物理学报 Acta Physica Sinica
Chinese Physical Society
Institute of Physics, CAS

缺陷对铁单质薄膜磁致伸缩与磁矩演化的影响

张硕　龙连春　刘静毅　杨洋

Effect of defects on magnetostriction and magnetic moment evolution of iron thin films

Zhang Shuo　Long Lian-Chun　Liu Jing-Yi　Yang Yang

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 71, 017502 (2022)　DOI: 10.7498/aps.71.20211177
在线阅读 View online: https://doi.org/10.7498/aps.71.20211177
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

缺陷对铁单质薄膜磁致伸缩与磁矩演化的影响*

张硕[1)] 龙连春[1)†] 刘静毅[1)] 杨洋[2)‡]

1) (北京工业大学材料与制造学部, 北京 100124)

2) (中国科学院物理研究所, 北京 100190)

(2021 年 6 月 22 日收到; 2021 年 9 月 8 日收到修改稿)

磁致伸缩材料在传感、控制及能量与信息转换等领域应用前景广阔, 此类材料的性能提升及工程应用已成为研究热点, 但材料在制备与使用中不可避免会出现缺陷. 本文以常用的铁磁性材料铁单质为研究对象, 采用分子动力学方法分别建立无缺陷、孔洞缺陷与裂纹缺陷的铁单质磁致伸缩结构模型, 分析了缺陷形式对铁单质薄膜磁致伸缩行为的影响, 并从微观原子磁矩角度解释缺陷对磁致伸缩行为的影响机理. 结果表明: 缺陷会对其周围的原子磁矩产生影响, 从而影响铁单质薄膜磁致伸缩, 其中孔洞形缺陷对磁致伸缩的影响较小, 裂纹形缺陷对磁致伸缩的影响较大. 裂纹的方向会影响铁单质薄膜的磁致伸缩, 与磁化方向平行的裂纹会降低材料在磁化方向上由初始状态至磁化达到饱和的最大磁致伸缩量; 与磁化方向垂直的裂纹会提高材料在磁化方向上由初始状态至磁化达到饱和的最大磁致伸缩量.

关键词: 铁单质, 磁致伸缩, 缺陷, 分子动力学, 薄膜

PACS: 75.80.+q, 02.70.Ns, 13.40.Em **DOI:** 10.7498/aps.71.20211177

1 引 言

性能优良且成本低廉的铁磁性材料广泛应用于各类工程中, 其中磁致伸缩性能较好的材料在传感器、机械控制、线性马达、能量收集、能量转换、位移器件和水下声呐扫描等领域呈现出重要的应用价值及广阔的应用前景[1−3]. 磁致伸缩材料也常被用于制造多重铁性的磁电复合材料[4,5], 而磁致伸缩效应的逆效应-压磁效应, 也被应用于铁磁性材料的无损检测领域[6]. 目前多数磁致伸缩材料是以铁为基础进行合金或掺杂制成, 如 Terfenol-D (铽镝铁合金)、Fe-Ga 合金等, 因此从微观结构层面研究铁单质的磁致伸缩对改善传统磁致伸缩材料性能和研制新型磁致伸缩材料均有一定帮助.

温度、应力、形变和缺陷等都会对材料的磁致伸缩性能产生影响, 为了研究这些因素对磁致伸缩的影响规律, 学者们已取得了诸多研究成果. Ren 等[7] 建立了描述多晶铁非线性、各向异性的磁致伸缩的有限元模型, 预测了多晶铁在 300—900 K 温度范围内的磁致伸缩曲线. M'Zali 等[8] 提出了一种识别电工钢在机械载荷下的磁致伸缩行为的方法, 并与直接测量电工钢在不同应力下的磁致伸缩结果对比, 结果吻合良好.

缺陷对磁致伸缩材料影响的研究多集中在金属磁记忆检测技术[9] 上. 金属磁记忆检测技术是以压磁效应为基础的新型无损检测技术, 它通过测量铁磁性材料的磁记忆信号来探测材料中的应力集中区域和微型损伤, 可用来评估铁磁性材料的早期损伤[10]. 这项技术首先由 Dubov[11] 于 1997 年提出, 此后研究者们开展了一系列有关无损检测的理论和试验研究[12,13], 快速发展形成了一套全新的无

* 国家重点研发计划 (批准号: 2018YFB0703500) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: longlc@bjut.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: yang.yang@iphy.ac.cn

© 2022 中国物理学会 Chinese Physical Society

损检测技术. 其技术原理基于磁致伸缩效应中的Villari 效应 (压磁效应), 当铁磁性材料在受力工作时, 在工作荷载的作用下, 应力会使材料内部微观磁畴发生变化, 使得应力集中的位置处磁畴产生不可逆的重新取向, 并且这种不可逆的变化与所受应力大小和方式有关, 因此使用金属磁记忆检测技术可以检测出材料的应力集中部位.

Dubov[11] 指出铁磁性材料应力集中区域的切向磁信号会达到局部最大, 而法向磁信号会有归零的现象. Zhang 等[14] 研究了带肋钢筋疲劳损伤与压磁信号之间的关系, 通过对 HRB400 加肋钢筋进行单轴静态加载和循环拉伸加载试验, 证明了这种无损检测技术对分析带肋钢筋疲劳过程的有效性. 宋凯等[15] 将断裂机制与位错理论相结合, 建立了铁磁性材料在荷载作用下应力集中区和微观损伤区域磁信号变化的相关模型. 张卫民等[16] 通过研究中低碳钢静拉伸时的磁信号变化, 得到了试件拉伸至塑性变形之后表面磁场强度的变化规律, 为在弹性区域内检测低碳钢的应力变化提供了依据.

尽管学者们已经对磁致伸缩材料的制备[17]、改良[18]、测试[19] 和应用[20] 等领域进行了诸多研究, 但缺陷对铁磁性材料, 尤其是铁单质的磁致伸缩的影响仍缺乏系统的微观机理研究和仿真模拟机理解释. 本文采用分子动力学方法分别构建无缺陷、孔洞缺陷与裂纹缺陷的体心立方结构 (bcc) 铁薄膜磁致伸缩模型, 研究缺陷对其磁致伸缩性能的影响, 并从原子磁矩层面分析缺陷对其内部微观结构变化的影响机理.

2 计算方法

采用分子动力学方法分析 bcc 铁薄膜内缺陷对磁致伸缩和磁化构型演化的影响. 所使用的原子间势包括 EAM 势、spin/exchange 势[21–23] 和 spin/neel 势[21]. 模型原始尺寸为 $N_x \times N_y \times N_z$, 其中 N_x, N_y, N_z 分别表示沿着 x, y, z 这 3 个方向的晶格数, 其中晶格常数为 2.86 Å, 模拟盒子的尺寸为 160 × 160 × 1 个晶格大小. 分别建立了无缺陷、孔洞缺陷及裂纹缺陷模型, 通过在模型中心删除掉 10 × 10 × 1 个晶格的原子构建孔洞缺陷, 通过在模型中心删除掉 60 × 2 × 1 和 2 × 60 × 1 个晶格的原子分别构建两个方向的裂纹缺陷.

边界条件为在 x 和 y 方向上设定非周期性边界条件, z 方向设定为周期性边界条件, 铁原子的原子磁矩为 2.2 μ_B, 原子的初始磁矩方向设置为随机分布. 在 300 K 温度条件下进行模拟, 采用 nve/spin 系综, 并使用 langevin/spin 控温器控温, 积分步长为 5 fs, 数据输出间隔为 50 fs, 基于 LAMMPS 分子动力学模拟软件进行模拟.

3 结果与讨论

采用上述方法模拟驰豫 300 ps 并进行结构优化, 将驰豫平衡之后的模型输出作为初始模型, 初始模型内各原子磁矩投影到 xy 面上的磁化构型, 如图 1 所示. 图中颜色越深的区域表示其原子磁矩越接近 x 方向或 y 方向, 浅色区域表示原子磁矩与 x 方向或 y 方向间有较大夹角的偏转, 图中箭头表示该区域内原子的磁矩方向.

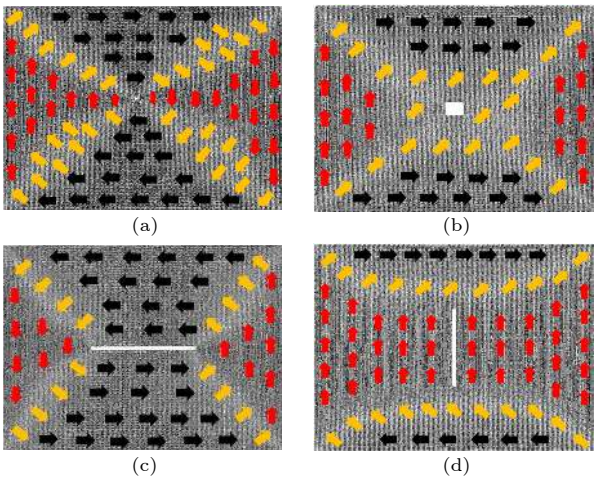


图 1 模型初始磁化构型 (a) 无缺陷; (b) 中心 10 × 10 × 1 缺陷; (c) 中心 60 × 2 × 1 缺陷; (d) 中心 2 × 60 × 1 缺陷

Fig. 1. Initial magnetized configuration diagram of the model: (a) No defect; (b) 10 × 10 × 1 defect in the center; (c) 60 × 2 × 1 defect in the center; (d) 2 × 60 × 1 defect in the center.

无缺陷薄膜内原子磁矩出现了顺时针旋转的磁化漩涡, 其中磁化漩涡的中心位于模型中心处, 漩涡中心到模型的四边分成了 4 个三角形区域, 上下边界处的三角形区域内原子磁化方向分别沿 x 轴正方向和负方向, 左右边界处的三角形区域内原子磁化方向分别沿 y 轴正方向和负方向, 中心空白处原子磁矩沿 z 轴正方向, 在 x, y 方向上无偏转, 因此在 xy 面上的投影为空白. 如图 1(a) 所示.

与无缺陷薄膜的初始磁化构型对比, 中心有缺陷的薄膜不再产生磁化漩涡, 而是形成了, 3 种不同的磁化构型, 其中中心 10 × 10 × 1 缺陷模型驰豫完成后, 模型的整体磁化强度不再为 0, 而是沿 x 轴与 y 轴正方向, 其中模型上下边界处原子磁矩沿 x 轴正方向, 左右边界处原子磁矩沿 y 轴正方向, 缺陷周围大量原子磁矩沿 x 轴与 y 轴之间的过渡方向偏转. 如图 1(b) 所示.

中心 60 × 2 × 1 缺陷模型驰豫完成后, 模型的整体磁化强度仍大约为 0, 由于缺陷的存在, 模型在缺陷与模型上下边界之间形成了两个梯形区域, 梯形区域内原子磁矩分别沿 x 轴负、正方向, 缺陷与模型左右边界之间形成了两个三角形区域, 三角形区域内原子磁矩分别沿 y 轴负、正方向, 4 个区域之间的原子磁矩则处于过渡方向. 如图 1(c) 所示.

中心 2 × 60 × 1 缺陷模型驰豫完成后, 模型的整体磁化强度沿 y 轴正方向, x, z 方向的磁化强度依然为 0, 模型内形成了由左至右将整个缺陷包含在内的区域, 该区域内原子磁矩沿 y 轴正方向, 只有上下边界处少部分原子磁矩分别沿 x 轴正、负方向, 各区域之间有部分原子磁矩处于过渡方向. 如图 1(d) 所示.

分别将驰豫完成后的模型作为模拟的初始模型, 对初始模型沿 x 轴正方向进行磁化, 改变磁场大小并得出磁致伸缩应变数据, 取不同磁场下磁致伸缩平衡后的应变数据, 做出不同磁场下磁致伸缩拟合曲线图, 如图 2 和图 3 所示. 图中横坐标为归一化磁场强度, H 为外加磁场大小, $H_{\rm m}$ 为使模型磁致伸缩饱和的最大外加磁场.

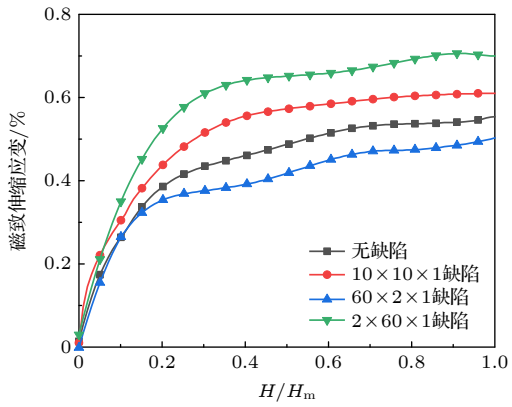


图 2 不同缺陷模型在 x 方向上磁致伸缩应变

Fig. 2. Magnetostrictive strain in the x direction for different defect models.

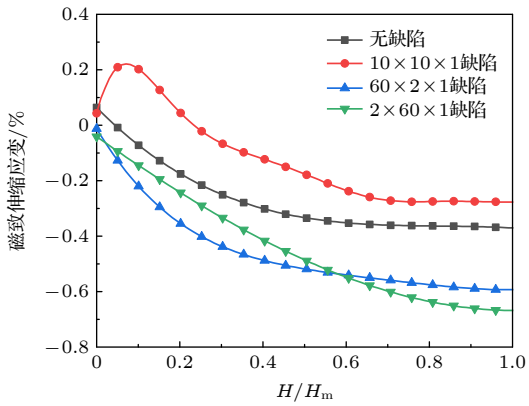


图 3 不同缺陷模型在 y 方向上磁致伸缩应变

Fig. 3. Magnetostrictive strain in the y direction for different defect models.

由图 2 可以看出, 对比 x 方向上的磁致伸缩应变, 与无缺陷薄膜相比, 中心 60 × 2 × 1 缺陷薄膜最易达到饱和磁致伸缩, 其达到饱和后的磁致伸缩应变也最小; 中心 10 × 10 × 1 与 2 × 60 × 1 缺陷薄膜则需要较大磁场才能接近饱和, 其中中心 2 × 60 × 1 缺陷薄膜达到饱和后的磁致伸缩应变最大.

图 3 为模型沿 x 轴正方向磁化过程中, y 方向上的磁致伸缩应变曲线图.

由图 3 可知, 对比 y 方向上的磁致伸缩应变, 与无缺陷薄膜相比, 中心 10 × 10 × 1 缺陷薄膜的收缩量有所下降. 中心 60 × 2 × 1 与 2 × 60 × 1 缺陷薄膜的收缩量有所增大, 达到饱和后, 中心 2 × 60 × 1 缺陷薄膜的收缩应变最大.

为进一步探索磁化时缺陷对铁单质磁化构型演化的影响, 分别做出了铁单质薄膜在不同磁场强度磁化作用下达到平衡后的磁化构型图. 图 4 为无缺陷铁单质磁化构型演化图.

由图 4 可看出, 在外加 $0.025H_{\rm m}$ 磁场磁化作用下, 无缺陷模型中心的磁化漩涡消失, 原子磁矩转向磁化方向, 磁矩沿 y 方向的原子迅速减少. 在外加 $0.0625H_{\rm m}$ 磁场磁化作用下, 模型原子磁矩沿 x 轴正方向的区域面积增大, 但大多数是由磁矩沿过渡方向的原子转变而来, 原子磁矩沿 y 方向的区域面积变化不大. 在外加 $0.375H_{\rm m}$ 磁场磁化作用下, 多数原子磁矩转向 x 轴正方向, 此时铁单质磁化已接近饱和, 磁致伸缩曲线也变得平缓. 在外加 $1H_{\rm m}$ 磁场磁化作用下, 此时在强磁场磁化作用下, 铁单质薄膜内已经没有了原子磁矩沿 y 轴方向的区域, 除了左右边界处有少量原子磁矩尚未完全转向 x 轴方向外, 其余原子磁矩均已转向 x 轴正方向.

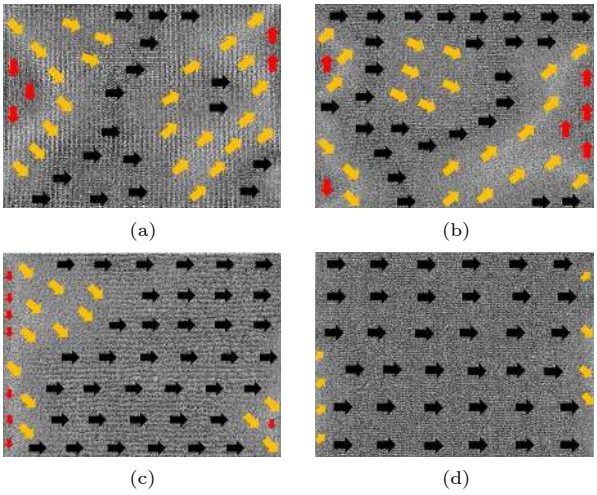


图 4 无缺陷铁单质磁化构型演化图 (a) $0.025H_{\rm m}$; (b) $0.0625H_{\rm m}$; (c) $0.375H_{\rm m}$; (d) $1H_{\rm m}$

Fig. 4. Evolution of magnetization structure in iron film without defect: (a) $0.025H_{\rm m}$; (b) $0.0625H_{\rm m}$; (c) $0.375H_{\rm m}$; (d) $1H_{\rm m.}$.

