** 1064
- [54] Chen W J, Sun Z Y, Wang Z J, Gu L H, Xu X D, Wu S W, Gao C L 2019 *Science* **366** 983
- [55] Nakano M, Wang Y, Yoshida S, Matsuoka H, Majima Y, Ikeda K, Hirata Y, Takeda Y, Wadati H, Kohama Y, Ohigashi Y, Sakano M, Ishizaka K, Iwasa Y 2019 *Nano Lett.* **12** 8806
- [56] Liu S, Yuan X, Zhou Y 2017 *NPJ 2D Mater. Appl.* **1** 30
- [57] 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
- [58] Mak K F, Shan J, Ralph D C 2019 *Nat. Rev. Phys.* **1** 646
- [59] Jiang S, Xie H, Shan J 2020 *Nat. Mater.* **19** 1295
- [60] Song T, Fei Z, Yankowitz M 2019 *Nat. Mater.* **18** 1298
- [61] Wang X, Du K, Liu Y Y F 2016 *2D Mater.* **3** 031009
- [62] Long G, Henck H, Gibertini M 2020 *Nano Lett.* **20** 2452
- [63] Song T, Cai X, Tu M W Y 2018 *Science* **360** 1214
- [64] Huang B, Clark G, Klein D R 2018 *Nat. Nanotechnol.* **13** 544
- [65] Fallahazad B, Movva H C P, Kim K, Larentis S, Taniguchi T, Watanabe K, Banerjee S K, Tutuc E 2016 *Phys. Rev. Lett.* **116** 086601
- [66] Wang H, Eyert V, Schwingschlögl U 2011 *J. Phys. Condens. Matter.* **23** 116003
- [67] Jiang S, Shan J, Mak K F 2018 *Nat. Mater.* **17** 406
- [68] Arima T H 2008 *J. Phys. Condens. Matter.* **20** 434211
- [69] Fiebig M 2005 *J. Phys. D* **38** R123
- [70] Eerenstein W, Mathur N D, Scott J F 2006 *Nature* **442** 759
- [71] Jacobs I S, Lawrence P E 1967 *Phys. Rev.* **164** 866

SPECIAL TOPIC—Two-dimensional magnetic materials

**Probe and manipulation of magnetism of
two-dimensional CrI₃ crystal***

Zhang Song-Ge^{1)2)#} Chen Yu-Tong^{1)3)#} Wang Ning⁴⁾ Chai Yang³⁾
 Long Gen^{1)†} Zhang Guang-Yu^{1)5)‡}

1) (*Songshan Lake Materials Laboratory, Dongguan 523808, China*)

2) (*Institute of Textiles and Clothing, The Hong Kong Polytechnic University, Hong Kong 999077, China*)

3) (*Department of Applied Physics, The Hong Kong Polytechnic University, Hong Kong 999077, China*)

4) (*Department of Physics, The Hong Kong University of Science and Technology, Hong Kong 999077, China*)

5) (*Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics, School of Physical Sciences, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*)

(Received 23 December 2020; revised manuscript received 18 January 2021)

Abstract

For a long time, it has been generally acknowledged that low-dimensional (lower than three-dimensions) long-range orders cannot stay stable at any finite temperature, because temperature-induced fluctuations can destroy any long-range orders in low-dimensional systems supported by isotropic short-range interactions. However, this theorem requires that the interaction must be short-range and isotropic. In fact, many low-dimensional systems do not meet these two requirements. For example, due to the strong anisotropy in two-dimensional CrI₃ crystals, there is a band gap in the magnon spectrum. When the excitation energy from temperature is much lower than the band gap, the magneton cannot be excited by temperature on a large scale, and the long-range magnetic order in the two-dimensional system will not be destroyed. Various methods have been used to characterize the magnetic order in atomically thin CrI₃ crystals, and a lot of attempts have been made to manipulate the magnetic structure in the system. Focusing on CrI₃, in this article we review the recent studies on growth, magnetic structure measurement and manipulation of two-dimensional magnetic materials, and also discuss the prospects for the next phase of research from the perspectives of basic condensed matter physics research and electronic engineering applications.

Keywords: CrI₃, two-dimensional magnets, magnetism measurement, magnetism manipulation

PACS: 75.70.-i, 75.50.-y, 75.50.Pp

DOI: 10.7498/aps.70.20202197

* Project supported by the Key-Area Research and Development Program of Guangdong Province, China (Grant No. 2020B0101340001), the National Key R&D Program of China (Grant Nos. 2020YFA0309600, 2020YFA0309602), and the Research Grant Council of Hong Kong, China (Grant No. CRF-C7036-17W).

These authors contributed equally.

† Corresponding author. E-mail: longgen@sslslab.org.cn

‡ Corresponding author. E-mail: gyzhang@sslslab.org.cn



二维磁性材料的物性研究及性能调控

蒋小红 秦泗晨 幸子越 邹星宇 邓一帆 王伟 王琳

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

Jiang Xiao-Hong Qin Si-Chen Xing Zi-Yue Zou Xing-Yu Deng Yi-Fan Wang Wei Wang Lin

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 127801 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20202146

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20202146>

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

二维材料热传导研究进展

Recent progresses of thermal conduction in two-dimensional materials

物理学报. 2020, 69(19): 196602 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200709>

新型机械解理方法在二维材料研究中的应用

Applications of new exfoliation technique in study of two-dimensional materials

物理学报. 2018, 67(21): 218201 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181636>

二维过渡金属硫化物二次谐波: 材料表征、信号调控及增强

Second harmonic generation of two-dimensional layered materials: characterization, signal modulation and enhancement

物理学报. 2020, 69(18): 184210 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200452>

二维材料/铁电异质结构的研究进展

Research progress and device applications of multifunctional materials based on two-dimensional film/ferroelectrics heterostructures

物理学报. 2020, 69(1): 017301 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191486>

基于二维材料的全光器件

All-optical devices based on two-dimensional materials

物理学报. 2020, 69(18): 184216 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200654>

层状手性拓扑磁材料 $\text{Cr}_{1/3}\text{NbS}_2$ 的磁学特性

Magnetic properties of layered chiral topological magnetic material $\text{Cr}_{1/3}\text{NbS}_2$

物理学报. 2020, 69(11): 117501 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200007>

专题: 二维磁性材料

二维磁性材料的物性研究及性能调控*

蒋小红^{1) #} 秦泗晨^{1) #} 幸子越¹⁾ 邹星宇¹⁾
邓一帆¹⁾ 王伟^{2) †} 王琳^{2) ‡}

1) (西北工业大学柔性电子研究院, 西安市柔性电子研究院, 柔性电子材料与器件工业与信息化部重点实验室, 陕西省柔性电子重点实验室, 西安市柔性电子重点实验室, 西安市生物医学材料与工程重点实验室, 西安 710072)

2) (南京工业大学先进材料研究院, 江苏省柔性电子重点实验室, 南京 211816)

(2020年12月17日收到; 2021年1月28日收到修改稿)

以石墨烯和二硫化钼为代表的二维材料, 由于具有良好的电学、热学、光学以及力学性质, 近年来成为了科学界一大研究热点. 而作为二维材料的分支, 二维磁性材料由于具有磁各向异性、单层磁有序等特殊性质, 特别是磁性还可借助多种物理场进行调控, 使其具有丰富的物理特性和潜在的应用价值, 逐渐受到研究者的普遍关注. 本文详细总结了二维磁性材料的种类类型、合成方法、基本特性以及表征手段, 系统归纳了关于二维磁性材料物性调控方面的研究工作, 并对二维磁性材料的未来研究方向和挑战进行简单的展望.

关键词: 层状材料, 磁性材料, 二维材料, 二维磁性材料, 自旋电子学**PACS:** 78.67.Pt, 75.20.-g, 68.90.+g, 75.70.-i, 85.75.-d**DOI:** 10.7498/aps.70.20202146

1 引言

当前社会信息技术发展迅速, 而信息技术的基石是材料科学. 对于材料的研究有助于开发更高性能和更低功耗的电子器件. 2004年英国曼彻斯特大学的两位科学家 Geim 和 Novoselov 成功利用机械剥离法从石墨中剥离出原子级厚度的石墨烯^[1], 标志着二维材料可以用一种简单的方式获得. 近几年, 研究者将类似石墨烯的研究思路应用于其他层状材料, 获得了一系列在电学、力学、光学以及能源等方面表现出新奇物理和化学特性的原子级薄二维材料^[2-6]. 然而到目前为止, 二维材料的

研究主要集中在光学^[7-9]和电学性质^[10-12]领域, 关于二维材料的磁性研究进展相对缓慢, 直到最近几年才逐渐受到重视.

众所周知, 传统的精细薄膜工艺常用于制备原子级厚度的二维磁性体系, 比如磁控溅射^[13]、分子束外延^[14,15]、化学气相沉积 (CVD)^[16]、热蒸发^[17,18]、电子束蒸发^[19,20]、脉冲激光沉积^[21,22]等. 这些技术的本质是将三维磁性块体材料沉积于衬底上, 从而获得具有二维几何形貌的磁性薄膜. 但是, 这些通过传统的精细薄膜工艺制备的磁性薄膜, 由于界面态、应力和缺陷等因素的影响, 不可避免地产生界面缺陷, 从而很难实现原子级磁性器件. 近年来, 二维层状材料 (如石墨烯和二硫化钼等) 由于层间

* 国家重点研发计划青年项目 (批准号: 2020YFA0308900)、国家自然科学基金 (批准号: 92064010, 61801210, 91833302)、江苏省自然科学基金 (批准号: BK20180686)、江苏省特聘教授和江苏省六大人才高峰基金 (批准号: XYDXX-021)、中央高校基本科研业务费、陕西省重点研发项目 (批准号: 2020GXLH-Z-020, 2020GXLH-Z-027) 和西北工业大学硕士研究生创新创业种子基金 (批准号: CX2020287) 资助的课题.

同等贡献作者.

† 通信作者. E-mail: iamwwang@njtech.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: iamlwang@njtech.edu.cn

只靠微弱的范德瓦耳斯力作用连接, 可通过机械剥离等方法轻易减薄至原子级厚度. 同时, 由于二维层状材料的层间和表面均无任何化学悬挂键, 因此可有效消除界面缺陷所带来的影响. 对于二维磁性材料, 最初人们只是通过磁性掺杂^[23]、近邻效应^[24]或缺陷调控^[25,26]等人为方式引入磁性. 例如, 通过一些特殊的金属原子掺杂可以在石墨烯中诱导出磁性^[27,28]. 但是, 这样引入的磁性大部分都微弱且难以控制. 同时, 磁性杂质对载流子的散射作用和居里温度的控制等问题都制约其在实际应用方面的发展, 因此, 研究具有本征磁性的二维磁性材料极为重要.

根据 Mermin-Wagner 理论^[29], 在有限的温度范围内, 二维体系中各向同性 Heisenberg 模型不存在自发磁化. 但是材料的各向异性则可突破这一限制, 因此具有较强各向异性的二维材料仍可在一定温度下表现出磁有序. 对于大多数范德瓦耳斯层状磁性材料, 当材料减薄至单层时, 对称性的降低和结构的空间反演对称性破缺导致了较强的磁各向异性, 进而在二维磁性材料中仍能维持磁有序. 2017年, 《Nature》杂志刊登的两篇关于 $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ ^[30] 和 CrI_3 ^[31] 本征磁性的工作在实验上证实了这一推论. 来自美国加州大学伯克利分校的张翔课题组^[30] 和华盛顿大学的许晓栋课题组^[31], 借助磁光克尔测试技术, 首次观察到了少层 $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ ^[30] 中本征长程铁磁序和单层 CrI_3 ^[31] 中 Ising 本征铁磁性能, 从实验上证实了二维材料本征磁性的存在. 不久之后, 复旦大学张远波教授课题组^[32] 证实另一种范德瓦耳斯层状材料 Fe_3GeTe_2 中也存在二维本征铁磁性. 此外, 他们还借助锂离子插层技术, 将少层 Fe_3GeTe_2 的铁磁转变温度提高至室温以上, 打开了范德瓦耳斯二维本征磁性材料的研究大门, 也为自旋电子学的发展拓宽了路径.

目前已报道的二维磁性材料, 主要包括过渡金属卤化物^[33–36]、过渡金属磷硫化合物^[12,37–39]、 $\text{Cr}_2\text{X}_2\text{Te}_6$ ^[40–43]、过渡金属二硫化物^[44]、 Fe_nGeTe_2 家族^[45,46]、Mn-Bi-Te 家族^[47] 和过渡金属氧卤化物^[48] 等. 二维磁性材料的特点是具有明显的厚度依赖特性, 易于减薄, 且其磁性不易受衬底的影响^[49,50]. 由于二维材料与传统三维材料相比具有更大比表面积, 因而对光和电等外界刺激更敏感, 可通过光学、电学和磁学等多种手段实现超薄体系磁性的探测和调控^[51–53]. 因此, 可以认为二维磁性材料将会

在原子级电子器件, 特别是自旋电子器件领域, 表现出潜在应用价值. 同时, 通过不断丰富研究手段, 发现更多种类的二维磁性材料, 有助于发现更多新奇的物理现象, 进而能够拓宽现有的物理图像.

本文概括了二维磁性材料的理论及实验研究工作, 前 4 节分别介绍了二维磁性材料的研究背景、基本特性、合成方法及表征手段, 第 5 节介绍了静电掺杂、插层调控、应力调控及界面调控等磁性调控手段, 最后对二维磁性材料进行了总结和展望, 希望在来自旋电子学领域能够促进更深入的研究和探索. 尽管在过去几年, 研究者已经开展了以 $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ ^[30], CrI_3 ^[31], Fe_3GeTe_2 ^[32] 和 FePS_3 ^[54,55] 等为代表的多种二维本征磁性材料的研究, 然而关于二维材料本征磁性的研究还处于初级阶段. 相信在不久的将来, 二维磁性材料将成为工业界的明星材料. 希望本综述能够让二维磁性材料的初学者详细了解近期的研究进展, 进而帮助更多的研究工作者加入二维磁性材料研究之列.

2 二维磁性材料概述

二维磁性材料因在光电器件、数据存储及自旋电子学等方面有着潜在应用价值, 而成为近年来学者关注的研究热点之一. 目前已报道的二维磁性材料主要包括过渡金属卤化物、过渡金属磷硫化合物、 $\text{Cr}_2\text{X}_2\text{Te}_6$ 、过渡金属二硫化物、 Fe_nGeTe_2 家族、Mn-Bi-Te 家族和过渡金属氧卤化物等, 如图 1 所示. 下面主要介绍它们的基本性质以及相关的磁特性.

2.1 过渡金属卤化物

过渡金属卤化物可以简单地分为过渡金属三卤化物和过渡金属二卤化物. 其中, 过渡金属三卤化物是一系列化学式为 MX_3 ($M = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Mo}, \text{Ru}$ 和 $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 的化合物. 该类层状化合物因温度影响其堆叠顺序而具有两种晶体结构, 即高温时为单斜 AlCl_3 结构 (空间群 $C2/m$), 低温时为菱形 BiI_3 结构 (空间群 $R3$). 代表材料有 CrBr_3 和 CrI_3 . 在 MX_3 单层中, M 原子按照六角蜂窝网格排列, 夹于两个 X 原子平面之间形成三明治结构, 每个 M 原子与六个 X 原子组成共棱八面体结构, 每个 X 原子与两个 M 原子成键^[56,57]. 过渡金属二卤化物 MX_2 ($M = \text{Ti}, \text{V}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$,

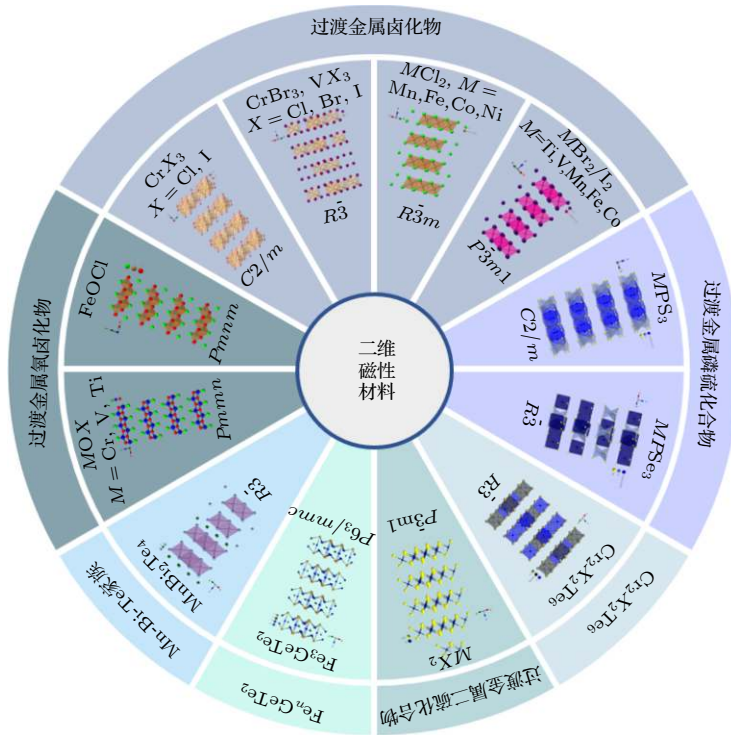


图 1 二维磁性材料的简单分类

Fig. 1. Simple classification of two-dimensional magnetic materials.

Ni, Zr 和 $X = Cl, Br, I$ 也具有两种晶体结构, 分别是 X 离子六边形紧密堆积排列的 CdI_2 结构 (空间群 $Pm\bar{1}$) 和 X 离子立方紧密堆积排列的 $CdCl_2$ 结构 (空间群 Rm)。代表材料有 $MnCl_2$ 和 NiI_2 。

CrI_3 是一种 Ising A 型铁磁体, 具有层内铁磁和层间反铁磁特性, 其晶体结构随温度的变化而变化, 块体 CrI_3 的居里温度为 61 K。块体 $CrBr_3$ 为面外易轴的铁磁体, 其居里温度为 37 K。 $CrCl_3$ 则是一种 XY 型反铁磁体, 其奈尔温度约为 17 K^[58]。2017 年, 华盛顿大学许晓栋课题组^[31]报道了二维 CrI_3 的本征铁磁性, 引起了学者对二维过渡金属三卤化物本征磁性的广泛关注。之后, 该课题组又制备了基于 CrI_3 的多态自旋过滤磁隧穿结。研究表明, 随着层数增加, 隧穿磁阻逐渐增加^[59]。2019 年, 中国科学院宁波材料技术与工程研究所钟志诚研究员和中国人民大学季威教授^[60]合作, 利用第一性原理计算分析了双层 CrI_3 的层间磁耦合机制, 解释了其反铁磁序的来源。同年, 高春雷教授课题组^[61]利用分子束外延生长技术制备了 $CrBr_3$ 薄膜, 并结合扫描隧道显微镜技术研究了 $CrBr_3$ 磁性与各层堆叠顺序的依赖关系。2020 年 3 月, 南方科技大学物理系黄明远课题组与赵悦课题组^[62]合作, 借助偏振拉曼光谱技术探测少层 CrI_3 声子的光散

射性能, 用以研究其磁光效应。此外, 基于 CrX_3 的异质结同样展现出一系列独特的性能。例如, 通过入射激光的强度调控 CrI_3/WS_2 异质结的谷极化和塞曼劈裂^[63]。复旦大学杨中芹课题组^[64]通过理论计算发现, $Gaphene/CrI_3$ 异质结中存在着较大的磁交换作用。研究者也开展了一系列基于二维 $CrCl_3$ 磁性相关的研究工作^[36,46]。也有实验证明 $RuCl_3$ 是由自旋-轨道耦合和电子关联而导致有能隙的莫特绝缘体^[65], 是研究 Kitaev 模型的理想材料, 也是量子自旋液体的候选材料^[66]。同时, 第一性原理计算预测单层的 VCl_3 和 VI_3 具有铁磁性^[67,68]。也有文献报道了关于 VI_3 和 VBr_3 的实验研究^[69-72]。近期, 也有一系列关于过渡金属二卤化物 $MnCl_2$ ^[73,74], $FeCl_2$ ^[75,76], $NiCl_2$ ^[77], NiI_2 ^[78,79] 的理论和实验工作被报道。作为用于自旋电子学和磁电研究的过渡金属卤化物, 已经被证明是一种很有前途的材料。

2.2 过渡金属磷硫化合物

过渡金属磷硫化合物 (MPX_3 ; $M = Fe, Ni, Mn, Co, Zn$; $X = S, Se$) 是一类重要的层状范德瓦耳斯材料。这类材料为单斜相, 其中硫化物的空间群为 $C2/m$ ^[80], 而大部分硒化物的空间群为 $R\bar{3}$ ^[81]($NiPSe_3$

除外). 在它们的结构中, 每层实际是由两个单元组成, 即 $M_2P_2X_6$. 其中 $[P_2X_6]^2$ 单元位于相邻的六个金属原子中间, 而每个金属原子均有六个 X 原子配位, 形成了平面内的蜂窝形结构^[82].

大部分块体 MPX_3 具有非常独特的本征反铁磁性质, 其奈尔温度在 80—155 K 之间^[83,84]. 理论计算和实验研究发现^[85,86], $MnPS_3$ 是一种具有各向异性 Heisenberg 模型的二维磁性系统, 其磁矩垂直于 ab 平面. $CoPS_3$ 和 $NiPS_3$ 都具有准二维 XY 型磁各向异性^[84,87]. 而 $FePS_3$ 则是一种具有 Ising 模型的二维磁性材料^[88]. 2014 年, 杨金龙课题组^[52] 根据理论计算提出, 机械剥离的 $MnPS_3$ 纳米片是一种双极磁性半导体. 2016 年, 南洋理工大学熊启华课题组^[54] 利用拉曼光谱和第一原理计算对机械剥离的二维薄层磁性材料 $FePS_3$ 的晶格动力学和自旋声子相互作用进行了全面的研究. 同年, Lee 等^[89] 借助于拉曼光谱证实了 $FePS_3$ 单层中仍然存在顺磁-反铁磁相变. 2019 年, 北京大学韩伟课题组^[90] 在二维反铁磁材料 $MnPS_3$ 薄片观测到了磁振子的长距离输运特性. 反铁磁材料在许多方面具有独特的性能, 例如, 由于反铁磁材料不表现出宏观磁矩, 它们对外界干扰不敏感, 所以非常稳定. 因此二维过渡金属磷硫化合物的发展越来越受到人们的关注, 对于继续深入研究磁性在二维材料中的发展及应用有着重要意义.

2.3 $Cr_2X_2Te_6$

$Cr_2X_2Te_6$ ($X = Si, Ge, Sn$) 是一类具有本征铁磁特性的材料, 隶属于 $R3$ 空间群, 其中磁性 Cr 离子构成二维蜂窝晶格, 每层由六个 Te 原子八面体配位, 六边形的中心被 X 二聚体占据, 在 ab 平面上, Te 层之间存在明显的弱范德瓦耳斯间隙^[91].

$Cr_2Ge_2Te_6$ 是罕见的层状铁磁绝缘体, 其居里温度为 61 K^[30]. 类似结构的 $Cr_2Si_2Te_6$ 也具有长程铁磁有序, 居里温度约为 32 K^[92]. 2015 年, Zhuang 等^[93] 使用精确的杂化密度泛函方法进行第一性原理计算, 预测单层 $Cr_2Sn_2Te_6$ 同样是一种铁磁半导体, 且具有较高的居里温度. 2017 年, 美国加州大学伯克利分校的张翔课题组^[30] 在实验中发现少层 $Cr_2Ge_2Te_6$ 仍保留了本征铁磁性, 这一发现为二维本征磁性材料的发展奠定了良好的开端. 2018 年, 中国科学院金属研究所张志东课题组^[94] 在少层二维本征铁磁半导体 $Cr_2Ge_2Te_6$ 中成功实现电荷与

自旋双重的双极性电场调控. 同年, 南京大学聂越峰教授课题组^[95] 结合密度泛函理论计算和角分辨光电子能谱测量, 探索了 $Cr_2Si_2Te_6$ 和 $Cr_2Ge_2Te_6$ 的电子结构, 研究了电子关联对铁磁序形成的作用. 2019 年, 上海科技大学郭艳峰教授和李刚教授等^[96] 合作, 通过角分辨光电能谱发现具有铁磁基态的层状 $CrSiTe_3$ 样品在高于铁磁转变温度 (> 33 K) 时仍保持绝缘特性, 结合第一性原理和量子多体方法, 证实了电子关联作用对高温下电子能隙起到了决定性作用. 同年, Shi 课题组^[97] 在 $Cr_2Ge_2Te_6/Pt$ 异质结中观测到了反常霍尔效应. 2020 年, 普渡大学 Ostwal 等^[98] 在 $Cr_2Ge_2Te_6/Ta$ 异质结中利用电输运测量研究了少层二维铁磁体 $Cr_2Ge_2Te_6$ 在不同温度下的磁化过程. 理论计算结果^[99] 也证明单层 $Cr_2Si_2Te_6$ 会由块体时的铁磁变为反铁磁, 而且它的居里温度会随着材料厚度的减小而升高. 同时实验研究发现, 二维 $Cr_2Si_2Te_6$ 薄层样品对空气非常敏感, 当被减薄时其拉曼光谱发生显著变化, 稳定性遭到破坏^[99]. 由于本征铁磁绝缘体在自旋电子学上具有潜在的应用价值, 近期关于 $Cr_2X_2Te_6$ 的研究工作将会集中在探讨器件化相关方面. 此外, 由于铁磁绝缘体普遍具有较低的居里温度. 因此, 对于如何提高居里温度也将会是研究的重心之一.

2.4 过渡金属二硫化合物

过渡金属二硫化合物 (TMDs) 的化学式为 MX_2 (M 表示过渡金属元素, X 表示硫族元素). 二维 TMDs 的晶相有以下五种: 2H, 3R, 1T, 1T', Td, 其中, 单层 TMDs 主要分为两相, 分别是三棱柱状结构的 2H 相与八面体结构的 1T 相. 2H 相的晶胞是由两个六角形单层以 ABA 层间堆积而成, 而 1T 相是由三角形单层以 ABC 堆积顺序构建, 层与层之间以弱范德瓦耳斯力结合.

大多数二维过渡金属二硫化合物不具有本征磁性, 通常采用近邻效应、吸附、缺陷、掺杂等方式来产生磁性^[100–102]. 该类材料诱导产生的磁性通常具有较低的磁矩, 且实验操作可控性差, 稳定性低, 不利于实际应用. 然而近期理论计算表明^[103,104], 单层 VSe_2 和 VS_2 都可能具有本征铁磁性, 且居里温度高于室温. 在强自旋-轨道耦合作用下, 其导带底和价带顶的自旋发生极化, 为本征谷极化材料, 使其在自旋电子学与谷电子学等领域具有很好的

应用前景. 2018年, 丹麦奥胡斯大学的 Sanders 教授课题组^[105]成功制备出了单层 VS_2 样品, 并使用低能电子衍射、扫描隧道显微镜和 X 射线光电子能谱对样品的结构和磁性进行了研究, 证明其室温铁磁性的存在. 2019年, 鲍丽宏副研究员等^[44]利用化学气相沉积方法在绝缘衬底上成功实现了少层 VSe_2 单晶纳米片的可控制备, 并对其层数依赖的低温电子输运特性进行了研究, 在少层 VSe_2 单晶纳米片中观测到弱反局域化效应及准二维输运特性. 然而到目前为止, 关于过渡金属二硫化化合物的本征磁性起源尚存在争议, 部分学者认为磁性来源可能由阴离子缺陷引起. 例如, Loh 课题组^[106]报道 VSe_2 中普遍存在的 Se 空位有助于增强其铁磁信号. Wee 课题组^[107]报道单层 VSe_2 的室温铁磁性来源于硒离子缺陷. 也有学者认为磁性来源可能由层间插层的金属离子引起, 例如, 高鸿钧课题组^[108]报道 1T 相多层单晶 VTe_2 纳米片的局域磁矩主要来自于 VTe_2 纳米片中填隙的钒离子. 这样看来, 是否存在具有本征磁性的 VX_2 还没定论, 需要更多的理论和实验研究工作去探索这一领域.

2.5 Fe_nGeTe_2

Fe_nGeTe_2 是一类范德瓦耳斯铁磁金属性材料, 该类材料主要包括 Fe_3GeTe_2 , Fe_4GeTe_2 和 Fe_5GeTe_2 等. 其中最典型的 Fe_3GeTe_2 为层状六方晶体结构, 空间群为 $P6_3/mmc$, 层内由共价键或金属键连接, 层间只受范德瓦耳斯力作用. Fe_3GeTe_2 每层包含五个子层, 中间三个子层为 Fe_3Ge , 顶层和底层层为 Te 原子, 形成哑铃状结构. 在 Fe_3Ge 层内, 每个单元具有两个不等价的 Fe 原子: Fe_I^{3+} 和 Fe_{II}^{2+} ^[109]. Fe 原子的结晶环境沿基底平面和在垂直平面上不对称, 导致其具有较强的磁晶各向异性. Fe_4GeTe_2 为菱形结构 (空间群 Rm), 与 Fe_3GeTe_2 类似, 具有 Fe-Fe 哑铃状的结构单元, 它们交替偏离 Ge 原子平面, 直接与 Te 原子键合. 对于 Fe_5GeTe_2 (空间群 $Pm1$), 除了在 Ge 原子的正上方插入一个额外的 Fe 原子之外, 其他部分类似于 Fe_4GeTe_2 .