图 5 为中心 $10 \times 10 \times 1$ 缺陷铁单质在不同强度磁场作用下的磁化构型演化图. 与无缺陷模型相比, 在外加 $0.025H_{\rm m}$ 磁场磁化作用下, 模型内部并未出现较大的原子磁矩相同的区域. 在外加 $0.0625H_{\rm m}$ 磁场磁化作用下, 模型内上下边界处两个原子磁矩沿 x 轴正方向的区域有融合的趋势, 但在缺陷的影响下, 连接处的原子磁矩仍是处于过渡方向. 外加磁场增大到 $0.375H_{\rm m}$, 模型内多数原子磁矩转向 x 轴正方向, 在缺陷影响下, 缺陷周围仍有部分原子磁矩处于过渡方向. 当外加磁场增大到 $1H_{\rm m}$, 此时在强磁场磁化作用下, 缺陷周围的原子磁矩也转向 x 轴正方向, 只有左右边界处有少量原子磁矩尚未完全转向 x 轴方向.

图 6 为中心 $60 \times 2 \times 1$ 缺陷铁单质在不同强度磁场作用下的磁化构型演化图. 在外加 $0.025H_{\rm m}$ 磁场磁化作用下, 模型在磁化作用下, 4 个磁矩方向不同的区域以缺陷为中心沿顺时针方向发生了一定的位移和形变, 但各区域所占面积变化不大. 外加磁场增大到 $0.0625H_{\rm m}$, 模型在磁化作用下, 原本原子磁矩沿 x 轴负方向的区域消失, 原子磁矩沿 x 轴正方向区域迅速增大. 外加磁场增大到 $0.375H_{\rm m}$, 模型磁化已接近饱和, 原子磁矩沿 x 轴正方向的区域已将整个裂纹完全包含在内. 当外加磁场增大到 $1H_{\rm m}$, 此时模型磁化构型图与无缺陷模型磁化构型图相似, 除了左右边界处有少量原子磁矩尚未完全转向 x 轴方向, 其余原子磁矩均已转向 x 轴正方向.

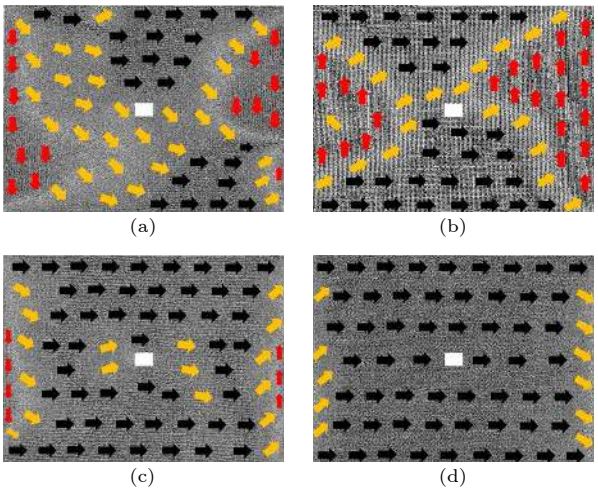


图 5 中心 $10\times10\times1$ 缺陷铁单质磁化构型演化 (a) $0.025H_{\rm m}$; (b) $0.0625H_{\rm m}$; (c) $0.375H_{\rm m}$; (d) $1H_{\rm m}$

Fig. 5. Evolution of magnetization structure in iron film with $10 \times 10 \times 1$ defect: (a) $0.025H_{\rm m}$; (b) $0.0625H_{\rm m}$; (c) $0.375H_{\rm m}$; (d) $1H_{\rm m}$.

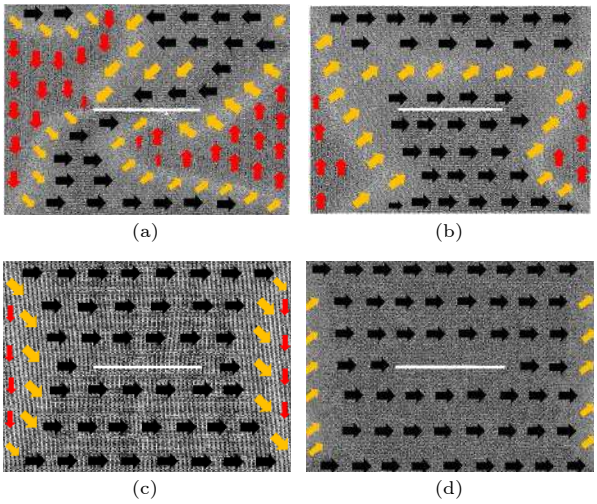


图 6 $60 \times 2 \times 1$ 缺陷铁单质磁化构型演化图 (a) $0.025H_{\rm m}$; (b) $0.0625H_{\rm m}$; (c) $0.375H_{\rm m}$; (d) $1H_{\rm m}$

Fig. 6. Evolution of magnetization structure in iron film with $60 \times 2 \times 1$ defect: (a) $0.025H_{\rm m}$; (b) $0.0625H_{\rm m}$; (c) $0.375H_{\rm m}$; (d) $1H_{\rm m}$.

图 7 为中心 $2 \times 60 \times 1$ 缺陷铁单质在不同强度磁场作用下的磁化构型演化图. 在外加 $0.025H_{\rm m}$ 磁场磁化作用下, 模型在磁化作用下, 原子磁矩沿 y 方向的区域面积缩小, 但由于缺陷的存在, 模型内附近的原子磁矩仍沿 y 轴方向. 外加磁场增大到 $0.0625H_{\rm m}$, 模型内原子磁矩沿 y 方向的区域继续缩小, 但由于缺陷的存在, 该区域仍占有较大面积. 外加磁场增大到 $0.375H_{\rm m}$, 此时其余模型磁化已接近饱和, 缺陷对模型的磁化构型有较大影响, 缺陷附近的原子磁矩处于过渡方向, 其在 x 方向的

磁化效率是 4 个模型中最差的. 当外加磁场增大到 $1H_{\rm m}$, 此时模型内缺陷周围有部分原子磁矩尚未完全转向 x 轴正方向.

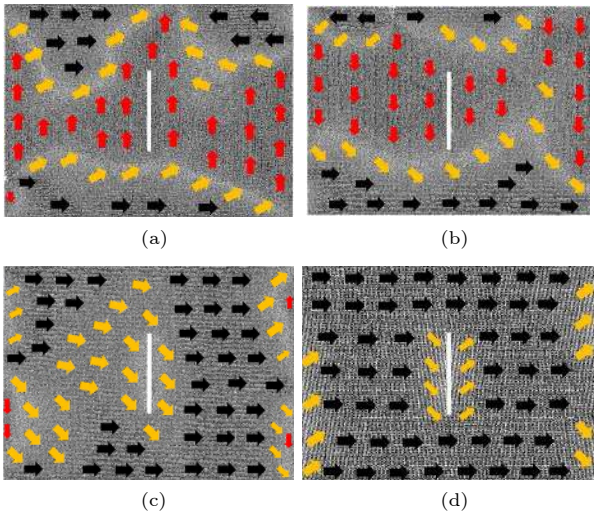


图 7 $2\times60\times1$ 缺陷铁单质磁化构型演化图 (a) $0.025H_{\rm m}$; (b) $0.0625H_{\rm m}$; (c) $0.375H_{\rm m}$; (d) $1H_{\rm m}$

Fig. 7. Evolution of magnetization structure in iron film with $2\times60\times1$ defect: (a) $0.025H_{\rm m}$; (b) $0.0625H_{\rm m}$; (c) $0.375H_{\rm m}$; (d) $1H_{\rm m}$.

4 结 论

采用分子动力学方法, 建立了含缺陷磁致伸缩 bcc 铁薄膜模型, 研究了无缺陷、孔洞缺陷与裂纹缺陷对铁单质薄膜磁致伸缩行为的影响, 并分析了沿 x 轴正方向磁化作用时, 铁单质磁致伸缩过程中内部微观结构的变化, 得到以下结论:

1) 缺陷的形状和方向均影响铁单质薄膜的磁致伸缩性能, 其中孔洞形缺陷对磁致伸缩的影响较小, 裂纹形缺陷对磁致伸缩的影响较大.

2) 裂纹的方向影响铁单质薄膜的磁致伸缩性能, 若构件中的裂纹方向与磁化方向平行, 则裂纹周围的原子更容易被磁化, 从而降低构件在磁化方向上由初始状态至磁化达到饱和的最大磁致伸缩量; 若构件中的裂纹方向与磁化方向垂直, 则裂纹周围的原子更难被磁化, 会提高构件在磁化方向上由初始状态至磁化达到饱和的最大磁致伸缩量.

3) 若构件中为孔洞缺陷, 则当外加磁场较小时, 孔洞对周围的原子磁矩的影响较为明显, 若外加磁场较大时, 孔洞对周围原子磁矩的影响会越来越小.

参考文献

[1] Makarova L A, Alekhina Y A, Isaev D A, Khairullin M F, Perov N S 2021 *J. Phys. D-Appl. Phys.* **54** 15003
[2] Garcia M H, Barrera D, Amat R, Kurlyandskaya G V, Sales S 2016 *Measurement* **80** 201
[3] Pei H F, Jing J H, Zhang S Q 2020 *Measurement* **151** 107172
[4] Yu G L, Li Y X, Zeng Y Q, Li J, Zuo L, Li Q, Zhang H W 2013 *Chin. Phys. B* **22** 077504
[5] Zhou Y, Li C J, Pan Y R 2018 *Acta Phys. Sin.* **67** 077702 (in Chinese) [周勇, 李纯健, 潘昱融 2018 物理学报 **67** 077702]
[6] Su S Q, Liu X W, Wang W, Zuo F L, Deng R Z, Qin Y L 2020 *Chin. J. Eng.* **42** 1557 (in Chinese) [苏三庆, 刘馨为, 王威, 左付亮, 邓瑞泽, 秦彦龙 2020 工程科学学报 **42** 1557]
[7] Ren W P, Xu K, Dixon S, Zhang C 2019 *NDT E Int.* **101** 34
[8] M'Zali N, Martin F, Aydin U, Belahcen A, Benabou A, Henneron T 2020 *J. Magn. Magn. Mater.* **500** 166299
[9] Shi P P, Hao S 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 034101 (in Chinese) [时朋朋, 郝帅 2021 物理学报 **70** 034101]
[10] Zhao B X, Yao K, Wu L B, Li X L, Wang Y S 2020 *Appl. Sci. -Basel* **10** 7083
[11] Dubov A A 1997 *Met. Sci. Heat Treat.* **39** 401
[12] Wang P, Zhang Y, Yao E T, Mi Y, Zheng Y, Tang C L 2021 *Measurement* **168** 108187
[13] Bao S, Gu Y B, Fu M L, Zhang D, Hu S N 2017 *J. Magn. Magn. Mater.* **423** 191
[14] Zhang J, Jin W L, Mao J H, Xia J, Fan W J 2020 *Constr. Build. Mater.* **239** 117885
[15] Song K, Ren J L, Ren S K, Tang J H 2007 *Nondestruct. Test.* **29** 312 (in Chinese) [宋凯, 任吉林, 任尚坤, 唐继红 2007 无损检测 **29** 312]
[16] Zhang W M, Liu H G, Sun H T 2004 *Trans. Beijing Inst. Technol.* **24** 571 (in Chinese) [张卫民, 刘红光, 孙海涛 2004 北京理工大学学报 **24** 571]
[17] Li C, Liu J H, Chen L B, Jiang C B, Xu H B 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 097505 (in Chinese) [李川, 刘敬华, 陈立彪, 蒋成保, 徐惠彬 2011 物理学报 **60** 097505]
[18] Kharel P, Talebi S, Ramachandran B, Dixit A, Naik V M, Sahana M B, Sudakar C, Naik R, Rao M S R, Lawes G 2009 *J. Phys. -Condes. Matter.* **21** 36001
[19] Zhang H, Zeng D C 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 2808 (in Chinese) [张辉, 曾德长 2010 物理学报 **59** 2808]
[20] Suzuki S, Kawamata T, Simura R, Asano S, Fujieda S, Umetsu R Y, Fujita M, Imafuku M, Kumagai T, Fukuda T 2019 *Mater. Trans.* **60** 2235
[21] Tranchida J, Plimpton S J, Thibaudeau P, Thompson, A P 2018 *J. Comput. Phys.* **372** 406
[22] Jeong J, Goremychkin E A, Guidi T, Nakajima K, Jeon G S, Kim S A, Furukawa S, Kim Y B, Lee S, Kiryukhin V, Cheong S W, Park J G 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 077202
[23] Kvashnin Y O, Cardias R, Szilva A, Di Marco I, Katsnelson M I, Lichtenstein A I, Nordstrom L, Klautau A B, Eriksson O 2016 *Phys. Rev. Lett.* **116** 217202

Effect of defects on magnetostriction and magnetic moment evolution of iron thin films*

Zhang Shuo [1)] Long Lian-Chun [1)†] Liu Jing-Yi [1)] Yang Yang [2)‡]

1) (*Faculty of Materials and Manufacturing, Beijing University of Technology, Beijing* 100124, *China*)

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

(Received 22 June 2021; revised manuscript received 8 September 2021)

Abstract

Magnetostrictive materials have broad application prospects in sensing, control, energy conversion, and information conversion. The improving of the performances and applications of such materials has become a research hotspot, but defects will inevitably appear in the preparation and use of materials. In this study, the magnetostrictive structure model of iron elemental material with no defect or hole defect or crack defect is established by the molecular dynamics method. The influences of different defects on the magnetostrictive behavior of iron thin films are analyzed, and the mechanism of the influence of defects on the magnetostrictive behavior is depicted from the perspective of atomic magnetic moment. The results show that the films with $60 \times 2 \times 1$ defects in the center are the easiest to reach saturation magnetostriction, and the magnetostriction is the least after reaching saturation, with respect to the films without defects. The films with $10 \times 10 \times 1$ and $2 \times 60 \times 1$ defects in the center require a larger magnetic field to approach to saturation, and the magnetostriction of the film with $2 \times 60 \times 1$ defects in the center reaches a maximum value after saturation. This is because the defects will affect the magnetic moment of the surrounding atoms and make them deflect to the direction parallel to the defects, thus affecting the magnetostriction of the iron thin film. Among them, the hole defects have less influence on the magnetostriction, while the crack defects have stronger influence on the magnetostriction. The direction of the crack also has an effect on the magnetostriction of Fe thin film. When the crack is parallel to the direction of magnetization, the maximum magnetostriction of the film in the direction of magnetization from the initial state to the saturation of magnetization will decrease. When the crack is perpendicular to the direction of magnetization, the maximum magnetostriction of the film in the direction of magnetization from the initial state to the saturation of magnetization will increase. These results suggest that the defects affect the magnetostriction of the model as a whole during magnetization by affecting the initial magnetic moment orientation of the surrounding atoms.

Keywords: elemental iron, magnetostriction, defects, molecular dynamics, thin film

PACS: 75.80.+q, 02.70.Ns, 13.40.Em **DOI:** 10.7498/aps.71.20211177

* Project supported by the National Key R&D Program of China (Grant No. 2018YFB0703500).

† Corresponding author. E-mail: longlc@bjut.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: yang.yang@iphy.ac.cn

物理学报 Acta Physica Sinica
Chinese Physical Society
Institute of Physics, CAS

几种范德瓦耳斯铁电材料中新奇物性的研究进展

金鑫 陶蕾 张余洋 潘金波 杜世萱

Research progress of novel properties in several van der Waals ferroelectric materials

Jin Xin Tao Lei Zhang Yu-Yang Pan Jin-Bo Du Shi-Xuan

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 71, 127305 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20220349
在线阅读 View online: https://doi.org/10.7498/aps.71.20220349
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

低维铁电材料研究进展
Research progress of low-dimensional ferroelectric materials
物理学报. 2018, 67(15): 157701 https://doi.org/10.7498/aps.67.20180483

钙钛矿$CsPbX_3$(X=Cl, Br, I)与五环石墨烯范德瓦耳斯异质结的界面相互作用和光电性能的第一性原理研究
First principle calculations of interface interactions and photoelectric properties of perovskite $CsPbX_3$ (X=Cl, Br, I) and penta-graphene van der Waals heterostructures
物理学报. 2021, 70(5): 056301 https://doi.org/10.7498/aps.70.20201246

电场对graphene/InSe范德瓦耳斯异质结肖特基势垒的调控
Tuning Schottky barrier in graphene/InSe van der Waals heterostructures by electric field
物理学报. 2020, 69(15): 157302 https://doi.org/10.7498/aps.69.20191987

W-In体系溶质晶界偏聚行为的第一性原理计算
First-principles calculations of solute-segreagtion of W-In alloys at grain boundaries
物理学报. 2019, 68(7): 077101 https://doi.org/10.7498/aps.68.20190056

二维平面和范德瓦耳斯异质结的可控制备与光电应用
Controllable preparation and photoelectric applications of two-dimensional in-plane and van der Waals heterostructures
物理学报. 2021, 70(2): 027901 https://doi.org/10.7498/aps.70.20201419

二维范德瓦尔斯异质结构的制备与物性研究
The fabrication and physical properties of two-dimensional van der Waals heterostructures
物理学报. 2022, 71(4): 048502 https://doi.org/10.7498/aps.71.20212033

专题: 低维材料的新奇物性

几种范德瓦耳斯铁电材料中新奇物性的研究进展*

金鑫[1)2)] 陶蕾[2)] 张余洋[1)2)] 潘金波[1)3)†] 杜世萱[1)2)3)4)‡]

1) (中国科学院物理研究所, 北京凝聚态物理国家研究中心, 北京 100190)

2) (中国科学院大学, 北京 100049)

3) (松山湖材料实验室, 东莞 523808)

4) (中国科学院大学, 中国科学院拓扑量子计算卓越创新中心, 北京 100190)

(2022 年 2 月 28 日收到; 2022 年 3 月 24 日收到修改稿)

铁电材料因具有电场可调的自发极化, 在各类功能器件中有着广泛的应用. 受器件小型化发展趋势的影响, 二维范德瓦耳斯铁电材料及其层状母体块材成为了铁电领域的重点研究对象之一. 近年来, 研究人员已经制备出了数种二维范德瓦耳斯铁电材料, 并通过理论计算与实验结合的方法发现这些材料及其母体块材具有许多优良的、新奇的物理性质. 本文主要介绍近年来几种范德瓦耳斯铁电材料的一些研究进展, 包括体相范德瓦耳斯材料 $CuInP_2S_6$ 的新奇物性的理论预测与实验证实, 以及两类二维范德瓦耳斯铁电材料 $M_2X_2Y_6$ (M = 金属, X = Si, Ge, Sn, Y = S, Se, Te), QL-M_2O_3 (M = Al, Y) 及相关功能器件的理论设计, 最后对范德瓦耳斯铁电材料蕴含的丰富物理内涵及其发展前景进行了简要探讨, 希望能够为该领域的相关研究提供一些思路和参考.

关键词: 范德瓦耳斯层状材料, 铁电材料, 第一性原理计算

PACS: 73.22.–f, 63.20.dk, 64.60.Ej **DOI:** 10.7498/aps.71.20220349

1 引 言

铁电材料是指具有自发极化, 且极化在外电场下可以翻转的一类功能材料. 铁电材料由于其特殊的物理性质, 在各类功能器件中有着广泛的应用. 例如, 铁电材料的两个自发极化状态可分别表示逻辑上的 0 和 1, 且可以通过外电场的方式对其进行操控, 因此可以用铁电材料构造非易失存储器件[1,2]. 除此之外, 铁电材料由于具有压电效应、自发极化可促进电子-空穴对分离等特性, 在机电器件[3]、光电器件[4]中都有应用. 近年来, 受电子器件小型化、高度集成化的发展趋势的影响, (二维) 范德瓦耳斯铁电材料的制备及其相关物性的探索成为了铁电领域的研究热点[5–9]. 不同于传统的钙钛矿铁电材料, 范德瓦耳斯铁电材料为层状材料. 范德瓦耳斯间隙的存在使一些体相和多层范德瓦耳斯铁电材料展现出了一些与传统铁电材料截然不同的物理性质, 如滑移铁电性[10–15]、四势阱能量-极化曲线[16,17]等. 除此之外, 由于范德瓦耳斯铁电材料层间相互作用较弱, 因此通过机械剥离的方法, 可以从体相材料中剥离出二维范德瓦耳斯铁电材料, 如 $CuInP_2S_6$[18], In_2Se_3[19–21], distorted 1T (d1T)-$MoTe_2$[22] 等. 二维范德瓦耳斯铁电材料大多为半导体, 厚度为数纳米甚至几个原子层厚, 且具有干净的表面, 易与其他二维材料进行集成[8]. 基于这

* 国家自然科学基金 (批准号: 61888102)、国家重点研发计划 (批准号: 2016YFA0202300, 2018YFA0305800) 和中国科学院战略性先导科技专项 (批准号: XDB30000000) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: jbpan@iphy.ac.cn

‡ 通信作者. E-mail: sxdu@iphy.ac.cn

© 2022 中国物理学会 Chinese Physical Society

些特性, 研究人员成功开发出了一些性能优良的铁电功能器件, 如具有高开关比的铁电隧道结[23]、铁电半导体场效应管[24,25]等. 范德瓦耳斯铁电材料为新型铁电功能器件的开发、铁电相关新物理的发现提供了一个良好的平台.

本文将简要介绍近几年范德瓦耳斯铁电材料新奇物性及相关功能器件设计方面的一些研究进展. 第 2 节将介绍体相范德瓦耳斯铁电材料 $CuInP_2S_6$ 的新奇物性的理论预测以及实验验证; 第 3 节将介绍一类新型二维范德瓦耳斯铁电材料 $M_2X_2Y_6$ (M = 金属, X = Si, Ge, Sn, Y = S, Se, Te) 的理论设计及其物性研究; 第 4 节将介绍二维铁电范德瓦耳斯材料 QL-M_2O_3 (M = Al, Y) 与石墨烯集成的设计与物性; 第 5 节将对全文进行总结, 并对范德瓦耳斯铁电材料这一研究领域进行展望.

2 体相范德瓦耳斯铁电材料 $CuInP_2S_6$ 的新奇物性

目前, 实验上合成的体相或层状范德瓦耳斯铁电材料包括体相 In_2Se_3, $CuInP_2S_6$, 以及少层 SnTe, d1T-$MoTe_2$ 等. 其中体相 $CuInP_2S_6$ 除了具有铁电性外, 还具有离子电导的特性: 即 $CuInP_2S_6$ 中的 Cu 离子可以跨越范德瓦耳斯间隙进行层间迁移. $CuInP_2S_6$ 中这两种共存的物性使其具有许多特殊的性质, 如四势阱能量-极化曲线、反常铁电翻转、负电容等, 使得该种材料受到了研究者的广泛关注. 本节将对 $CuInP_2S_6$ 的这些新奇物性进行简要介绍.

2.1 四势阱能量-极化曲线

通常而言, 铁电材料存在着两个能量简并、极化大小相等方向相反的极化态, 其能量-极化曲线呈现出双势阱特征. 然而在体相范德瓦耳斯铁电材料 $CuInP_2S_6$ 中, 范德瓦耳斯间隙的存在使得这种材料拥有 4 种不同的极化状态, 其能量-极化曲线呈现出独特的四势阱特征[16]. 图 1(a) 和图 1(b) 所示是利用第一性原理计算进行结构优化后所得的极化方向向上时体相 $CuInP_2S_6$ 两种可能的极化状态的原子结构. 这两种结构的铁电性均由 Cu 原子位移引起, 但其 Cu 原子的位移量和极化

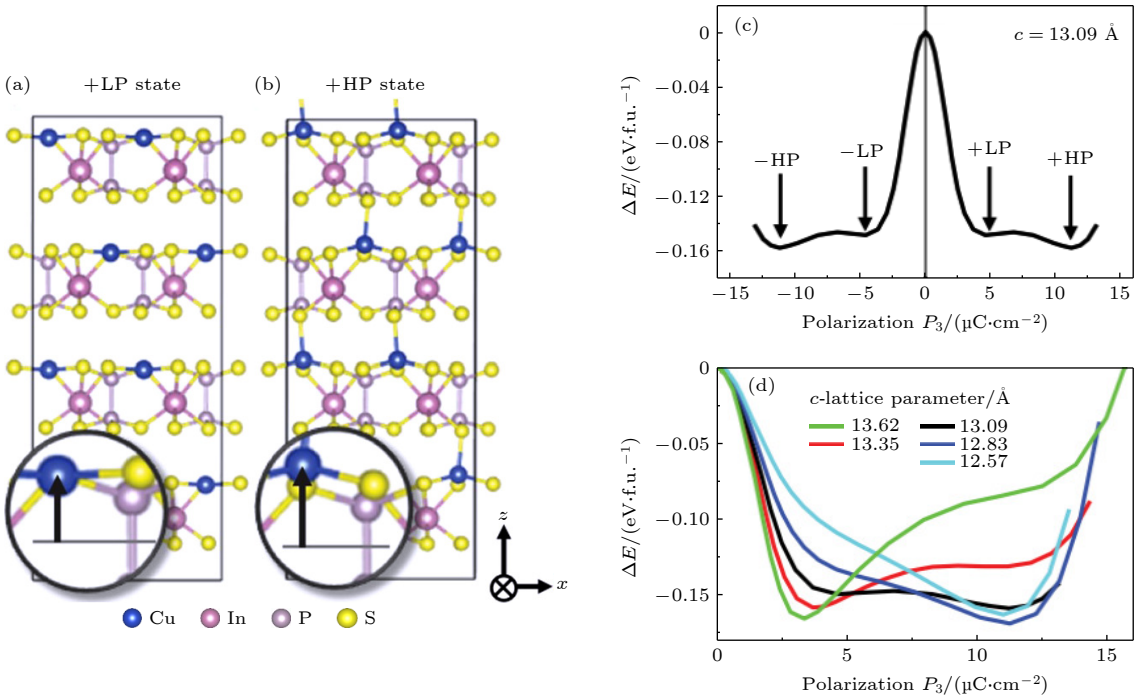


图 1 (a), (b) 弛豫后的体相 $CuInP_2S_6$ 的晶体结构, $CuInP_2S_6$ 分别处于 + LP 和 + HP 态, 对应其能量-极化曲线右侧第 1 个和第 2 个局域能量极小值; (c), (d) 体相 $CuInP_2S_6$ 的能量随极化变化的曲线, (c) $CuInP_2S_6$ 晶格常数 c 取其平衡晶格常数 13.09 Å, (d) $CuInP_2S_6$ 晶格常数 c 分别取 13.62, 13.35, 12.83 和 12.57 Å[16]

Fig. 1. (a), (b) Relaxed atomic configurations of bulk $CuInP_2S_6$ in + LP and + HP states, respectively, corresponding to the first and second local energy minimum in energy-polarization curve; (c), (d) energy of bulk $CuInP_2S_6$ as a function of its polarization, in which the lattice parameter c is equilibrium lattice constant 13.09 Å (c) and 13.62, 13.35, 12.83 and 12.57 Å (d), respectively[16].

大小有所差异. 在图 1(a) 所示结构中, Cu 原子位移较小, 约为 1.62 Å (1 Å = 0.1 nm), 对应极化大小为 4.93 μC/cm^2, 称为 +LP 态. 图 1(b) 所示结构中, Cu 原子位移较大, 约为 2.25 Å, 对应极化大小为 11.26 μC/cm^2, 称为 +HP 态. 值得注意的是, 在 HP 态中 Cu 原子已进入范德瓦耳斯间隙并与近邻一层 $CuInP_2S_6$ 中的 S 原子成键, 由此可见范德瓦耳斯间隙对四极化态的形成起到了重要的作用. 图 1(c) 所示是平衡状态下体相 $CuInP_2S_6$ 的能量-极化曲线, 从图 1(c) 可以明显看到 4 个局域能量极小值, 即"四势阱". 进一步, 通过施加应力的方法, 可以将 $CuInP_2S_6$ 的四势阱曲线转变为双势阱曲线. 图 1(d) 所示是不同晶格常数 c 下 $CuInP_2S_6$ 的能量-极化曲线. 由此可知当沿 c 轴施加压应力 (即晶格常数 c 减小) 和拉应力时 (即晶格常数 c 增大) 时, $CuInP_2S_6$ 的稳态将分别转变为 HP 态和 LP 态. $CuInP_2S_6$ 的 LP 态和 HP 态具有不同的压电特性, 四势阱的特征也使其具有许多新奇的物理性质, 如反常铁电翻转、负电容等. 下面两节将对这些性质进行详细的描述.

2.2 负压电效应

如前所述, 应力对 $CuInP_2S_6$ 的四势阱能量-极化曲线具有明显的调制作用, 应进一步研究该材料的压电性质. 理论计算表明, $CuInP_2S_6$ 的 LP 态和 HP 态具有完全不同的压电性质. 图 2(a) 和图 2(b) 所示为在 +HP, +LP 两态各自的平衡晶格常数附近, 两个态的极化随纵向应力的变化情况 [16]. 通过对计算数据点进行线性拟合, 可以得知 +HP 态具有较小的正压电系数 (2.5±0.7) pm/V, 而 +LP 具有较大的负压电系数 (−15.6±0.6) pm/V. +LP 态的负压电系数很好地解释了之前研究人员所观察到的 $CuInP_2S_6$ 的负压电效应 [26,27], 同时 LP 态和 HP 态不同的压电系数, 也为实验上区分 LP 态和 HP 态提供了重要依据. 图 2(c) 所示是利用压电响应力显微镜 (PFM) 所测得的 $CuInP_2S_6$ 压电系数图 [16], 从图 2(c) 可以明显看到, 4 种不同的压电系数 (深蓝、浅蓝、黄色、红色区域). 进一步, 将图 2(c) 中测

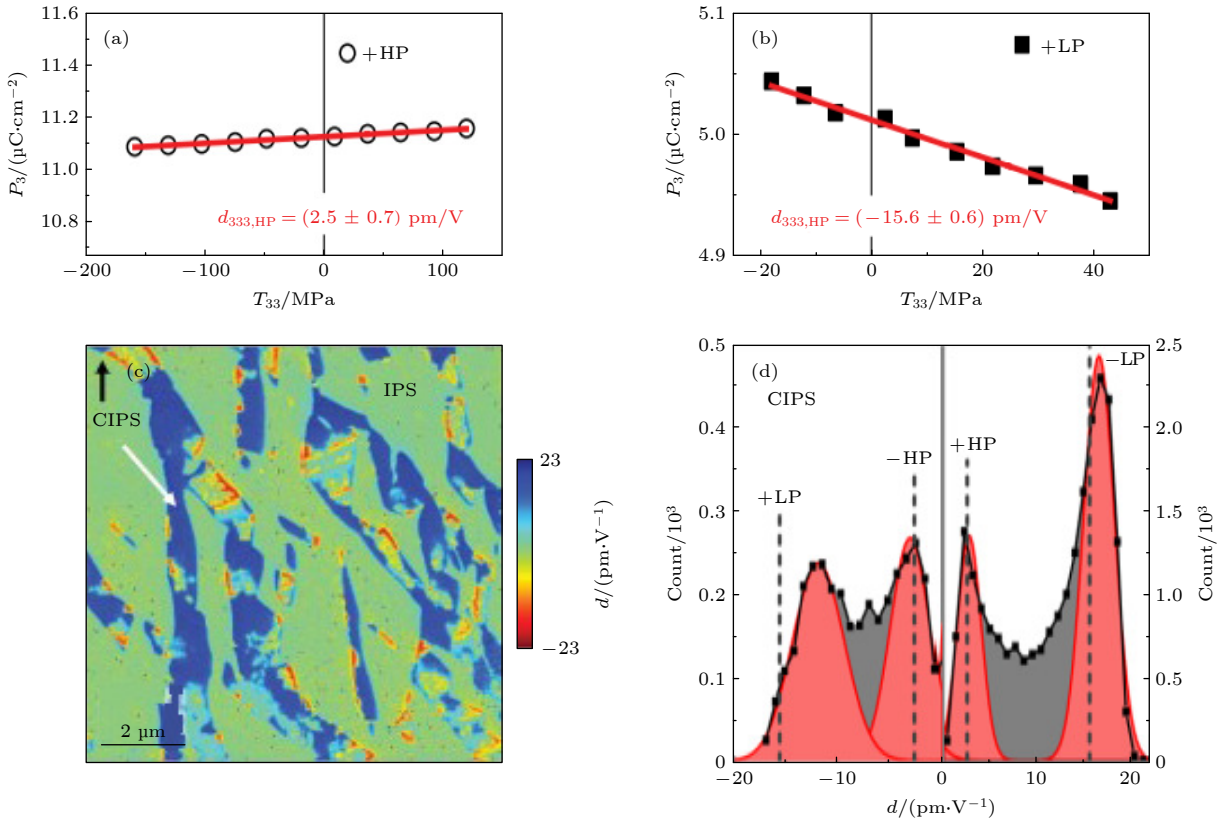


图 2 (a), (b) $CuInP_2S_6$ +HP 态、+LP 态极化随应力的变化曲线; (c) $CuInP_2S_6$ 的定量压电系数图; (d) 图 (c) 中 $CuInP_2S_6$ 压电系数的直方图统计, 其中 4 个极大值通过高斯函数进行拟合, 图中虚线为理论计算所得的压电系数 [16].

Fig. 2. (a), (b) Polarization as a function of stress for +HP and +LP state of $CuInP_2S_6$, respectively. (c) Quantified piezoelectric constant map of $CuInP_2S_6$. (d) histogram of piezoelectric constant extracted from (c), where the four distinct maxima are fitted by Gaussian function. The dashed lines denote the calculated piezoelectric constant of $CuInP_2S_6$ [16].

得的压电系数提取出来并在极值处进行高斯拟合, 即可得到 4 个极化状态的压电系数, 如图 2(d) 所示. 实验测量所得的 4 个极化态的压电系数与理论计算值吻合的很好, 有利地证明了 $CuInP_2S_6$ 存在 4 个极化状态及负压电效应.