Fe_3GeTe_2 由于具有较高的居里温度和单层铁磁性, 近年来受到了极大的关注^[110]. 2018年, 复旦大学物理系张远波课题组^[32]在实验上获得了单层 Fe_3GeTe_2 , 并借助锂离子插层技术将 Fe_3GeTe_2 薄层的居里温度提高到室温以上. 2018年5月, 澳大

利亚皇家墨尔本理工大学的 Wang Lan 和韩国成均馆大学的 Changgu Lee 等^[111]合作研究了不同厚度的单晶金属 Fe_3GeTe_2 纳米薄片的反常霍尔效应, 发现它们的磁性高度依赖于厚度. 另外, Fe_nGeTe_2 族其他成员也受到了研究者关注. 例如, 2020年1月, Seo 等^[112]结合理论计算和实验研究发现铁基范德瓦耳斯材料 Fe_4GeTe_2 的室温铁磁序, 同时还具有能够较好保留至七层以下的大的磁化强度和高的导电性. 同期理论计算和实验研究也发现二维铁磁材料 Fe_5GeTe_2 具有室温铁磁性^[113–115]. Fe_nGeTe_2 家族具有稳定性好、居里温度高、垂直各向异性强^[110]的特点, 有利于其在自旋相关方面的应用, 如磁性隧道结和磁性随机存取存储器. 因此 Fe_nGeTe_2 被认为是在未来自旋电子学领域具有巨大潜力的材料.

2.6 Mn-Bi-Te 家族

Mn-Bi-Te 家族是一种层状磁性拓扑绝缘体材料, 它由磁性化合物 MnBi_2Te_4 和非磁性拓扑绝缘体 Bi_2Te_3 通过范德瓦耳斯力堆叠而成. 单层 MnBi_2Te_4 包含 Te-Bi-Te-Mn-Te-Bi-Te 七个原子层, 在每个七重层内, Mn 原子的磁矩呈铁磁排列, 而在两个七重层之间, Mn 原子的磁矩呈反铁磁排列, 最终形成体相的反铁磁拓扑绝缘体态^[116]. 目前通过实验获得的 Mn-Bi-Te 家族包括 MnBi_2Te_4 , MnBi_4Te_7 , $\text{MnBi}_6\text{Te}_{10}$, $\text{MnBi}_8\text{Te}_{13}$ 等.

2018年, 复旦大学王靖教授和南京大学张海军教授^[117]合作, 基于第一性原理计算研究表明四晶型化合物 MnBi_2Te_4 及其相关材料是一类拓扑非平庸磁性体系, 它在三层及以上厚度的奇数层可以实现量子反常霍尔效应. 2020年, 复旦大学张远波教授、王靖教授和中国科学技术大学陈仙辉教授^[47]合作, 通过量子输运测量发现, 在 1.4 K 的低温环境下 7 层 MnBi_2Te_4 样品中存在量子反常霍尔效应. 2020年6月, 北京大学王健教授、清华大学徐勇副教授和吴扬副研究员等团队^[118]合作, 在 7 层 MnBi_2Te_4 薄膜下发现了可在 60 K 高温下存在的量子化霍尔电导平台. 2020年1月, 南方科技大学刘奇航课题组与加州大学倪霓课题组^[119]合作研究了 Mn-Bi-Te 家族的另一成员 MnBi_4Te_7 . 研究表明, MnBi_4Te_7 中的铁磁态对外磁场的依赖比 MnBi_2Te_4 更低. 而对于家族成员 $\text{MnBi}_6\text{Te}_{10}$, 当外磁场降为零时, 体系仍然有较强的铁磁性^[120].

对于 $\text{MnBi}_8\text{Te}_{13}$, 其层间相互作用已经完全趋于铁磁^[121]. 与过去通过磁性掺杂拓扑绝缘体来实现量子反常霍尔不同, Mn-Bi-Te 家族作为同时具有磁性和拓扑非平庸的材料体系, 可以在本征材料中观察到量子反常霍尔效应, 拓展了对量子反常霍尔效应研究的思路, 并有助于人们在未来利用该效应实现无耗散的自旋电子器件.

2.7 过渡金属氧卤化物

过渡金属氧卤化物是一类通式为 MOX ($M = \text{Fe, Cr, V, Ti}; X = \text{Cl, Br, I}$) 的无机化合物, MOX 是层状晶体结构, 其中每层由两个卤化物层夹在中间的波纹金属氧平面构成, 块状晶体通过范德瓦耳斯力叠加在一起.

2018年, 北京航空航天大学孙志梅课题组^[48]结合第一性原理计算和分子动力学模拟等方法, 提出一种通过剥离层状反铁磁的范德瓦耳斯半导体获得单层二维本征铁磁半导体的新途径. 计算结果表明, 块体反铁磁半导体 CrOCl 和 CrOBr 被剥离至单层时转变为二维本征铁磁半导体, 其居里温度分别为 160 和 129 K, 远高于二维本征铁磁体 CrI_3 ($T_C = 45 \text{ K}$) 和 $\text{Ge}_2\text{Cr}_2\text{Te}_6$ ($T_C = 20 \text{ K}$), 并且其居里温度还可以通过应变进一步提高. 同时该课题组通过理论计算预测单层的过渡金属氧卤化物 VOCl 和 TiOCl 具有反铁磁性^[48]. 同年, 大连理工大学赵纪军教授课题组^[122]利用第一性原理计算研究了多种单层二维材料的磁性能, 计算发现单层 Cr(S, Se)X 具有铁磁特性. 2019年, Zhang 等^[123]提出了一种稳定存在的反铁磁层状材料 CrOCl , 并系统地研究了它的磁性、磁相变行为和光学各向异性. 同年, 缪峰课题组^[124]利用化学气相沉积法首次合成了不同厚度的二维 VOCl 薄片, 并展示了它们在忆阻器方面的应用优势. 2020年, Qing 等^[125]利用第一性原理计算发现, 沿 a 轴或 b 轴方向施加单轴应变可使单层 CrOCl 的磁基态由铁磁转变为反铁磁. 同年, 普林斯顿大学的 Schoop 教授课题组^[126]通过液相剥离法获得了 FeOCl 纳米片, 实验研究发现 FeOCl 纳米片保留了块体 FeOCl 本征的反铁磁特性, 且随着维度的降低磁转变温度降低. 以上实验结果表明, 二维 MOX 独特的铁磁特性将会成为有前途的自旋电子学的候选材料, 为未来自旋电子的研究和原子厚度的应用提供新的机会.

3 二维磁性材料的合成

材料的性能与应用很大程度上依赖于简便可靠的合成方法. 目前广泛采用的二维磁性材料的制备方法主要包括机械剥离、化学气相沉积、液相剥离、液相合成和分子束外延等^[127].

3.1 机械剥离

机械剥离法, 也称“透明胶带法”, 是一种操作难度小, 成本低的合成方法, 适用于层内强键和层间弱范德瓦耳斯材料, 应用最典型的是石墨烯^[1]. 迄今为止, 绝大部分原子级二维材料都可通过机械剥离的方法获得. 目前, 实验上已通过此方法获得了诸如 CrI_3 ^[31], $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ ^[30], NiPS_3 ^[128], MnPS_3 ^[90] 等二维磁性材料.

然而部分二维磁性材料 (如 Fe_3GeTe_2) 的层内化学键强度不足, 难以利用常规的机械剥离方法获得足够大尺寸的薄层样品, 很大程度上阻碍了二维磁性材料的进一步研究. 为了克服这一困难, 复旦大学张远波课题组^[32]开发了一种基于 Al_2O_3 的辅助剥离方法, 该方法借助 Al_2O_3 作为骨架, 防止材料在剥离过程中碎裂, 从而获得较大面积的单层样品. 其工艺如图 2(a) 所示, 先在块体 Fe_3GeTe_2 表面蒸镀一层 Al_2O_3 薄膜, 用胶带将 Al_2O_3 层和部分 Fe_3GeTe_2 粘在一起, 然后将其转移至 PDMS 薄膜上, 最后将三者一同按压至硅衬底后快速揭开, 以获得少层甚至单层 Fe_3GeTe_2 样品, 剥离所得单层 Fe_3GeTe_2 样品光学图片如图 2(b) 所示. 此种解离方法制备效率高, 解离能力强, 不只适用于 Fe_3GeTe_2 , 还可应用于更多范德瓦耳斯晶体. 同时, 实验证实, 此辅助剥离法并未影响 Fe_3GeTe_2 薄片的磁性, 有望为二维自旋器件提供更多的研制途径.

3.2 化学气相沉积

机械剥离法虽然操作简便, 适用性广, 获得样品晶体质量较好, 但是样品尺寸难以控制, 产量低, 无法满足工业化生产需求. 而化学气相沉积 (CVD) 法具有厚度可控、生长速率较快、产量高等特点. 因此, 研究利用 CVD 法制备二维磁性材料有助于推动其在实际应用方面的发展. 作为一种在衬底上制备高纯度薄膜的传统技术^[129], CVD 是将

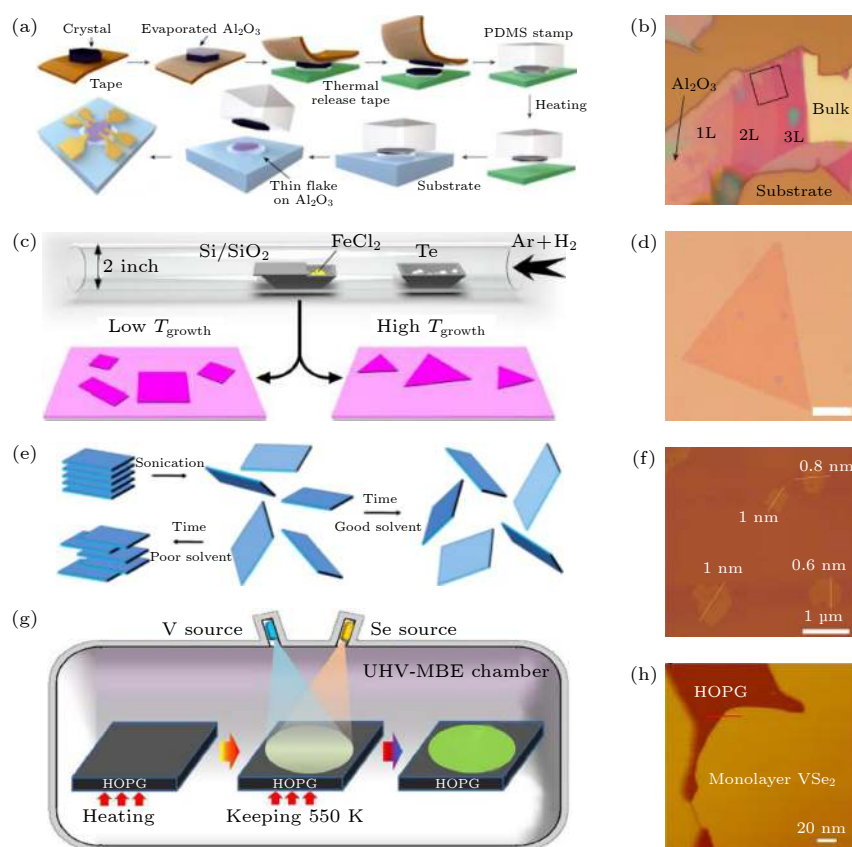


图 2 (a) Al_2O_3 辅助机械剥离 Fe_3GeTe_2 薄片的示意图^[32]; (b) 在 Al_2O_3 薄膜上剥落 Fe_3GeTe_2 薄片的光学图片^[32]; (c) CVD 法合成 FeTe 纳米片的过程示意图^[133]; (d) 薄层 FeTe 纳米片的光学图片^[133]; (e) 超声液相剥离二维 NiPS_3 的原理图^[136]; (f) NiPS_3 薄片 AFM 图^[136]; (g) 分子束外延生长 VSe_2 的原理图^[143]; (h) 单层 VSe_2 的 AFM 图^[143]

Fig. 2. (a) Schematic of Fe_3GeTe_2 exfoliated by Al_2O_3 -assisted mechanical method^[32]; (b) optical image of typical few-layer Fe_3GeTe_2 flakes exfoliated on top of an Al_2O_3 thin film^[32]; (c) schematic illustration of FeTe nanosheet growth route by CVD^[133]; (d) optical image of few-layer FeTe flakes^[133]; (e) schematic illustration of NiPS_3 growth route by liquid exfoliation^[136]; (f) the AFM image of NiPS_3 flakes^[136]; (g) schematic illustration of VSe_2 growth route by molecular beam epitaxy^[143]; (h) the AFM image of monolayer VSe_2 ^[143].

预先选定的衬底以及反应物分别放入炉腔两端, 通过加热反应物至蒸发, 利用气体流动带动反应物运动, 最后在衬底表面发生反应并沉积从而获得薄膜样品。

2018 年, 段镶锋课题组^[130]采用 CVD 合成方法, 以 VCl_3 和碲粉为前驱体, 成功合成了超薄二维磁性材料 VTe_2 , 所得样品大多呈六边形或三角形纳米片, 厚度可控在 3 nm 至几十纳米左右。2019 年, 中国科学院国家纳米科学中心何军课题组^[131]利用常压 CVD 方法实现了二维磁性材料 CrSe 的可控制备, 实验结果表明, 在低于 280 K 时, CrSe 在其面内方向和面外方向均展现了显著的铁磁性。2019 年, 美国莱斯大学楼峻教授课题组^[132]采用 CVD 法成功制备了室温下可稳定生长的磁性超薄氧化铁。2020 年, 南洋理工大学刘政课题组^[133]利用 CVD 方法(图 2(c))实现了 FeTe 纳米片的可控

制备(图 2(d))。输运测量显示, FeTe 纳米片呈现了厚度相关的铁磁到反铁磁的转变。

二维磁性材料大部分通过过渡金属原子提供磁矩, 这些材料熔点较高, 因此熔融盐辅助化学气相沉积是高质量二维磁性材料生长最普遍的方法之一, 主要原因是催化剂在很大程度上降低反应物的熔点, 促进其挥发。有报道称, 以碱金属盐作为催化剂, 能够显著降低反应物与产物之间的活化能势垒^[134]。张艳锋课题组^[135]也通过在 CVD 法生长的过程中加入 NaCl 催化剂, 成功合成了厚度约为 2 nm 的二维磁性材料 Cr_2S_3 薄片。

3.3 液相剥离

液相剥离法也是广泛应用于制备二维薄层材料的一种方法。通过增大层间距来减弱层状材料的层间范德瓦耳斯力作用力, 或者借助外源剪切力诱

导片层结构在平面内方向上的滑移运动进而实现剥离. 目前主要的液相剥离手段包括超声剥离法、碱金属插层剥离法、电化学插层剥离法、分子辅助剥离法等. 液相剥离法产率高, 合成条件温和, 可以作为大批量合成二维磁性材料的手段.

南洋理工大学 Dangol 等^[136]通过在甲酰胺中超声 NiPS₃ 晶体, 得到了接近单层的 NiPS₃ 纳米片 (图 2(f)), 合成过程如图 2(e) 所示. 布拉格化学与技术大学的 Gusmao 等^[85]通过剪切力剥离法成功获得了 MnPS₃ 和 MnPSe₃ 纳米片. Li 等^[137]利用锂离子插层液相剥离法制备了片层材料 VO₂. 除利用碱金属的插入和脱出剥离以外, 还可通过引入小分子气体实现层状材料的剥离. 此类反应的关键是选择合适的能够插入片层之间的前驱体, 借助超声作用, 使得小分子以气体的形式逃逸, 从而实现片层结构的剥离. 例如, 谢毅课题组^[138]利用在材料层隙中引入小分子 NH₃ 从而将块体 VS₂ 成功剥离成纳米薄片. 借助这种方法, 人们可以轻易地将二维材料单晶转变成纳米薄片, 具有大批量工业规模生产的应用价值.

3.4 液相合成

液相合成法是将原料在液相中混合、均匀分散并反应, 再以固体粉末的形式分离出来的一种方法, 主要包括溶胶凝胶法、电解法、水热法、冷冻干燥法等. 在液相反应体系中, 通过改变反应原料配比、反应条件和添加剂的使用实现对产物的物相、形貌、尺寸可控制备. 此外, 液相合成简单易行, 设备成本低且易操作, 反应条件容易控制, 生成物产率高.

2020 年, 许小红教授和薛丁江研究员^[139]合作, 以非层状材料 Cr₂Te₃ 为基础, 利用阳离子交换液相合成方法成功制备了层状铁磁 CrGeTe₃ 纳米片. 2020 年, 北京大学侯仰龙课题组^[140]利用胶体溶液合成方法, 通过钝化生长面, 将金红石型氟纳米晶体合成为零维纳米颗粒、一维纳米棒和二维纳米片. 实验结果表明, 由于产物中存在长程反铁磁序和无序表面自旋而具有正交换偏置现象. 2020 年, 华盛顿大学 Gamelin 课题组^[141]合成了二维范德瓦耳斯铁磁体 CrI₃ 胶体纳米片, 通过磁圆二色性测量证明 CrI₃ 胶体纳米片中存在磁有序. 证明该方式不但可以轻易地获得二维磁性材料纳米薄片, 且制备过程中材料仍维持相应的磁学性能.

3.5 分子束外延

分子束外延生长方法, 是指在高真空或者超高真空环境下, 在衬底上沉积原子或者分子束, 外延生长高质量单晶薄膜的技术. 分子束外延生长具有可控性强和纯度高的特点, 能够在原子层级别调控薄膜成分与厚度, 特别适合于生长超晶格, 也适合低维物理的研究.

2017 年, 修发贤教授课题组^[142]使用分子束外延法制备出了大尺寸的磁性二维 Fe₃GeTe₂ 薄膜, 且通过改变 Fe₃GeTe₂ 中 Fe 离子的浓度进一步实现了 Fe₃GeTe₂ 中居里温度和矫顽力的操控. 2018 年, 高鸿钧院士课题组^[143]成功实现了单层 VSe₂ 的分子束外延可控制备, 并于 2019 年进一步实现了其一维图案化和功能化^[144], 制备流程如图 2(g) 所示, 所得的单层 VSe₂ 的原子力显微镜 (AFM) 图如图 2(h) 所示. 2019 年, 复旦大学高春雷和吴施伟教授课题组^[61]巧妙地利用化合物分子束外延生长技术, 在真空环境中蒸发原材料并促进其以薄膜形式逐层沉积至表面, 实现原子级 CrBr₃ 的精准控制. 2019 年, 清华大学何珂和薛其坤等课题组^[145]在实验上利用分子束外延技术, 通过交替生长 Bi₂Te₃ 和 MnTe 的方法制备出具有内禀属性的磁性拓扑绝缘体 MnBi₂Te₄ 单晶薄膜, 并在实验上观测到了量子反常霍尔效应. 2020 年 4 月, 武汉大学何军课题组^[146]利用外延法实现了 1—2 个晶胞厚度 Cr₂Te₃ 单晶样品的大面积制备, 并通过调控二维 Cr₂Te₃ 的厚度实现了室温铁磁性.

4 二维磁性材料的表征

4.1 磁圆二色性

圆二色性 (CD) 是指入射偏振光通过样品时, 由于偏振光分解为左旋和右旋两种光, 且材料的手性影响这两种光的吸收系数, 使得出射光转变成椭圆偏振光, 而这种左旋与右旋光的差分吸收谱即为圆二色谱^[147]. 而磁圆二色性 (MCD) 与圆二色性产生的机理不同, 磁圆二色性是由材料磁有序诱导产生, 当磁性材料放置于一定的外加磁场中, 其磁有序导致材料对于左旋和右旋光吸收出现差异, 通过出射的椭圆偏振光的振幅及相位等信息推断材料的磁性状态, 如图 3(a) 所示.

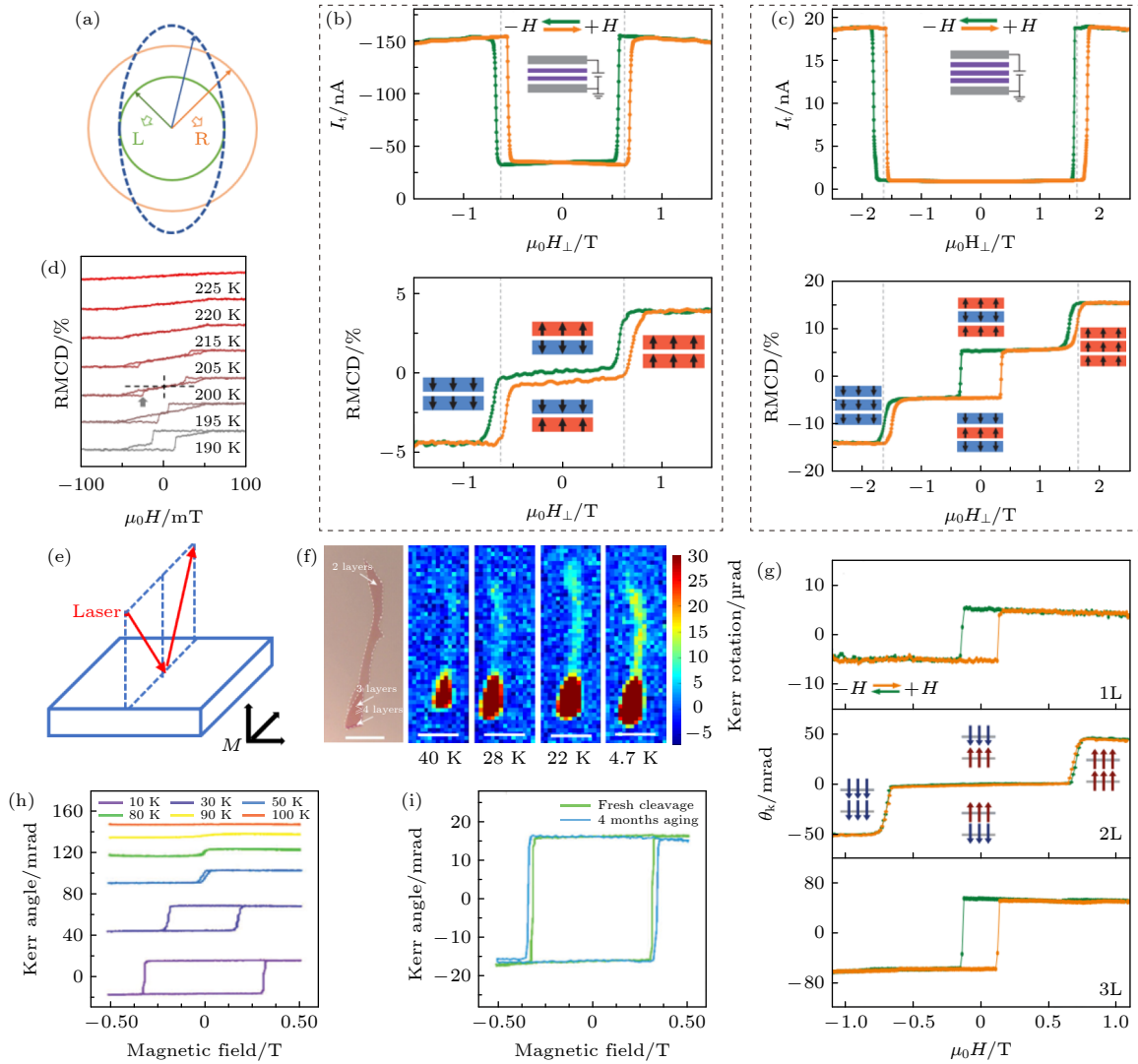


图 3 (a) 磁圆二色性原理图; (b) 和 (c) 双层和三层 CrI_3 自旋滤波器磁隧道结隧穿电流和反射磁圆二色性 (RMCD) 随外磁场 ($\mu_0 H_{\perp}$) 变化的函数关系曲线, 偏置电压分别为 -290 mV 和 235 mV , 绿色 (橙色) 曲线表示递减 (递增) 磁场^[59]; (d) 不同温度下, 厚度为 48 nm 的 Fe_3GeTe_2 样品 RMCD 信号随磁场的变化关系^[148]; (e) 磁光克尔效应原理图; (f) 双层 $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ 在不同温度下的克尔旋转信号^[30]; (g) CrI_3 的磁光克尔角与外加磁场的关系^[31]; (h) 不同温度下, Ta_3FeS_6 纳米片极向磁光克尔随磁场的变化^[151]; (i) 在空气环境 4 个月前后, Ta_3FeS_6 纳米片的 MOKE 信号随磁场变化^[151]

Fig. 3. (a) Schematic diagram of magnetic circular dichroism; (b) and (c) tunneling current and reflective magnetic circular dichroism (RMCD) as a function of out-of-plane magnetic field ($\mu_0 H_{\perp}$) of double spin-filter magnetic tunnel junctions from bilayer and trilayer CrI_3 at a selected bias voltage -290 mV and 235 mV , respectively, green (orange) curve corresponds to decreasing (increasing) magnetic field^[59]; (d) comparison of RMCD sweeps for Fe_3GeTe_2 of thickness 48 nm as a function of the magnetic field, respectively^[148]; (e) schematic diagram of magneto-optical Kerr effect; (f) Kerr rotation signals of bilayer $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ vary with temperature^[30]; (g) the magneto-optical Kerr signals of different CrI_3 layers as a function of the magnetic field^[31]; (h) the polar MOKE signal of Ta_3FeS_6 nanosheet as a function of magnetic field at different temperatures^[151]; (i) MOKE signal of Ta_3FeS_6 nanosheet as a function of magnetic field acquired before and after 4 months aging under atmospheric conditions^[151].

2018 年, 华盛顿大学许晓栋课题组^[59]报道了一种基于范德瓦耳斯异质结构的多自旋过滤器磁隧道结 (sf-MTJs), 将原子薄 CrI_3 夹在石墨烯电极之间充当自旋过滤隧道势垒。实验结果表明, 隧道磁阻随着 CrI_3 层厚度的增加而急剧增加, 通过磁圆二色性测量证明了电学特性由磁场下 CrI_3 原子层间磁有序转变所致。如图 3(b) 所示, 当外加磁场

较小时, 双层 CrI_3 材料的反射磁圆二色性 (RMCD) 信号显示内部磁矩相向排列, 呈反铁磁基态 ($\uparrow\downarrow$ 或 $\downarrow\uparrow$), 电阻较大, 此时隧穿电流约为 -30 nA 。磁场增加, 磁矩朝向同向排列, 呈完全自旋极化状态 ($\uparrow\uparrow$ 和 $\downarrow\downarrow$), RMCD 信号增加, 此时的隧穿电阻大大减小, 电流增加到约 -150 nA 。通过改变外加磁场大小切换双层 CrI_3 材料的磁化状态, 实现对

该器件磁阻的调控. 研究者还制作了三层 CrI_3 材料的自旋过滤磁隧道结, 如图 3(c) 所示, 随着层数的增加, 该器件会拥有更多的电子自旋组合, 磁阻也会呈现出阶梯式变化^[59]. 同年 8 月, 该课题组又采用磁圆二色性测量手段, 研究了较薄 (3.2 nm) 与较厚 (48 nm) Fe_3GeTe_2 样品的相变温度及磁滞回线的区别^[148]. 3.2 nm 厚度的 Fe_3GeTe_2 薄片在低于 $T_c = 204$ K 的温度下, 呈现矩形磁滞回线, 而高于 204 K 温度时, 磁滞回线和 MCD 信号消失. 如图 3(d) 所示, 对于 48 nm 厚度的 Fe_3GeTe_2 样品, 温度在 185 K 以下, 磁滞回线呈矩形状, 温度在 210 K 以上, 磁滞回线消失, 温度在 185—210 K 之间, 磁滞回线呈现复杂变化行为. 通过磁圆二色性测量不仅可以获得材料原子自旋和轨道磁矩等信息, 而且能够测量微区样品的磁性, 是一种具有特色的磁性测量方法.

4.2 磁光克尔效应

磁光克尔效应 (MOKE) 描述了线偏振光与磁性物质相互作用后反射光偏振态的改变^[149,150]. 如图 3(e) 所示, 当入射光照射到磁性材料表面时, 因磁性材料的畴结构强度和方向以及对反射光的反射情况各不相同, 将反射光收集后形成明暗相间的区域. MOKE 显微镜是一种利用磁光克尔效应来观测磁性材料磁畴、磁化过程以及记录磁化曲线的先进设备. MOKE 显微镜的优势在于不依靠真空环境, 可以在其他外场调控下实时动态地观测磁畴结构以及磁化过程中的磁畴翻转, 其空间分辨率在几百纳米至几微米之间, 适用于微纳尺度样品的磁学性能表征, 并且对样品无损伤, 能够更好地探究磁性材料中的微观机理.