2.3 反常铁电翻转

通常而言, 对铁电材料施加外电场后, 其极化会发生翻转, 使铁电极化方向与外电场方向保持一致. 然而 $CuInP_2S_6$ 具有反常铁电翻转的特性: 即外电场下 $CuInP_2S_6$ 的极化方向可以从与外电场相同的方向翻转为与外电场相反的方向, 最终其极化方向与外电场方向相反 [17]. 实验上利用原子力显微镜针尖先后 10 次对 $CuInP_2S_6$ 施加 0.1—1 s 的 –6 V 电脉冲 (对应电场方向竖直向上), 每次脉冲结束后对材料施加 +6 V 电脉冲 2 s (对应电场方向竖直向下) 以保证材料极化回到其初始状态. 该过程中 $CuInP_2S_6$ 的一条铁电翻转路径中极化随脉冲持续时间的变化曲线如图 3(a) 所示. 当对 $CuInP_2S_6$ 施加时间较短 (0.1—0.7 s) 的脉冲时, $CuInP_2S_6$ 的

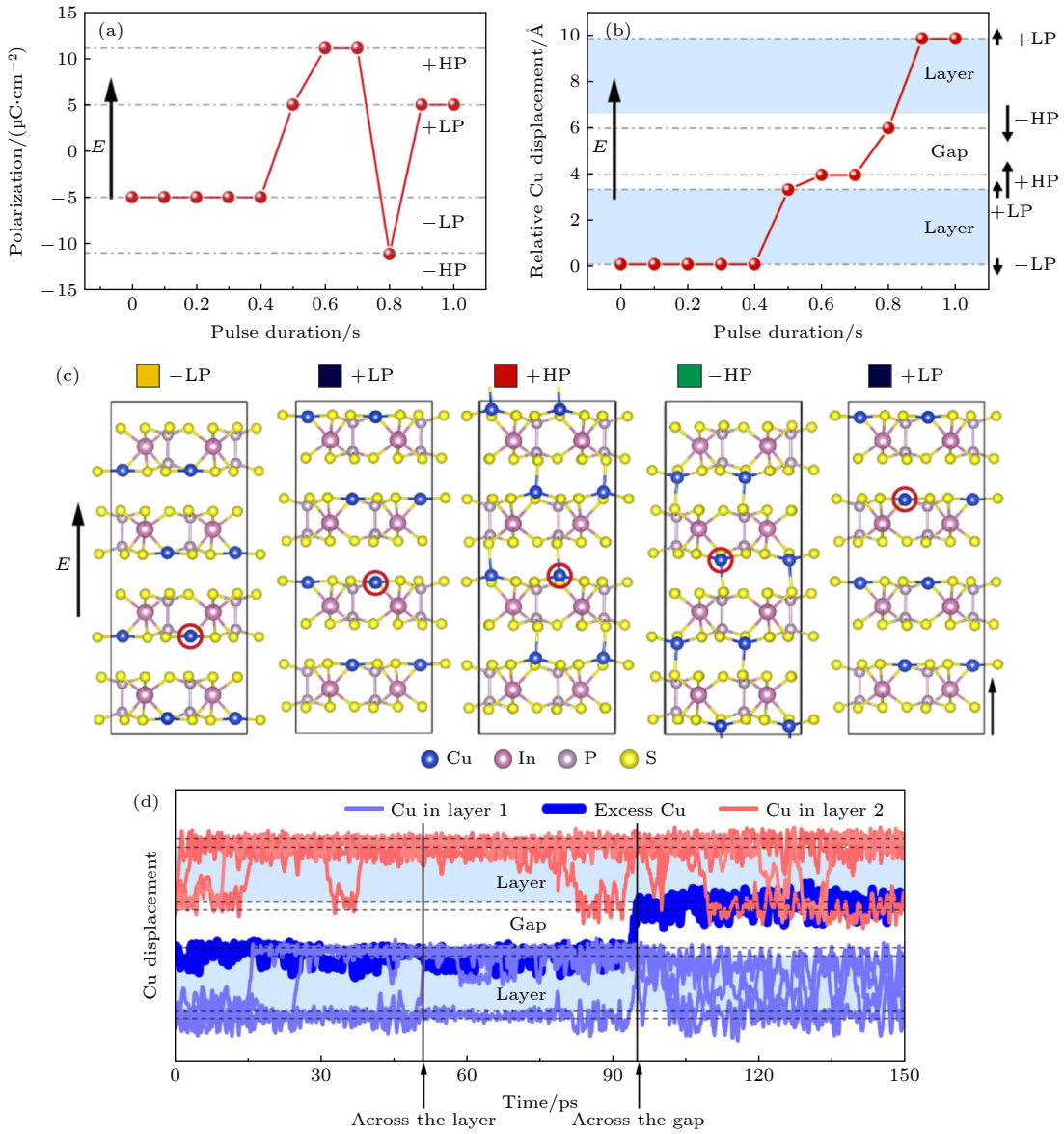


图 3 (a) 实验上观察到的 $CuInP_2S_6$ 的一条铁电翻转路径中, 极化随脉冲持续时间的变化曲线; (b) 图 (a) 中所示的翻转路径中, Cu 原子相对位移随脉冲持续时间的变化曲线; (c) 图 (a) 所对应的翻转路径示意图; (d) 含有过量 Cu 原子的 $CuInP_2S_6$ 在外电场下, 其中两层的 Cu 原子的演化轨迹 [17]

Fig. 3. (a) Polarization as a function of pulse duration time for one of the experimentally observed switching paths of $CuInP_2S_6$; (b) Cu relative displacement of as a function of pulse duration time for the switching paths in (a); (c) schematics of the switching path in (a); (d) evolution trajectory of Cu atoms in two individual layers for $CuInP_2S_6$ with excess Cu under external electric field [17].

极化状态将从–LP 态逐步转变为+LP 态、+HP 态. 然而当对 $CuInP_2S_6$ 施加 0.8 s 的脉冲时, $CuInP_2S_6$ 将从+HP 态转变为–HP 态, 即在竖直向上的外电场下, 材料的极化方向从竖直向上转变为竖直向下. 这一反常的铁电翻转特性与 Cu 原子的层间迁移行为有关. 图 3(b) 给出了图 3(a) 所示的翻转路径中 Cu 原子相对初始状态的位移, 可知当对 $CuInP_2S_6$ 施加 0.8 s 脉冲时, 处于+HP 态的 $CuInP_2S_6$ 的 Cu 原子将跨越范德瓦耳斯间隙, 进入其近邻一层 $CuInP_2S_6$, 最终使材料转变为–HP 态. 该过程的示意如图 3(c) 所示. 为验证该翻转路径机制的合理性, 进一步利用第一性分子动力学模拟的方法研究了含有过量 Cu 原子的 $CuInP_2S_6$ 在外电场下, 材料中 Cu 原子的演化轨迹. 模拟结果如图 3(d) 所示, 可以明显观察到 Cu 原子的层内迁移 (对应–LP→+LP 的演化) 以及 Cu 原子的层间迁移 (对应+HP→–HP 的演化), 验证了这种反常铁电翻转过程的机制. $CuInP_2S_6$ 的这种反常铁电翻转 (即 $dP/dE < 0$) 使其具有负电容的特性, 在铁电场效应管中具有重要的应用价值[28].

从上述分析可知, $CuInP_2S_6$ 中 Cu 原子具有跨范德瓦耳斯间隙层间迁移的特性, 而 $CuInP_2S_6$ 的铁电极化同样来源于 Cu 原子的位移. 因此 $CuInP_2S_6$ 实现反常铁电翻转的关键在于其铁电极化与离子迁移两个特性之间的耦合. 传统的钙钛矿铁电体中不存在范德瓦耳斯间隙和离子迁移的特点, 因此不具有反常铁电翻转的性质; 而传统的离子导体多为含缺陷材料或界面体系, 不利于铁电序的形成. 事实上, 除 $CuInP_2S_6$ 外, 研究人员也发现了少量其他的铁电离子导体, 如 $Ag_{26}I_{18}W_4O_{16}$[29], CsH_2PO_4[30] 等, 但这些材料的铁电极化与离子电导的特征温度不同, 两种性质之间并无耦合, 因此也不具有反常铁电翻转的特性. 目前除体相 $CuInP_2S_6$ 外, 尚未发现其他具有反常铁电翻转特性的铁电材料.

3 二维范德瓦耳斯铁电材料 $M_2X_2Y_6$ 的理论设计及其新奇物性

二维范德瓦耳斯铁电材料在高性能、新型铁电功能器件中具有重要的应用价值. 然而目前已知的 (包括实验合成的和理论计算的) 二维范德瓦耳斯铁电材料数量仍然十分有限, 具体包括如下几类: 以 In_2Se_3 为代表的 III_2-VI_3 化合物 [19–21]、以 $CuInP_2S_6$ 为代表的双金属硫 (硒) 代磷酸盐[18,31,32]、以 d1T-$MoTe_2$ 为代表的 distorted 1T 相过渡金属二硫族化合物[22,33]、以 Sc_2CO_2 为代表的功能化的 MXene[34]、以 SnTe 为代表的第 IV 主族单硫化合物[35–37]、γ-SbX (X = As, P)[38] 以及以 CrN 为代表的翘曲六角蜂窝结构材料[37,39], 具体如图 4 所示. 而实验上合成的二维铁电材料数量则更为稀少, 这促使研究人员通过理论计算的方法去设计更多新型二维范德瓦耳斯铁电材料, 为实验合成提供更多备选. 设计新型二维范德瓦耳斯铁电材料的方法之一是在已知的铁电原型结构基础上进行元素替换, 然后利用高通量计算等方法发现新材料. 例如, 2020 年 Ma 等[32] 在单层 $CuInP_2S_6$ 结构原型

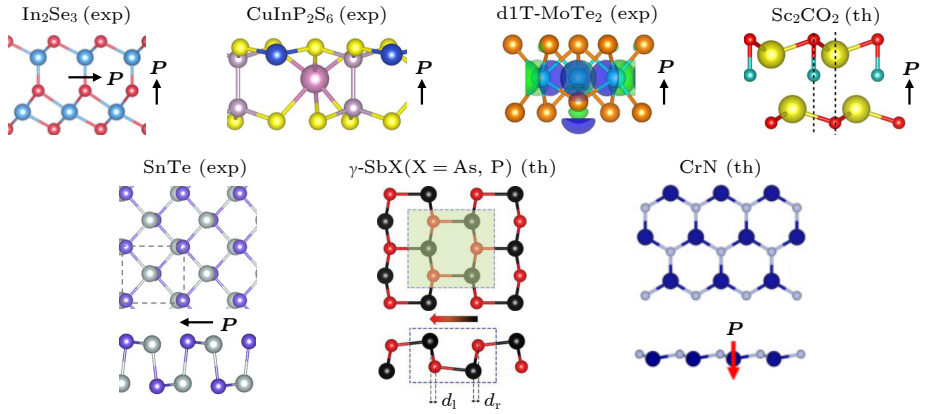


图 4 目前已知的几类典型的二维铁电材料[18,19,22,34,36–38]. "exp"代表该类材料已在实验上制备, "th"代表该类材料为理论预测结果. 箭头表示铁电极化方向

Fig. 4. Several typical known two-dimensional ferroelectric materials[18,19,22,34,36–38]. "exp" and "th" denote that the corresponding materials are experimentally fabricated and theoretically predicted, respectively. Arrows represent the directions of ferroelectric polarizations.

的基础上, 利用机器学习和高通量计算的方法, 预测了一类新型二维铁电材料 $M_IM_{II}P_2X_6$(M_I, M_{II} 为两种不同金属元素, X = O, S, Se, Te), 并发现其中十余种为二维铁电金属.

3.1 $M_2X_2Y_6$ 铁电结构原型的设计和高通量筛选

与从已知结构出发获得二维铁电材料不同, 另一种发现新型二维范德瓦耳斯铁电材料的方法是首先设计新型二维铁电结构原型, 在此基础上利用高通量计算等手段探索新型二维铁电材料. 这种方法不仅能突破稀少的二维铁电结构原型对发现新型二维铁电材料带来的限制, 而且新的结构原型也为新铁电物性的发现提供了可能. 基于这一思路, 最近研究人员利用高通量第一性原理计算, 理论设计了一种具有新结构的二维范德瓦耳斯铁电材料 $M_2X_2Y_6$ (M = metal; X = Si, Ge, Sn; Y = S, Se, Te)[40]. 具体设计思路如下: 受 $Cr_2Ge_2Te_6$ 在结晶过程和高压下 Ge 原子层间迁移启发[41–43], 以 $Cr_2Ge_2Te_6$ 的结构原型 $M_2X_2Y_6$ 为出发点, 将 X-dimer 沿竖直方向位移少许打破结构中心对称性, 随后利用高通量计算检查生成结构的动力学稳定以及能量稳定性, 最终筛选出稳定的二维铁电材料. 高通量初步筛选结果如图 5(b)—(d) 所示, 共发现 16 种二维范德瓦耳斯铁电材料 $M_2Ge_2Y_6$ (其中 15 种为半导体), 以及 65 种可能的二维范德瓦耳斯铁电材料 $M_2Sn_2Y_6$, 详情见文献 [30]. Hao 等[44] 同时期也对 $M_2Ge_2Y_6$ 中 Ge-dimer 位移引入的铁电性进行了报道.

3.2 $M_2X_2Y_6$ 的铁电结构形成机制及两种中心对称相

高通量筛选的结果证明了设计方案的有效性. 为加深对该类材料物性的理解, 以及为新型二维范德瓦耳斯铁电材料设计提供参考, 研究人员以单层 $Hf_2Ge_2Y_6$ (Y = S, Se, Te) 为代表进一步考察了 $M_2X_2Y_6$ 中铁电结构的形成机制及其原子结构演化. 计算所得的 $Hf_2Ge_2Y_6$ 的结构与性质均相似, 此处仅以 $Hf_2Ge_2Te_6$ 为例进行说明. 图 6(a) 所示是中心对称相 (centrosymmetric-I 相) 单层 $Hf_2Ge_2Te_6$ 的原子结构, 其对应的声子谱如图 6(d) 所示[40]. 该声子谱中存在明显虚频, 说明中心对称相单层 $Hf_2Ge_2Te_6$ 结构不稳定. 虚频在 Γ 点处的振动模式如图 6(g) 所示, 为 Ge-dimer 沿 z 方向的竖直振动. 这一振动模式将导致 Ge-dimer 自发竖直向上移动, 进而打破结构的中心对称性, 形成图 6(b) 所示的

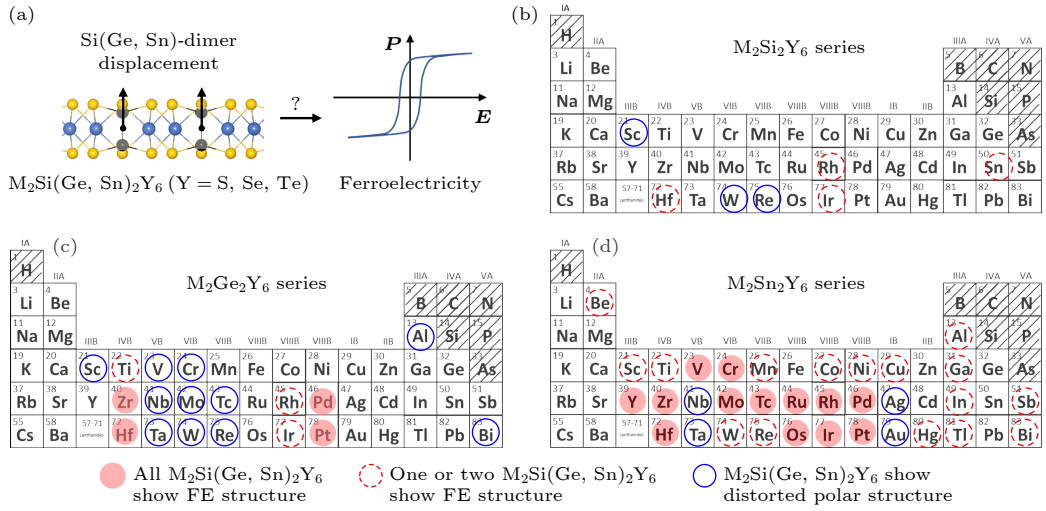


图 5 (a) 单层 $M_2X_2Y_6$ 中通过 X-dimer 位移打破中心对称性的示意图; (b)—(d) 单层 $M_2X_2Y_6$ 的高通量初筛结果. 对于被标识的金属原子 M, 红色圆点表示初筛后所有的 $M_2X_2Y_6$ 均保持铁电结构, 红色圆圈表示初筛后部分 $M_2X_2Y_6$ (一种或两种) 保持铁电结构, 蓝色圆圈表示初筛后 $M_2X_2Y_6$ 结构为扭曲极化结构[40]

Fig. 5. (a) Schematic for the centrosymmetry breaking in $M_2X_2Y_6$ monolayer through X-dimer displacement; (b)–(d) primary high-throughput screening results for $M_2X_2Y_6$ monolayers. For the marked metal atom M, red dot represents that the $M_2X_2Y_6$ monolayers show ferroelectric structure after primary screening, red circle represents that one or two of the $M_2X_2Y_6$ monolayers show ferroelectric structure after primary screening, blue circle represents that the $M_2X_2Y_6$ monolayers show distorted polar structure after primary screening[40].