2017 年, 美国加州大学伯克利分校的张翔课题组^[30] 通过磁光克尔技术研究了薄层 $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ 的铁磁特性. 图 3(f) 是双层 $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ 在不同温度下的磁光克尔信号分布. 实验结果表明, 当温度为 40 K 时, 仅厚度大于 2 层的 $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ 样品才能表现出明显的铁磁信号, 厚度为 2 层的区域的磁信号很难被检测, 随着温度逐渐降低, 2 层区域铁磁信号逐渐增强, 当温度降至 4.7 K, 2 层样品展现出明显铁磁信号. 测试结果表明, $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ 的居里温度随着厚度的减小而降低. 同年, 华盛顿大学的许晓栋课题组^[31] 利用磁光克尔技术证实了单层 CrI_3 的本征铁磁性. 如图 3(g) 所示, CrI_3 的铁磁性

具有层数依赖性, 单层、三层和块体 CrI_3 表现为铁磁性, 而双层 CrI_3 的铁磁性被抑制, 当外加磁场较弱时, 磁光克尔角几乎不变, 直到外加磁场增大到 0.65 T 时, 双层 CrI_3 发生反铁磁到铁磁的转变, 这是由于偶数层铁磁性被层间反铁磁抑制所致. 2020 年, 华中科技大学翟天佑教授和韩俊波教授^[151] 合作, 通过低温微区极向磁光克尔系统证实了薄层 Ta_3FeS_6 的铁磁性. 如图 3(h) 所示, 变温克尔测试证实了它的居里温度为 80 K. 如图 3(i) 所示, 经过空气耐久性测试后发现 Ta_3FeS_6 纳米片的磁光克尔信号与四个月之前的测试结果基本保持一致, 说明它具有良好的空气稳定性. 同期, Fe_2GeTe_3 等其他二维材料的本征铁磁性也被磁光克尔技术所证实^[152,153]. 借助磁光克尔技术, 人们才得以证实原子级二维本征磁性材料的存在, 并在将来的研究工作中, 可以借助该技术完善二维磁性材料的物理图像, 拓展材料在超快及微纳尺度下的磁动力学特性.

4.3 磁力显微镜

磁力显微镜 (MFM) 是一种扫描探针显微镜, 能够分辨几十纳米以下磁性薄膜表面附近的磁场分布, 是获取亚微米尺度微粒子磁畴分布信息的有力工具^[154]. 磁力显微镜利用镀钴磁化后的探针, 通过测量针尖和磁性样品的磁相互作用力, 获得材料表面磁畴结构图像. 如图 4(a) 所示, 每次测试对样品表面进行两次扫描, 第一次扫描采用轻敲模式, 得到样品表面形貌信息, 第二次扫描采用抬起模式, 得到样品磁性信息.

磁圆二色性 (MCD) 只能测量样品磁性的平均信号, 其空间分辨能力较差, 而 MFM 能够获得微纳尺度样品的磁性空间分布的信息, 并给出磁信号与样品层厚度之间的关系. 例如, 2019 年, Yu 等^[106] 使用 MFM 手段研究了室温下 VSe_2 薄片 (1—3 层) 的磁信息, 图 4(b) 和图 4(c) 分别表示不同厚度 VSe_2 的 MFM 相位图和高度图. 通过 VSe_2 薄片的 MFM 相位图可以得出, 与双层和三层薄片相比, 单层薄片具有更强的磁信号. 同时, 利用 MFM 手段还可通过观察二维磁性材料的磁畴结构来研究其磁性随温度变化的规律. 例如准二维巡游铁磁体 Fe_3GeTe_2 ^[148], 图 4(d) 的插图是室温下 Fe_3GeTe_2 的 MFM 图像, 无有序的磁结构, 当样品从室温冷却至 204 K 过程中, 磁畴结构逐渐出现, 并在 204 K

左右转变为复杂的支状畴结构. 温度进一步降低至 185 K, 支状畴演化为泡状畴结构并持续保持至 103 K, 演化过程如图 4(d) 和图 4(e) 所示. 在

204—103 K 温度范围内磁畴结构的两次演化证明存在两个明显的磁性变化. 此外, 使用低温磁力显微镜研究发现, 在 25—200 nm 厚度的 CrI_3 薄片

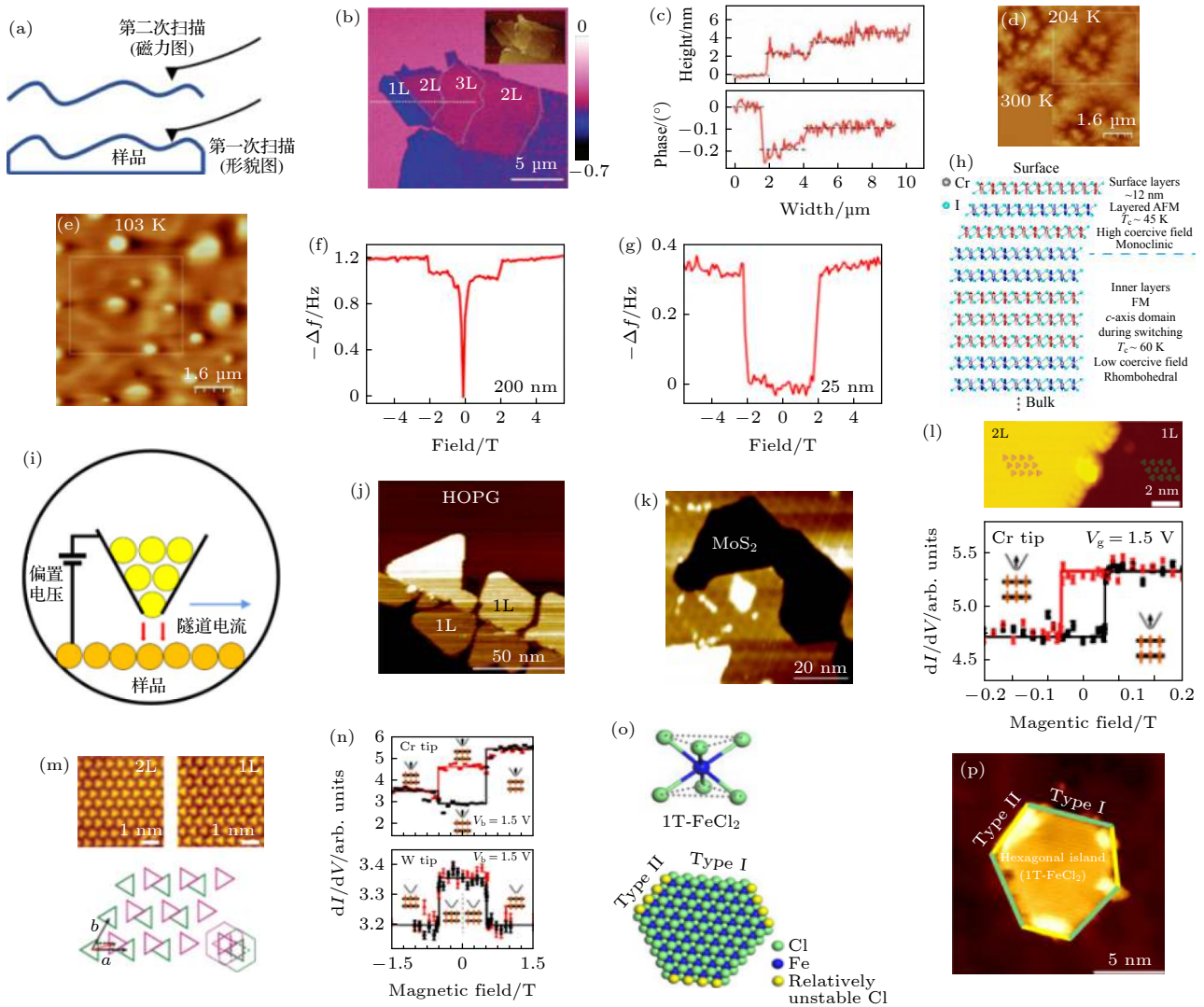


图 4 (a) 磁力显微镜工作原理图; (b) 单层/双层/三层 VSe_2 薄片的 MFM 相位图像^[106]; (c) 图 (b) 中白色虚线对应的 MFM 图像的地形高度和 MFM 相位剖面图^[106]; (d), (e) Fe_3GeTe_2 分别在 204 和 103 K 时 MFM 图像, (d) 的插图为 300 K 时的 MFM 图像, 图中白色矩形勾画出了相同的区域^[148]; (f) 200 nm 厚的 CrI_3 薄片 MFM 信号作为磁场的函数图^[155]; (g) 25 nm 厚的 CrI_3 薄片 MFM 信号作为磁场的函数图^[155]; (h) 表层和内层的堆叠顺序和自旋方向机理图^[155]; (i) 扫描隧道显微镜原理图^[155]; (j) 在热解石墨衬底上形成的单层 VSe_2 扫描隧道显微镜图, 单层 VSe_2 优先在阶梯边缘成核^[156]; (k) 在 MoS_2 衬底上形成的单层 VSe_2 扫描隧道显微镜图, VSe_2 在 MoS_2 衬底上形成更均匀的单层膜^[156]; (l) H 型双层 CrBr_3 层间的铁磁性耦合^[61]; (m), (n) R 型双层 CrBr_3 层间的反铁磁性耦合^[61]; (o) 八面体的 FeCl_6 单元 (顶图) 和六边形 1T- FeCl_2 结构的示意图 (底图)^[157]; (p) 具有两种非等边的六边形 1T- FeCl_2 的 STM 图像^[157]

Fig. 4. (a) Schematic diagram of magnetic force microscope (MFM); (b) MFM phase image of monolayer/bilayer/trilayer VSe_2 flake^[106]; (c) topography height and MFM phase profiles of the MFM image corresponding to the white dashed line in panel (b)^[106]; (d), (e) MFM domain images for Fe_3GeTe_2 at 204 K and 103 K, respectively, inset of (d) is the MFM image at 300 K, and the white rectangles outline the same area^[148]; (f) MFM signal as a function of magnetic field for 200 nm CrI_3 flake; (g) MFM signal as a function of magnetic field for 25 nm CrI_3 flake^[155]; (h) illustration of the stacking orders and spin configurations insurface and inner layers^[155]; (i) schematic diagram of scanning tunneling microscope^[155]; (j) the STM image of VSe_2 monolayer on HOPG, VSe_2 monolayer islands preferentially nucleate at step edges on HOPG^[156]; (k) the STM image of VSe_2 monolayer on MoS_2 , the growth of VSe_2 monolayer on MoS_2 is more uniform and gives rise to larger monolayer islands^[156]; (l) ferromagnetic coupling between H-type bilayer CrBr_3 layers^[61]; (m), (n) antiferromagnetic coupling between R-type bilayer CrBr_3 layers^[61]; (o) schematic illustration of an octahedral FeCl_6 unit (top) and a hexagonal island of FeCl_2 with a 1T structure (bottom)^[157]; (p) STM image of 1T- FeCl_2 with two non-equilateral hexagons^[157].

铁磁态与反铁磁态共存^[155]. 图 3(f) 和图 3(g) 分别为 200 与 25 nm CrI₃ 薄片的 MFM 信号随磁场变化的关系曲线图. 图 3(f) 的 MFM 曲线记录了 200 nm 薄片磁矩完全反转时的变化过程, 当磁场从 5 T 的完全极化状态开始向下扫描时 MFM 信号基本保持恒定, 到 2 T 左右信号有所减小, 之后再次保持基本恒定. 当磁场低于 0.2 T, 信号迅速降至零. 图 3(f) 中 MFM 信号变化过程的两个阶段表明, CrI₃ 薄片可以分成两组具有不同磁性的表层和内层, 即反铁磁层和铁磁层. 如图 3(g) 所示, 25 nm CrI₃ 薄片的 MFM 信号仅在 2 T 时存在一个骤降过程. 通过计算得到 CrI₃ 薄片的反铁磁层厚度大约为 25 nm, 薄片剩余部分为铁磁层. 当厚度逐渐降低, 铁磁层逐渐萎缩, 直至总厚度低于 25 nm 时铁磁层消失, 整个薄片表现为反铁磁性, 如图 3(h) 所示. 以上实验结果表明, 磁性材料的磁性和其晶体结构有着非常密切的联系. 总之, 磁力显微镜技术对磁性材料的研究十分有益, 是一种可靠的观察纳米磁性材料微观磁性分布的技术.

4.4 扫描隧道显微镜

扫描隧道显微镜 (STM) 作为一种扫描探针显微术工具, 其工作原理是利用探针贴近样品表面时产生的隧穿电流变化来获得样品表面信息 (图 4(i)). 相比于 AFM, STM 具有更高的分辨率. STM 除了可用于观察样品表面形貌外, 还可以用探针进行原子操控, 进行刻写和修复表面缺陷, 是纳米微观科学研究的有力工具.

2018 年, Bonilla 等^[156] 报道单层 VSe₂ 在室温下具有铁磁性, 并通过 STM 对其形貌进行表征. 如图 4(j) 和图 4(k) 所示, 在热解石墨烯衬底上, VSe₂ 优先在阶梯边缘成核生长, 而在 MoS₂ 衬底上生长较为均匀, 可形成较大的单层膜, 同时由于 VSe₂ 和 MoS₂ 的晶格不匹配而导致 MoS₂ 衬底上生长的单层 VSe₂ 呈现出莫尔条纹. 2019 年, 复旦大学高春雷教授课题组^[61] 利用原位自旋极化扫描隧道显微镜, 直接将原子晶格结构与观察到的磁结构联系起来, 理清了双层 CrBr₃ 的堆叠结构和层间耦合之间的关联. 如图 4(l)–(n) 所示, 双层膜 CrBr₃ 具有 H 型和 R 型两种堆叠结构, 通过自旋极化扫描隧道显微技术探测发现 H 型堆叠的 CrBr₃ 双层膜磁滞回线呈现出两个平台, 而 R 型堆叠呈现出四个平台, H 型堆叠的双层 CrBr₃ 表现为铁磁耦

合, 而 R 型表现为反铁磁耦合. STM 还可以作为判断相结构的依据. 2020 年, Zhou 等^[157] 成功生长出具有铁磁基态的单层 1T-FeCl₂, 如图 4(o) 和图 4(p) 所示, 具有 1T 结构的单层六边形 FeCl₂ 边缘部分呈现出两种非等价末端, 一种为 Cl 原子与单个 Fe 原子结合, 另一种为 Cl 原子与两个 Fe 原子结合, 前者磁性更强且在 STM 观察下显得更为明亮, 因此可以通过 STM 手段来鉴定 1T-FeCl₂ 的磁性边界.

4.5 偏振拉曼光谱

拉曼光谱是一种简单无损的光学表征手段, 通过分析散射光与入射光的频率差异得到材料内部的晶格振动信息. 它主要根据材料的特征拉曼峰强度或者位置的变化来确定材料的厚度以及振动模式. 在磁性材料中, 当自旋磁矩按照一定规则排列时, 两个磁子的散射体现在拉曼光谱的峰强或峰位上, 因此通过峰强或者峰位的变化即可观测磁性材料的磁转变.

2016 年, Lee 等^[89] 借助于拉曼光谱证实少数层 FePS₃ 的奈尔温度为 118 K. 图 5(a) 和图 5(b) 为不同厚度 FePS₃ 样品的拉曼峰强度随着温度的变化, 图中 P_{1a} 峰的强度急剧增强时的温度即为奈尔温度, 它并未随着样品厚度的改变而发生明显的变化. 同年, Tian 等^[158] 通过高分辨率显微拉曼散射测量来探索少层 Cr₂Ge₂Te₆ 晶格与磁性之间的相互作用. 图 5(c) 和图 5(d) 为剥离的 Cr₂Ge₂Te₆ 样品在低能电子模式 E_g¹(78.6) 和 E_g²(85.3) 下拉曼光谱随温度的变化关系. 在 T_c 以下, E_g¹ 模式附近出现一个额外的振动峰, E_g² 模式变得极其平缓. 随着温度的降低和磁序的出现, 分裂明显增加, 证明了二维原子晶体中存在自旋声子耦合. 2020 年, 南方科技大学黄明远课题组与赵悦课题组^[62] 合作, 通过偏振拉曼光谱探测声子的光散射性能来研究单层和双层 CrI₃ 中的磁光效应. 如图 5(e) 和图 5(f) 所示, 当对单层 CrI₃ 样品施加外磁场使自旋发生翻转时, A_{1g} (128 cm⁻¹) 模式的散射光强度发生跳变. 如图 5(g) 和图 5(h) 所示, 当对双层 CrI₃ 样品施加外磁场时, A_{1g} (128 cm⁻¹) 模式在低于居里温度以下劈裂为两个模式, 当外加磁场将双层 CrI₃ 调控为铁磁态时, 新劈裂的峰消失. 作为一种较方便实现的测量手段, 人们通过观察拉曼信号

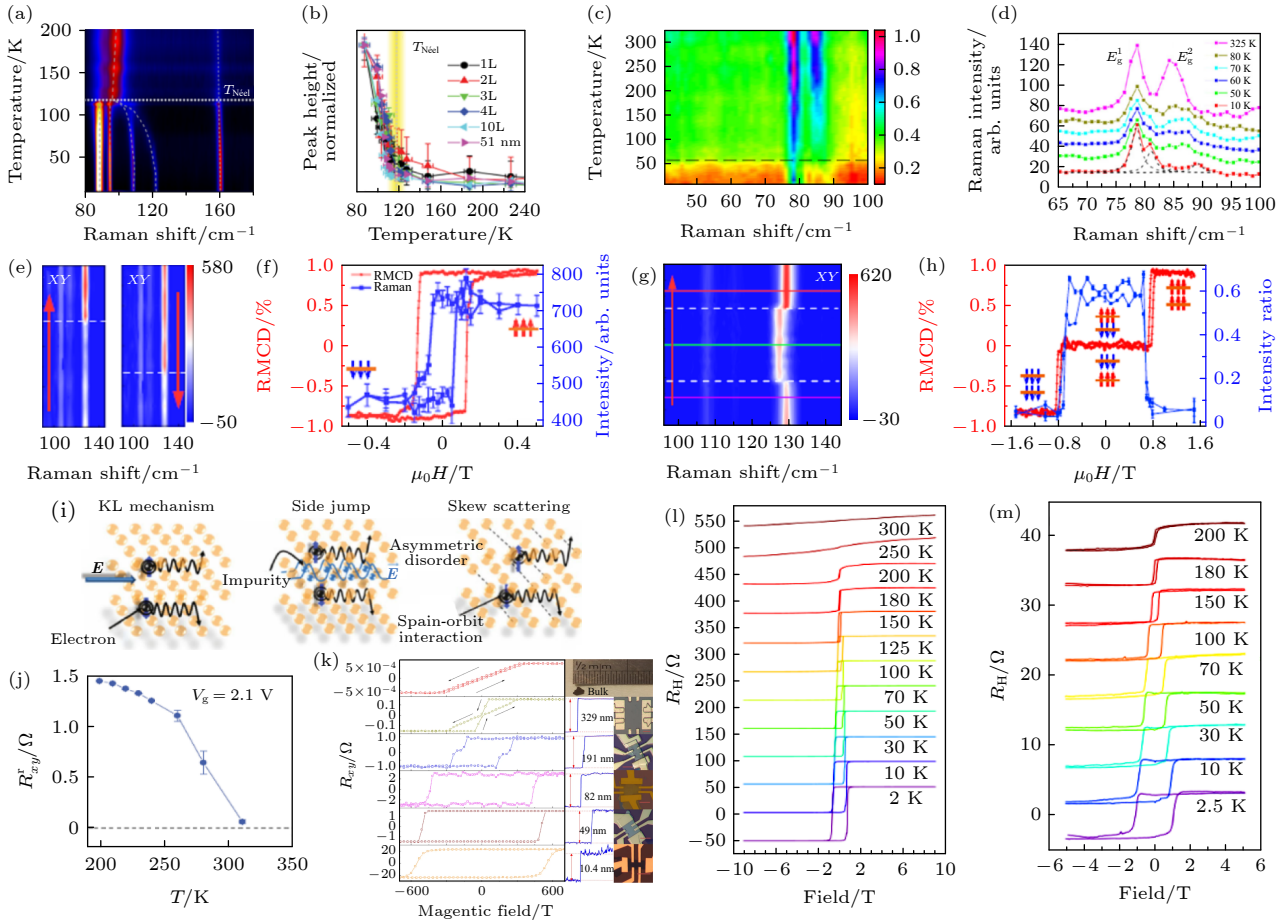


Fig. 5. (a) Temperature dependent Raman mapping of few layers FePS₃ temperature dependent^[89]; (b) the Raman intensity as a function of temperature for different thickness FePS₃ of P_{1a} mode^[89]; (c) temperature dependent Raman spectra mapping for Cr₂Ge₂Te₆ of the E_g¹ and E_g² modes^[158]; (d) the original Raman diagram of few layer Cr₂Ge₂Te₆ at different temperatures^[158]; (e) the evolution process of polarization Raman spectra for monolayer CrI₃ with magnetic field^[62]; (f) comparison of Raman strength and MCD for monolayer CrI₃^[62]; (g) the evolution process of polarization Raman spectra of bilayer CrI₃ with magnetic field^[62]; (h) comparison of Raman strength and MCD for bilayer CrI₃^[62]; (i) the mechanism of anomalous Hall effect; (j) the remanent Hall resistance R_{xy}^r as a function of temperature for four-layer Fe₃GeTe₂^[32]; (k) the R_{xy} as a function of magnetic field for different thickness Fe₃GeTe₂ nanosheet at 2 K^[111]; (l) the R_{xy} as a function of magnetic field for Fe₃GeTe₂ heterojunction at different temperatures^[142]; (m) the R_{xy} as a function of magnetic field for Fe₃GeTe₂/MnTe heterojunction at different temperatures^[142].

的变化, 更加轻易地研究微纳尺度二维磁性材料在厚度、温度、应力、磁场等物理场影响下磁结构的变化情况。

4.6 反常霍尔效应

反常霍尔效应是一种不需要外加磁场即可存在的霍尔效应, 主要包括本征机制、侧跃机制和斜散射机制三种机制(图 5(i)). 它普遍存在于铁磁材料中, 其反常霍尔电阻与铁磁材料磁矩成正比关

系, 使其成为观察各种磁性材料微观磁矩方向的重要手段。

2018 年, 张远波教授课题组^[32]通过观测反常霍尔效应来研究少层 Fe₃GeTe₂ 中的磁性. 图 5(j) 为外加电场的条件下四层 Fe₃GeTe₂ 反常霍尔电阻与温度变化的关系曲线, 可知, 少层 Fe₃GeTe₂ 铁磁转变温度 T_c 可以达到室温以上 (310 K). 同年, Tan 等^[111]也研究了不同厚度的单晶金属 Fe₃GeTe₂ 纳米片的反常霍尔效应测量. 图 5(k) 是不同

厚度 Fe_3GeTe_2 薄片在 2 K 温度下的反常霍尔电阻随磁场变化的关系曲线, 厚度小于 200 nm 的 Fe_3GeTe_2 纳米薄片具有接近方形磁环的单一硬磁相和较大的矫顽力. Fe_3GeTe_2 除通过电场调控居里温度外还可以通过构筑异质结的方式改变矫顽力的大小. 图 5(l) 和图 5(m) 分别为单个 Fe_3GeTe_2 与 $\text{Fe}_3\text{GeTe}_2/\text{MnTe}$ 异质结在不同温度下的反常霍尔电阻随磁场变化的关系曲线, 实验结果表明, 在相同条件下, $\text{Fe}_3\text{GeTe}_2/\text{MnTe}$ 异质结的矫顽力是单个 Fe_3GeTe_2 的矫顽力 2 倍^[142]. 由于电学信号对于磁结构变化十分敏感, 因此经常借助反常霍尔效应来鉴定微纳尺度或者异质结界面的磁性变化.

5 二维磁性材料的调控

最近, 具有磁有序结构的二维磁性材料由于在自旋电子学以及高密度存储等方面具有重要的应用价值而受到广泛关注^[159]. 自 2017 年成功制备二维磁性材料如 CrI_3 和 $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ 以来, 其磁性调控一直被重点关注. 目前主要的调控方式有静电掺杂、插层调控、应力调控和界面调控等.

5.1 静电掺杂

静电掺杂是二维磁性材料调控的重要方式之一, 它是通过构筑基于二维磁性材料的场效应晶体管, 然后调节门电压, 改变磁性材料的载流子浓度、轨道占据和发生的电化学反应^[160], 甚至改变其磁各向异性, 进而调控其磁性强弱和类型. 2014 年, 杨金龙课题组^[52]通过第一性原理计算, 提出通过电子和空穴掺杂可以诱导 MnPSe_3 纳米片从反铁磁半导体转变为铁磁半金属. 2015 年, Louie 教授课题组^[161]的理论工作表明, 空穴掺杂可引起单层 GaSe 的铁磁相变. 2016 年, Nachtigall 教授课题组^[68]也根据第一性原理计算得出空穴和电子掺杂可以提高单层 VCl_3 和 VI_3 的铁磁耦合. 众多理论工作都表明, 可以通过静电掺杂的手段来实现二维磁性材料磁有序的调控.

2017 年二维本征磁性材料 $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ ^[30] 和 CrI_3 ^[31] 被成功制备, 之后在实验上证明了静电掺杂可以调节二维材料磁性这一结论, 主要有两项代表性的成果. 2018 年, 康奈尔大学的麦建辉教授课题组^[51]在实验上通过静电掺杂使用 CrI_3 -石墨

烯垂直异质结构控制单层和双层 CrI_3 的磁性. 如图 6(a) 所示, 单层和双层的 CrI_3 被封装于绝缘体 h-BN 中, 之后在顶部和底部分别盖上石墨烯作为外输运测量的顶电极和底电极, 用以测量单层和双层 CrI_3 的磁化率. 图 6(b) 表明单层 CrI_3 的磁性随栅极电压和掺杂浓度的变化而变化, 可知, 在单层 CrI_3 中, 掺杂改变了饱和磁化强度、矫顽力和居里温度. 随着掺杂空穴的浓度不断增大, 单层 CrI_3 磁序逐渐增强, 随着掺杂电子的浓度不断增大, 单层 CrI_3 的磁序逐渐减弱. 图 6(c) 是双层 CrI_3 在 4 K 下掺杂密度-磁场相图, 当电子浓度掺杂大于 $2.5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ 时, 可以在无外加磁场的情况下使双层 CrI_3 从反铁磁基态转变为铁磁基态. 实验结果证明通过静电掺杂可有效地控制单层和双层 CrI_3 的磁性, 特别是在无外界磁场的情况下, 诱导双层 CrI_3 从 AFM-FM 跃迁. 同年, 中国科学院金属研究所张志东研究员课题组^[94]成功实现二维 $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ 中自旋与电荷的双极电场操控. 他们将少层 $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ 封装于两层氮化硼之中构筑范德瓦耳斯异质结场效应器件, 系统地进行了电学和磁学测量. 图 6(d) 为 $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ 异质结场效应器件图, 图 6(e) 和图 6(f) 分别表示了 40 K 低温和不同正负门电压下, 磁光克尔角随磁场的变化关系. 实验结果表明, 在双极门电压调控下, 基于二维范德瓦耳斯铁磁体 $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ 自旋场效应器件的磁性得到有效调控, 从而证实了基于二维范德瓦耳斯铁磁体的自旋场效应器件的可行性.

5.2 插层调控

理论认为, 在二维范德瓦耳斯材料体系中层间交换耦合很大程度取决于层间距, 因此可以通过插层调控改变二维磁性材料的层间距, 进而影响二维磁性材料的磁序排列. 近年来, 二维磁性材料 $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ ^[30] 和 CrI_3 ^[31] 在实验上被成功制备, 并且利用磁光克尔手段证实了本征长程磁序的存在. 目前已发现的二维本征磁性材料临界温度远低于室温, 如何提高现有二维磁性材料的居里温度对其在自旋电子学和磁存储器件中的应用十分关键. 复旦张远波课题组^[32]以 Fe_3GeTe_2 为研究对象, 成功利用锂离子插层将 $\text{Fe}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ 的居里温度调节至 310 K. 通过测量少层 Fe_3GeTe_2 的电输运特性发现其铁磁转变温度随着层数的减小而急剧降低, 图 7(a) 为其相图随层数和温度的变化关系.

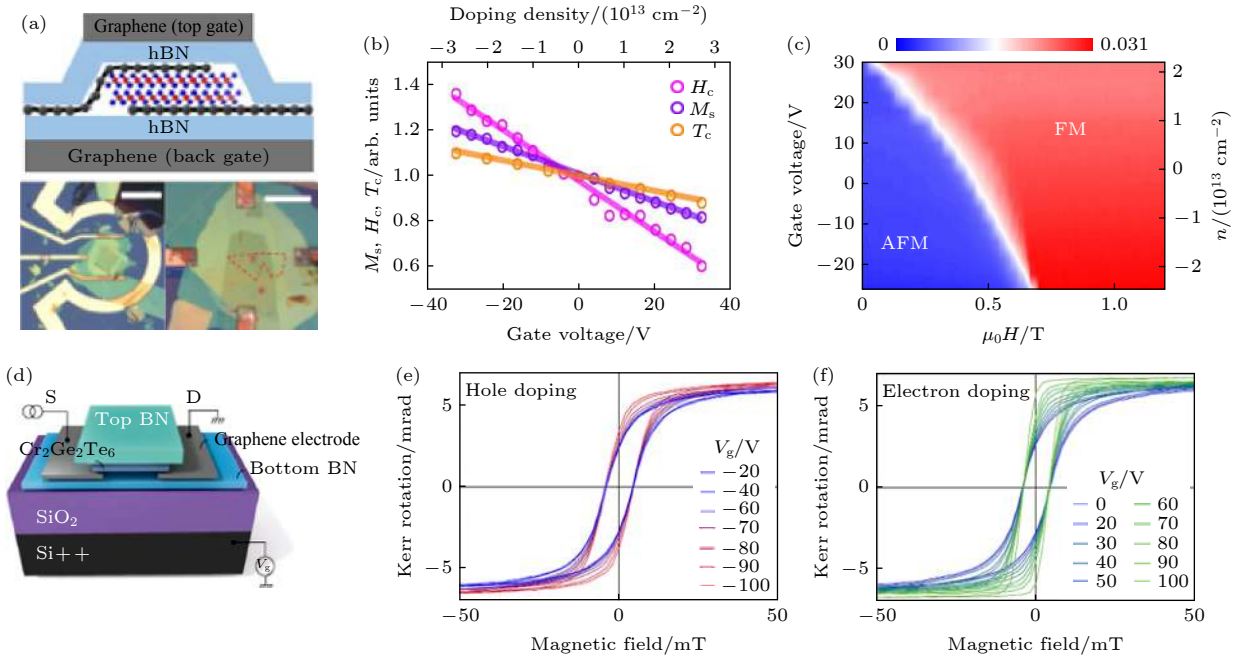


图 6 (a) 顶部: 双栅极双层 CrI_3 场效应器件的示意性侧视图, 其中双分子层 CrI_3 被封装在少层石墨烯中, 石墨烯作为平面外输运测量的源极和漏极; 底部: 单双层样品器件的光学显微图. 左下图, 用于单层 CrI_3 的磁化率测量的电极结构, 比例尺为 $50 \mu\text{m}$; 右下图, 用于双层 CrI_3 的磁化率测量的电极结构, 比例尺为 $20 \mu\text{m}$; 红色虚线为双层样品的边界^[51]. (b) 单层 CrI_3 的磁性随栅极电压 (底轴) 和诱导掺杂密度 (顶轴) 变化的函数^[51]. (c) 双层 CrI_3 中, 在 4 K 下掺杂密度-磁场相图^[51]. (d) 少数层 h-BN/ $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ /h-BN 范德瓦耳斯异质结器件^[94]. (e) 40 K, 负门电压下磁光克尔角随磁场的变化^[94]. (f) 40 K, 正门电压下磁光克尔角随磁场的变化^[94].

Fig. 6. (a) Top: A schematic side view of a dual-gate bilayer CrI_3 field-effect device. Bilayer CrI_3 is encapsulated in few-layer graphene, which also serves as source and drain electrodes for out-of plane transport measurements. Bottom: An optical micrograph for monolayer and bilayer CrI_3 sample devices. Scale bars, $50 \mu\text{m}$ (left panel) and $20 \mu\text{m}$ (right panel). The metallic ring structure (left panel) is used to create a magnetic field for the susceptibility measurement for monolayer CrI_3 . The electrode structure (right panel) is used for the susceptibility measurement for bilayer CrI_3 , the red dashed line marks the boundary of a bilayer sample in the right panel^[51]. (b) The magnetic properties of monolayer CrI_3 as a function of gate voltage (bottom axis) and induced doping density (top axis)^[51]. (c) Doping density-magnetic field phase diagram at 4 K for monolayer CrI_3 ^[51]. (d) Schematic diagram of a few-layered h-BN/ $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ /h-BN heterojunction^[94]. (e) Kerr angle as a function of magnetic field at 40 K for negative gate voltages^[94]. (f) Kerr angle as a function of magnetic field at 40 K for positive gate voltages^[94].

相比于块材 205 K 的铁磁转变温度, 层数越少, 铁磁转变温度越低. 单层的 T_c 最低, 仅为 15 K, 说明二维材料的磁性会受到维度的影响. 此外, 该课题组还通过锂离子插层手段制备了 Fe_3GeTe_2 离子场晶体管 (如图 7(b) 插图), 将少层 Fe_3GeTe_2 的铁磁转变温度调控至室温以上. 图 7(b) 为电导率随磁场的变化关系图, 图 7(c) 是不同的栅压下, 反常霍尔电阻随磁场的变化关系, 证明了少层 Fe_3GeTe_2 的铁磁性确实会受到门电压的调控. 如图 7(d) 所示, 在施加正电压后样品的 T_c 随栅极电压的变化较为复杂, 在栅极电压约等于 1.75 V 时, 铁磁转变温度达到最高, 超过了室温. 另外 T_c 关于门电压调控出现的两个峰位正好对应图 7(b) 电导变化的峰位, 说明样品的电子结构在栅压调控时发生了变化. 如图 7(e) 所示, 在四层的 Fe_3GeTe_2 样品中观

察到霍尔电阻随外加磁场在 310 K 仍有回滞, 进而从侧面证明了少层 Fe_3GeTe_2 被离子调控后其转变温度可达到室温以上. 以上实验为今后基于此类材料研发超高密度、栅压可调、且室温可用的磁电子学器件提供了可能.

5.3 应力调控

同插层调控原理类似, 应力通过改变二维磁性材料的层间距, 调控材料的堆垛结构, 从而改变其层间耦合方式, 最终影响其磁序排列. 2014 年, 研究者通过理论计算预测, 当对 $\text{Cr}_2\text{X}_2\text{Te}_6$ ($X = \text{Si}, \text{Ge}$) 纳米带施加垂直压力时, 可以有效调节其磁性耦合强度^[162]. 同年, 澳门大学潘辉^[163] 根据第一性原理计算发现, 随着张力的增加, 氢化的单分子层 VTe_2 的磁状态由反铁磁转变为铁磁.

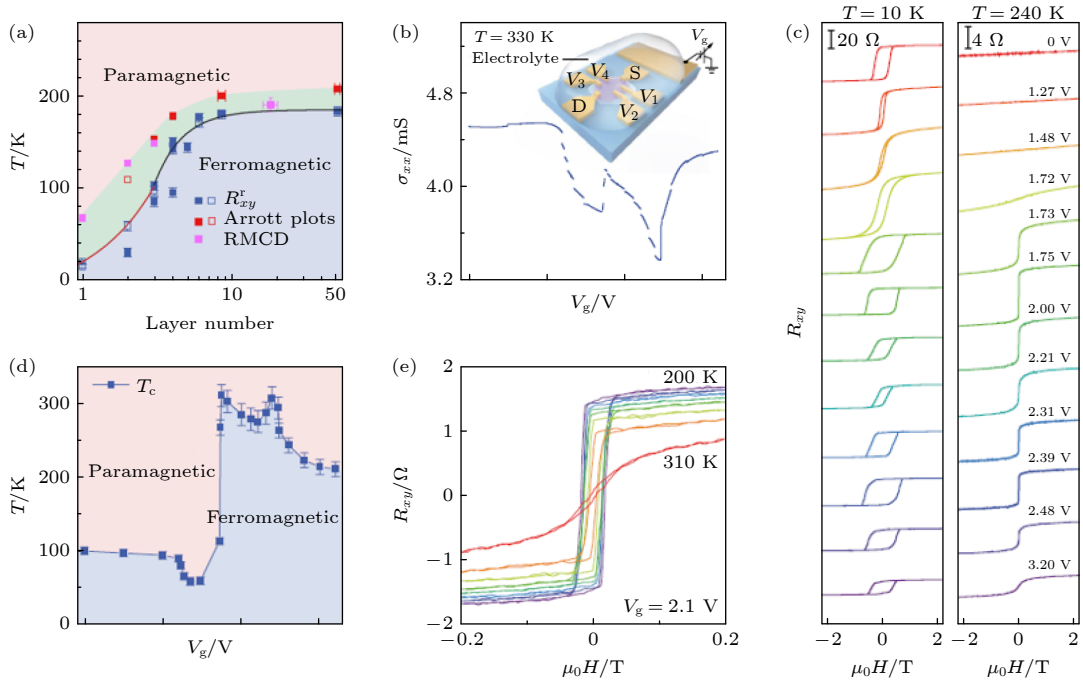


图 7 (a) Fe_3GeTe_2 的磁结构随厚度和温度的变化^[32]; (b) 在三层 Fe_3GeTe_2 样品中获得的电导与门电压的关系, 测试温度为 330 K, 插图为 Fe_3GeTe_2 离子场晶体管^[32] 示意图, 其中 S, D 分别代表源电极和漏电极, V_n 表示探测电压, 固态栅极覆盖了样品和周围电极^[32]; (c) 三层 Fe_3GeTe_2 在特定栅压下 ($T = 10\text{ K}$ 和 $T = 240\text{ K}$) 的反常霍尔电阻随磁场的变化曲线^[32]; (d) 三层 Fe_3GeTe_2 温度和栅压的相图^[32]; (e) 在栅极电压 $V_g = 2.1\text{ V}$ 时, 四层 Fe_3GeTe_2 在室温附近的反常霍尔电阻随磁场的变化^[32]

Fig. 7. (a) Phase diagram of Fe_3GeTe_2 (FGT) as a function of layer number and temperature^[32]. (b) conductance as a function of gate voltage V_g measured in a trilayer FGT device. Data are obtained at $T = 330\text{ K}$, the inset shows a schematic of the FGT device structure and measurement setup, S and D label the source and drain electrodes, respectively, and V_n labels the voltage probes. The solid electrolyte covers both the FGT flake and the side gate^[32]. (c) R_{xy} as a function of external magnetic field recorded at representative gate voltages obtained at $T = 10\text{ K}$ and $T = 240\text{ K}$ ^[32]; (d) the phase diagram of the trilayer FGT sample as a function of the gate voltage and temperature^[32]; (e) R_{xy} of four-layer FGT as a function of magnetic field under a gate voltage of $V_g = 2.1\text{ V}$ at room temperature^[32].

2019 年, 康奈尔大学的 Mak 教授和单洁教授课题组^[164] 在薄层 CrI_3 上借助压力实现了磁性调控. 通过对薄层 CrI_3 施加高达 2 GPa 的静水压力, 其晶体结构 (如图 8(a) 所示) 从单斜相转变为六方相, 磁性也从层间反铁磁转变为铁磁. 图 8(b) 和图 8(c) 为该实验器件的光学图片和示意图. 根据磁圆二色性测量发现, 在低温 3.5 K 时, 两层和五层 CrI_3 样品在施压前 (图 8(d)) 和施压后 (图 8(e)) 的 MCD 随磁场变化关系存在差异, 证明压力可以改变单层 CrI_3 样品的层间磁性耦合状态. 同年, 华盛顿大学许晓栋教授课题组^[165] 也报道了二维磁体 CrI_3 中的磁性随压力的变化. 通过如图 8(h) 所示的实验装置, 验证了随着压力的改变, 双层 CrI_3 隧道电流随磁场的变化曲线也呈现出不同的变化规律 (图 8(f)). 如图 8(g) 所示, 静水压力能使层间磁耦合增加一倍以上, 从而引起双层 CrI_3 从反铁磁相到铁磁相的转变. 同时压力也能引起三层 CrI_3

产生三相共存的磁畴, 其中一相为铁磁相 (图 8(i)), 另外两相为反铁磁相 (图 8(j) 和图 8(k)). 2020 年, 南京大学缪峰课题组^[166] 利用自主研发的三端应变装置对二维磁性材料 Fe_3GeTe_2 的磁性状态进行了原位单轴应变调控研究, 证实了对 Fe_3GeTe_2 材料施加的应变力从 0.65% 提升到 0.71% 时能够实现磁翻转. 同时, 实验结果也显示, 随着应力的增大, Fe_3GeTe_2 样品的居里温度 T_c 呈线性增加, 而磁畴转变温度则先增大后趋于饱和. 他们还与中国人民大学季威课题组合作, 利用第一性原理计算分析了 Fe_3GeTe_2 磁各向异性性能及磁交换作用同单轴应变的关系. 通过计算发现, 磁各向异性性能随着应变的增加而显著上升, 同时验证了实验观测到的应变调控行为来源于磁各向异性性能的变化.

5.4 界面调控

界面调控主要通过不同材料界面接触产生近

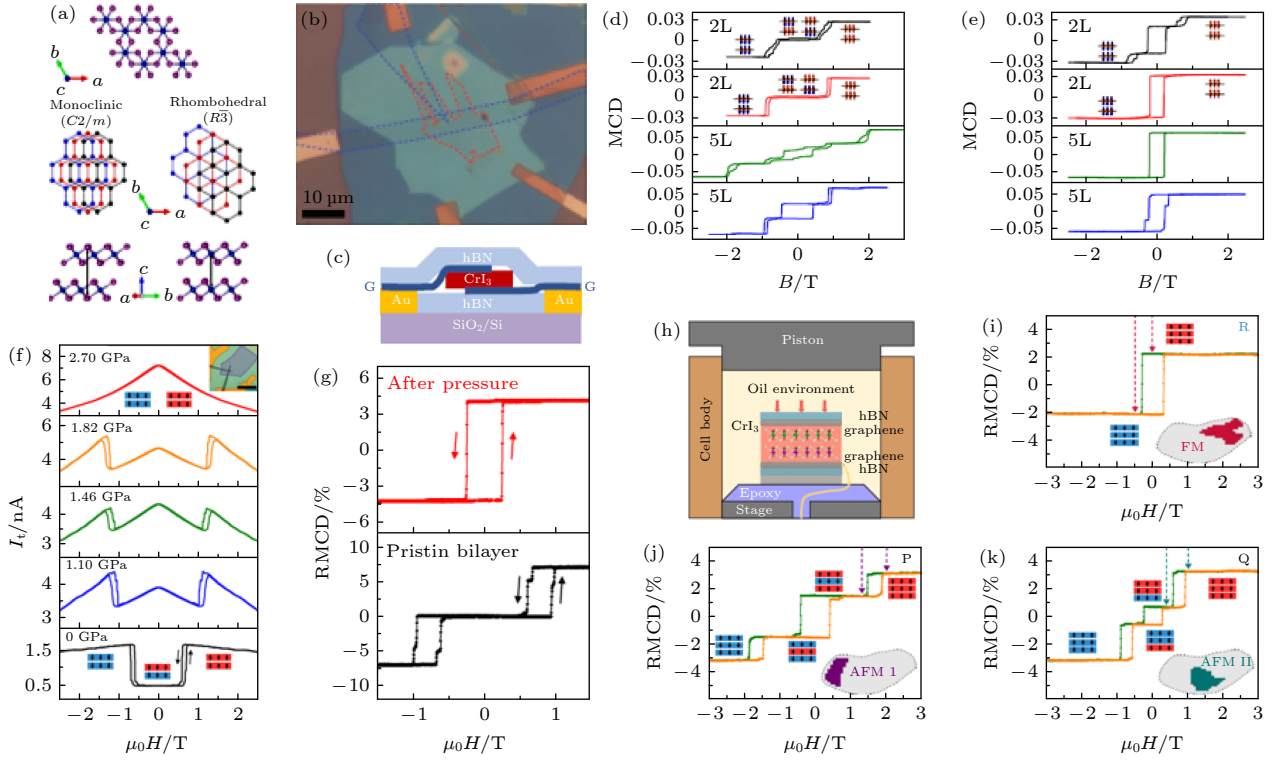


图 8 (a) CrI_3 晶体结构, 分别为单斜相(左)和六方相(右)^[164]; (b) CrI_3 隧道结的光学图片^[164]; (c) CrI_3 隧道结的侧面示意图^[164]; (d), (e) 在施加压力前(d)后(e)两个 2 层(2L)和两个 5 层(5L)区域, 在 3.5 K 时, MCD 随磁场的变化^[164]; (f) 双层 CrI_3 隧道结中, 不同压力下, 隧道电流随磁场的变化^[165]; (g) 双层 CrI_3 隧道结施加压力前后 RMCD 信号随磁场的变化^[165]; (h) 高压实验装置示意图^[165]; (i), (j), (k) 三层 CrI_3 中其中任意三点的 RMCD 随磁场的变化^[165]

Fig. 8. (a) Crystal structure of CrI_3 , the monoclinic phase (left) and the hexagonal phase (right)^[164]; (b) the optical image of CrI_3 tunnel junction^[164]; (c) the side view of the CrI_3 tunnel junction^[164]; (d), (e) the MCD for 2L and 5L CrI_3 before (d) and after (e) pressured as a function of the magnetic field under the temperature of 3.5 K^[164]; (f) the tunnel current for bilayer CrI_3 as a function of the magnetic field under different pressures^[165]; (g) the RMCD signal for bilayer CrI_3 tunnel junction as a function of the magnetic field before and after pressured^[165]; (h) schematic of high-pressure experimental set-up^[165]; (i), (j), (k) the RMCD signal for any three points of trilayer CrI_3 as a function of the magnetic field^[165].

邻耦合效应, 进而影响其磁学性能。相比于静电掺杂等外场调控, 它是一种无需额外能耗的调控方式。2019 年, Wee 教授课题组^[167]通过实验证实 Co 颗粒和 VSe_2 薄片界面发生了磁跃迁, 但是该实验为点跟面的接触, 存在接触不均匀和接触面积较小等问题。相较于点面接触, 更希望通过面面接触以便更有效地调控二维材料磁性。2020 年, 韩俊波研究员课题组^[168]搭建了两层 $\text{FePS}_3/\text{Fe}_3\text{GeTe}_2$ 异质结和三层 $\text{FePS}_3/\text{Fe}_3\text{GeTe}_2/\text{FePS}_3$ 异质结, 并研究了异质结的磁学性能。如图 9(a) 和图 9(b) 所示, 无论是双层 $\text{FePS}_3/\text{Fe}_3\text{GeTe}_2$ 异质结还是三层 $\text{FePS}_3/\text{Fe}_3\text{GeTe}_2/\text{FePS}_3$ 异质结, 都与单个 Fe_3GeTe_2 有较大的差异, 且由于近邻耦合效应二者均表现出交换偏置现象(图 9(c) 和图 9(d))。同时, 如图 9(e) 和图 9(f) 所示, 异质结的磁性能增强一倍, 居里温度提高 30 K。该研究表明铁磁/反铁磁近邻

耦合效应有效地调控了二维材料的磁性, 为未来研制基于二维磁性材料的室温自旋电子学器件提供了方向。

6 结论与展望

随着物联网、人工智能以及 5 G 互联网技术的日渐成熟, 人类社会正逐步进入万物互联时代, 基于硅的传统电子学已经无法满足“后摩尔时代”信息处理的要求, 而基于电子自旋调控实现信息存储和处理的自旋电子学作为一门新兴学科开始崛起。与基于电荷调控的传统电子学器件相比, 自旋电子学器件因具有功耗低、速度快、非易失性等优点而受到广泛关注。新材料、新物理效应与新器件的不断出现, 对材料在自旋电子学的应用提出了更高的要求。近年来, 二维磁性材料的不断发展壮大

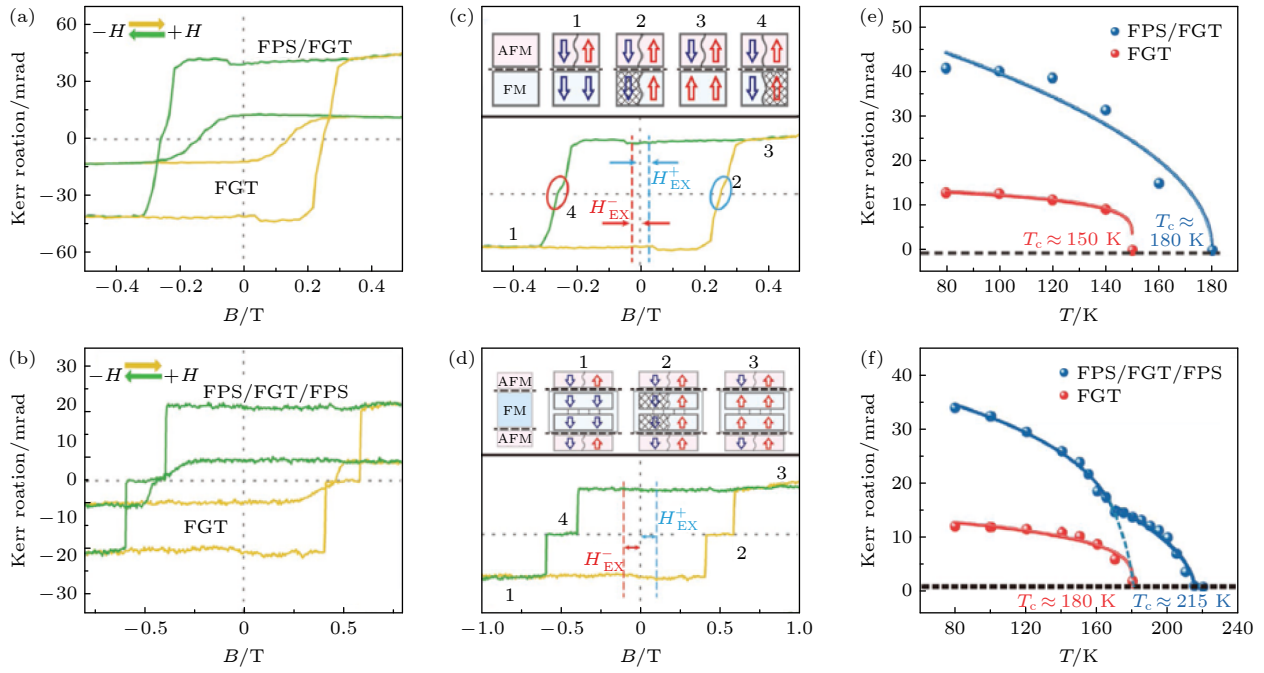


图9 (a) Fe_3GeTe_2 及 $\text{FePS}_3/\text{Fe}_3\text{GeTe}_2$ 异质结的克尔旋转角随磁场的变化曲线^[168]; (b) Fe_3GeTe_2 及 $\text{FePS}_3/\text{Fe}_3\text{GeTe}_2/\text{FePS}_3$ 异质结的克尔旋转角随磁场的变化曲线^[168]; (c) 双层反铁磁/铁磁异质结 $\text{FePS}_3/\text{Fe}_3\text{GeTe}_2$ 和 (d) 三层反铁磁/铁磁/反铁磁异质结 $\text{FePS}_3/\text{Fe}_3\text{GeTe}_2/\text{FePS}_3$ 表现出的交换偏置现象^[168]; (e) Fe_3GeTe_2 及 $\text{FePS}_3/\text{Fe}_3\text{GeTe}_2$ 异质结的克尔旋转角随温度的变化曲线^[168]; (f) Fe_3GeTe_2 及 $\text{FePS}_3/\text{Fe}_3\text{GeTe}_2/\text{FePS}_3$ 异质结的克尔旋转角随温度的变化曲线^[168]

Fig. 9. (a) The Kerr rotations as a function of magnetic field for Fe_3GeTe_2 (FGT, yellow curves) and $\text{FePS}_3/\text{Fe}_3\text{GeTe}_2$ (FPS/FGT, green curves)^[168]; (b) the Kerr rotations as a function of magnetic field for FGT (yellow curves) and $\text{FePS}_3/\text{Fe}_3\text{GeTe}_2/\text{FePS}_3$ (FPS/FGT/FPS, green curves)^[168]; the exchange bias phenomenon for (c) bilayer antiferromagnetic/ferromagnetic heterojunction FPS/FGT and (d) trilayer antiferromagnetic/ferromagnetic/antiferromagnetic heterojunction FPS/FGT/FPS under the different external magnetic fields^[168]; (e) the Kerr rotations as a function of the temperature for FGT (red curve) and FPS/FGT (blue curve)^[168]; (f) the Kerr rotation as a function of the temperature for FGT (red curve) and FPS/FGT/FPS (blue curve)^[168].

为自旋电子学的应用研究开辟了广阔的前景。

二维磁性材料是近年来物理与材料学领域最重要的发现之一, 起初通过近邻效应或者磁性离子掺杂等手段从二维非磁性材料中引入磁性. 此思想来源于早期稀磁半导体的研究思路, 该方式诱导产生的磁性受界面原子结构、杂质散射和载流子浓度的影响, 破坏了二维材料的本征结构, 因此先天具有一定的局限性, 所以寻找具有本征磁性的二维材料尤为重要. 根据 Mermin-Wagner 定理, 原子层厚度的二维材料由于长程的热涨落不能表现出宏观磁性, 故认为具有本征磁性的二维材料并不存在. 然而研究发现 CrI_3 和 $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ 具有二维长程磁序, 因此推翻了之前的说法, 也开启了二维本征磁性研究的新时代. 目前报道的具有二维本征磁性的材料种类较少, 寻找更多本征磁性的二维材料依然任重道远. 本综述系统介绍了二维磁性材料的研究进展, 帮助对二维磁性材料感兴趣的读者较为全面地了解其研究现状, 期望能够激励更多的研

究者加入二维磁性材料的研究之中, 促进自旋电子学进一步向前发展. 对于磁性二维材料的发展本综述将作以下几点展望.

首先, 磁性二维材料作为二维材料家族的新成员, 无论是理论计算还是实验研究均处于初级阶段, 需要进一步挖掘和发现更多的二维本征磁性材料. 目前, 除少数二维磁性材料外, 大部分二维本征磁性材料普遍具有居里温度低和空气不稳定等缺点, 如 CrI_3 和 $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$, 实际应用受到极大限制, 寻找具有室温铁磁性或者空气稳定的二维本征磁性材料的工作迫在眉睫, 这无疑是二维磁性领域的重要研究方向之一.

其次, 通过转移技术搭建二维磁性材料异质结, 发现新奇物理现象及不同的应用功能也是二维磁性材料重要的研究方向之一. 通过搭建不同的异质结可以诱导出诸如电荷转移、晶格畸变、超交换、能带重组和自旋-轨道耦合等丰富的界面效应, 依靠二维层面的范德瓦耳斯接触形成的磁近邻效

应, 通过以下方式可实现各种磁性依赖材料的调控: 1) 将非磁性材料如石墨烯或氮化硼等与磁性范德瓦耳斯材料结合, 进而保护磁性材料不受外界影响^[94]; 2) 基于魔角双原子层二维磁性材料可能出现拓扑超导性以及材料边缘可能存在拓扑马约拉纳态等特殊的性质^[169–171]; 3) 构筑基于铁磁/反铁磁异质结, 此类结构能够产生交换偏置和交换轨道耦合作用, 可在无外加磁场下实现磁开关, 进而广泛应用于自旋电子器件, 如非易失性的磁随机存储器等^[168]; 4) 二维磁性材料与拓扑绝缘体的结合期望实现量子反常霍尔效应^[172]; 5) 二维磁性材料与单层过渡金属硫化物构筑的异质结实现对自旋自由度和谷自由度的操控^[63,173]. 通过此类异质结的搭建能够制作出各种意义非凡的异质结器件, 包括自旋阀、自旋和谷操控、巨磁阻器件等.

总之, 本综述总结了二维磁性材料的研究背景、基本性质、合成方法、现有表征手段及调控方式等, 希望通过总结现有的研究工作让读者能够初步了解二维本征磁性材料特性, 从而激发对二维本征磁性材料的研究兴趣, 促进二维磁性材料的研究. 同时期待二维磁性材料在下一代低功耗的信息处理与存储、量子计算及自旋器件等领域体现出应有的价值.