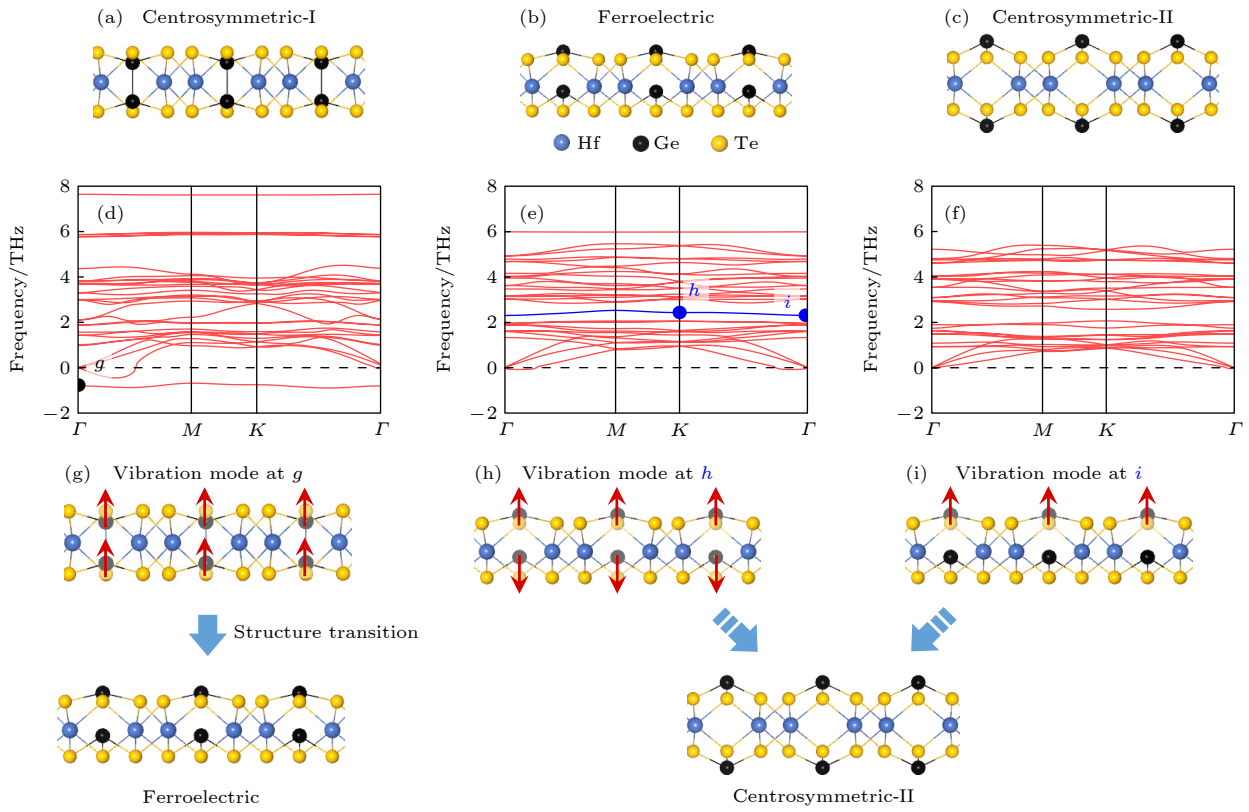


图 6 (a)—(c) 中心对称-I 相、铁电相、中心对称-II 相的单层 $Hf_2Ge_2Te_6$ 的原子结构侧视图; (d)—(f) 中心对称-I 相、铁电相、中心对称-II 相的单层 $Hf_2Ge_2Te_6$ 的声子谱; (g)—(i) 图 (d) 和 (e) 中标记点处的声子振动模式, 以及铁电相和中心对称-II 相结构形成示意图, 图中红色箭头所示为 Ge 原子的振动方向[40]

Fig. 6. (a)–(c) Side views of the atomic configurations of $Hf_2Ge_2Te_6$ monolayer in centrosymmetric-I, ferroelectric and centrosymmetric-II phases, respectively; (d)–(f) phonon dispersions of $Hf_2Ge_2Te_6$ monolayer in centrosymmetric-I, ferroelectric and centrosymmetric-II phases, respectively; (g)–(i) schematic of vibration modes at the marked points in panel (d) and (e), and the formation of the ferroelectric and centrosymmetric-II $Hf_2Ge_2Te_6$ monolayers, where the red arrows represent the vibration direction of Ge atoms[40].

铁电结构. 铁电相单层 $Hf_2Ge_2Te_6$ 声子谱如图 6(e) 所示, 其中不存在虚频, 说明铁电相单层 $Hf_2Ge_2Te_6$ 是动力学稳定的. 进一步, 通过分析 $Hf_2Ge_2Te_6$ 中声子平带所对应的振动模式, 研究人员发现单层 $Hf_2Ge_2Te_6$ 还可能存在第 2 种中心对称相 (centrosymmetric-II 相), 其结构如图 6(c) 所示. 该结构的形成过程如图 6(h) 和图 6(i) 所示. 具体来说, 铁电相 $Hf_2Ge_2Te_6$ 声子谱平带 (图 6(e) 中蓝线) 在 K 点和 Γ 点处的振动模式倾向于使 $Hf_2Ge_2Te_6$ 中的两个 Ge 原子彼此分离, 通过激发这些局域的振动模式, 将可能导致图 6(c) 所示的 centrosymmetric-II 相结构的形成. 如图 6(f) 所示, centrosymmetric-II 相结构的 $Hf_2Ge_2Te_6$ 声子谱无虚频, 说明该结构是动力学稳定的. 但 centrosymmetric-II 相能量高于铁电相能量, 因此是单层 $Hf_2Ge_2Te_6$ 的亚稳态. 考虑到 $M_2X_2Y_6$ 原子结构的相似性, 上述铁电结构的形成机制, 以及 centrosymmetric-II 结构的存在对单层铁电 $M_2X_2Y_6$ 而言应当是普适的.

3.3 $M_2X_2Y_6$ 的铁电翻转与无标度铁电性

由于单层 $M_2X_2Y_6$ 有两种可能的中心对称相, 因此单层 $M_2X_2Y_6$ 的铁电翻转路径也有两种可能. 此处仍以单层 $Hf_2Ge_2Y_6$ 为例进行说明. 图 7(b) 是单层 $Hf_2Ge_2Y_6$ 的第 1 种铁电翻转路径[40]. 在该翻转路径中, 两个 Ge 原子同时移动, 从极化向上态经由中心对称相转变为极化向下态, 其对应的翻转势垒如图 7(a) 所示[40]. 单层 $Hf_2Ge_2Y_6$ 的第 2 种铁电翻转路径如图 7(d) 所示. 在该翻转路径中, $Hf_2Ge_2Y_6$ 的初始状态为极化向上态, 其上侧 Ge 原子向上位移少许 (约 0.3 Å) 而下侧 Ge 原子竖直向下移动 (如图 7(d) 中红色虚线圆圈标注所示), 使 $Hf_2Ge_2Y_6$ 由极化向上态转变为 centrosymmetric-II 态. 随即该过程的镜像过程发生, 即 $Hf_2Ge_2Y_6$ 由 centrosymmetric-II 态转变为极化向下态, 最终完成整个极化翻转过程. 该翻转路径的翻转势垒如图 7(c) 所示. 对比图 7(a) 与图 7(c), 可知单层 Hf_2

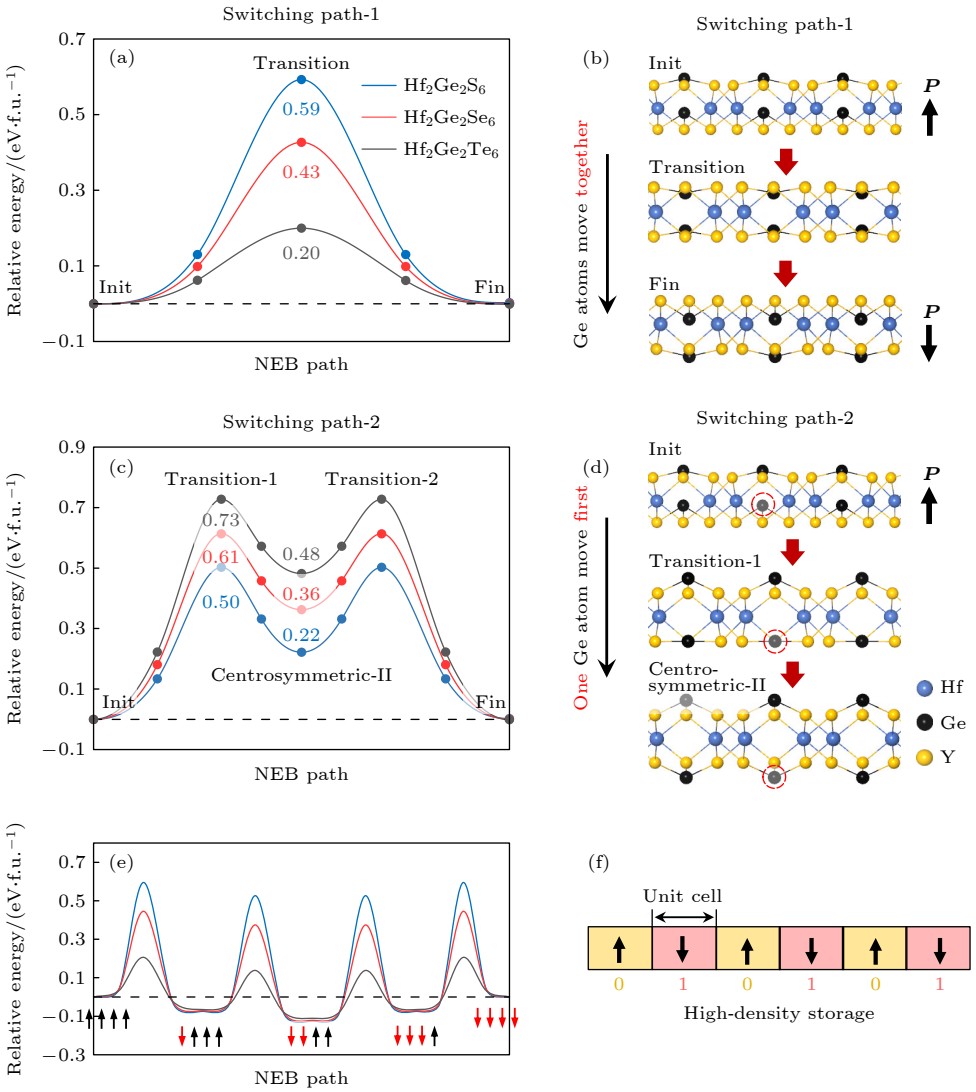


图 7 (a), (c) 单层铁电 $Hf_2Ge_2Y_6$ (Y = S, Se, Te) 两种可能的铁电翻转路径的势垒; (b), (d) 两种可能的铁电翻转路径的示意图; (e) 单层铁电 $Hf_2Ge_2Y_6$ 从均匀极化向上态 ↑ ↑ ↑ ↑ 翻转为均匀极化向下态 ↓ ↓ ↓ ↓ 过程的翻转势垒, 图中每个势垒对应一个原胞内的极化翻转, 红色和黑色箭头代表每个原胞内的极化方向; (f) 基于单层铁电 $Hf_2Ge_2Y_6$ 的高密度存储器件示意图[40]

Fig. 7. (a), (c) Ferroelectric switching barriers of the two possible switching paths of ferroelectric monolayers $Hf_2Ge_2Y_6$ (Y = S, Se, Te). (b), (d) Schematics of the two possible switching paths. (e) Ferroelectric switching barriers of $Hf_2Ge_2Y_6$ monolayers from a uniformed polarization up state ↑ ↑ ↑ ↑ to a polarization down state ↓ ↓ ↓ ↓, in which each barrier corresponds to polarization switching in one unit cell. The red and black arrows represent the polarization direction in each unit cell. (f) Schematic of the high-density storage device based on ferroelectric monolayer $Hf_2Ge_2Y_6$[40].

Ge_2Se_6 和 $Hf_2Ge_2Te_6$ 更倾向于通过翻转路径 1 完成铁电翻转. 而对于单层 $Hf_2Ge_2S_6$, 两种铁电翻转路径的势垒彼此十分接近, 能量差仅为 90 meV, 这使得单层铁电 $Hf_2Ge_2S_6$ 可能具有一些特殊的外电场响应特性: 一旦单层 $Hf_2Ge_2S_6$ 在电场的作用下通过翻转路径 2 进入 centrosymmetric-II 态, 由于 centrosymmetric-II 为中心对称结构, $Hf_2Ge_2S_6$ 将无法对外电场做出响应进而无法完成后续铁电翻转过程, 导致部分“死层”的出现. 对于其他两种翻转路径能量接近的单层铁电 $M_2X_2Y_6$, 该现象同样可能出现.

2020 年, Lee 等[45] 报道了铁电 HfO_2 中存在一种新奇的“无标度铁电性”: 即材料每个原胞内的铁电极化可独立翻转. 根据该文中的理论解释, HfO_2 的无标度铁电性由该材料的声子平带所引入. 受该报道启发, 并基于单层铁电 $Hf_2Ge_2Y_6$ 声子谱中同样具有声子平带这一事实, 研究人员进一步探究单层 $Hf_2Ge_2Y_6$ 中无标度铁电性存在的可能性. 图 7(e) 所示为单层铁电 $Hf_2Ge_2Y_6$ 由均匀极化向上态 ↑ ↑ ↑ ↑ 翻转为均匀向下态 ↓ ↓ ↓ ↓ 态的翻转

势垒. 具体的翻转过程由 4 个子过程构成, 每个子过程对应 $Hf_2Ge_2Y_6$ 中一个原胞内极化的翻转. 由图 7(e) 的结果可知, 每个子过程的势垒都几乎相同, 即 $Hf_2Ge_2Y_6$ 每个原胞内的铁电极化均可以独立翻转, 说明单层铁电 $Hf_2Ge_2Y_6$ 同样具有无标度铁电性. 这种特性使得 $Hf_2Ge_2Y_6$ 在高密度存储器件中有潜在应用价值, 其最小存储单元尺寸原则上可缩减为原胞大小, 如图 7(f) 所示. 考虑到 $M_2X_2Y_6$ 原子结构的相似性, 这种无标度铁电性对单层铁电 $M_2X_2Y_6$ 而言应当是普遍存在的. 此外, 研究还表明 $Hf_2Ge_2Y_6$ 在堆垛至多层时仍然具有铁电极化. 由于其结构中也存在类似 $CuInP_2S_6$ 的离子面外迁移特征, 这类材料是否也存在离子层间迁移、负电容等特性是后续工作中很值得探索的问题.

4 二维范德瓦耳斯铁电材料与石墨烯的集成

将二维范德瓦耳斯铁电材料与其他二维材料 (如石墨烯) 集成起来, 是构造二维铁电功能器件的关键. 而在实验上如何实现二维范德瓦耳斯铁电材料, 尤其是单层范德瓦耳斯铁电材料与其他二维材料的集成, 仍是一个需要探索的问题. 最近实验上发展了一种称为“插层”的方法, 可以天然实现二维功能材料与石墨烯的集成. 其大致流程为: 首先在金属衬底上生长出大面积高质量的石墨烯, 随后在石墨烯/金属衬底界面通过原子插层的方式生长二维功能材料. 这种方法避免了传统转移过程中所引入的污染, 能够保持干净的石墨烯/二维功能材料界面, 有利于高质量功能器件的构筑. 目前, 实验上已成功实现石墨烯/Ru 之间的硅烯和 SiO_2 插层 [46–49]、石墨烯/Ni_3Al 之间的 Al_2O_3 插层 [50]、双层石墨烯/SiC 之间的 GaN 插层 [51] 等, 并利用插层方法成功构造了整流器件和隧穿器件 [47,48].