参考文献

- [1] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Zhang Y, Dubonos S V, Grigorieva I V, Firsov A A 2004 *Science* **306** 666
- [2] Koppens F H L, Mueller T, Avouris P, Ferrari A C, Vitiello M S, Polini M 2014 *Nat. Nanotechnol.* **9** 780
- [3] Sangwan V K, Hersam M C 2018 *Annu. Rev. Phys. Chem.* **69** 299
- [4] Wang Q H, Kalantar-Zadeh K, Kis A, Coleman J N, Strano M S 2012 *Nat. Nanotechnol.* **7** 699
- [5] Wang W, Wu X, Zhang J 2015 *J. Nanomater.* **2015** 198126
- [6] Zhang X Y, Hou L L, Ciesielski A, Samori P 2016 *Adv. Energy Mater.* **6** 1600671
- [7] Fu J B, Xu W Q, Chen X, Zhang S F, Zhang W J, Suo P, Lin X, Wang J, Jin Z M, Liu W M, Ma G H 2020 *J. Phys. Chem. C* **124** 10719
- [8] Liu B W, Zhang Z, Liao K, Wu R, Zhu C, Xie H G, Zha C Y, Yin Y, Jiang X H, Qin S C, Wang W, Ouyang G, Qin T S, Wang L, Huang W 2020 *Appl. Surf. Sci.* **523** 146371
- [9] Zong X R, Hu H M, Ouyang G, Wang J W, Shi R, Zhang L, Zeng Q S, Zhu C, Chen S H, Cheng C, Wang B, Zhang H, Liu Z, Huang W, Wang T H, Wang L, Chen X L 2020 *Light-Sci. Appl.* **9** 114
- [10] Chen X L, Zhou Z S, Deng B C, Wu Z F, Xia F N, Cao Y, Zhang L, Huang W, Wang N, Wang L 2019 *Nano Today* **27** 99
- [11] Gatensby R, McEvoy N, Lee K, Hallam T, Berner N C, Rezvani E, Winters S, O'Brien M, Duesberg G S 2014 *Appl. Surf. Sci.* **297** 139
- [12] Ou Z W, Wang T, Tang J B, Zong X R, Wang W, Guo Q B, Xu Y H, Zhu C, Wang L, Huang W, Xu H X 2020 *Adv. Opt. Mater.* **8** 2000201
- [13] Voevodin A A, Waite A R, Bultman J E, Hu J J, Muratore C 2015 *Surf. Coat. Technol.* **280** 260
- [14] Reinwald M, Wurstbauer U, Doppe M, Kipferl W, Wagenhuber K, Tranitz H P, Weiss D, Wegscheider W 2005 *J. Cryst. Growth* **278** 690
- [15] Nazmul A M, Banshchikov A G, Shimizu H, Tanaka M 2001 *J. Cryst. Growth* **227** 874
- [16] Kobune M, Furotani R, Fujita S, Kikuchi K, Kikuchi T, Fujisawa H, Shimizu M, Fukumuro N 2016 *Jpn. J. Appl. Phys.* **55** 10ta01
- [17] Paek W B, Kim J, Lim S H 2004 *Phys. Status Solidi B* **241** 1521
- [18] Redjidal N, Salah H, Hauet T, Menari H, Cherif S M, Gabouze N, Azzaz M 2014 *Thin Solid Films* **552** 164
- [19] Bhuvanewari P V, Ramamurthi K, Babu R R, Babu S M 2015 *Appl. Phys. A* **120** 1113
- [20] Mohamed R B, Nasina M R, Shaik K, Narayananellor S K, Kuppan M 2014 *J. Supercond. Novel. Magn.* **27** 2147
- [21] Awana G, Cox C, Venkat G, Morrison K, Zhou Z X, Backes D 2020 *Mater. Res. Express* **7** 106406
- [22] Farrell I L, Hyndman A R, Reeves R J, Williams G V M, Granville S 2017 *Thin Solid Films* **625** 24
- [23] Miao Y P, Huang Y H, Fang Q L, Yang Z, Xu K W, Ma F, Chu P K 2016 *J. Mater. Sci.* **51** 9514
- [24] Kaloni T P 2014 *J. Phys. Chem. C* **118** 25200
- [25] Mao Y L, Guo G, Yuan J M, Zhong J X 2019 *Appl. Surf. Sci.* **464** 236
- [26] Ersan F, Arkin H, Akturk E 2017 *RSC Adv.* **7** 37815
- [27] Roldan R, Goerbig M O, Fuchs J N 2010 *Semicond. Sci. Technol.* **25** 034005
- [28] Romero-Muniz C, Pou P, Perez R 2020 *Carbon* **159** 102
- [29] Mermin N D, Wagner H 1966 *Phys. Rev. Lett.* **17** 1133
- [30] Gong C, Li L, Li Z L, Ji H W, Stern A, Xia Y, Cao T, Bao W, Wang C Z, Wang Y A, Qiu Z Q, Cava R J, Louie S G, Xia J, Zhang X 2017 *Nature* **546** 265
- [31] 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
- [32] 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
- [33] Meena S, Anudeep K 2020 *J. Supercond. Novel. Magn.* **33** 1447
- [34] Sheng H H, Zhu Y J, Bai D M, Wu X S, Wang J L 2020 *Nanotechnology* **31** 315713
- [35] Yang J J, Wang J, Liu Q, Xu R, Sun Y L, Li Z P, Gao F M, Xia M R 2020 *J. Magn. Magn. Mater.* **502** 851
- [36] Serri M, Cucinotta G, Poggini L, Serrano G, Sainctavit P, Strychalska-Nowak J, Politano A, Bonaccorso F, Caneschi A, Cava R J, Sessoli R, Ottaviano L, Klimczuk T, Pellegrini V, Mannini M 2020 *Adv. Mater.* **32** 2000566
- [37] Yang J T, Zhou Y, Guo Q L, Dedkov Y, Voloshina E 2020 *RSC Adv.* **10** 851
- [38] Kargar F, Coleman E A, Ghosh S, Lee J, Gomez M J, Liu Y H, Magana A S, Barani Z, Mohammadzadeh A, Debnath B, Wilson R B, Lake R K, Balandin A A 2020 *ACS Nano* **14**

- 2424
- [39] Wildes A R, Lancon D, Chan M K, Weickert F, Harrison N, Simonet V, Zhitomirsky M E, Gvozdkova M V, Ziman T, Ronnow H M 2020 *Phys. Rev. B* **101** 024415
- [40] Sun Y, Luo X 2019 *Phys. Status Solidi B* **256** 1900052
- [41] Ito N, Kikkawa T, Barker J, Hirobe D, Shiomi Y, Saitoh E 2019 *Phys. Rev. B* **100** 060402
- [42] Kang S, Kang S, Yu J 2019 *J. Electron. Mater.* **48** 1441
- [43] Xu C S, Feng J S, Xiang H J, Bellaiche L 2018 *Npj Comput. Mater.* **4** 57
- [44] Liu H T, Bao L H, Zhou Z, Che B Y, Zhang R Z, Bian C, Ma R S, Wu L M, Yang H F, Li J J, Gu C Z, Shen C M, Du S X, Gao H J 2019 *Nano Lett.* **19** 4551
- [45] Zheng G L, Xie W Q, Albarakati S, Algarni M, Tan C, Wang Y H, Peng J Y, Partridge J, Farrar L, Yi J B, Xiong Y M, Tian M L, Zhao Y J, Wang L 2020 *Phys. Rev. Lett.* **125** 047202
- [46] Zhu R, Zhang W, Shen W, Wong P K J, Wang Q X, Liang Q J, Tian Z, Zhai Y, Qiu C W, Wee A T S 2020 *Nano Lett.* **20** 5030
- [47] Deng Y J, Yu Y J, Shi M Z, Guo Z X, Xu Z H, Wang J, Chen X H, Zhang Y B 2020 *Science* **367** 895
- [48] Miao N H, Xu B, Zhu L G, Zhou J, Sun Z M 2018 *J. Am. Chem. Soc.* **140** 2417
- [49] Cortie D L, Causer G L, Rule K C, Fritzsche H, Kreuzpaintner W, Klose F 2020 *Adv. Funct. Mater.* **30** 1901414
- [50] Li H, Ruan S C, Zeng Y J 2019 *Adv. Mater.* **31** 1900065
- [51] Jiang S W, Li L Z, Wang Z F, Mak K F, Shan J 2018 *Nat. Nanotechnol.* **13** 549
- [52] Li X X, Wu X J, Yang J L 2014 *J. Am. Chem. Soc.* **136** 11065
- [53] Lv P, Li Y L, Wang J F 2020 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **22** 11266
- [54] Wang X Z, Du K Z, Liu Y Y F, Hu P, Zhang J, Zhang Q, Owen M H S, Lu X, Gan C K, Sengupta P, Kloc C, Xiong Q H 2016 *2D Mater.* **3** 031009
- [55] Xie Q Y, Wu M, Chen L M, Bai G, Zou W Q, Wang W, He L 2019 *Chin. Phys. B* **28** 056102
- [56] McGuire M A, Dixit H, Cooper V R, Sales B C 2015 *Chem. Mater.* **27** 4165
- [57] McGuire M A, Clark G, Santosh K C, Chance W M, Jellison G E, Cooper V R, Xu X D, Sales B C 2017 *Phys. Rev. Mater.* **1** 014001
- [58] Abramchuk M, Jaszewski S, Metz K R, Osterhoudt G B, Wang Y P, Burch K S, Tafti F 2018 *Adv. Mater.* **30** 085401
- [59] Song T C, Cai X H, Tu M W Y, Zhang X O, Huang B V, 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
- [60] Jiang P H, Wang C, Chen D C, Zhong Z C, Yuan Z, Lu Z Y, Ji W 2019 *Phys. Rev. B* **99** 144401
- [61] Chen W O, Sun Z Y, Wang Z J, Gu L H, Xu X D, Wu S W, Gao C L 2019 *Science* **366** 983
- [62] Zhang Y J, Wu X H, Lyu B B, Wu M H, Zhao S X, Chen J Y, Jia M Y, Zhang C S, Wang L, Wang X W, Chen Y Z, Mei J W, Taniguchi T, Watanabe K, Yan H G, Liu Q H, Huang L, Zhao Y, Huang M Y 2020 *Nano Lett.* **20** 729
- [63] Seyler K L, Zhong D, Huang B, Linpeng X Y, Wilson N P, Taniguchi T, Watanabe K, Yao W, Xiao D, McGuire M A, Fu K M C, Xu X D 2018 *Nano Lett.* **18** 3823
- [64] Zhang J Y, Zhao B, Zhou T, Xue Y, Ma C L, Yang Z Q 2018 *Phys. Rev. B* **97** 085401
- [65] Plumb K W, Clancy J P, Sandilands L J, Shankar V V, Hu Y F, Burch K S, Kee H Y, Kim Y J 2014 *Phys. Rev. B* **90** 041112
- [66] Kim H S, Shankar V V, Catuneanu A, Kee H Y 2015 *Phys. Rev. B* **91** 241110
- [67] Zhou Y G, Lu H F, Zu X T, Gao F 2016 *Sci. Rep.* **6** 19407
- [68] He J J, Ma S Y, Lyu P B, Nachtigall P 2016 *J. Mater. Chem. C* **4** 2518
- [69] Kong T, Stolze K, Timmons E I, Tao J, Ni D R, Guo S, Yang Z, Prozorov R, Cava R J 2019 *Adv. Mater.* **31** 1808074
- [70] Son S, Coak M J, Lee N, Kim J, Kim T Y, Hamidov H, Cho H, Liu C, Jarvis D M, Brown P A C, Kim J H, Park C H, Khomskii D I, Saxena S S, Park J G 2019 *Phys. Rev. B* **99** 041402
- [71] Tian S J, Zhang J F, Li C H, Ying T P, Li S Y, Zhang X, Liu K, Lei H C 2019 *J. Am. Chem. Soc.* **141** 5326
- [72] Kong T, Guo S, Ni D R, Cava R J 2019 *Phys. Rev. Mater.* **3** 084419
- [73] Prayitno T B, Ishii F 2019 *J. Phys. Soc. Jpn.* **88** 104705
- [74] Yan Z P, Li N N, Wang L Y, Yu Z H, Li M T, Zhang J B, Li X D, Yang K, Gao G Y, Wang L 2020 *J. Phys. Chem. C* **124** 23317
- [75] Feng Y L, Wu X M, Hu L, Gao G Y 2020 *J. Mater. Chem. C* **8** 14353
- [76] Zhu Y Y, Li H L, Chen T, Liu D S, Zhou Q H 2020 *Vacuum* **182** 109694
- [77] Teng S K, Mao X J, Liu Z, Liu Y, Xu X T, Li L Y, Xie X J, Fan S S, Zhou G X, Li J, Li J 2020 *New J. Phys.* **22** 103061
- [78] Han H C, Zheng H L, Wang Q S, Yan Y 2020 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **22** 26917
- [79] Liu H N, Wang X S, Wu J X, Chen Y S, Wan J, Wen R, Yang J B, Liu Y, Song Z G, Xie L M 2020 *ACS Nano* **14** 10544
- [80] Bernasconi M, Marra G L, Benedek G, Miglio L, Balkanski M, Scagliotti M, Julien C, Jouanne M 1988 *Phys. Rev. B* **38** 12089
- [81] Susner M A, Chyasnavichyus M, McGuire M A, Ganesh P, Maksymovych P 2017 *Adv. Mater.* **29** 1602852
- [82] Lancon D, Ewings R A, Guidi T, Formisano F, Wildes A R 2018 *Phys. Rev. B* **98** 134414
- [83] Joy P A, Vasudevan S 1992 *Phys. Rev. B* **46** 5425
- [84] Wildes A R, Simonet V, Ressouche E, Ballou R, McIntyre G J 2017 *J. Phys.-Condens. Mater.* **29** 056102
- [85] Gusmeao R, Sofer Z, Pumera M 2019 *Adv. Funct. Mater.* **29** 1805975
- [86] Vaclavkova D, Delhomme A, Faugeras C, Potemski M, Bogucki A, Suffczynski J, Kossacki P, Wildes A R, Gremaud B, Saul A 2020 *2D Mater.* **7** 035030
- [87] Kuo C T, Neumann M, Balamurugan K, Park H J, Kang S, Shiu H W, Kang J H, Hong B H, Han M, Noh T W, Park J G 2016 *Sci. Rep.* **6** 20904
- [88] Du K Z, Wang X Z, Liu Y, Hu P, Utama M I B, Gan C K, Xiong Q H, Kloc C 2016 *ACS Nano* **10** 1738
- [89] 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
- [90] Xing W Y, Qiu L Y, Wang X R, Yao Y Y, Ma Y, Cai R R, Jia S, Xie X C, Han W 2019 *Phys. Rev. X* **9** 011026
- [91] Xie Q Y, Liu Y, Wu M, Lu H Y, Wang W, He L, Wu X S 2019 *Mater. Lett.* **246** 60
- [92] Carteaux V, Moussa F, Spiesser M 1995 *Europhys. Lett.* **29** 251
- [93] Zhuang H L L, Xie Y, Kent P R C, Ganesh P 2015 *Phys. Rev. B* **92** 035407

- [94] 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 P, Han Z, Zhang Z D 2018 *Nat. Nanotechnol.* **13** 554
- [95] Li Y F, Wang W, Guo W, Gu C Y, Sun H Y, He L, Zhou J, Gu Z B, Nie Y F, Pan X Q 2018 *Phys. Rev. B* **98** 125127
- [96] Zhang J X, Cai X C, Xia W, Liang A J, Huang J W, Wang C W, Yang L X, Yuan H T, Chen Y L, Zhang S L, Guo Y F, Liu Z K, Liu G 2019 *Phys. Rev. Lett.* **123** 047203
- [97] Lohmann M, Su T, Niu B, Hou Y S, Alghamdi M, Aldosary M, Xing W Y, Zhong J N, Jia S, Han W, Wu R Q, Cui Y T, Shi J 2019 *Nano Lett.* **19** 2397
- [98] Ostwal V, Shen T T, Appenzeller J 2020 *Adv. Mater.* **32** 1906021
- [99] Lin M W, Zhuang H L L, Yan J Q, Ward T Z, Puzetky A A, Rouleau C M, Gai Z, Liang L B, Meunier V, Sumpter B G, Ganesh P, Kent P R C, Gehegan D B, Mandrus D G, Xiao K 2016 *J. Mater. Chem. C* **4** 315
- [100] Gonzalez-Herrero H, Gomez-Rodriguez J M, Mallet P, Moaied M, Palacios J J, Salgado C, Ugeda M M, Veuillen J Y, Yndurain F, Brihuega I 2016 *Science* **352** 437
- [101] Nair R R, Sepioni M, Tsai I L, Lehtinen O, Keinonen J, Krashennnikov A V, Thomson T, Geim A K, Grigorieva I V 2012 *Nat. Phys.* **8** 199
- [102] Avsar A, Tan J Y, Taychatanapat T, Balakrishnan J, Koon G K W, Yeo Y, Lahiri J, Carvalho A, Rodin A S, O'Farrell E C T, Eda G, Neto A H C, Ozyilmaz B 2014 *Nat. Commun.* **5** 4875
- [103] Gao D Q, Xue Q X, Mao X Z, Wang W X, Xu Q, Xue D S 2013 *J. Mater. Chem. C* **1** 5909
- [104] Ma Y D, Dai Y, Guo M, Niu C W, Zhu Y T, Huang B B 2012 *ACS Nano* **6** 1695
- [105] Arnold F, Stan R M, Mahatha S K, Lund H E, Curcio D, Dendzik M, Bana H, Travaglia E, Bignardi L, Lacovig P, Lizzit D, Li Z S, Bianchi M, Miwa J A, Bremholm M, Lizzit S, Hofmann P, Sanders C E 2018 *2D Mater.* **5** 045009
- [106] Yu W, Li J, Heng T S, Wang Z S, Zhao X X, Chi X, Fu W, Abdelwahab I, Zhou J, Dan J D, Chen Z X, Chen Z, Li Z J, Lu J, Pennycook S J, Feng Y P, Ding J, Loh K P 2019 *Adv. Mater.* **31** 1903779
- [107] Chua R, Yang J, He X Y, Yu X J, Yu W, Bussolotti F, Wong P K J, Loh K P, Breese M B H, Goh K E J, Huang Y L, Wee A T S 2020 *Adv. Mater.* **32** 2000693
- [108] Liu H T, Xue Y Z, Sho J A, Guzman R A, Zhan P P, Zhou Z, He Y G, Bian C, Wu L M, Ma R S, Chen J C, Yan J H, Yang H T, Shen C M, Zhou W, Bao L H, Gao H J 2019 *Nano Lett.* **19** 8572
- [109] May A F, Calder S, Cantoni C, Cao H B, McGuire M A 2016 *Phys. Rev. B* **93** 014411
- [110] Zhuang H L L, Kent P R C, Hennig R G 2016 *Phys. Rev. B* **93** 134407
- [111] Tan C, Lee J, Jung S G, Park T, Albarakati S, Partridge J, Field M R, McCulloch D G, Wang L, Lee C 2018 *Nat. Commun.* **9** 1554
- [112] Seo J, Kim D Y, An E S, Kim K, Kim G Y, Hwang S Y, Kim D W, Jang B G, Kim H, Eom G, Seo S Y, Stania R, Muntwiler M, Lee J, Watanabe K, Taniguchi T, Jo Y J, Lee J, Min B I, Jo M H, Yeom H W, Choi S Y, Shim J H, Kim J S 2020 *Sci. Adv.* **6** eaay8912
- [113] Duong D L, Yun S J, Lee Y H 2017 *ACS Nano* **11** 11803
- [114] May A F, Ovchinnikov D, Zheng Q, Hermann R, Calder S, Huang B, Fei Z Y, Liu Y H, Xu X D, McGuire M A 2019 *ACS Nano* **13** 4436
- [115] Li Z X, Xia W, Su H, Yu Z H, Fu Y P, Chen L M, Wang X, Yu N, Zou Z Q, Guo Y F 2020 *Sci. Rep.* **10** 15345
- [116] Li J H, Li Y, Du S Q, Wang Z, Gu B L, Zhang S C, He K, Duan W H, Xu Y 2019 *Sci. Adv.* **5** eaaw5685
- [117] Zhang D Q, Shi M J, Zhu T S, Xing D Y, Zhang H J, Wang J 2019 *Phys. Rev. Lett.* **122** 206401
- [118] Ge J, Liu Y Z, Li J H, Li H, Luo T C, Wu Y, Xu Y, Wang J 2020 *Natl. Sci. Rev.* **7** 1280
- [119] 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
- [120] Aliev Z S, Amiraslanov I R, Nasonova D I, Shevelkov A V, Abdullayev N A, Jahangirli Z A, Orujlu E N, Otrokov M M, Mamedov N T, Babanly M B, Chulkov E V 2019 *J. Alloys Compd.* **789** 443
- [121] Hu C W, Ding L, Gordon K N, Ghosh B, Tien H J, Li H X, Linn A G, Lien S W, Huang C Y, Mackey S, Liu J Y, Reddy P V S, Singh B, Agarwal A, Bansil A, Song M, Li D S, Xu S Y, Lin H, Cao H B, Chang T R, Dessau D, Ni N 2020 *Sci. Adv.* **6** eaba4275
- [122] Jiang Z, Wang P, Xing J P, Jiang X, Zhao J J 2018 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10** 39032
- [123] Zhang T L, Wang Y M, Li H X, Zhong F, Shi J, Wu M H, Sun Z Y, Shen W F, Wei B, Hu W D, Liu X F, Huang L, Hu C G, Wang Z C, Jiang C B, Yang S X, Zhang Q M, Qu Z 2019 *ACS Nano* **13** 11353
- [124] Yan S N, Wang P F, Wang C Y, Xu T, Li Z, Cao T J, Chen M Y, Pan C, Cheng B, Sun L T, Liang S J, Miao F 2019 *Sci. China Inform. Sci.* **62** 220407
- [125] Qing X M, Li H, Zhong C G, Zhou P X, Dong Z C, Liu J M 2020 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **22** 17255
- [126] Ferrenti A M, Klemenz S, Lei S M, Song X Y, Ganter P, Lotsch B V, Schoop L M 2020 *Inorg. Chem.* **59** 1176
- [127] Li W, Yang Z Y, Hou Y L, Gao S 2020 *Prog. Chem.* **32** 1437
- [128] Lu H Y, Wang W, Liu Y, Chen L M, Xie Q Y, Yin H D, Cheng G F, He L 2020 *Appl. Surf. Sci.* **504** 144405
- [129] Yu J X, Li J, Zhang W F, Chang H X 2015 *Chem. Sci.* **6** 6705
- [130] Li J, Zhao B, Chen P, Wu R, Li B, Xia Q, Guo G, Luo J, Zang K, Zhang Z, Ma H, Sun G, Duan X, Duan X F 2018 *Adv. Mater.* **30** e1801043
- [131] 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
- [132] Yuan J T, Balk A, Guo H, Fang Q Y, Patel S, Zhao X H, Terlier T, Natelson D, Crooker S, Lou J 2019 *Nano Lett.* **19** 3777
- [133] 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 S, Liu Z 2020 *Nat. Commun.* **11** 3729
- [134] Yang P F, Zou X L, Zhang Z P, Hong M, Shi J P, Chen S L, Shu J P, Zhao L Y, Jiang S L, Zhou X B, Huan Y H, Xie C Y, Gao P, Chen Q, Zhang Q, Liu Z F, Zhang Y F 2018 *Nat. Commun.* **9** 979
- [135] Cui F F, Zhao X X, Xu J J, Tang B, Shang Q Y, Shi J P, Huan Y H, Liao J H, Chen Q, Hou Y L, Zhang Q, Pennycook S J, Zhang Y F 2020 *Adv. Mater.* **32** 1905896
- [136] Dangol R, Dai Z F, Chaturvedi A, Zheng Y, Zhang Y, Dinh

- K N, Li B, Zong Y, Yan Q Y 2018 *Nanoscale* **10** 4890
- [137] Liu L, Yao T, Tan X G, Liu Q H, Wang Z Q, Shen D C, Sun Z H, Wei S Q, Xie Y 2012 *Small* **8** 3752
- [138] Feng J, Sun X, Wu C Z, Peng L L, Lin C W, Hu S L, Yang J L, Xie Y 2011 *J. Am. Chem. Soc.* **133** 17832
- [139] Yang H, Wang F, Zhang H S, Guo L H, Hu L Y, Wang L F, Xue D J, Xu X H 2020 *J. Am. Chem. Soc.* **142** 4438
- [140] Yang Z Y, Zhang H H, Xu J J, Ma R Z, Sasaki T, Zeng Y J, Ruan S C, Hou Y L 2020 *Natl. Sci. Rev.* **7** 841
- [141] De Siena M C, Creutz S E, Regan A, Malinowski P, Jiang Q N, Kluherz K T, Zhu G M, Lin Z, De Yoreo J J, Xu X D, Chu J H, Gamelin D R 2020 *Nano Lett.* **20** 2100
- [142] Liu S S, Yuan X, Zhou Y C, Sheng Y, Huang C, Zhang E Z, Ling J W, Liu Y W, Wang W Y, Zhang C, Zou J, Wang K Y, Xiu F X 2017 *Npj 2D Mater. Appl.* **1** 1
- [143] Liu Z L, Wu X, Shao Y, Qi J, Cao Y, Huang L, Liu C, Wang J O, Zheng Q, Zhu Z L, Ibrahim K, Wang Y L, Gao H J 2018 *Sci. Bull.* **63** 419
- [144] Liu Z L, Lei B, Zhu Z L, Tao L, Qi J, Bao D L, Wu X, Huang L, Zhang Y Y, Lin X, Wang Y L, Du S X, Pantelides S T, Gao H J 2019 *Nano Lett.* **19** 4897
- [145] 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** 089901
- [146] Wen Y, Liu Z H, Zhang Y, Xia C X, Zhai B X, Zhang X H, Zhai G H, Shen C, He P, Cheng R Q, Yin L, Yao Y Y, Sendeku M G, Wang Z X, Ye X B, Liu C S, Jiang C, Shan C X, Long Y W, He J 2020 *Nano Lett.* **20** 3130
- [147] Kimura A, Matsumo J, Okabayashi J, Fujimori A, Shishidou T, Kulatov E, Kanomata T 2001 *Phys. Rev. B* **63** 224420
- [148] Fei Z Y, Huang B, Malinowski P, Wang W B, Song T C, Sanchez J, Yao W, Xiao D, Zhu X Y, May A F, Wu W D, Cobden D H, Chu J H, Xu X D 2018 *Nat. Mater.* **17** 778
- [149] Pathak S, Sharma M 2014 *J. Appl. Phys.* **115** 043906
- [150] Zhang G P, Hubner W, Lefkidis G, Bai Y H, George T F 2009 *Nat. Phys.* **5** 499
- [151] Su J W, Wang M S, Liu G H, Li H Q, Han J B, Zhai T Y 2020 *Adv. Sci.* **7** 2001722
- [152] Liu B, Liu S S, Yang L, Chen Z D, Zhang E Z, Li Z H, Wu J, Ruan X Z, Xiu F X, Liu W Q, He L, Zhang R, Xu Y B 2020 *Phys. Rev. Lett.* **125** 267205
- [153] Cai L, Yu C L, Liu L Y, Xia W, Zhou H A, Zhao L, Dong Y Q, Xu T, Wang Z D, Guo Y F, Zhao Y G, Zhang J S, Yang L Y, Yang L X, Jiang W J 2020 *Appl. Phys. Lett.* **117** 192401
- [154] Gibson G A, Schultz S 1993 *J. Appl. Phys.* **73** 4516
- [155] Niu B, Su T, Francisco B A, Ghosh S, Kargar F, Huang X, Lohmann M, Li J X, Xu Y D, Taniguchi T, Watanabe K, Wu D, Balandin A, Shi J, Cui Y T 2020 *Nano Lett.* **20** 553
- [156] Bonilla M, Kolekar S, Ma Y J, Diaz H C, Kalappattil V, Das R, Eggers T, Gutierrez H R, Phan M H, Batzill M 2018 *Nat. Nanotechnol.* **13** 289
- [157] Zhou X H, Brzostowski B, Durajski A P, Liu M Z, Xiang J, Jiang T R, Wang Z Q, Chen S W, Li P G, Zhong Z H, Drzewinski A, Jarosik M W, Szczesniak R, Lai T S, Guo D H, Zhong D Y 2020 *J. Phys. Chem. C* **124** 9416
- [158] Tian Y, Gray M J, Ji H W, Cava R J, Burch K S 2016 *2D Mater.* **3** 025035
- [159] Zhang X D, Xie Y 2013 *Chem. Soc. Rev.* **42** 8187
- [160] Heron J T, Trassin M, Ashraf K, Gajek M, He Q, Yang S Y, Nikonov D E, Chu Y H, Salahuddin S, Ramesh R 2011 *Phys. Rev. Lett.* **107** 217202
- [161] Cao T, Li Z L, Louie S G 2015 *Phys. Rev. Lett.* **114** 236602
- [162] Li X X, Yang J L 2014 *J. Mater. Chem. C* **2** 7071
- [163] Pan H 2014 *Sci. Rep.* **4** 7524
- [164] 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
- [165] 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
- [166] Wang Y, Wang C, Liang S J, Ma Z C, Xu K, Liu X W, Zhang L L, Admasu A S, Cheong S W, Wang L Z, Chen M Y, Liu Z L, Cheng B, Ji W, Miao F 2020 *Adv. Mater.* **32** 2004533
- [167] Zhang W, Zhang L, Wong P K J, Yuan J R, Vinai G, Torelli P, van der Laan G, Feng Y P, Wee A T S 2019 *ACS Nano* **13** 8997
- [168] Zhang L M, Huang X Y, Dai H W, Wang M S, Cheng H, Tong L, Li Z, Han X T, Wang X, Ye L, Han J B 2020 *Adv. Mater.* **32** 2002032
- [169] Cao Y, Fatemi V, Demir A, Fang S, Tomarken S L, Luo J Y, Sanchez-Yamagishi J D, Watanabe K, Taniguchi T, Kaxiras E, Ashoori R C, Jarillo-Herrero P 2018 *Nature* **556** 80
- [170] Cao Y, Fatemi V, Fang S, Watanabe K, Taniguchi T, Kaxiras E, Jarillo-Herrero P 2018 *Nature* **556** 43
- [171] Jiang T, Liu H R, Huang D, Zhang S, Li Y G, Gong X G, Shen Y R, Liu W T, Wu S W 2014 *Nat. Nanotechnol.* **9** 825
- [172] Alegria L D, Ji H, Yao N, Clarke J J, Cava R J, Petta J R 2014 *Appl. Phys. Lett.* **105** 053512
- [173] Zhong D, Seyler K L, Linpeng X Y, Cheng R, Sivadas N, Huang B, Schmidgall E, Taniguchi T, Watanabe K, McGuire M A, Yao W, Xiao D, Fu K M C, Xu X D 2017 *Sci. Adv.* **3** e1603113

SPECIAL TOPIC—Two-dimensional magnetic materials

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

Jiang Xiao-Hong^{1) #} Qin Si-Chen^{1) #} Xing Zi-Yue¹⁾ Zou Xing-Yu¹⁾
Deng Yi-Fan¹⁾ Wang Wei^{2) †} Wang Lin^{2) ‡}

1) (*Xi'an Key Laboratory of Biomedical Materials & Engineering, Xi'an Key Laboratory of Flexible Electronics, Shanxi Key Laboratory of Flexible Electronics, MIIT Key Laboratory of Flexible Electronics, Xi'an Institute of Flexible Electronics, Institute of Flexible Electronics, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China*)

2) (*Key Laboratory of Flexible Electronics, Institute of Advanced Materials, Nanjing Tech University, Nanjing 211816, China*)

(Received 17 December 2020; revised manuscript received 28 January 2021)

Abstract

Two-dimensional (2D) materials represented by graphene and molybdenum disulfide (MoS₂) have attracted much attention in recent years due to their advantages in electrical, thermal, optical and mechanical properties. As a branch of 2D materials, 2D magnetic materials have special properties such as magnetic anisotropy and single-layer magnetic order. Especially, their magnetism can also be controlled by a variety of physical fields, and it possesses various physical properties and potential applications. Therefore, they have received widespread attention of researchers gradually. In this article, we summarize the types, synthesis methods, basic characteristics and characterization methods of 2D magnetic materials in detail, and the magnetism controlling of 2D magnetic materials as well. Finally, a simple outlook on the research directions and future challenges of 2D magnetic materials is given.