4.1 石墨烯/金属界面的二维范德瓦耳斯铁电 QL-M_2O_3 插层

受上述实验事实启发, 研究人员探索了利用“石墨烯/Ru 之间单层铁电材料插层”这一方法构造铁电功能器件的可能性 [23]. 首先研究了石墨烯/Ru 界面处的单层铁电材料 QL-In_2Se_3 插层 (由于单层 In_2Se_3 含 5 个原子层, 故称 QL-In_2Se_3). 计算结果表明 QL-In_2Se_3 与 Ru 之间形成了很强的化学键 (图 8(a)). 进一步, 面平均静电势的结果显示此时 QL-In_2Se_3 上下表面不存在电势差, 说明插层后 QL-In_2Se_3 失去了铁电性. 考虑到在石墨烯/Ru 之间插入 SiO_2 后, SiO_2 与 Ru 之间呈弱相互作用这一实验事实, 利用与 QL-In_2Se_3 同结构的金属氧化物 QL-M_2O_3 进行插层, 是解决插层铁电材料与 Ru 衬底强成键的一种可行方案. 研究人员首先通过理论计算证明了 QL-M_2O_3 (M = Al, Y) 是稳定的二

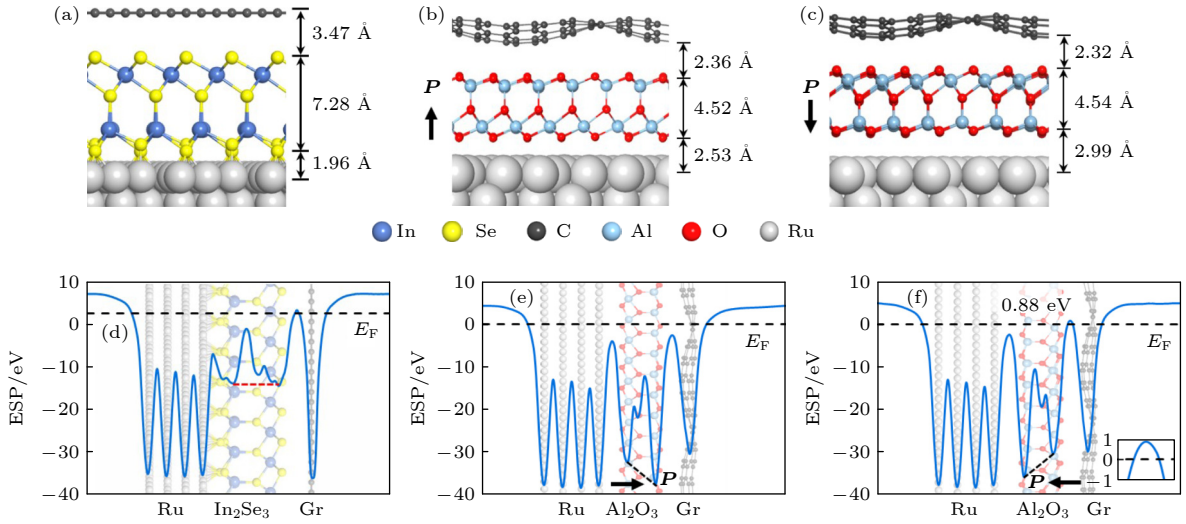


图 8 (a)—(c) 弛豫后的石墨烯/QL-In_2Se_3/Ru、石墨烯/QL-Al_2O_3/Ru 异质结的原子构型, (b), (c) 中 QL-Al_2O_3 的极化方向分别指向和远离石墨烯; (d)—(f) 图 (a)—(c) 所示构型的面平均静电势 [23]

Fig. 8. (a)–(c) Relaxed atomic configurations of graphene/QL-In_2Se_3/Ru and graphene/QL-M_2O_3/Ru heterostructure. The polarization of QL-Al_2O_3 in (b) and (c) points to and away from graphene, respectively. (d)–(f) Plane-averaged electrostatic potential (ESP) of (a)–(c), respectively [23].

维铁电材料, 随后将 QL-M_2O_3 插入石墨烯/Ru 界面构造出石墨烯/QL-M_2O_3/Ru 异质结. 以 QL-Al_2O_3 插层为例, 弛豫后的石墨烯/QL-Al_2O_3/Ru 异质结的结构如图 8(b) 和图 8(c) 所示, 其对应的面平均静电势 (图 8(e) 和图 8(f)) 显示插层后 QL-Al_2O_3 依旧保持铁电性, 且极化翻转前后异质结处于两种不同的状态, 为基于此异质结构造功能器件提供了可能性.

4.2 石墨烯/QL-M_2O_3/Ru 异质结的电子性质及相关功能器件设计

进一步探究石墨烯/QL-M_2O_3/Ru 异质结的电子性质, 能够为相关功能器件的设计提供参考. 此处以 QL-Al_2O_3 为例进行说明. 图 9(a) 和图 9(b) 所示为 QL-Al_2O_3 极化指向和远离石墨烯时, 石墨烯/QL-Al_2O_3/Ru 异质结的原子层分辨投影电子态密度 [23]. 当极化指向石墨烯时, 靠近石墨烯/QL-Al_2O_3 界面处 QL-Al_2O_3 导带底位于费米能级以下, 呈金属态; 反之当极化远离石墨烯时, 石墨烯与 Ru 之间形成了一定宽度的隧穿势垒, 具体如图 9(b) 中黄色区域所示. 石墨烯/QL-M_2O_3/Ru 异质结这种隧穿势垒宽度受极化方向调制的特性, 使得极化翻转前后, 该异质结将分别处于低电阻和高电阻状态, 因此石墨烯/QL-M_2O_3/Ru 异质结本身即为铁电隧道结的原型器件, 如图 9(c) 左半部分所示. 除此之外, 从图 9(a) 和图 9(b) 中石墨烯的投影电子态密度可以得知, 极化翻转前后石墨烯中的电子掺杂类型会发生变化. 因此将石墨烯/QL-M_2O_3/Ru 异质结中 QL-M_2O_3 周期性极化后, 其上方石墨烯将形成石墨烯 p-n 结, 如图 9(c) 右半部分所示.

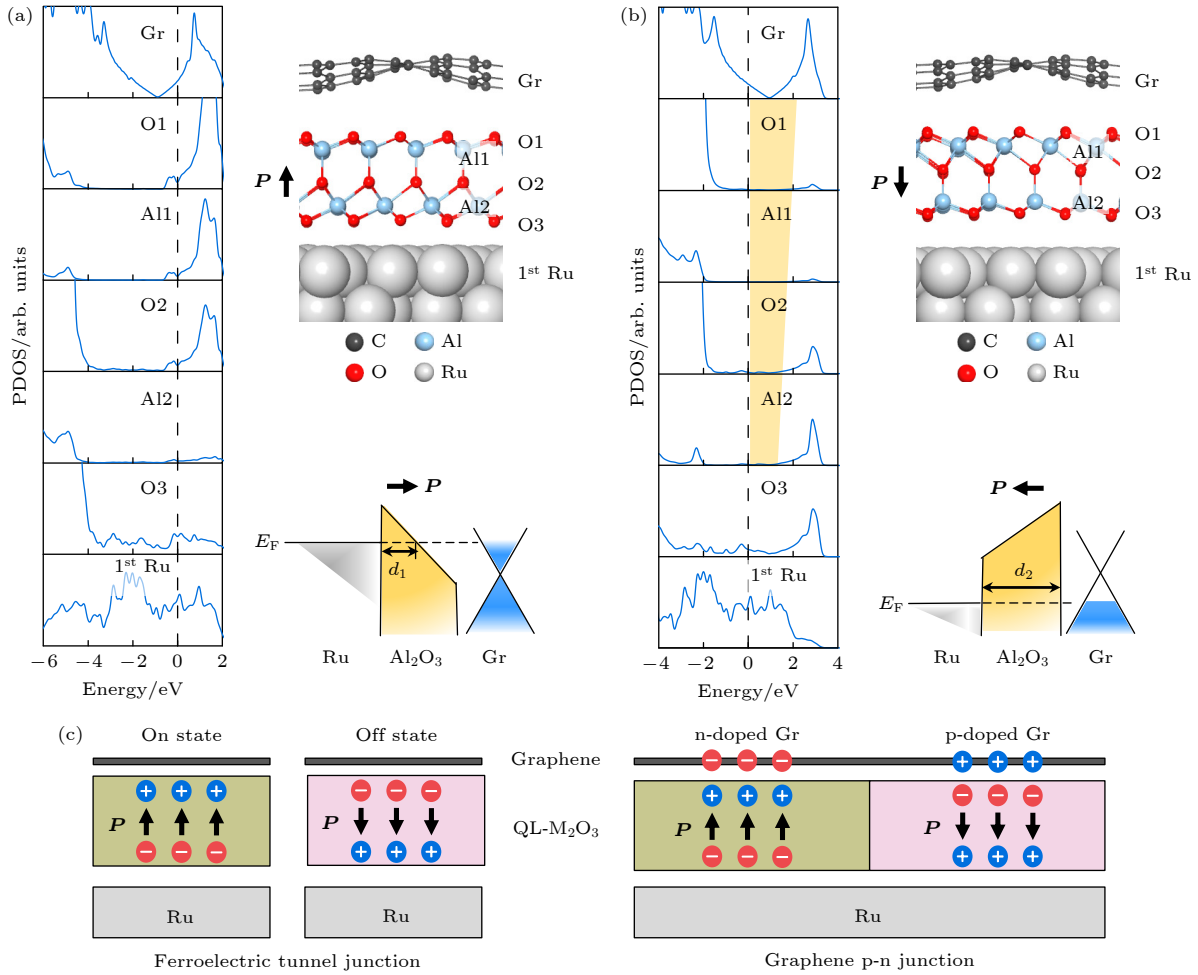


图 9 (a), (b) 石墨烯/QL-Al_2O_3/Ru 异质结原子层分辨的投影电子态密度及对应的能带示意图, (a), (b) 异质结中 QL-Al_2O_3 极化分别指向和远离石墨烯; (c) 基于石墨烯/QL-M_2O_3 (M = Al, Y)/Ru 异质结的功能器件示意图 [23]

Fig. 9. (a), (b) Layer-resolved projected density of states and corresponding band diagram of graphene/QL-Al_2O_3/Ru heterostructure when polarization points to (a) and away from (b) graphene; (c) schematics of functional devices based on graphene/QL-M_2O_3 (M = Al, Y)/Ru heterostructure[23].

进一步, 以石墨烯 p-n 结为基础, 可构造出石墨烯光探测器等功能器件[52–54].

5 总结与展望

本文回顾了近年来范德瓦耳斯铁电材料方面的一些研究进展, 包括体相范德瓦耳斯材料 $CuInP_2S_6$ 的特殊物性, 以及二维范德瓦耳斯铁电材料 $M_2X_2Y_6$ 和 QL-M_2O_3 的理论预测与相关功能器件设计等. 实际上, (二维) 范德瓦耳斯铁电材料相关的新奇物性远不止此, 例如铁电序与铁磁序[55–60]、谷自由度[61]、声子[62]、自旋轨道耦合效应[63,64]、拓扑态[65,66]等物理量之间的耦合, 铁电材料在催化方面的应用[67–69]等都是近年兴起的 (二维) 范德瓦耳斯铁电领域的重要研究方向. 这些丰富而奇异的物理性质的发现以及新材料的预测为新型铁电功能器件的设计开发、铁电相关新物理的发现提供了良好的科学基础和材料平台. 然而, 与三维铁电材料相比, (二维)范德瓦耳斯铁电材料存在的主要问题, 例如极化值相对较小、实验制备出的材料种类较少、制备工艺相对复杂等, 仍然是范德瓦耳斯铁电材料走向实际应用的关键问题. 目前 (二维) 范德瓦耳斯铁电材料的相关研究尚处于初期, 预测更多具有新奇物性的 (二维) 范德瓦耳斯铁电材料仍具有重要意义, 另一方面, 极限厚度的二维铁电材料的实验制备、新物性的实验发现, 以及具有优良性能的铁电功能器件的实现也是未来的研究热点.

参考文献

[1] Garcia V, Bibes M 2014 *Nat. Commun.* **5** 4289
[2] Kim J Y, Choi M J, Jang H W 2021 *APL Mater.* **9** 021102
[3] Martin L W, Rappe A M 2016 *Nat. Rev. Mater.* **2** 16087
[4] Paillard C, Bai X, Infante I C, Guennou M, Geneste G, Alexe M, Kreisel J, Dkhil B 2016 *Adv. Mater.* **28** 5153
[5] Cui C, Xue F, Hu W J, Li L J 2018 *npj 2D Mater. Appl.* **2** 18
[6] Guan Z, Hu H, Shen X, Xiang P, Zhong N, Chu J, Duan C 2020 *Adv. Electron. Mater.* **6** 1900818
[7] Qi L, Ruan S, Zeng Y J 2021 *Adv. Mater.* **33** 2005098
[8] Wu M 2021 *ACS Nano* **15** 9229
[9] Xue F, He J H, Zhang X 2021 *Appl. Phys. Rev.* **8** 021316
[10] Yasuda K, Wang X, Watanabe K, Taniguchi T, Jarillo-Herrero P 2021 *Science* **372** 1458
[11] Vizner Stern M, Waschitz Y, Cao W, Nevo I, Watanabe K, Taniguchi T, Sela E, Urbakh M, Hod O, Ben Shalom M 2021 *Science* **372** 1462
[12] Li L, Wu M 2017 *ACS Nano* **11** 6382
[13] Yang Q, Wu M, Li J 2018 *J. Phys. Chem. Lett.* **9** 7160
[14] Liang Y, Shen S, Huang B, Dai Y, Ma Y 2021 *Mater. Horiz.* **8** 1683
[15] Sharma P, Xiang F X, Shao D F, Zhang D, Tsymbal Evgeny Y, Hamilton Alex R, Seidel J 2019 *Sci. Adv.* **5** eaax5080
[16] Brehm J A, Neumayer S M, Tao L, O'Hara A, Chyasnavichus M, Susner M A, McGuire M A, Kalinin S V, Jesse S, Ganesh P, Pantelides S T, Maksymovych P, Balke N 2020 *Nat. Mater.* **19** 43
[17] Neumayer S M, Tao L, O'Hara A, Brehm J, Si M, Liao P Y, Feng T, Kalinin S V, Ye P D, Pantelides S T, Maksymovych P, Balke N 2020 *Phys. Rev. Appl.* **13** 064063
[18] Liu F, You L, Seyler K L, Li X, Yu P, Lin J, Wang X, Zhou J, Wang H, He H, Pantelides S T, Zhou W, Sharma P, Xu X, Ajayan P M, Wang J, Liu Z 2016 *Nat. Commun.* **7** 12357
[19] Ding W, Zhu J, Wang Z, Gao Y, Xiao D, Gu Y, Zhang Z, Zhu W 2017 *Nat. Commun.* **8** 14956
[20] Cui C, Hu W J, Yan X, Addiego C, Gao W, Wang Y, Wang Z, Li L, Cheng Y, Li P, Zhang X, Alshareef H N, Wu T, Zhu W, Pan X, Li L J 2018 *Nano Lett.* **18** 1253
[21] Xiao J, Zhu H, Wang Y, Feng W, Hu Y, Dasgupta A, Han Y, Wang Y, Muller D A, Martin L W, Hu P, Zhang X 2018 *Phys. Rev. Lett.* **120** 227601
[22] Yuan S, Luo X, Chan H L, Xiao C, Dai Y, Xie M, Hao J 2019 *Nat. Commun.* **10** 1775
[23] Wu J, Chen H Y, Yang N, Cao J, Yan X, Liu F, Sun Q, Ling X, Guo J, Wang H 2020 *Nat. Electron.* **3** 466
[24] Si M, Saha A K, Gao S, Qiu G, Qin J, Duan Y, Jian J, Niu C, Wang H, Wu W, Gupta S K, Ye P D 2019 *Nat. Electron.* **2** 580
[25] Wang S, Liu L, Gan L, Chen H, Hou X, Ding Y, Ma S, Zhang D W, Zhou P 2021 *Nat. Commun.* **12** 53
[26] Neumayer S M, Eliseev E A, Susner M A, Tselev A, Rodriguez B J, Brehm J A, Pantelides S T, Panchapakesan G, Jesse S, Kalinin S V, McGuire M A, Morozovska A N, Maksymovych P, Balke N 2019 *Phys. Rev. Mater.* **3** 024401
[27] You L, Zhang Y, Zhou S, Chaturvedi A, Morris Samuel A, Liu F, Chang L, Ichinose D, Funakubo H, Hu W, Wu T, Liu Z, Dong S, Wang J 2019 *Sci. Adv.* **5** eaav3780
[28] Neumayer S M, Tao L, O'Hara A, Susner M A, McGuire M A, Maksymovych P, Pantelides S T, Balke N 2020 *Adv. Energy Mater.* **10** 2001726
[29] Habbal F, Zvirgzds J A, Scott J F 1978 *J. Chem. Phys.* **69** 4984
[30] Baranov A I, Khiznichenko V P, Shuvalov L A 1989 *Ferroelectrics* **100** 135
[31] Xu B, Xiang H, Xia Y, Jiang K, Wan X, He J, Yin J, Liu Z 2017 *Nanoscale* **9** 8427
[32] Ma X Y, Lyu H Y, Hao K R, Zhao Y M, Qian X, Yan Q B, Su G 2021 *Sci. Bull.* **66** 233
[33] Shirodkar S N, Waghmare U V 2014 *Phys. Rev. Lett.* **112** 157601
[34] Chandrasekaran A, Mishra A, Singh A K 2017 *Nano Lett.* **17** 3290
[35] Chang K, Liu J, Lin H, Wang N, Zhao K, Zhang A, Jin F, Zhong Y, Hu X, Duan W, Zhang Q, Fu L, Xue Q K, Chen X, Ji S H 2016 *Science* **353** 274
[36] Fei R, Kang W, Yang L 2016 *Phys. Rev. Lett.* **117** 097601
[37] Liu C, Wan W, Ma J, Guo W, Yao Y 2018 *Nanoscale* **10** 7984
[38] Shen S, Liu C, Ma Y, Huang B, Dai Y 2019 *Nanoscale* **11** 11864
[39] Luo W, Xu K, Xiang H 2017 *Phys. Rev. B* **96** 235415
[40] Jin X, Tao L, Zhang Y Y, Pan J, Du S 2021 *Nano Res.*
[41] Yu Z, Xia W, Xu K, Xu M, Wang H, Wang X, Yu N, Zou Z, Zhao J, Wang L, Miao X, Guo Y 2019 *J. Phys. Chem. C* **123**