Keywords: layered materials, magnetic materials, two-dimensional materials, two-dimensional magnetic materials, spintronics

PACS: 78.67.Pt, 75.20.-g, 68.90.+g, 75.70.-i, 85.75.-d

DOI: 10.7498/aps.70.20202146

* Project supported by the National Key R&D Program of China (Grant No. 2020YFA0308900), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 92064010, 61801210, 91833302), the Natural Science Foundation of Jiangsu Province, China (Grant No. BK20180686), the Funding for “Distinguished Professors” and “High-level Talents in Six Industries” of Jiangsu Province, China (Grant No. XYDXX-021), the Fundamental Research Fund for the Central Universities, China, the Key Research and Development Program of Shaanxi Province, China (Grant Nos. 2020GXLH-Z-020, 2020GXLH-Z-027), and the Creative Innovation Seed Fund of Northwestern Polytechnical University for Postgraduate Students, China (Grant No. CX2020287).

These authors contributed equally.

† Corresponding author. E-mail: iamwwang@njtech.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: iamlwang@njtech.edu.cn

物理学报 Acta Physica Sinica



Chinese Physical Society



Institute of Physics, CAS

专题: 二维磁性材料

轴子拓扑绝缘体候选材料 层状 $\text{Eu}_{1-x}\text{Ca}_x\text{In}_2\text{As}_2$ 的物性研究*

易恩魁# 王彬# 沈韩# 沈冰†

(中山大学物理学院, 物理学国家级实验教学示范中心(中山大学), 广州 510275)

(2021年1月7日收到; 2021年2月19日收到修改稿)

二维磁性材料的研究推动了现代纳米电子器件的发展. 寻找本征的具有磁性的层状材料, 为探索研究新的二维磁性材料、制备二维电子器件提供了重要的材料基础. 近来, 本征二维反铁磁拓扑材料的发现引起了人们的广泛关注和兴趣. EuIn_2As_2 被预言是一种轴子拓扑绝缘材料, 它具有典型的反铁磁序和层状的晶体结构, 其潜在的多种拓扑量子效应可以为未来新型电子学器件提供新的发展思路. 实验结果表明 EuIn_2As_2 处于金属态, 而非绝缘态. 本文通过掺杂 Ca 来调节体系的费米能级和磁性, 发现 $\text{Eu}_{1-x}\text{Ca}_x\text{In}_2\text{As}_2$ 中仍然存在与母体类似的长程反铁磁的结果. 反铁磁矩沿面内方向, 符合理论预言的轴子态磁结构. 在反铁磁转变温度以上发现了铁磁极化子. 由此可见, 非磁性杂质掺杂对体系的磁性影响不大, 但是载流子浓度却降低了一个数量级, 费米能级沿电子型方向进行调制. 本文的研究为在二维磁性材料中探索和诱导非平庸拓扑态提供了重要信息.

关键词: 二维磁性材料, 反铁磁, 拓扑绝缘体**PACS:** 75.50.-y, 72.15.-v, 75.50.Ee, 71.20.Be**DOI:** 10.7498/aps.70.20210042

1 引言

近来二维磁性材料的研究越来越受到人们的关注. 由于具有本征的磁有序和二维层状的晶体结构(层间以弱的范德瓦耳斯作用力结合), 二维磁性材料可以通过机械剥离、化学气相沉积等手段制备成具有稳定磁性的单原胞或几个原胞的薄层^[1-3]. 这就为制备新型自旋器件, 发展高密度、高集成度的新型芯片提供了新的材料基础. 拓扑绝缘体材料是近来凝聚态领域关注的热点, 由于非平庸拓扑态的存在, 导致材料表现出诸多奇特的性质(如量子化的电磁平台等). 电子在材料的表面或边缘可以进行无能量损耗的运动, 这为研制新型低功耗芯

片, 制备拓扑超导器件、实现量子计算提供了新的选择^[4-7]. 综合二维磁性材料和拓扑绝缘体材料这两类材料的特点, 探索具有拓扑电子性质的二维本征磁性材料将会对研究拓扑电子物理学, 发展新一代低功耗、能够突破量子极限的芯片有重要意义.

反铁磁拓扑绝缘体是近来研究较多的热点拓扑材料. 目前广泛研究的反铁磁拓扑绝缘体 $\text{MnBi}_2\text{Te}_4(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$ ($n = 0, 1, 2, 3$) 材料体系表现出层状的晶体和磁性结构^[8-11]. 在 MnBi_2Te_4 薄层材料中, 不同层(如 MnTe 层、BiTe 层)作为截止顶端会影响体系中磁性和拓扑性质的变化, 比如偶数层的薄膜样品中会实现轴子拓扑态^[12], 奇数层的样品中会出现量子反常霍尔态^[13]. 随着 n 的增加, 层间耦合进一步减弱, 体系反铁磁的转变温度逐渐降低,

* 中央高校基本科研业务费(批准号: 19lgpy260)资助的课题.

同等贡献作者.

† 通信作者. E-mail: shenbing@mail.sysu.edu.cn

材料中会同时出现反铁磁序和铁磁序的竞争^[14]. 当 $n > 3$ 时, 理论预言层间耦合作用将消失, 体系可以成为一个纯二维磁体^[15]. 通过外加手段 (比如磁场、门电压、掺杂、压力等), 体系可以出现多种磁性态和奇异电子态, 这可以导致多种奇特的电磁效应以及拓扑相变 (比如反铁磁拓扑绝缘态到陈绝缘态的相变)^[16–19]. 角分辨光电子能谱实验观察到了 MnBi_2Te_4 的拓扑态表面上打开了能隙^[20,21], 符合预言的本征反铁磁拓扑态的电子结构, 但部分角分辨光电子能谱的实验观察到了无能隙的能带结构^[22–25], 多种实验的结果不一致. 目前反铁磁拓扑绝缘体材料比较稀少, 特别是实验主要集中在 Mn-Bi-Te 体系中, 因此扩大二维反铁磁拓扑绝缘体材料体系, 寻找可以获得高质量单晶的新材料成为研究磁性拓扑绝缘体材料的急切需求.

最近, 理论工作预言了一类新的层状反铁磁拓扑绝缘材料——Eu-122 体系, 比如 EuIn_2As_2 , EuSn_2As_2 , EuSn_2P_2 等. 代表材料 EuSn_2P_2 和 EuSn_2As_2 具有典型的二维范德瓦耳斯结构^[26–28], 可以通过机械剥离的手段获得二维薄膜材料; 在 EuIn_2As_2 中, 理论预言了两种沿 c 轴方向的反铁磁结构, 都会导致 $Z_4 = 2$ 的非平庸拓扑态, 及量子化的拓扑效应^[26]. 角分辨光电子能谱的实验观察到在 EuIn_2As_2 和 EuSn_2As_2 中存在非平庸拓扑态的相关能带结构^[27,28]. 输运实验的结果表明, 在 EuIn_2As_2 中本征的反铁磁磁矩沿着 ab 面方向^[29]. 这表明在 Eu-122 体系中, 可能会实现与 MnBi_2Te_4 不同的本征面内磁矩的轴子拓扑态^[26]. 此外如果保留沿 c 轴的反铁磁序, 调节磁矩的方向也沿 c 轴, 可能诱导出新的高阶拓扑态. 丰富的磁有序和磁性态为在 Eu-122 体系中探索新奇拓扑态, 制备二维磁性电子器件提供了材料基础. 但目前 Eu-122 体系的材料大都处于金属态而非绝缘态, 如何调节载流子浓度提升费米能级, 同时保留相同的磁结构成为调控材料的关键.

本文通过研究不同元素对体系的杂质掺杂效应, 最终发现 Ca 成功地掺杂进 EuIn_2As_2 材料体系中. 尽管体系引入无磁 Ca, 但 $\text{Eu}_{1-x}\text{Ca}_x\text{In}_2\text{As}_2$ 中仍然发现了与母体类似的长程反铁磁结构. 通过磁各向异性的研究发现反铁磁矩沿 ab 面内方向, 这与未掺杂的母体非常相似. 在反铁磁转变温度以上也同样发现了铁磁极化子的存在. 由此可见, 非磁性掺杂对体系的磁性影响不大. 但电输运的结果表明体系的载流子浓度明显降低了. 通过化学掺杂成功地将

费米能级沿电子型方向进行调制, 这在二维磁性材料中探索和诱导非平庸拓扑态提供了重要信息.

2 实验过程

采用高温自助熔剂法生长 EuIn_2As_2 体系材料 (包括母体和掺杂的材料), 以 In 作为自助熔剂. 将 Eu, X (掺杂的元素), In 和 As 的金属粉末按化学计量比称重, 研磨混合均匀后装入氧化铝小坩埚中, 然后将装有原料的坩埚密封进真空石英试管中. 为防止实验过程中原料被空气氧化, 以上的实验步骤均在充满高纯度氩气 (O_2 和 H_2O 的体积分数低于 0.1×10^{-6}) 的手套箱中进行. 将密封好的原料放入马弗炉中加热至 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结 1 天, 之后以 $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{h}$ 的速率缓慢冷却至 $700\text{ }^\circ\text{C}$, 然后将单晶与助熔剂分离, 最终冷却至室温. 在坩埚的底部得到薄片状的单晶.

通过 Cu 靶 X 射线粉末衍射仪 (型号: Model EMPYREAN) 在室温下测量 EuIn_2As_2 体系材料 (包括母体和掺杂的材料) 的结构; 通过扫描电子显微镜 (型号: 热场 Quanta400F) 上配有的元素的能量色散谱 (EDS) 测量元素的成分和比例; 通过 Quantum Design 公司物性综合测量系统 (PPMS) 的振动样品磁强计 (VSM) 测量直流磁化强度; 通过 PPMS 的直流电阻选件测量电阻.

3 实验结果与讨论

3.1 不同元素掺杂的实验结果

为了能够调节费米面, 尝试了多种元素对体系进行掺杂 (如图 1, 利用 Ca 进行掺杂改变费米能级): 比如在 In 的位置用 Ga, Cd, Zn, Sn, Ag 等元素进行掺杂; 在 As 位通过 Sb, P 等元素进行掺杂; 在 Eu 位通过 Sm, Ca 等元素进行掺杂. 结果如表 1 所列, 元素掺杂的体系中掺杂元素的含量低于仪器的识别精度, 最终只有 Sn, Ca 元素成功地掺杂进入体系, 其中 Ca 元素掺杂效应较为明显. 选取 Ca 掺杂的 $\text{Eu}_{1-x}\text{Ca}_x\text{In}_2\text{As}_2$ 单晶进行详细研究. X 射线衍射的结果表明, 制备的单晶表现出良好的结晶取向, 由于 Ca 原子与 Eu 原子半径相似, 掺杂没有引起明显的晶格变化. EDS 的实验结果表明 Ca 成功地掺杂进了体系, 单晶为 $\text{Eu}_{0.81}\text{Ca}_{0.19}\text{In}_2\text{As}_2$.

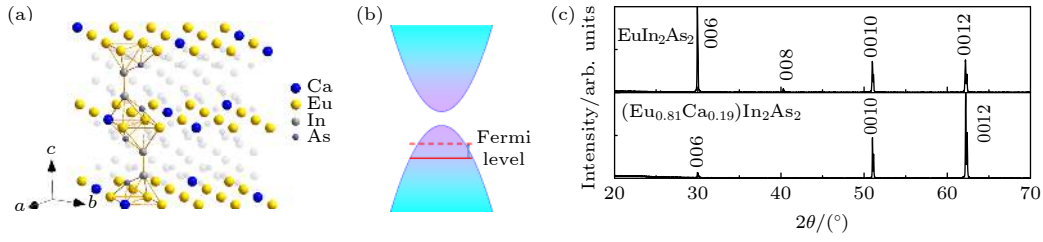


图 1 (a) $\text{Eu}_{0.81}\text{Ca}_{0.19}\text{In}_2\text{As}_2$ 的晶体结构, 其中无磁的 Ca 元素替换掉部分磁性元素 Eu; (b) 体系材料能带结构示意图, 其中母体 EuIn_2As_2 处于金属态, 通过掺杂提升费米能级, 可以实现可能的拓扑态; (c) 母体 EuIn_2As_2 (上图) 和 $\text{Eu}_{0.81}\text{Ca}_{0.19}\text{In}_2\text{As}_2$ (下图) 的 X 射线单面晶体衍射

Fig. 1. (a) Crystal structure of $\text{Eu}_{0.81}\text{Ca}_{0.19}\text{In}_2\text{As}_2$. The atoms of non-magnetic element Ca replace some of the atoms of magnetic element Eu. (b) Schematic of band structure and Fermi level of $\text{Eu}_{1-x}\text{Ca}_x\text{In}_2\text{As}_2$. Fermi level can be lifted by doping. (c) X-ray diffraction pattern of single crystals of EuIn_2As_2 (upper) and $\text{Eu}_{0.81}\text{Ca}_{0.19}\text{In}_2\text{As}_2$ (lower).

表 1 EuIn_2As_2 体系不同元素掺杂材料的单晶制备实验结果

Table 1. Summary of results of single crystal growth of doped EuIn_2As_2 compounds: Ag, Sm, Sb.

掺杂的元素	被替换的元素	配比(助熔剂均为In) (以下配比含助熔剂)	结晶结果(XRD测量结果)	掺杂结果(SEM测量结果)
Ga	In	Eu:In:Ga:As = 1:11.6:0.4:3	生长出 EuGa_2As_2 结构的单晶	Eu:In:Ga:As = 19.24:18.62:21.01:41.13
Cd	In	Eu:In:Cd:As = 1:11.6:0.4:3	生长出 EuCd_2As_2 结构的单晶	Eu:In:Cd:As = 20.09:38.18:0:41.78
Zn	In	Eu:In:Zn:As = 1:11.6:0.4:3	生长出 EuZn_2As_2 结构的单晶	Eu:In:Zn:As = 19.58:39.41:0:41.01
Sn	In	Eu:In:Sn:As = 1:11.6:0.4:3	生长出 EuIn_2As_2 结构的单晶	Eu:In:Sn:As = 19.09:39.02:1.36:40.54
Ag	In	Eu:In:Ag:As = 1:11.6:0.4:3	生长出 EuIn_2As_2 结构的单晶	Eu:In:Ag:As = 19.42:37.83:0.36:42.40
Ca	Eu	Eu:Ca:In:As = 0.8:0.2:12:3	生长出 $\text{Eu}_{0.81}\text{Ca}_{0.19}\text{In}_2\text{As}_2$ 结构的单晶	Eu:Ca:In:As = 16.23:3.70:38.08:41.99
Sm	Eu	Eu:Sm:In:As = 0.8:0.2:12:3	生长出 EuIn_2As_2 结构的单晶	Eu:Sm:In:As = 19.54:0:37.89:42.56
Sb	As	Eu:In:As:Sb = 1:12:2.4:0.6	生长出 EuIn_2As_2 结构的单晶	Eu:In:As:Sb = 19.37:38.49:42.14:0
P	As	Eu:In:As:P = 1:12:2.4:0.6	生长出 EuIn_2As_2 结构的单晶	Eu:In:As:P = 19.16:39.08:41.76:0

3.2 $\text{Eu}_{0.81}\text{Ca}_{0.19}\text{In}_2\text{As}_2$ 的磁性研究

在 EuIn_2As_2 中, 长程反铁磁序的建立依赖于 Eu 的磁性, 而掺杂无磁 Ca 会在长程反铁磁体系中引入无序杂质. 理论模拟的结果表明, 建立长程反铁磁是形成非平庸拓扑态的必要条件, 过多的无序会抑制长程反铁磁序, 最终影响拓扑态的形成^[26]. 因此首先研究无序杂质对于体系磁性质的影响.

图 2(a) 是 EuIn_2As_2 和 $\text{Eu}_{0.81}\text{Ca}_{0.19}\text{In}_2\text{As}_2$ 的磁化数据. 如图 2(a) 插图所示, 可以观察到在高温下 $\text{Eu}_{0.81}\text{Ca}_{0.19}\text{In}_2\text{As}_2$ 的磁化率随温度变化的行为满足居里-外斯定律 $\chi = C/(T - \theta)$, 其中 χ 为磁化率, C 为居里常数, θ 为体系的居里温度, 这表明在这一温度区间体系以顺磁态为主导. 随着温度降低, $\text{Eu}_{0.81}\text{Ca}_{0.19}\text{In}_2\text{As}_2$ 磁化率开始偏离居里-外斯行为. 随着温度的进一步降低, 如图 2(a) 主图所示, 在 16 K 下 EuIn_2As_2 和 $\text{Eu}_{0.81}\text{Ca}_{0.19}\text{In}_2\text{As}_2$ 的磁化率都出现了尖峰的特征, 表明体系经历了一个磁相变. 在相变温度以下, 磁化率随温度的降低而降低, 这符合典型的反铁磁磁化行为的特征. 在母体

EuIn_2As_2 的研究中, 中子散射实验和电磁共振实验^[30,31] 已证实这一相变是反铁磁相变, 并会引起低温电阻率的一个尖峰行为. 对比母体, $\text{Eu}_{0.81}\text{Ca}_{0.19}\text{In}_2\text{As}_2$ 的磁化行为和母体非常类似, 其磁化率尖峰的转变温度也没有明显变化, 因此我们判断, 在掺杂的 $\text{Eu}_{0.81}\text{Ca}_{0.19}\text{In}_2\text{As}_2$ 中, 反铁磁相变依然存在. 此外观察到在磁转变温度以上, 磁化率偏离了居里-外斯定律, 这表明体系中存在磁涨落或短程磁有序. 为了研究体系中的短程磁有序, 可以根据公式 $f = \theta/T_N$ 来计算体系的阻挫系数. 其中 f 为阻挫系数, T_N 为反铁磁转变的奈尔温度 ($T_N = 16$ K), θ 为体系的居里温度 (由居里-外斯定律 $\chi = C/(T - \theta)$ 拟合的高温段曲线可得 $\text{Eu}_{0.81}\text{Ca}_{0.19}\text{In}_2\text{As}_2$ 的 θ 值为 65.2 K, 正的 θ 值表明除了长程的反铁磁序, $\text{Eu}_{0.81}\text{Ca}_{0.19}\text{In}_2\text{As}_2$ 中还存在铁磁关联). 计算出 $\text{Eu}_{0.81}\text{Ca}_{0.19}\text{In}_2\text{As}_2$ 阻挫系数为 4.3, 高于 EuIn_2As_2 的阻挫系数 1.9^[29]. 可见 Ca 的掺杂对体系中长程反铁磁序的影响不大, 但是影响了中温区的短程磁序和可能的磁涨落.

图 2(b) 给出了 2 K 温度下 $\text{Eu}_{0.81}\text{Ca}_{0.19}\text{In}_2\text{As}_2$ 在 $H//c$ 和 $H//ab$ 的磁滞回线, 体系表现出明显的磁各向异性. 根据 2 K 下体系的饱和磁化强度 M_{sat} 的值为 $1.87 \times 10^4 \text{ emu/mol}$ ($1 \text{ emu} = 10^{-3} \text{ A}\cdot\text{m}^2$), 可以计算出有效磁矩为 $6.9\mu_{\text{B}}$, 略小于单个 Eu^{2+} 的有效磁矩 $7\mu_{\text{B}}$, 这可能是无磁 Ca 替换了部分 Eu, 导致平均磁矩降低. 当 $H//ab$ 时, 从磁化的微分曲线 dM/dH 上可以明显看到, 在磁化达到饱和之前, 出现了一个尖峰. 与母体一样, $\text{Eu}_{0.81}\text{Ca}_{0.19}$

In_2As_2 在外加磁场的作用下经历了一个“自旋反转”相变. 当 $H//c$ 时, 体系缺乏这一相变. 图 2(c) 和图 2(d) 分别给出不同温度下 $H//c$ 和 $H//ab$ 磁滞回线. 可以观察到磁化随着磁场的增大逐渐达到饱和, 并随着温度的增加呈现系列性的演变. 在简单共线反铁磁的结构中, 当沿磁矩方向施加的磁场达到一个临界值 H_{sp} 时, 两套磁的子格子突然反转到一个近平行于外加场的方向, 以保持体系的能量最低. 而当磁场垂直于磁矩平面时, 两套磁子格子

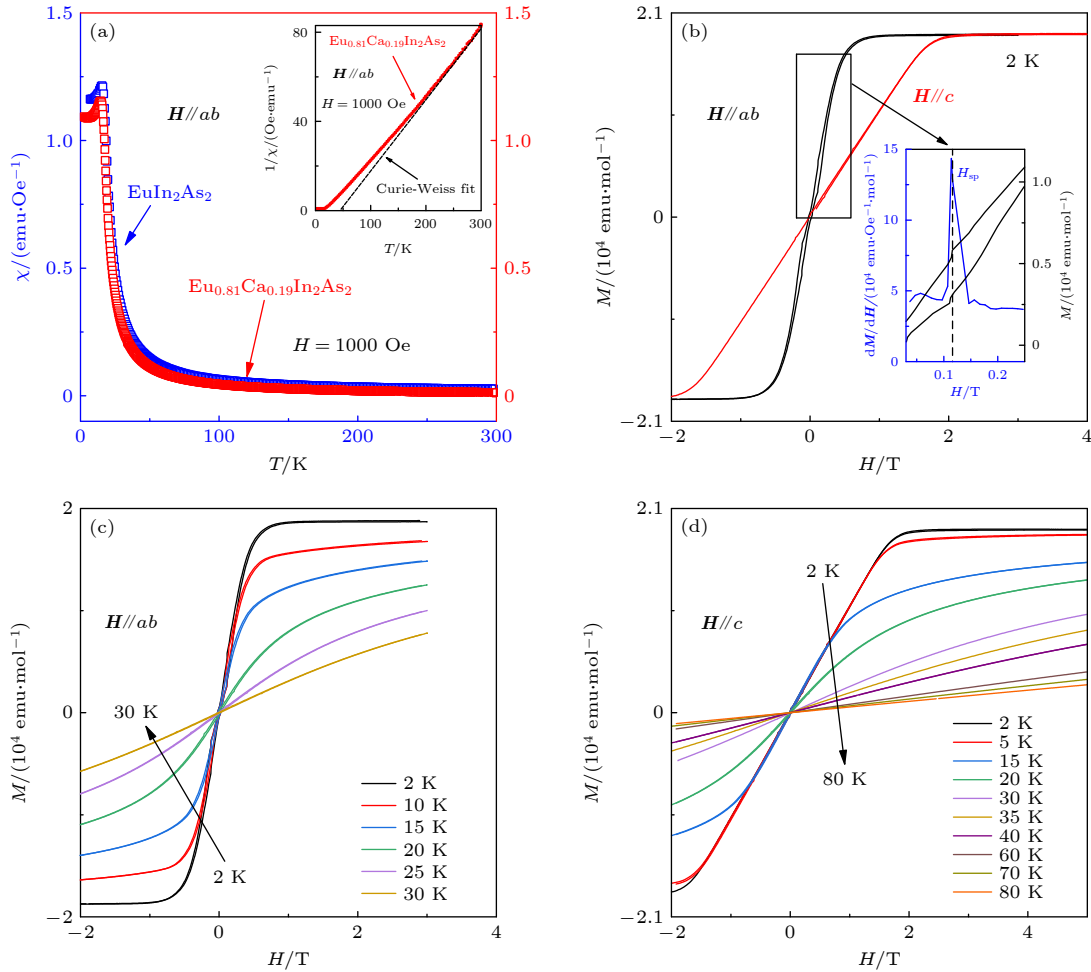


图 2 (a) 温度依赖的 EuIn_2As_2 和 $\text{Eu}_{0.81}\text{Ca}_{0.19}\text{In}_2\text{As}_2$ 的磁化率曲线 $\chi(T)$, 蓝线来自于 EuIn_2As_2 数据, 红线来自于 $\text{Eu}_{0.81}\text{Ca}_{0.19}\text{In}_2\text{As}_2$ 数据. 测量以零场冷的方式在 1000 Oe ($1 \text{ Oe} = \frac{10^3}{4\pi} \text{ A/m}$) 下进行, 外加磁场的方向沿着 ab 面. 在 20 K 左右明显观察到一个磁化曲线的尖峰. 插图为温度依赖的 $\text{Eu}_{0.81}\text{Ca}_{0.19}\text{In}_2\text{As}_2$ 的磁化率倒数 $1/\chi = H/M$ 曲线, 其中 H 为外加磁场, M 为样品的磁化强度, 虚线表示的是根据居里-外斯定律拟合的曲线. (b) $\text{Eu}_{0.81}\text{Ca}_{0.19}\text{In}_2\text{As}_2$ 的磁滞回线测量结果, 外加磁场分别沿着晶体的 ab 面和 c 轴. 插图为放大方框区域内的曲线, 其中黑色 (右) 对应磁化强度, 蓝色 (左) 对应磁化强度微分, 可以观察到微分曲线有一个明显的尖峰. (c) 外加磁场沿晶体的 ab 面方向时, 样品在温度为 2, 10, 15, 20 和 30 K 时的磁化强度随磁场变化曲线. (d) 外加磁场沿晶体的 c 方向时, 样品在温度为 2, 5, 15, 20, 30, 35, 40, 60, 70 和 80 K 时的磁化强度随磁场变化曲线

Fig. 2. (a) Temperature dependent χ (where χ is the magnetic susceptibility) of EuIn_2As_2 and $\text{Eu}_{0.81}\text{Ca}_{0.19}\text{In}_2\text{As}_2$, the blue curve represents EuIn_2As_2 , the red curve represents $\text{Eu}_{0.81}\text{Ca}_{0.19}\text{In}_2\text{As}_2$. The inset is the temperature dependent $1/\chi$ of EuIn_2As_2 and $\text{Eu}_{0.81}\text{Ca}_{0.19}\text{In}_2\text{As}_2$ in low temperature region. (b) The magnetic hysteresis loops at 2 K with the applied field within ab plane and along c axis. The inset is the dM/dH curve for the applied field within ab plane. (c) The magnetic hysteresis loops at 2, 10, 15, 20 and 30 K with the applied field within ab plane. (d) The magnetic hysteresis loops at 2, 5, 15, 20, 30, 35, 40, 60, 70 and 80 K with the applied field along c axis.

将逐渐反转达到饱和. 因此根据各向异性的磁化数据我们判断, $\text{Eu}_{0.81}\text{Ca}_{0.19}\text{In}_2\text{As}_2$ 的基态磁结构的磁矩仍然沿 ab 面方向^[29]. 尽管引入了近 20% 的无磁杂质 Ca, 但体系仍然保持了与母体 EuIn_2As_2 一样的磁结构. 这与其他材料, 如 Co 掺杂的 $\text{BaFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{As}_2$ 明显不同^[32]. 后者的杂质掺杂将明显抑制反铁磁序, 反铁磁转变温度大大降低, 10% 的掺杂将完全抑制掉长程反铁磁序. Ca 的掺杂不会破坏 EuIn_2As_2 的反铁磁序, 从而不会对体系中可能存在的非平庸拓扑态产生较大影响.

3.3 $\text{Eu}_{0.81}\text{Ca}_{0.19}\text{In}_2\text{As}_2$ 的电输运研究

图 3 是 $\text{Eu}_{0.81}\text{Ca}_{0.19}\text{In}_2\text{As}_2$ 和 EuIn_2As_2 电输运测量结果. 可以看出, $\text{Eu}_{0.81}\text{Ca}_{0.19}\text{In}_2\text{As}_2$ 和 EuIn_2As_2 在高温区域表现出类似的金属性行为. 在低温区可以看到一个明显的尖峰, 其位置正对应于体系发生的反铁磁转变. 在反铁磁温度以上, 由于出现了短程磁有序, 随着温度的降低, 磁性杂质的散射作用增强, 电子的局域化增强, 电阻曲线呈上翘形式. 在反铁磁相变温度以下, 长程反铁磁序随温度的降低而增强, 电子的局域化程度因此降低, 电阻呈下

降趋势. 此外观察到相比母体 EuIn_2As_2 , 掺杂的 $\text{Eu}_{0.81}\text{Ca}_{0.19}\text{In}_2\text{As}_2$ 的电阻率明显升高. 与母体一样, $\text{Eu}_{0.81}\text{Ca}_{0.19}\text{In}_2\text{As}_2$ 的霍尔电阻率随磁场呈线性的依赖关系 (如图 3(b) 插图所示), 体系表现出单带金属行为. 但是 $\text{Eu}_{0.81}\text{Ca}_{0.19}\text{In}_2\text{As}_2$ 的霍尔系数远大于母体, 且随温度的变化不大 (如图 3(b) 所示). 由公式 $R_h = 1/(nq)$, 其中 R_h 为霍尔系数, n 为载流子浓度, q 为单个空穴电荷, 可得 $\text{Eu}_{0.81}\text{Ca}_{0.19}\text{In}_2\text{As}_2$ 的空穴型载流子浓度为 $1.9 \times 10^{19}\text{cm}^{-3}$, 低于母体 EuIn_2As_2 ($1.8 \times 10^{20}\text{cm}^{-3}$) 一个数量级. 尽管 Ca 和 Eu 的化学价相同 (+2), 离子半径也相似, 但 Ca 的掺杂改变了体系的化学势, 费米能级明显升高.

3.4 $\text{Eu}_{0.81}\text{Ca}_{0.19}\text{In}_2\text{As}_2$ 中铁磁极化子的研究

图 4 是 $\text{Eu}_{0.81}\text{Ca}_{0.19}\text{In}_2\text{As}_2$ 电磁输运测量结果. 在反铁磁转变温度以下, 磁阻 MR (定义为 $MR = [\rho(H) - \rho(0)]/\rho(0)$, 其中 $\rho(H)$ 为磁场下的电阻率, $\rho(0)$ 为零场下的电阻率) 随着磁场的增加而增加, 而当材料的磁化强度达到饱和时, 磁阻随着磁场的增加而降低, 这符合典型的反铁磁磁阻的特征. 随着温度的升高, 磁阻呈现系列性的演化, 磁阻极大

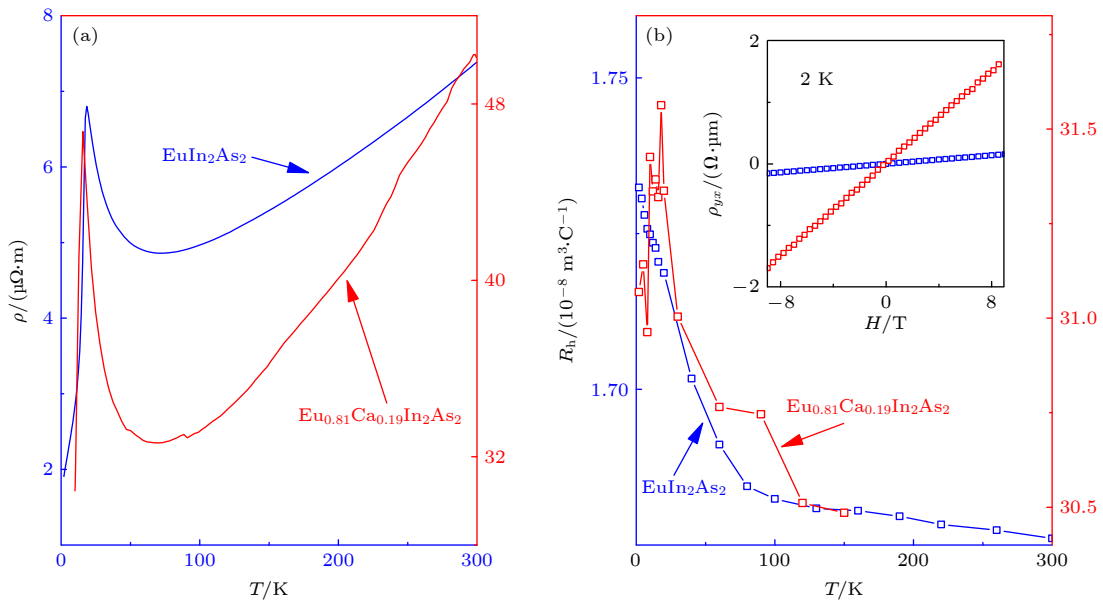


图 3 (a) 温度依赖的 EuIn_2As_2 和 $\text{Eu}_{0.81}\text{Ca}_{0.19}\text{In}_2\text{As}_2$ 的电阻率 ρ 数据. 蓝线代表 EuIn_2As_2 , 红线代表 $\text{Eu}_{0.81}\text{Ca}_{0.19}\text{In}_2\text{As}_2$. (b) 温度依赖的 EuIn_2As_2 和 $\text{Eu}_{0.81}\text{Ca}_{0.19}\text{In}_2\text{As}_2$ 的霍尔系数数据. 蓝线代表 EuIn_2As_2 , 红线代表 $\text{Eu}_{0.81}\text{Ca}_{0.19}\text{In}_2\text{As}_2$. 测量时外加磁场沿着 c 轴. 插图为 2 K 下随磁场变化的 EuIn_2As_2 和 $\text{Eu}_{0.81}\text{Ca}_{0.19}\text{In}_2\text{As}_2$ 霍尔电阻率数据. 蓝线代表 EuIn_2As_2 , 红线代表 $\text{Eu}_{0.81}\text{Ca}_{0.19}\text{In}_2\text{As}_2$.

Fig. 3. (a) Temperature dependent resistivity of EuIn_2As_2 and $\text{Eu}_{0.81}\text{Ca}_{0.19}\text{In}_2\text{As}_2$. The blue curve represents EuIn_2As_2 , and the red curve represents $\text{Eu}_{0.81}\text{Ca}_{0.19}\text{In}_2\text{As}_2$. (b) The temperature dependent Hall coefficients of EuIn_2As_2 and $\text{Eu}_{0.81}\text{Ca}_{0.19}\text{In}_2\text{As}_2$. The blue curve represents EuIn_2As_2 , and the red curve represents $\text{Eu}_{0.81}\text{Ca}_{0.19}\text{In}_2\text{As}_2$. The field is exerted along c axis. The inset is the field dependent of Hall resistivity of EuIn_2As_2 and $\text{Eu}_{0.81}\text{Ca}_{0.19}\text{In}_2\text{As}_2$. The blue curve represents EuIn_2As_2 , and the red curve represents $\text{Eu}_{0.81}\text{Ca}_{0.19}\text{In}_2\text{As}_2$.

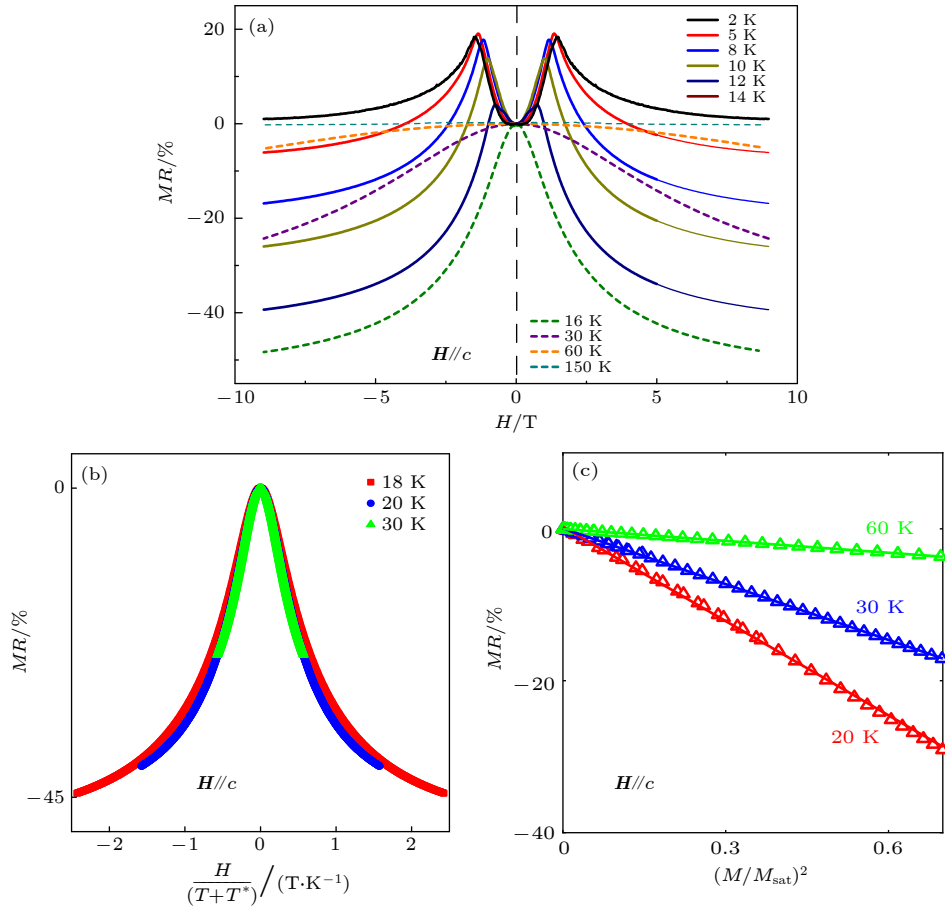


图 4 (a) $\text{Eu}_{0.81}\text{Ca}_{0.19}\text{In}_2\text{As}_2$ 在 2, 5, 8, 10, 12, 14, 16, 30, 60 和 150 K 时随磁场变化的磁阻数据; (b) 根据 Bethe-Ansatz 模型在 18, 20 和 30 K 时归一化的磁阻数据; (c) 根据 Majumdar-Littlewood 公式在 20, 30 和 60 K 时拟合的磁阻数据

Fig. 4. (a) Field dependent MR of $\text{Eu}_{0.81}\text{Ca}_{0.19}\text{In}_2\text{As}_2$ at 2, 5, 8, 10, 12, 14, 16, 30, 60 and 150 K; (b) the scaled MR at 18, 20 and 30 K within Bethe-Ansatz model; (c) the fitting of MR data at 20, 30 and 60 K by using Majumdar-Littlewood formula.

值位置向低磁场方向移动, 而其值逐渐减小. 低温下的磁阻图像可以理解为反铁磁关联与铁磁关联的竞争所导致的载流子局域化与反局域化. 在反铁磁转变温度以上, 可以观察到负的磁阻, 这表明此时体系中仍然存在着磁性的杂质散射. 先前的磁化数据表明, 在这一区域存在着短程磁有序和局域磁有序, 为研究其磁性关联, 根据 Bethe-Ansatz 模型, 把不同温度下的随磁场依赖的磁阻 $MR(H)$ 按照公式

$$MR(H) = f\left(\frac{H}{T+T^*}\right) \quad (1)$$

归一化成一条曲线 (如图 4(b) 所示)^[33]. 以 $MR(H)$ 为纵坐标, $H/(T+T^*)$ 为横坐标, 通过尝试调整特征温度 T^* , 可以把不同温度的 $MR(H)$ 曲线归一化到同一条特征曲线上, 从而得到 $T^* = -14.1$ K. 负的特征温度表明体系中存在着铁磁关联, 这让我们联想到在 EuB_6 , HgCr_2Se_2 , EuTiO_3 ^[34–36] 材料中,

反铁磁转变温度以上, 出现了具有铁磁关联的铁磁极化子. 铁磁极化子是电荷载流子在有限距离内自旋极化而产生的局域磁阻. 为了探究体系中是否存在这种短程磁有序, 下面根据 Majumdar-Littlewood 公式:

$$|[\rho(H) - \rho(0)] / \rho(0)| \approx (1/2k_f\xi_0)^2 (M/M_{\text{sat}})^2, \quad (2)$$

对 20—60 K 的磁阻数据进行拟合, 其中 ξ_0 是相关长度, k_f 是费米半径, M 是样品的磁化强度, M_{sat} 是样品的饱和磁化强度. 如图 4(c) 所示, 可以发现磁阻与 $(M/M_{\text{sat}})^2$ 呈近线性的依赖关系符合铁磁极化子模型所预言的电磁输运行为特征^[37]. 因此我们判断在 $\text{Eu}_{0.81}\text{Ca}_{0.19}\text{In}_2\text{As}_2$ 中, 反铁磁转变温度以上存在着短程和局域的铁磁有序, 即铁磁极化子.

4 结 论

研究了不同元素对层状反铁磁拓扑绝缘体 EuIn_2As_2 体系的杂质掺杂效应, 并成功制备了 $\text{Eu}_{0.81}$

$\text{Ca}_{0.19}\text{In}_2\text{As}_2$ 单晶. 虽然引入了约 20% 的无磁杂质 Ca, 但体系中的长程反铁磁序被保留了下来. 通过详细的磁化研究发现, $\text{Eu}_{0.81}\text{Ca}_{0.19}\text{In}_2\text{As}_2$ 的磁性与母体中类似, 磁矩沿 ab 面内方向. 由于杂质的掺杂, 体系的载流子浓度明显降低, 费米能级被提升, 这为在二维磁性材料中调制和诱导非平庸拓扑态提供了重要信息. 在反铁磁转变温度以上同样发现了铁磁极化子. 这启发我们关注低维体系中短程磁序对电子态和拓扑态的影响和作用.

参考文献

- [1] Butler S Z, Hollen S M, Cao L, et al. 2013 *ACS Nano* **7** 2898
- [2] 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
- [3] 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
- [4] Hasan M Z, Kane C L 2010 *Rev. Mod. Phys.* **82** 3045
- [5] Qi X L, Zhang S C 2011 *Rev. Mod. Phys.* **83** 1057
- [6] Xu Y, Miotkowski I, Liu C, Tian J, Nam H, Alidoust N, Hu J, Shih C K, Hasan M Z, Chen Y P 2014 *Nat. Phys.* **10** 956
- [7] Zhang C, Zhang Y, Yuan X, Lu S, Zhang J, Narayan A, Liu Y, Zhang H, Ni Z, Liu R, Choi E S, Sulov A, Sanvito S, Pi L, Lu H Z, Potter A C, Xiu F 2019 *Nature* **565** 331
- [8] Mong R S K, Essin A M, Moore J E 2010 *Phys. Rev. B* **81** 245209
- [9] Li J, Li Y, Du S, Wang Z, Gu B L, Zhang S C, He K, Duan W, Xu Y 2019 *Sci. Adv.* **5** eaaw5685
- [10] Zhang D, Shi M, Zhu T, Xing D, Zhang H, Wang J 2019 *Phys. Rev. Lett.* **122** 206401
- [11] Ding Y R, Xu D H, Chen C Z, Xie X C 2020 *Phys. Rev. B* **101** 041404
- [12] Deng Y, Yu Y, Shi M Z, Guo Z, Xu Z, Wang J, Chen X H, Zhang Y 2020 *Science* **367** 895
- [13] Liu C, Wang Y, Li H, Wu Y, Li Y, Li J, He K, Xu Y, Zhang J, Wang Y 2020 *Nat. Mater.* **19** 522
- [14] Wu J, Liu F, Sasase M, Ienaga K, Obata Y, Yukawa R, Horiba K, Kumigashira H, Okuma S, Inoshita T, Hosono H 2019 *Sci. Adv.* **5** eaax9989
- [15] Wu J, Liu F, Liu C, Wang Y, Li C C, Lu Y F, Matsuishi S, Hosono H 2020 *Adv. Mater.* **32** 2001815
- [16] Chen B, Fei F, Zhang D, Zhang B, Liu W, Zhang S, Wang P, Wei B, Zhang Y, Zuo Z, Guo J, Liu Q, Wang Z, Wu X, Zong J, Xie X, Chen W, Sun Z, Wang S, Zhang Y, Zhang M, Wang X, Song F, Zhang H, Shen D, Wang B 2019 *Nat. Commun.* **10** 4469
- [17] Zhang S, Wang R, Wang X, Wei B, Chen B, Wang H, Shi G, Wang F, Jia B, Ouyang Y, Xie F, Fei F, Zhang M, Wang X, Wu D, Wan X, Song F, Zhang H, Wang B 2020 *Nano Lett.* **20** 709
- [18] Zhu P F, Ye X G, Fang J Z, Xiang P Z, Li R R, Xu D Y, Wei Z, Mei J W, Liu S, Yu D P, Liao Z M 2020 *Phys. Rev. B* **101** 075425
- [19] Tian S, Gao S, Nie S, Qian Y, Gong C, Fu Y, Li H, Fan W, Zhang P, Kondo T, Shin S, Adell J, Cui H J, Shi M, Wang H, Yu F, Wu T, Luo X, Ying J, Chen X H 2019 *Phys. Rev. B* **99** 155125
- [20] Chen K Y, Wang B S, Yan J Q, Parker D S, Zhou J S, Uwatoko Y, Cheng J G 2019 *Phys. Rev. Mater.* **3** 094201
- [21] Otrokov M M, Klimovskikh I I, Bentmann H, et al. 2019 *Nature* **576** 416
- [22] Rienks E D L, Wimmer S, Sánchez-Barriga J, Caha O, Mandal P S, Růžička J, Ney A, Steiner H, Volobuev V V, Groiss H, Albu M, Kothleitner Gr, Michalička J, Khan S A, Minár J, Ebert H, Bauer G, Freyfe F, Varykhalov A, Rader O, Springholz G 2019 *Nature* **576** 423
- [23] Gong Y, Guo J, Li J, Zhu K, Liao M, Liu X, Zhang Q, Gu L, Tang L, Feng X, Zhang D, Li W, Song C, Wang L, Yu P, Chen X, Wang Y, Yao H, Duan W, Xu Y, Zhang S C, Ma X, Xue Q K, He K 2019 *Chin. Phys. Lett.* **36** 076801
- [24] Xu L X, Mao Y H, Wang Y, Li J H, Chen Y J, Xia Y Y, Li W, Zhang J, Zheng H J, Huang K, Zhang C F, Cui S T, Liang A J, Xia W, Su H, Jung S W, Cacho C, Wang M X, Li G, Xu Y, Guo Y F, Yang L X, Liu Z K, Chen Y L 2020 *Sci. Bull.* **65** 2086
- [25] Hao Y J, Liu P, Feng Y, Ma X M, Schvier E F, Arita M, Kumar S, Hu C, Lu R, Zeng M, Wang Y, Hao Z, Sun H Y, Zhang K, M J W, Wu L, Shimada K, Chen C, Liu Q, Liu C 2019 *Phys. Rev. X* **9** 041038
- [26] Xu Y, Song Z, Wang Z, Weng H M, Da X 2019 *Phys. Rev. Lett.* **122** 256402
- [27] Li H, Gao S Y, Duan S F, Xu Y F, Zhu K J, Tian S J, Gao J C, Fan W H, Rao Z C, Huang J R, Li J J, Yan D Y, Liu Z T, Liu W L, Huang Y B, Liu Y L, Liu Y, Zhang G B, Zhang P, Kondo T, Shin S, Lei H C, Shi Y G, Zhang W T, Weng H M, Qian T, Ding H 2019 *Phys. Rev. X* **9** 041039
- [28] Gui X, Pletikoscic I, Cao H B, Tien H J, Xu X T, Zhong R D, Wang G Q, Chang T R, Jia S, Valla T, Xie W W, Cava R J 2019 *ACS Cent. Sci.* **5** 750
- [29] Zhang Y, Deng K, Zhang X, Wang M, Wang Y, Liu C, Mei J W, Kumar S, Schvier E F, Shimada K, Chen C, Shen B 2020 *Phys. Rev. B* **101** 205126
- [30] Riberolles S X M, Trevisan T V, Kuthanazhi B, Heitmann T W, Ye F, Johnston D C, Bud'ko S L, Ryan D H, Canfield P C, Kreyssig A, Vishwanath A, McQueeney R J, Wang L L, Orth P P, Ueland B G 2021 *Nat. Commun.* **12** 999
- [31] Rosa P F S, Adriano C, Garitezti T M, Ribeiro R A, Fisk Z, Pagliuso P G 2012 *Phys. Rev. B* **86** 094408
- [32] Fang L, Luo H, Cheng P, Wang Z, Jia Y, Mu G, Shen B, Mazin I I, Shan L, Ren C, Wen H 2009 *Phys. Rev. B* **80** 140508
- [33] Schlottmann P 1989 *Phys. Rep.* **181** 1
- [34] Amyan A, Das P, Muller J 2013 *J. Korean Phys. Soc.* **62** 1489
- [35] Lin C J, Yi C J, Shi Y G, Zhang L, Zhang G M, Muller J, Li Y Q 2016 *Phys. Rev. B* **94** 224404
- [36] Ahadi K, Lu X Z, Salmani-Rezaie S, Marshall P B, Rondinelli J M, Stemmer S 2019 *Phys. Rev. B* **99** 041106
- [37] Majumdar P, Littlewood P B 1998 *Nature* **395** 479

SPECIAL TOPIC—Two-dimensional magnetic materials

**Properties of axion insulator candidate
layered $\text{Eu}_{1-x}\text{Ca}_x\text{In}_2\text{As}_2$ ***

Yi En-Kui # Wang Bin # Shen Han # Shen Bing †

(National Demonstration Center for Experimental Physics Education (Sun Yat-sen University), School of Physics,
Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510275, China)

(Received 7 January 2021; revised manuscript received 19 February 2021)

Abstract

The study of two-dimensional (2D) magnetic materials has driven the development of modern nano-electronic devices. Exploration of novel intrinsic layered materials with 2D magnetic order will provide a material candidate pool for fabricating 2D devices and searching for new quantum phases. Recently the layered antiferromagnetic (AF) topological insulators have aroused the great interest of researchers. As one of the proposed axion insulators, EuIn_2As_2 exhibits a layered structure and 2D AF order. It is found that the parent compound EuIn_2As_2 exhibits metallic behavior instead of the predicted insulating feature. To pursuit the predicted non-trivial topological state and novel feature, in this paper, we use various elements to dope the system to adjust the Fermi level. It is found that only Ca is successfully doped into the EuIn_2As_2 system. The systematic transport and magnetization studies are performed on the single crystal of $\text{Eu}_{1-x}\text{Ca}_x\text{In}_2\text{As}_2$. The long-range AF order is revealed to be similar to the parent compound. Above the AF transition, the magnetization violated Curie-Weiss behavior and magnetoresistance keeps negative, indicating the ferromagnetic order. With doping nearly 20% non-magnetic Ca, the magnetic properties of the system barely change, which is favorable to keeping the former predicted nontrivial topological properties in EuIn_2As_2 . Although Ca shares the same valence with Eu, the carrier density of $\text{Eu}_{1-x}\text{Ca}_x\text{In}_2\text{As}_2$ is one order lower than that of EuIn_2As_2 . The Ca doping brings electrons in and lifts the Fermi level. The results enrich the 2D magnetic material candidate pool and provide useful information for realizing the nontrivial topological state in the 2D AF system.

Keywords: two-dimensional magnetic materials, antiferromagnetic order, topological insulator

PACS: 75.50.-y, 72.15.-v, 75.50.Ee, 71.20.Be

DOI: 10.7498/aps.70.20210042

* Project supported by the Fundamental Research Fund for the Central Universities, China (Grant No. 19lgpy260).

These authors contributed equally.

† Corresponding author. E-mail: shenbing@mail.sysu.edu.cn



$\text{Fe}_3\text{GeTe}_2/\text{h-BN}/\text{石墨烯}$ 二维异质结器件中的高效率自旋注入

杨维 韩江朝 曹元 林晓阳 赵巍胜

Efficient spin injection in $\text{Fe}_3\text{GeTe}_2/\text{h-BN}/\text{graphene}$ heterostructure

Yang Wei Han Jiang-Chao Cao Yuan Lin Xiao-Yang Zhao Wei-Sheng

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 129101 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20202136

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20202136>

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

石墨烯纳米片大自旋特性第一性原理研究

First-principles study of graphene nanoflakes with large spin property

物理学报. 2018, 67(18): 187102 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180867>

局域交换场和电场调控的锗烯纳米带自旋过滤效应

Spin filter effect of germanene nanoribbon controlled by local exchange field and electric field

物理学报. 2019, 68(18): 187302 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190817>

5d过渡金属原子掺杂六方氮化铝单层的磁性及自旋轨道耦合效应:可能存在的二维长程磁有序

Electronic structures, magnetic properties and spin-orbital coupling effects of aluminum nitride monolayers doped by 5d transition metal atoms: possible two-dimensional long-range magnetic orders

物理学报. 2017, 66(6): 063102 <https://doi.org/10.7498/aps.66.063102>

空位及氮掺杂二维ZnO单层材料性质:第一性原理计算与分子轨道分析

Properties of vacancies and N-doping in monolayer g-ZnO: First-principles calculation and molecular orbital theory analysis

物理学报. 2019, 68(24): 246301 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20191258>

Fe_3GeTe_2 纳米带的结构稳定性、磁电子性质及调控效应

Structure stability, magneto-electronic properties, and modulation effects of Fe_3GeTe_2 nanoribbons

物理学报. 2019, 68(20): 208502 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20191103>

二维本征铁电体及其多铁耦合的研究进展

Recent research progress of two-dimensional intrinsic ferroelectrics and their multiferroic coupling

物理学报. 2020, 69(21): 217710 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20201433>

专题: 二维磁性材料

Fe₃GeTe₂/h-BN/石墨烯二维异质结器件中的高效率自旋注入*

杨维# 韩江朝# 曹元 林晓阳† 赵巍胜

(北京航空航天大学集成电路科学与工程学院, 北京 100191)

(2020年12月15日收到; 2021年1月3日收到修改稿)

最近, 二维铁磁材料的发现加速了自旋电子学在超低功耗电子器件方面的应用. 其中, Fe₃GeTe₂ 通过实验调控, 比如界面层间耦合和离子液体调控, 可以使其居里温度达到室温, 具有广泛的应用前景. 本文基于密度泛函理论与非平衡格林函数方法, 研究了 Fe₃GeTe₂/石墨烯二维异质结在有无氮化硼作隧穿层情况下的输运性质. 结果表明: 当 Fe₃GeTe₂/石墨烯之间为透明接触时, 由于电子轨道杂化, 在 ± 0.1 V 偏压下可以实现有效的自旋注入. 通过加入氮化硼作为隧穿层, 则可以在更宽偏压范围 $[-0.3$ V, 0.3 V] 内实现高效自旋隧穿注入; 并且, 由于 Fe₃GeTe₂ 与石墨烯电子态在布里渊区的空间匹配程度取决于电子自旋方向, 相应出现的自旋过滤效应导致了接近 100% 的自旋极化率. 这些研究结果有望推动二维全自旋逻辑以及相关超低功耗自旋电子器件的发展.

关键词: 二维铁磁, 自旋隧穿注入, 自旋过滤效应, 第一性原理计算**PACS:** 91.60.Pn, 73.22.-f, 73.40.Gk, 73.20.At**DOI:** 10.7498/aps.70.20202136

1 引言

自从第一种二维材料石墨烯被剥离出来并用于自旋电子学, 二维材料在自旋电子器件方面的巨大潜力引起了人们的广泛关注^[1]. 与块体材料相比, 二维材料的原子厚度、超净的界面和灵活的堆叠方式为物理效应和超低功耗器件的探索提供了巨大的机遇^[2,3]. 其中, 在二维材料中的铁磁性一直是人们探索的一个方向. 早期工作是利用掺杂或缺陷和邻近效应向石墨烯中引入磁性^[4]. 二维 Cr₂Ge₂Te₆ 是实验上第一个被发现的二维铁磁材料, 其铁磁性可以保留直到层数降低到两层, 其居里温度 (Curie temperature, T_C) 从体材料中的 68 K 降低到了双

层中的 30 K^[5]. CrI₃ 是被发现的第一种单层二维铁磁材料, 其 T_C 仅有 45 K, 磁序随着层数的奇偶变化呈现出铁磁性和反磁性^[6]. 随后, Fe₃GeTe₂ 和 VSe₂ 等单层二维材料中均发现了固有铁磁性^[7-10]. 基于二维铁磁材料的范德瓦耳斯异质结具有许多超越传统体材料的优势, 比如磁性可控^[11-13]、磁阻巨大^[14]和高效翻转^[15,16]等. 这些优势使得二维铁磁材料在自旋电子学的逻辑和存储应用方面具有极大的潜力^[17-19].