13885

[42] Ge W, Xu K, Xia W, Yu Z, Wang H, Liu X, Zhao J, Wang X, Yu N, Zou Z, Yan Z, Wang L, Xu M, Guo Y 2020 *J. Alloys Compd.* **819** 153368

[43] Shuang Y, Hatayama S, Tanimura H, Ando D, Ichitsubo T, Sutou Y 2020 *Mater. Adv.* **1** 2426

[44] Hao K R, Ma X Y, Lyu H Y, Zhu Z G, Yan Q B, Su G 2021 *Nano Res.* **14** 4732

[45] Lee H J, Lee M, Lee K, Jo J, Yang H, Kim Y, Chae S C, Waghmare U, Lee J H 2020 *Science* **369** 1343

[46] Lizzit S, Larciprete R, Lacovig P, Dalmiglio M, Orlando F, Baraldi A, Gammelgaard L, Barreto L, Bianchi M, Perkins E, Hofmann P 2012 *Nano Lett.* **12** 4503

[47] Guo H, Wang X, Huang L, Jin X, Yang Z, Zhou Z, Hu H, Zhang Y Y, Lu H, Zhang Q, Shen C, Lin X, Gu L, Dai Q, Bao L, Du S, Hofer W, Pantelides S T, Gao H J 2020 *Nano Lett.* **20** 8584

[48] Li G, Zhang L, Xu W, Pan J, Song S, Zhang Y, Zhou H, Wang Y, Bao L, Zhang Y Y, Du S, Ouyang M, Pantelides S T, Gao H J 2018 *Adv. Mater.* **30** 1804650

[49] Mao J, Huang L, Pan Y, Gao M, He J, Zhou H, Guo H, Tian Y, Zou Q, Zhang L, Zhang H, Wang Y, Du S, Zhou X, Neto A H C, Gao H J 2012 *Appl. Phys. Lett.* **100** 093101

[50] Omiciuolo L, Hernández E R, Miniussi E, Orlando F, Lacovig P, Lizzit S, Menteş T O, Locatelli A, Larciprete R, Bianchi M, Ulstrup S, Hofmann P, Alfè D, Baraldi A 2014 *Nat. Commun.* **5** 5062

[51] Al Balushi Z Y, Wang K, Ghosh R K, Vilá R A, Eichfeld S M, Caldwell J D, Qin X, Lin Y C, DeSario P A, Stone G, Subramanian S, Paul D F, Wallace R M, Datta S, Redwing Joan M, Robinson J A 2016 *Nat. Mater.* **15** 1166

[52] Koppens F H L, Mueller T, Avouris P, Ferrari A C, Vitiello M S, Polini M 2014 *Nat. Nanotechnol.* **9** 780

[53] Lin L, Liao L, Yin J, Peng H, Liu Z 2015 *Nano Today* **10** 701

[54] Wang G, Zhang M, Chen D, Guo Q, Feng X, Niu T, Liu X, Li A, Lai J, Sun D, Liao Z, Wang Y, Chu P K, Ding G, Xie X, Di Z, Wang X 2018 *Nat. Commun.* **9** 5168

[55] Xu M, Huang C, Li Y, Liu S, Zhong X, Jena P, Kan E, Wang Y 2020 *Phys. Rev. Lett.* **124** 067602

[56] Xu C, Chen P, Tan H, Yang Y, Xiang H, Bellaiche L 2020 *Phys. Rev. Lett.* **125** 037203

[57] Zhang J J, Lin L, Zhang Y, Wu M, Yakobson B I, Dong S 2018 *J. Am. Chem. Soc.* **140** 9768

[58] Gong C, Kim E M, Wang Y, Lee G, Zhang X 2019 *Nat. Commun.* **10** 2657

[59] Li C K, Yao X P, Chen G 2021 *Phys. Rev. Res.* **3** L012026

[60] Sun W, Wang W, Li H, Zhang G, Chen D, Wang J, Cheng Z 2020 *Nat. Commun.* **11** 5930

[61] Shen X W, Tong W Y, Gong S J, Duan C G 2017 *2D Mater.* **5** 011001

[62] Li C W, Hong J, May A F, Bansal D, Chi S, Hong T, Ehlers G, Delaire O 2015 *Nat. Phys.* **11** 1063

[63] Picozzi S 2014 *Front. Phys.* **2** 10

[64] Chen J, Wu K, Hu W, Yang J 2021 *J. Phys. Chem. Lett.* **12** 12256

[65] Zhang J J, Zhu D, Yakobson B I 2021 *Nano Lett.* **21** 785

[66] Liang Y, Mao N, Dai Y, Kou L, Huang B, Ma Y 2021 *npj Comput. Mater.* **7** 172

[67] Tang X, Shang J, Gu Y, Du A, Kou L 2020 *J. Mater. Chem. A* **8** 7331

[68] Kim H S 2021 *J. Mater. Chem. A* **9** 11553

[69] Ju L, Tan X, Mao X, Gu Y, Smith S, Du A, Chen Z, Chen C, Kou L 2021 *Nat. Commun.* **12** 5128

SPECIAL TOPIC—Novel properties of low-dimensional materials

Research progress of novel properties in several van der Waals ferroelectric materials*

Jin Xin [1)2)] Tao Lei [2)] Zhang Yu-Yang [1)2)]

Pan Jin-Bo [1)3)†] Du Shi-Xuan [1)2)3)4)‡]

1) (*Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing* 100190, *China*)

2) (*University of Chinese Academy of Sciences, Beijing* 100049, *China*)

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

4) (*CAS Center for Excellence in Topological Quantum Computation, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing* 100190, *China*)

(Received 28 February 2022; revised manuscript received 24 March 2022)

Abstract

Ferroelectric (FE) materials possess electrically switchable spontaneous polarizations, showing broad applications in various functional devices. For the miniaturization of electronic devices, two-dimensional (2D) van der Waals (vdW) ferroelectric materials and the corresponding bulk counterparts have aroused more interest of researchers. Recently, several kinds of 2D vdW ferroelectrics have been fabricated in experiment. These 2D vdW FEs, as well as their bulk counterparts, exhibit novel properties as demonstrated in experiment or predicted in theory. This paper is to review the recent progress of novel properties of several vdW ferroelectrics. In Section II, we introduce the unusual ferroelectric property—a uniaxial quadruple potential well for Cu displacements—enabled by the van der Waals gap in copper indium thiophosphate ($CuInP_2S_6$). The electric field drives the Cu atoms to unidirectionally cross the vdW gaps, which is distinctively different from dipole reorientation, resulting in an unusual phenomenon that the polarization of $CuInP_2S_6$ aligns against the direction of the applied electric field. The potential energy landscape for Cu displacements is strongly influenced by strain, accounting for the origin of the negative piezoelectric coefficient and making $CuInP_2S_6$ a rare example of a uniaxial multi-well ferroelectric. In Section III, we introduce the distinct geometric evolution mechanism of the newly reported $M_2Ge_2Y_6$ (M = metal, X = Si, Ge, Sn, Y = S, Sn, Te) monolayers and a high throughput screening of 2D ferroelectric candidates based on this mechanism. The ferroelectricity of $M_2Ge_2Y_6$ originates from the vertical displacement of Ge-dimer in the same direction driven by a soft phonon mode of the centrosymmetric configuration. Another centrosymmetric configuration is also dynamically stable but higher in energy than the ferroelectric phase. The metastable centrosymmetric phase of $M_2Ge_2Y_6$ monolayers allows a new two-step ferroelectric switching path and may induce novel domain behaviors. In Section IV, a new concept about constructing 2D ferroelectric QL-M_2O_3/graphene heterostructure to realize monolayer-based FE tunnel junctions or potentially graphene p-n junctions is reviewed. These findings provide new perspectives of the integration of graphene with monolayer FEs, as well as related functional devices. Finally, the challenge and prospect of vdW ferroelectrics are discussed, providing some perspective for the field of ferroelectrics.

Keywords: van der Waals layered materials, ferroelectrics, first-principles calculations

PACS: 73.22.–f, 63.20.dk, 64.60.Ej **DOI:** 10.7498/aps.71.20220349

* Project supported by National Nature Science Foundation of China (Grant No. 61888102), the National Key R&D Program of China (Grant Nos. 2016YFA0202300, 2018YFA0305800), and the Strategic Priority Research Program of the Chinese Academy of Sciences, China (Grant No. XDB30000000).

† Corresponding author. E-mail: jbpan@iphy.ac.cn

‡ Corresponding author. E-mail: sxdu@iphy.ac.cn

物理学报 Acta Physica Sinica
Chinese Physical Society
Institute of Physics, CAS

磁性二维材料的近期研究进展

刘南舒　王聪　季威

Recent research advances in two-dimensional magnetic materials

Liu Nan-Shu　Wang Cong　Ji Wei

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 71, 127504 (2022)　DOI: 10.7498/aps.71.20220301
在线阅读 View online: https://doi.org/10.7498/aps.71.20220301
当期内容 View table of contents: http://wulixb.iphy.ac.cn

您可能感兴趣的其他文章
Articles you may be interested in

二维磁性材料的物性研究及性能调控
Study on physical properties and magnetism controlling of two-dimensional magnetic materials
物理学报. 2021, 70(12): 127801　https://doi.org/10.7498/aps.70.20202146

二维磁性材料及多场调控研究进展
Recent development in two-dimensional magnetic materials and multi-field control of magnetism
物理学报. 2021, 70(12): 127503　https://doi.org/10.7498/aps.70.20202204

大面积二维磁性材料的制备及居里温度调控
Research progress of preparation of large-scale two-dimensional magnetic materials and manipulation of Curie temperature
物理学报. 2021, 70(12): 127301　https://doi.org/10.7498/aps.70.20210223

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CrI_3晶体的磁性测量与调控
Probe and manipulation of magnetism of two-dimensional CrI_3 crystal
物理学报. 2021, 70(12): 127504　https://doi.org/10.7498/aps.70.20202197

二维材料中贝里曲率诱导的磁性响应
Berry curvature-induced emerging magnetic response in two-dimensional materials
物理学报. 2021, 70(12): 127303　https://doi.org/10.7498/aps.70.20202132

专题: 低维材料的新奇物性

磁性二维材料的近期研究进展*

刘南舒† 王聪 季威‡

(中国人民大学物理学系, 光电功能材料与微纳器件北京市重点实验室, 北京 100872)

(2022 年 2 月 19 日收到; 2022 年 5 月 11 日收到修改稿)

具有磁各向异性的二维磁性材料可在有限温度下和单层极限下形成磁有序, 其宏观磁性与层数、堆叠形式等密切相关且其磁交换作用可被多种外场调控. 这些新奇特性赋予了二维磁性材料丰富的物理内涵和潜在的应用价值, 受到了研究者的广泛关注. 本文着重介绍近年来二维磁体在实验和理论计算两方面的研究进展, 首先从几种二维磁性材料中常见的磁交换机制出发, 随后以组分作为分类依据, 详细介绍一些主要二维磁体的几何和电子结构以及它们的磁耦合方式; 在此基础上, 再讨论如何通过外部 (外场和界面) 和内部 (堆叠和缺陷) 两类方式调控二维磁体的电子结构和磁性; 继而探讨如何利用这两类调控方式, 将上述材料应用于实际自旋电子学器件以及磁存储等方面的潜力; 最后总结和展望了目前二维磁性材料遇到的困难和挑战以及未来可能的研究方向.

关键词: 二维磁性材料, 磁性机理, 外场调控, 磁隧道结, 自旋电子学

PACS: 75.70.Ak, 75.25.–j, 75.30.–m, 72.80.Ga **DOI:** 10.7498/aps.71.20220301

1 引 言

自 2004 年实验上成功制备出石墨烯以来[1], 人们在寻找二维 (two-dimensional, 2D) 磁性材料方面做了大量努力. 早期的策略通常是在一些二维非磁材料中利用缺陷工程为材料引入具有磁矩的局域缺陷电子态, 常见的手段包括引入材料边界[2–5]、线缺陷[6]、空位[7]、吸附或者掺杂[8]等 (图 1(a)[9] 和图 1(b)[10]). 然而, 这些策略所引入的磁性是短程的, 且通常会可观地影响二维材料原有的优异电子性质. 此外, 利用能带工程也可以在二维材料中引入磁性. 如在一些具有墨西哥帽子 (Mexican-hat) 型能带的二维体系中, 其态密度存在范霍夫奇点 (van Hove singularities, VHSs)(图 1(c))[11]. 在理论上, 当通过一定手段将体系的费米能级移动到 VHSs 附近时, 体系将发生一个非磁到铁磁 (ferromagnetic, FM) 的相变. 这类体系的典型代表包括双层石墨烯[12], 单层 GaSe[13], InSe[14] 和 SnO[11] 等. 不过, 这些体系的铁磁性尚未被实验明确证实, 因此, 通过这一策略在二维材料中获得长程本征磁性仍具有较大挑战.

根据 Mermin-Wagner 理论, 在有限温度下, 各向同性的二维海森伯模型不会存在自发极化[15]. 因此, 在二维极限下的材料体系中建立磁有序的一个先决条件是其具有明显的磁各向异性, 用以抵抗热涨落导致的磁有序破坏. 2017 年 6 月, *Nature* 杂志同时刊登了华盛顿大学许晓栋教授[16] 和美国加州大学伯克利分校张翔教授[17] 的实验工作. 他们分别报道了具有强各向异性本征铁磁序的单层 CrI_3[16] 和在外置交换场稳定下的少层 $Cr_2Ge_2Te_6$[17] 材料, 拉开了单层和少层二维磁性材料研究的序幕. 2018 年, 复旦大学张远波教授与中国科学技术大学陈仙辉教授等团队[18] 合作, 成功制备并解理

* 国家自然科学基金 (批准号: 11974422, 12104504) 和中国科学院战略性先导科技专项 (批准号: XDB30000000) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: liuns@ruc.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: wji@ruc.edu.cn

© 2022 中国物理学会 Chinese Physical Society

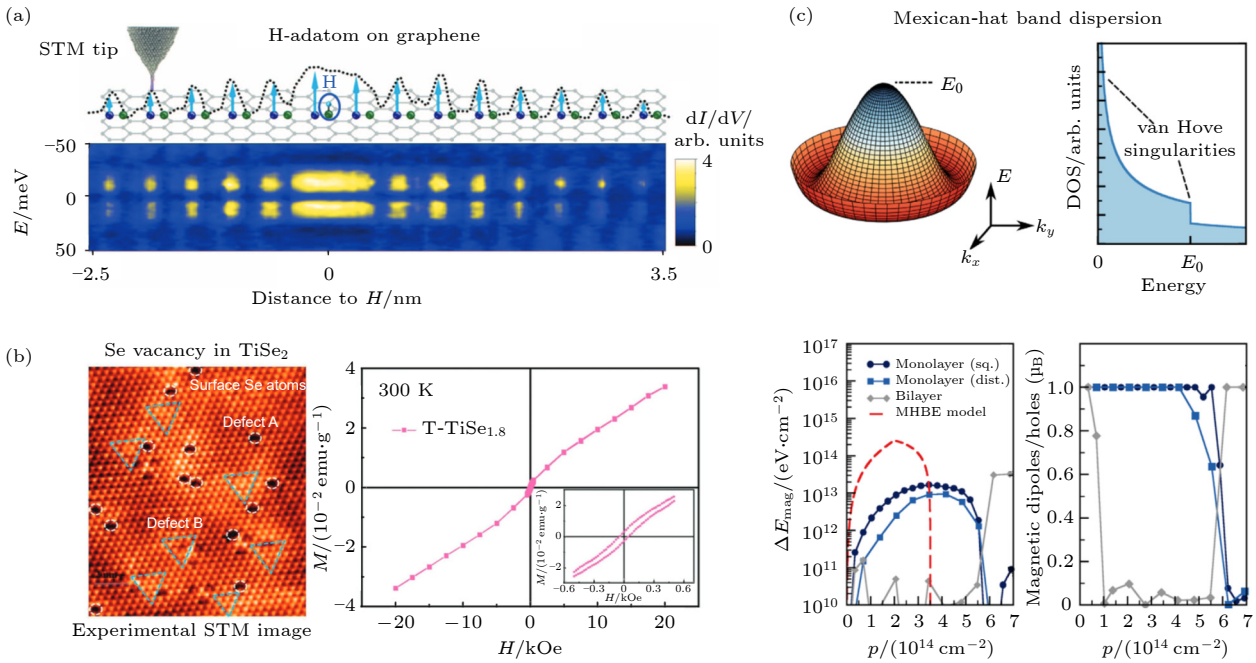


图 1 在二维非磁材料中引入磁性的常见方式 (a) 原子吸附[9]; (b) 空位缺陷[10]; (c) 在具有墨西哥帽子型能带的体系中进行空穴掺杂[11]

Fig. 1. Commonly used methods to induce magnetism in 2D non-magnetic materials: (a) Adatom[9]; (b) vacancy defect[10]; (c) hole doping in the materials with Mexican-hat band dispersion[11].