在自旋电子学逻辑应用方面, 一个关键问题就是高效自旋注入. 即把铁磁材料中的自旋极化电流有效地注入到自旋传输的沟道中去. 石墨烯具有低自旋轨道耦合的特性和优异的电学性能, 其自旋扩散长度在实验上已经达到几十微米, 是自旋传输的

* 国家自然科学基金 (批准号: 51602013, 12004021)、中国科学技术协会青年人才托举工程 (批准号: 2018QNRC001)、高等学校学科创新引智计划 (批准号: B16001)、中央高校基本科研业务费和北京大数据科学与脑机智能高精尖创新中心资助的课题.

同等贡献作者.

† 通信作者. E-mail: XYLin@buaa.edu.cn

理想沟道^[20]. 而在二维铁磁材料中, Fe_3GeTe_2 与石墨烯晶格匹配度高, 实验上已经证明 $\text{Fe}_3\text{GeTe}_2/\text{石墨烯}/\text{Fe}_3\text{GeTe}_2$ 的范德瓦耳斯异质结构具有 160% 的磁阻率^[21]. 因此 Fe_3GeTe_2 是石墨烯合适的二维铁磁金属电极^[22]. 而且, Fe_3GeTe_2 的 T_C 可以通过多种调控方式, 如: 近似耦合^[23]、界面交换耦合^[24]、原子比控制^[25] 和离子液体调控^[7], 使其达到室温. 基于以上考虑, 本文利用密度泛函理论结合非平衡态格林函数, 揭示了 $\text{Fe}_3\text{GeTe}_2/\text{石墨烯}$ 异质结构存在的高效自旋注入现象. 相比于 $\text{Fe}_3\text{GeTe}_2/\text{石墨烯}$ 直接接触, 由于 Fe_3GeTe_2 自旋电子态在布里渊区的独特分布, 使用氮化硼实现隧穿接触时可以在更大偏压下保持高效自旋注入. 这些结果将有利于推动二维铁磁材料在自旋逻辑实际应用方面的发展.

2 计算模型与理论方法

本文采用经典的两端口器件模型来进行计算, 如图 1 所示, 包括由 Fe_3GeTe_2 构成的左电极, 石墨烯构成的右电极和 $\text{Fe}_3\text{GeTe}_2/\text{氮化硼}/\text{石墨烯}$ 层状异质结构构成的中心透射区. 其中, 以氮化硼的层数为 0 层或者 3 层来模拟实验上的透明接触和隧穿接触两种接触情况. 其中, Fe_3GeTe_2 选取 1×1 晶胞 ($a = b = 3.991 \text{ \AA}$), 而石墨烯和氮化硼选取 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 超胞来使晶格与 Fe_3GeTe_2 匹配^[22], 其晶格失配度分别为 6.5% 和 7.8%. 本文基于 VASP (Vienna *ab initio* simulation package) 中的密度泛函分析方法对器件结构进行了优化^[26], 截断能取值为 400 eV, 布里渊区是由以 Γ 点为中心 $21 \times 21 \times 1$ 的 Monkhorst 网格采样, 设定力的收敛准则为 0.01 eV/Å. 在此基础上本文利用 Nanocal 软件包基于密度泛函理论结合非平衡态格林函数来进行输运计算^[27–29]. 输运计算过程中, 基组函数通过双 Zeta 加极化 (double-zeta plus polarization, DZP) 轨道基集的线性组合 (linear combination of atomic orbital, LCAO) 来描述原子. 交互关联能采用考虑线性自旋极化的局域密度近似 (local density approximation, LDA), 截止能取值为 160 Ry. 在输运计算过程中, 左右电极的自洽计算采用 $100 \times 9 \times 100$ 的 k 点网络抽样, 中心区采用 $1 \times 9 \times 100$ 的 k 点网络抽样, 对应器件的输运方向沿着 x 和 z 轴, 如图 1 所示. 为了防止 z 轴上周期性重复带

来的影响, 在器件 z 轴上加入了 15 Å 真空层. 在进行平衡态输运计算时, 通过对布里渊区的透射系数取平均得到对应能量下的透射系数:

$$T_\sigma(E) = \frac{1}{A_{\text{BZ}}} \int_{\text{BZ}} T_\sigma(E, k_{\parallel}) dk_{\parallel}, \quad (1)$$

其中, A_{BZ} 是布里渊区面积, $T_\sigma(E, k_{\parallel})$ 是依赖横向布洛赫波矢 k_{\parallel} 、能量 E 和自旋 σ 的透射系数. 使用朗道尔-巴蒂克 (Landauer-Buttiker) 公式计算非平衡态下的自旋流:

$$I_\sigma = \frac{e}{h} \int_{-\infty}^{+\infty} T_\sigma(E) [f_L(E, \mu_L) - f_R(E, \mu_R)] dE, \quad (2)$$

其中 e 是单位电荷, h 是普朗克常数, $f_{L/R}(E, \mu_{L/R})$ 是左右电极的费米狄拉克分布. $\mu_{L/R} = E_F \pm eV_b/2$ 分别代表左电极和右电极在偏置电压 V_b 下的化学势. 根据自旋流的大小, 可以定义非平衡态下自旋注入效率:

$$P_J = \frac{I_\uparrow - I_\downarrow}{I_\uparrow + I_\downarrow} \times 100\%. \quad (3)$$

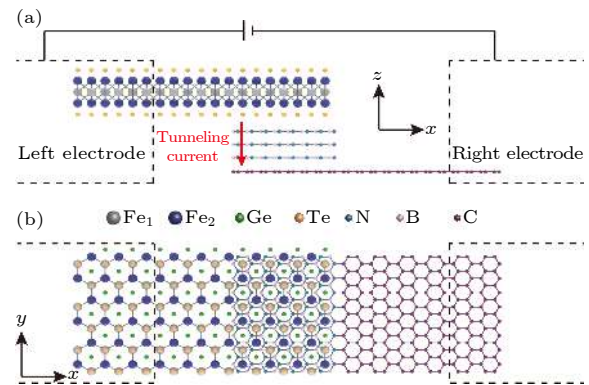


图 1 $\text{Fe}_3\text{GeTe}_2/\text{氮化硼}_{(3)}/\text{石墨烯}$ 器件的 (a) 侧视图和 (b) 俯视图, 其中器件的电极区域由虚线框标出; 在器件的中心透射区 Fe_3GeTe_2 和石墨烯之间有 0 层或者 3 层氮化硼, 这里所示的模型是具有 3 层氮化硼的器件结构

Fig. 1. (a) The side view and (b) top view of $\text{Fe}_3\text{GeTe}_2/\text{h-BN}_{(3)}/\text{graphene}$ devices. The electrode regions of the device are indicated by a dashed frame. The number of h-BN layers between graphene and Fe_3GeTe_2 in the center region is 0 or 3. The model shown here is the device structure with 3 layers h-BN.

3 计算结果与分析

利用单层 Fe_3GeTe_2 向石墨烯注入自旋的结果如图 2 所示. 图 2(a) 和图 2(b) 分别是在没有氮化硼作隧穿层的器件中的 I - V 特性曲线和对应的自旋极化率. 从图 2(a) 可以看到自旋向上的电流明

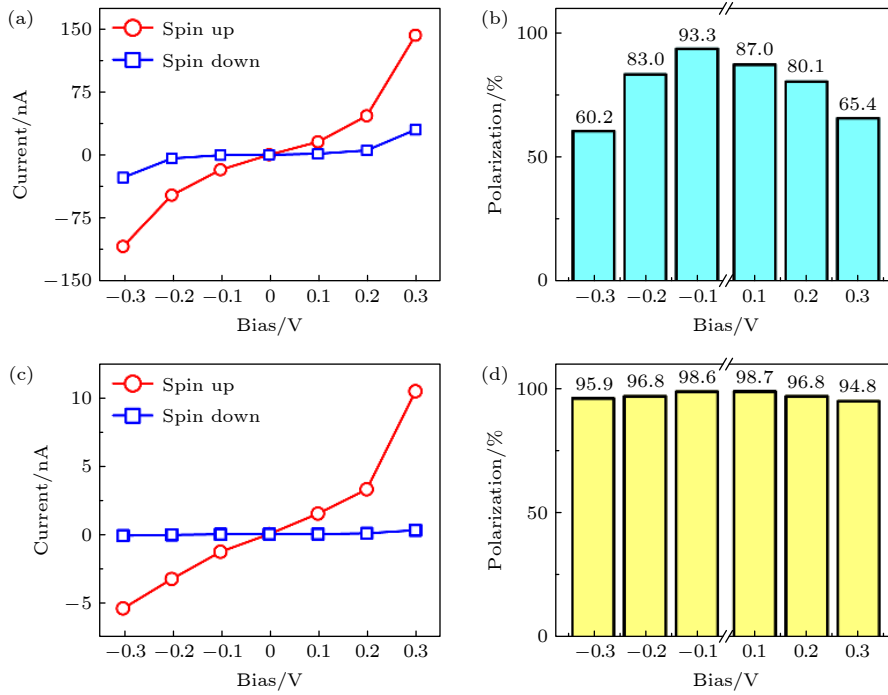


图 2 (a) 透明接触器件的 I - V 曲线; (b) 透明接触器件石墨烯沟道中的自旋极化率; (c) 隧穿接触器件的 I - V 曲线; (d) 隧穿接触器件石墨烯沟道中的自旋极化率

Fig. 2. (a) I - V curves of the transparent contact device; (b) spin polarization in graphene channel of the transparent contact device; (c) I - V curves of the tunneling contact device; (d) spin polarization in graphene channel of the tunneling contact device.

显高于自旋向下的电流, 这表明有很好的自旋注入效果. 实际上, 在低偏压 ± 0.1 V 下, 石墨烯中的自旋极化率高达 93.3% (图 2(b)). 不过, 随着偏压的增大, 自旋向下电流也逐渐增大, 使得自旋极化率逐渐下降, 在 ± 0.3 V 偏压下只有 60% 左右.

图 2(c) 所示为隧穿接触器件分辨自旋的 I - V 特性曲线. 在隧穿接触器件中, 即使偏压增加到 0.3 V, 自旋向下的电流依然十分微弱. 而自旋向上的电流正常地随着偏压增大而增大. 因此, 如图 2(d) 所示, 在 $[-0.3$ V, $+0.3$ V] 的偏压范围内, 石墨烯中的自旋极化率都保持在很高的数值 (94.8%—98.7%). 除了自旋极化率的变化外, 相比于透明接触器件, 隧穿接触器件电流小了一个数量级, 这是由于隧穿电流随着势垒厚度呈现指数衰减造成的. 电流的减小意味着在同样工作电压下隧穿接触器件的功耗更低, 但是对信号测量的灵敏度要求会增加.

为了深入理解两种器件运输机制, 本文计算了两种器件分辨自旋的透射谱, 如图 3 所示. 图 3(a) 是透明接触器件的透射谱, 图 3(b) 是隧穿接触器件的自旋分辨透射谱. 左边一列对应两种器件的自旋向上通道, 右边一列对应自旋向下通道. 当左边

的 Fe_3GeTe_2 电极注入一个具有横向动量 k_x 的电子, 在不考虑散射的情况下, 只有当右边石墨烯电极在同样的横向动量 k_x 具有可用的电子态时, 来自左电极的电子才能有效透射过中心区^[30]. 而石墨烯在费米面附近只有在狄拉克锥上才具有可用电子态, 所以只有在狄拉克锥附近区域的电子才能对输运起贡献. 在本文的器件中, 由于选取了 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 的石墨烯超胞, 狄拉克锥附近对应布里渊区的 Γ 点附近. 而正如图 3 所示, 两种器件的自旋向下和自旋向上通道的透射系数在 Γ 点 ($k_x = 0$) 附近都具有明显的石墨烯能带的狄拉克锥特征. 而且, 在透明接触器件中除了狄拉克锥型区域外, 还具有呈现带状的高透射区域. 而在隧穿接触器件中, 除了狄拉克锥区域以外, 其他区域的贡献都小到可以忽略.

为了对这些特征有一个深入了解, 本文研究了 Fe_3GeTe_2 /石墨烯异质结和 Fe_3GeTe_2 /氮化硼/石墨烯异质结的能带特征, 如图 4 所示. 在两种异质结中, 费米面和石墨烯狄拉克锥的相对位置都有一些偏移, 这是由于金属和半导体层状材料的接触形成肖特基势垒造成的影响. 结合图 4(a) 和图 3(a) 分析可知, 在透明接触器件中的带状的高透射区域

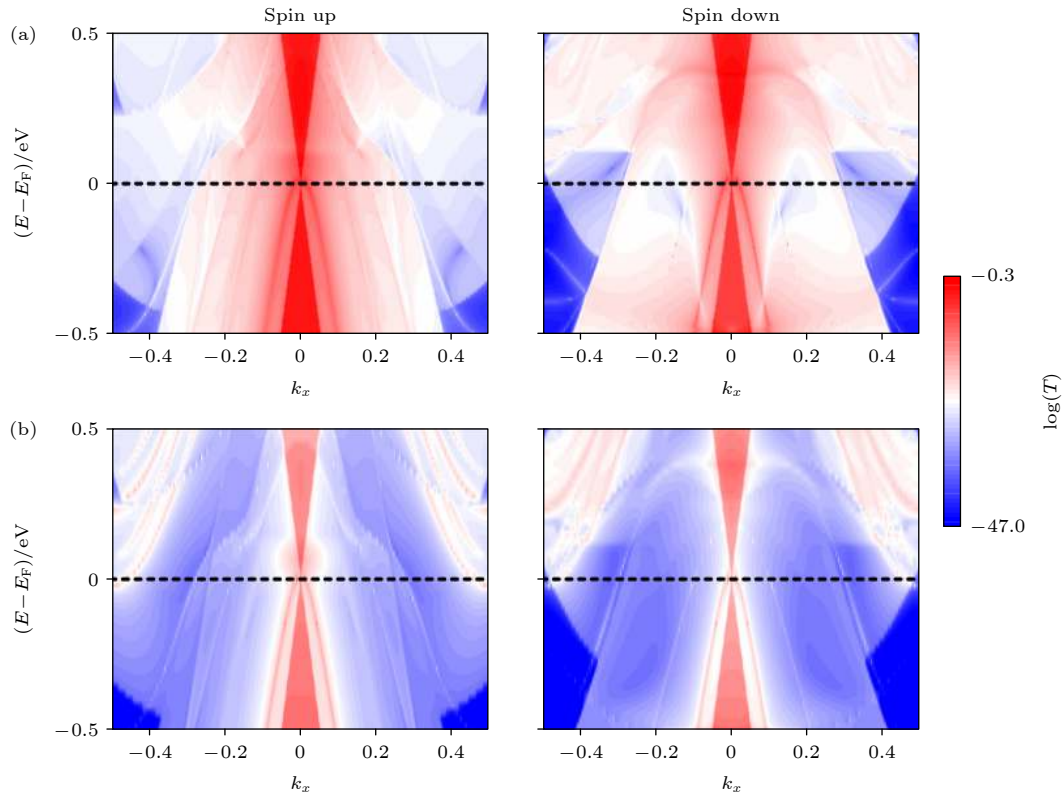


图 3 (a) 透明接触器件和 (b) 隧穿接触器件的透射谱, 其中左边一列是自旋向上通道的透射谱, 右边一列是自旋向下通道的透射谱
Fig. 3. Transmission spectra of (a) the transparent contact devices and (b) the tunneling contact devices. The left column is the transmission spectra of the spin up channel and the right column is the transmission spectra of the spin down channel.

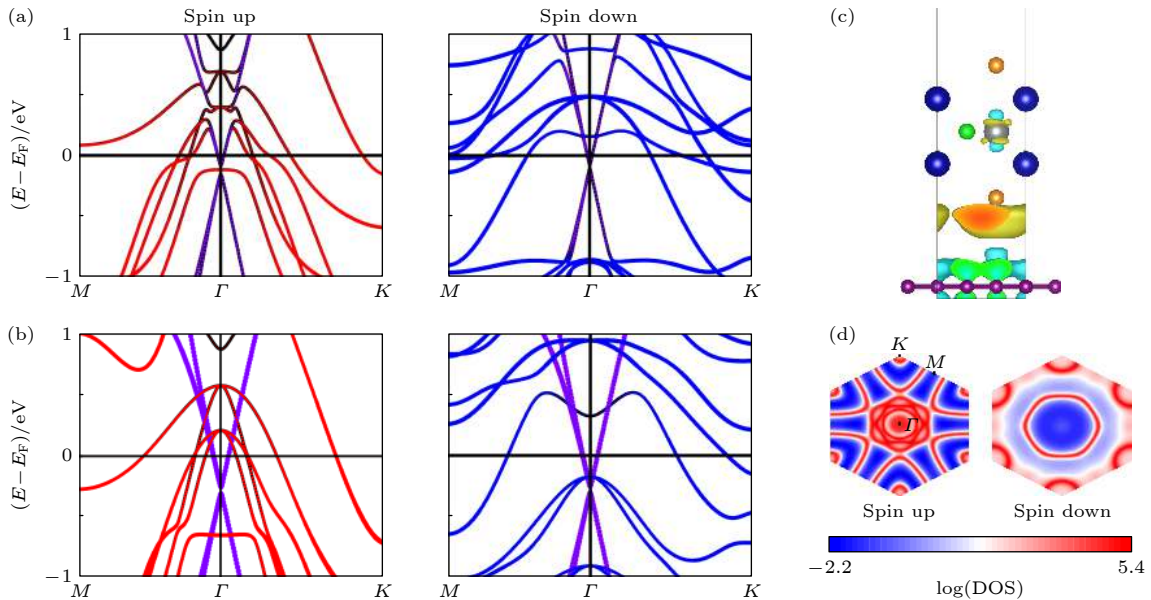


图 4 (a) Fe_3GeTe_2 /石墨烯异质结能带; (b) Fe_3GeTe_2 /氮化硼/石墨烯异质结能带; (c) Fe_3GeTe_2 /石墨烯异质结差分电荷密度, 其中绿色代表电子损耗, 黄色代表电子积聚; (d) 费米能级上 k 点依赖的 Fe_3GeTe_2 态密度分布; 图 4(a) 和 图 4 (b) 中左边一列为自旋向上能带, 右边一列为自旋向下能带

Fig. 4. (a) Band structure of Fe_3GeTe_2 /graphene heterojunction; (b) band structure of Fe_3GeTe_2 /boron nitride/graphene heterojunction; (c) the differential charge density of Fe_3GeTe_2 /graphene heterojunction, where the green and yellow represent electron depletion and accumulation respectively; (d) the k dependent density of states distribution at the Fermi level in Fe_3GeTe_2 . In Fig. 4(a) and Fig. 4(b), the left column represents the spin up bands, and the right column represents the spin down bands.

其实源自 Fe_3GeTe_2 分辨自旋的能带特征. 因此, 可以得出结论透明接触器件的输运特性主要受 Fe_3GeTe_2 和石墨烯在费米面附近能带排布的影响. 如图 4(a) 的 Fe_3GeTe_2 /石墨烯异质结能带结构所示, 在费米面附近 Fe_3GeTe_2 自旋向上能带与石墨烯的狄拉克锥发生了明显的杂化, 形成了导电通道 (图 4(a)). 而 Fe_3GeTe_2 自旋向下能带和石墨烯的狄拉克锥则没有明显的杂化, 只有在更高能量处 (0.15 eV) 才发生了能带的交缠. 这些特征可以很好地解释在低偏压下 Fe_3GeTe_2 中的自旋向下电流很小, 而 ± 0.3 V 偏压下增长迅速, 降低了自旋注入效率. 而 Fe_3GeTe_2 与石墨烯之间的轨道杂化是由于异质结界面电荷转移造成的. 如图 4(c) 差分电荷密度所示, 石墨烯的 p_z 轨道损耗电子而 Fe_3GeTe_2 的 d_{z^2} 轨道积聚电子, 在界面上电荷重分配, 造成石墨烯狄拉克锥和 Fe_3GeTe_2 自旋向上能带的杂化. 此外, 在隧穿接触器件中, 输运特性仅受石墨烯狄拉克锥区域内的 Fe_3GeTe_2 能带影响. 在 Fe_3GeTe_2 /氮化硼/石墨烯异质结中, 情况和透明接触不一样. 由于隧穿层氮化硼的存在, Fe_3GeTe_2 与石墨烯之间不会发生直接的轨道杂化. 因此, Fe_3GeTe_2 中自旋极化的电子需要隧穿注入到石墨烯中. 然而, 正如图 4(b) 所示, Fe_3GeTe_2 在狄拉克锥附近只有自旋向上的能带穿过了费米能级. 这种特征意味着 Fe_3GeTe_2 只会隧穿注入自旋向上的电子到石墨烯中. 而且, 这种特征在费米面附近的一定能量范围内都能保持. 因此, 隧穿器件能够在更大的偏压范围内实现高效地注入自旋到石墨烯中. 为了证实这个推断, 本文计算了费米能级上 k 点依赖的 Fe_3GeTe_2 态密度分布, 如图 4(d) 所示. 可以看到, 在费米面上的 Γ 点附近, 只有自旋向上的电子态分布, 没有自旋向下可用的电子态. 这证明了在隧穿器件中, 只有自旋向上电子能隧穿注入到石墨烯中.

4 结 论

本文基于密度泛函理论结合非平衡态格林函数研究了单层二维铁磁材料 Fe_3GeTe_2 对石墨烯自旋注入的结果. 结果表明在没有氮化硼作为隧穿层的情况下, 由于 Fe_3GeTe_2 自旋向上的能带与石墨烯的狄拉克锥能带在费米面附近发生了轨道杂化, 导致透明接触器件在低偏压下可以有效注入自旋

极电流到石墨烯中. 在使用氮化硼作为隧穿层的情况下, 由于 Fe_3GeTe_2 在石墨烯狄拉克锥区域只有自旋向上的能带位于费米能级附近, 使得只有自旋向上的电子隧穿注入到石墨烯中, 这让隧穿接触器件能在 $[-0.3$ V, 0.3 V] 偏压范围内都能实现高效自旋注入. 本文的这些结果, 将有助于理解 Fe_3GeTe_2 /石墨烯异质结的输运特性, 推动全二维自旋逻辑器件的发展.

参考文献

- [1] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Zhang Y, Dubonos S V, Grigorieva I V, Firsov A A 2004 *Science* **306** 666
- [2] Li M, Su S, Wong H, Li L J 2019 *Nature* **567** 169
- [3] Geim A K, Grigorieva I V 2013 *Nature* **499** 419
- [4] Žutić I, Matos-Abiague A, Scharf B, Dery H, Belashchenko K 2019 *Mater. Today* **22** 85
- [5] Gong C, Li L, Li Z, Ji H, Stern A, Xia Y, Cao T, Bao W, Wang C, Wang Y, Qiu Z Q, Cava R J, Louie S G, Xia J, Zhang X 2017 *Nature* **546** 265
- [6] 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 2017 *Nature* **546** 270
- [7] Deng Y J, Yu Y, 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
- [8] Bonilla M, Kolekar S, Ma Y, Diaz H C, Kalappattil V, Das R, Eggers T, Gutierrez H R, Phan M, Batzill M 2018 *Nat. Nanotechnol.* **13** 289
- [9] Yu W, Li J, Heng T S, Wang Z, Zhao X, Chi X, Fu W, Abdelwahab I, Zhou J, Dan J, Chen Z, Chen Z, Li Z, Lu J, Pennycook S J, Feng Y P, Ding J, Loh K P 2019 *Adv. Mater.* **31** 1903779
- [10] 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, Xu X 2018 *Nat. Mater.* **17** 778
- [11] Jiang S, Li L, Wang Z, Mak K F, Shan J 2018 *Nat. Nanotechnol.* **13** 549
- [12] Jiang S, Shan J, Mak K F 2018 *Nat. Mater.* **17** 406
- [13] 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 2018 *Nat. Nanotechnol.* **13** 544
- [14] Song T C, Cai X H, Tu M W Y, Zhang X O, Huang B V, 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
- [15] 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, Yang R, Shi D, Zhang X, Han Z, Zhang Z, Zhang G, Yu G, Han X 2019 *Sci. Adv.* **5** w8904
- [16] 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
- [17] Burch K S, Mandrus D, Park J 2018 *Nature* **563** 47
- [18] Lin X, Yang W, Wang K, Zhao W 2019 *Nat. Electron.* **2** 274

- [19] Gong C, Zhang X 2019 *Science* **363** v4450
- [20] Dlubak B, Martin M, Deranlot C, Servet B, Xavier S, Mattana R, Sprinkle M, Berger C, De Heer W A, Petroff F, Anane A, Seneor P, Fert A 2012 *Nat. Phys.* **8** 557
- [21] Wang Z, Sapkota D, Taniguchi T, Watanabe K, Mandrus D, Morpurgo A F 2018 *Nano Lett.* **18** 4303
- [22] Li X, Lü J, Zhang J, You L, Su Y, Tsymbal E Y 2019 *Nano Lett.* **19** 5133
- [23] Zhang L, Huang X, Dai H, Wang M, Cheng H, Tong L, Li Z, Han X, Wang X, Ye L, Han J 2020 *Adv. Mater.* **32** 2002032
- [24] 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
- [25] May A F, Ovchinnikov D, Zheng Q, Hermann R, Calder S, Huang B, Fei Z, Liu Y, Xu X, McGuire M A 2019 *ACS Nano* **13** 4436
- [26] Perdeu J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [27] Taylor J, Guo H, Wang J 2001 *Phys. Rev. B* **63** 245407
- [28] Brandbyge M, Mozos J, Ordejon P, Taylor J, Stokbro K 2002 *Phys. Rev. B* **65** 165401
- [29] Yang W, Cao Y, Han J, Lin X, Wang X, Wei G, Lv C, Bournel A, Zhao W 2021 *Nanoscale* **13** 862
- [30] Maassen J, Ji W, Guo H 2011 *Nano Lett.* **11** 151

SPECIAL TOPIC—Two-dimensional magnetic materials

Efficient spin injection in $\text{Fe}_3\text{GeTe}_2/\text{h-BN}/\text{graphene}$ heterostructure*Yang Wei[#] Han Jiang-Chao[#] Cao Yuan Lin Xiao-Yang[†] Zhao Wei-Sheng

(School of Integrated Circuit Science and Engineering, Beihang University, Beijing 100191, China)

(Received 15 December 2020; revised manuscript received 3 January 2021)

Abstract

Recently, the discovery of intrinsic two-dimensional (2D) ferromagnetism has accelerated the application of spintronics in ultra-low power electronic device. Particularly, the Curie temperature of Fe_3GeTe_2 can be improved to room-temperature in several ways, such as interfacial exchange coupling and ionic liquid gating, which makes Fe_3GeTe_2 desirable for the practical application. In this work, we investigate the transport properties of $\text{Fe}_3\text{GeTe}_2/\text{graphene}$ heterostructures with or without h-BN layers by utilizing the density functional theory combined with nonequilibrium Green's function method. The results show that due to electronic orbital hybridization, the spin can be effectively injected into graphene with ± 0.1 V bias at the transparent contact interface of $\text{Fe}_3\text{GeTe}_2/\text{graphene}$. What is more, the efficient spin tunneling injection can be achieved in a wider bias range $[-0.3$ V, 0.3 V] by adding h-BN as a tunneling layer, where the spin filter effect that is induced by mismatched distribution of spin-dependent electronic states in the Brillouin zone, leads a spin polarizability to approach 100%. These results are helpful in the applications of 2D all-spin logic and the development of ultra-low power spintronic devices.

Keywords: two-dimensional magnet, spin injection, spin filter effect, first principles calculation**PACS:** 91.60.Pn, 73.22.-f, 73.40.Gk, 73.20.At**DOI:** 10.7498/aps.70.20202136

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51602013, 12004021), the Young Elite Scientists Sponsorship Program by China Association for Science and Technology (CAST) (Grant No. 2018QNRC001), the International Collaboration 111 Project, China (Grant No. B16001), the Fundamental Research Funds for the Central Universities of China, and the Beijing Advanced Innovation Centre for Big Data and Brain Computing (BDBC).

[#] These authors contributed equally.

[†] Corresponding author. E-mail: XYLin@buaa.edu.cn