了单层和少层二维本征铁磁体 Fe_3GeTe_2 (FGT-312), 证明其具有金属特征、很高的居里温度 ($T_C \approx$ 230 K) 和优越的空气稳定性. 这些工作开启了二维磁性材料研究的大门, 为未来自旋电子学发展提供了新颖的材料平台.

目前实验报道的二维磁性材料主要包括过渡金属卤化物[19,20]、过渡金属硫化物[21,22]、过渡金属碳氮化物[23]、过渡金属磷硫化物[24]、Mn-Bi-Te 家族[25] 等. 这些材料具有本征的长程磁序, 并且其磁性与层数有很明显的依赖关系, 而当体系厚度减小到单层极限时, 它们通常表现出与块体和少层样品显著不同的磁行为. 得益于仅有一个或者几个原子层厚, 这些单层和少层磁性材料更容易被外界手段调控, 如磁场、电场、应变、光等. 因此, 这些二维磁性材料表现出的丰富且高度可调的磁学现象表明其在二维器件应用中具有广阔的发展前景.

尽管人们已经发现了相当数量的二维本征磁性材料, 但是围绕其开展的相关研究还处于起步阶段, 发现二维磁性材料磁耦合和磁调控的新机制、设计出具有高磁有序转变温度的本征二维磁性材料仍是极具挑战的前沿科学问题. 本文主要介绍了近期二维磁性材料相关的实验和理论工作, 第 2 节介绍磁性的一般概念, 如磁相互作用机制等; 第 3 节详细介绍二维磁性材料的分类、调控手段以及可能的应用; 第 4 节进行了总结和展望. 谨此希望为我国科学工作者继续开展本征二维磁性材料研究提供帮助.

2 磁长程序形成机制概述

自旋交换相互作用和自旋-轨道耦合 (spin-orbit coupling, SOC) 是磁性体系研究中的两个关键基本概念. 原子/电子间的自旋交换相互作用是长程磁序的核心, 材料中局域磁矩间的平行/反平行排列可以使得材料呈现出长程铁磁或者反铁磁 (antiferromagnetic, AFM) 性. SOC 则导致自旋与材料晶格特征耦合在一起, 进而建立磁各向异性. 在这两者共同作用下, 磁性材料表现出诸多有趣的性质, 如自旋重整和轨道磁矩等.

目前研究的大多数二维磁性材料的磁耦合作用可以用相应的海森伯模型[26]、Ising 模型[27] 或者 XY 模型[28] 描述. 海森伯模型的哈密顿量一般形式可以表示为

$$H = -\sum_{ij} J_{ij} S_i \cdot S_j, \tag{1}$$

这里的 i 和 j 是局域磁矩的位点, S 和 J 分别为自

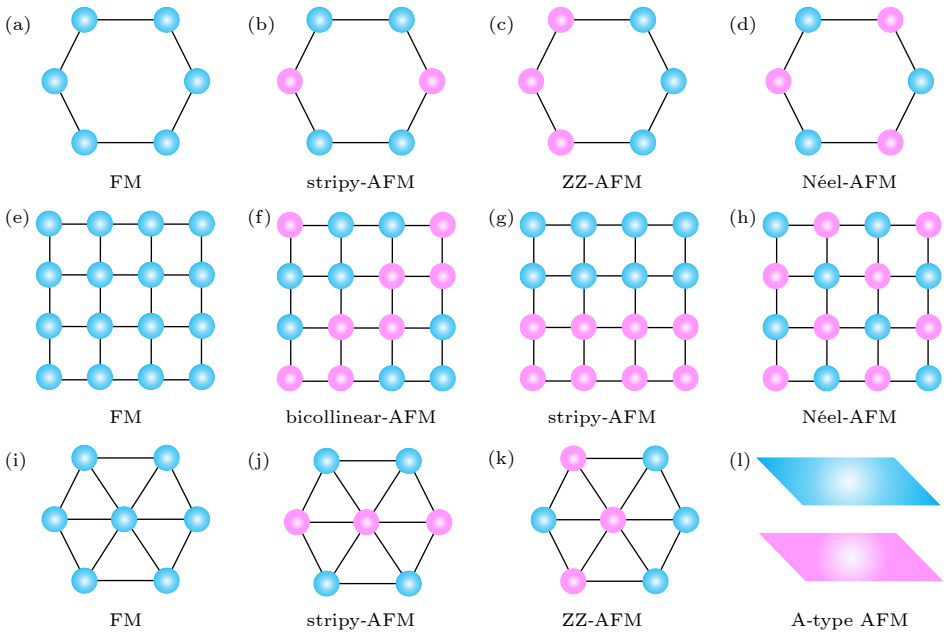


图 2 二维磁体典型的几种磁构型 (a)—(d) 二维六角晶格的铁磁、stripy 反铁磁、ZZ 反铁磁和 Néel 反铁磁; (e)—(h) 二维四方晶格的铁磁、双共线 (bicollinear) 反铁磁、stripy 反铁磁和 Néel 反铁磁; (i)—(k) 三角晶格的铁磁、stripy 反铁磁和 ZZ 反铁磁; (l) 层间 A 型反铁磁

Fig. 2. Typical magnetic configurations of 2D magnetism: (a)–(d) FM, stripy-AFM, ZZ-AFM, Néel-AFM of a 2D hexagonal lattice; (e)–(h) FM, bicolliear-AFM, stripy-AFM and Néel -AFM of a 2D tetragonal lattice; (i)–(k) FM, stripy-AFM and ZZ-AFM of a 2D triangular lattice; (l) schematic for an interlayer A-type AFM state.

旋算符和交换系数. 求和项是对所有原子不重复求和. 一般而言, 仅考虑最近邻之间的交换作用就可以很好地描述磁性体系的磁相互作用. 假定晶体结构各向同性且最近邻的 J 是个常数, 海森伯模型可以简化为

$$H=-\sum_{\langle ij\rangle}JS_i\cdot S_j, \tag{2}$$

其中仅对最近邻的原子求和即可. $J>0$ 表示两个局域磁矩倾向于平行排列, 即呈现出铁磁性; 而 $J<0$ 则表示两个局域磁矩趋于反平行排列, 即呈现出反铁磁性. 在理论上, J_{ij} 可以通过计算体系在不同磁构型下的能量差得到, 通常的磁构型包括铁磁、条纹 (stripy) 反铁磁、锯齿形 (zigzag, ZZ) 反铁磁和 Néel 反铁磁 (图 2) 等.

在直角坐标系下, 海森伯模型可以写为

$$H=-\sum_{ij}(J_xS_i^xS_j^x+J_yS_i^yS_j^y+J_zS_i^zS_j^z), \tag{3}$$

其中 J_x, J_y 和 J_z 表示沿着 x, y, z 三个方向的交换系数. S_i^x, S_i^y 和 S_i^z 表示磁矩 S 沿着三个坐标方向的分量. 当 $S^z=0$ 时, 该模型变为 XY 模型; 当 $S^x=S^y=0$ 时, 该模型即为 Ising 模型.

在磁性体系中, 主要的磁交换机制包括以下几类: 直接交换作用 (direct exchange)、超交换作用 (super-exchange)、双交换作用 (double exchange)、巡游电子 (itinerant electrons)、Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY) 机制以及 Dzyaloshinskii-Moriya (D-M) 交换作用等. 此外, 在二维磁性体系里面还存在几种额外的层间交换作用, 例如超-超交换 (super-superexchange) 和多媒介双交换机制 (multi-intermediate double exchange) 等[29–32], 对其层间磁耦合产生重要的影响.

2.1 直接交换作用

直接交换是由过渡金属 d 电子间波函数的直接交叠导致的, 是一种短程相互作用. 直接交换分为两种情况: 1) 两个半占据轨道的直接耦合是具有较强反铁磁性的[33]. 如图 3(a) 所示, 在显著的 Hubbard 排斥作用下, 即 $U\gg t$ (t 为位点之间的跳跃矩阵元), 电子局域在过渡金属原子上. 如果两个电子具有不同的自旋 (即 AFM 耦合), 它们存在可观的概率从一个原子位点跳跃到另一个原子位点上, 并获得一定动能. 利用二阶微扰理论可以得到由于位点之间的跳跃所获得的能量为 $-2t^2/U$, 其中 U 是两个电子占据同一个位点受到的排斥能.

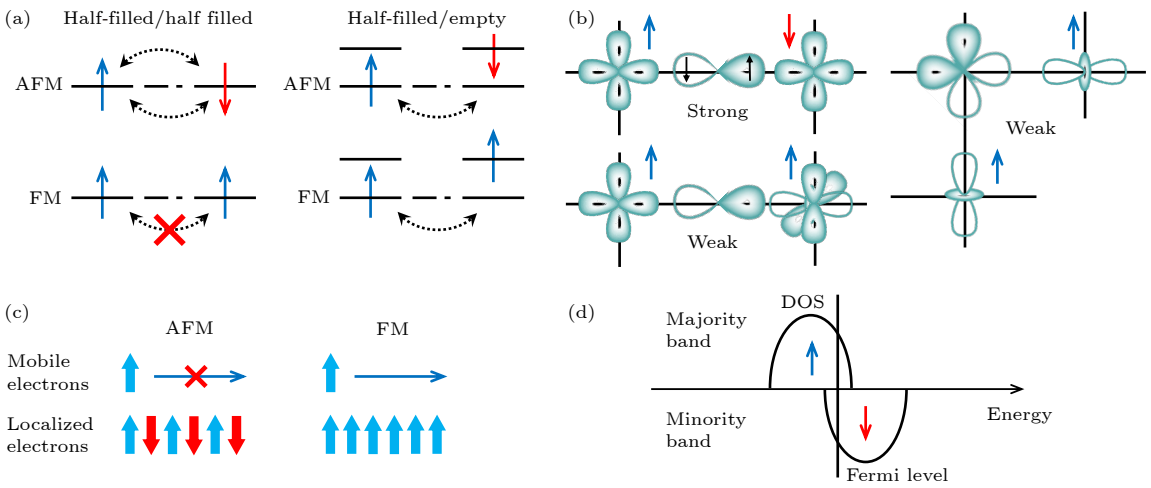


图 3 几种主要的交换作用机制[33] (a) 直接交换; (b) 超交换; (c) 双交换; (d) Stoner 模型

Fig. 3. Several main mechanisms of exchange interaction[33]: (a) Direct exchange; (b) super-exchange; (c) double exchange; (d) Stoner itinerant electron model.

当两电子具有相同自旋时 (即 FM 耦合情形), 由于泡利排斥效应, 电子在不同位点之间的跳跃被压制, 不具备因跳跃导致的动能, 导致其能量较 AFM 耦合情形更高. 2) 一个半占据和一个未占据轨道之间的直接交换耦合通常是铁磁性的, 但强度较弱. 由于仅有一个电子占据两个轨道, 该电子并不受泡利排斥效应影响, 可以在两个位点之间跳跃, 因此是铁磁性的.

2.2 超交换作用

超交换相互作用是一种重要的间接自旋交换作用, 它以非磁原子为媒介, 将短程的交换作用扩展到更远的范围, 如图 3(b) 所示. 超交换的磁基态由 Goodenough-Kanamori-Anderson (GKA) 规则决定[34–36]. 基于原子轨道的对称性和电子占据情况, 该规则可以归纳为: 1) 考虑两个磁性离子的 d 轨道与非磁原子 p 轨道夹角为 180°的情况, 若电子跳跃发生在两个半占据的重叠轨道之间时, 该超交换作用为反铁磁性; 如若电子跳跃发生在一个半占据或全占据和另一个未占据的重叠轨道之间, 则该超交换作用为铁磁性; 2) 当轨道夹角为 90°时, 磁性离子的半占据 d 轨道与非磁原子不同 p 轨道之间的交叠则会导致比较弱的铁磁性超交换作用. 另外值得注意的是, 超交换的耦合强度与 p-d 轨道间的跳跃过程和自旋-轨道耦合作用强度相关.

2.3 双交换作用

除了直接交换和超交换作用外, 在不同价态的磁性离子间还存在双交换作用, 并普遍存在于高自旋态的二维磁体中. 如图 3(c) 所示, 较低价态的磁性离子比高价态离子具有更多的自旋未配对电子. 当该电子在相邻磁性离子的未占据轨道间跳跃时, 并不受泡利排斥作用的影响, 进而降低体系的能量, 导致铁磁性的交换作用. 这类体系中有两类电子, 一类提供局域磁矩, 另一类贡献金属电导率, 因此双交换作用一般存在于金属体系中.

2.4 巡游铁磁性

对于一些磁性金属而言, 非局域的巡游 d 电子也可参与提供磁性, 因此需要另一类重要磁性形成机制——巡游电子模型进行解释. 同一原子内的 d 电子为降低库仑排斥作用, 以相同自旋排列在不同轨道形成磁矩, 在巡游过程中 d 电子自旋保持不变, 与另一个原子中的 d 电子形成铁磁交换. 该模型可由自旋向上和向下电子的色散关系差异说明. 在一些铁磁金属中, 交换相互作用会导致不同自旋能带的劈裂, 进而影响体系的总能量. 巡游铁磁性的 Stoner 判据是 $\mathrm{ST} = D(E_\mathrm{F}) \times I$, 这里, $D(E_\mathrm{F})$ 是体系费米能级处的电子态密度, Stoner 参数 I 定义为 $I = \langle\varepsilon_k\rangle/m_\mathrm{d}$, $\langle\varepsilon_k\rangle$ 对应不同自旋的能带劈裂, m_d 对应磁矩大小. 这两个参数反映了交换能和动能之间的相互竞争, 如图 3(d) 所示, $D(E_\mathrm{F})$ 与电子动能成反比, I 描述了交换作用的强度. 当 ST 大于 1 时, 零温下费米面会失稳形成铁磁相. 由于巡游电子的本质, Stoner 模型可以描述一些二维铁磁金属的磁性来源, 如 Fe_3GeTe_2[37,38] 和 FeTe[39] 等.

2.5 Jahn-Teller 效应

在磁性材料中, 电子依照泡利不相容原理和洪特规则填充过渡金属原子的局域轨道. 在某些情况下, 这种填充可能导致同时出现两个或多个简并态, 而简并态的对称性破缺则可能影响过渡金属离子附近的局域几何结构. 例如, 考虑含有 4 个 d 电子的过渡金属离子 (如 Mn^{3+}或者 Cr^{2+}) 和配体形成的八面体, 依据洪特规则, 4 个 d 电子应具有相同的自旋取向, 即处于高自旋态. 其中 3 个 d 电子占据 3 个 t_{2g} 轨道, 第 4 个 d 电子占据两个 e_g 轨道. 但是, 完美八面体中的两个 e_g 轨道是双重简并的, 因此, 第 4 个电子可以占据 $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} 或者二者线性组合中的任意一个轨道. 体系在这种情况下会出现失稳, 两个 e_g 产生对称性破缺, 结构会相应发生所谓的 Jahn-Teller 畸变, 使原来完美的八面体结构产生一定程度的扭曲, 促使 e_g 轨道的进一步劈裂. 这时, 第 4 个 d 电子则占据劈裂后能量较低的轨道, 并最终降低体系的能量. 相较之下, Mn^{4+} (d^3) 等离子的 e_g 轨道无电子占据, 解除其简并并不会显著降低系统能量, 因此, 含有这些离子的化合物通常不会发生 Jahn-Teller 畸变.

2.6 Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY) 机制

RKKY 机制存在于具有局域磁矩的金属体系中. 1954 年, Ruderman 和 Kittel[40] 首先提出局域磁矩可以诱导其周围的导带电子产生自旋极化, 且该极化会与附近的局域磁矩耦合. 几年后, Kasuya[41] 和 Yosida[42] 采用类似的概念处理了稀土元素的 4f 局域磁矩和导带电子间的耦合. 他们发现, 导带电子自旋极化的符号随着与局域磁矩间的距离变化而发生振荡, 使得自旋信息可以传播至较远的距离, 该效应以他们四人的姓氏命名, 被称为 RKKY 交换作用机制. RKKY 作用源自这些巡游化的导带电子的波动性质及其对局域磁矩的屏蔽效应, 即当这些电子被带有局域磁矩的原子散射后, 将在空间上重新分布, 尽可能减小局域磁矩对其他巡游电子的扰动. 与超交换作用不同, 在 RKKY 机制中, 两个原子通过其本身的外部巡游电子产生间接耦合, 而不需要第 3 个原子的电子态参与.

2.7 Dzyaloshinskii-Moriya 交换作用

在中心反演对称破缺的体系中, 自旋-轨道耦合效应会诱导出一种不对称的交换作用, 即 Dzyaloshinskii-Moriya (D-M) 交换作用[43], 也称反对称交换作用. 其哈密顿量在形式上变为自旋与自旋之间的矢量积:

$$H = -\sum_{ij} D_{ij} \cdot (\boldsymbol{S_i} \times \boldsymbol{S_j}). \tag{4}$$

D-M 相互作用是通过磁性离子连接配体产生的一种超交换作用, 往往会导致材料展现出螺旋磁结构[44]. 在一些材料中, 由于 D-M 相互作用的存在会产生磁斯格明子 (Skyrmion)[45], 在自旋电子学器件和磁存储等领域备受关注[46].

2.8 Kitaev 作用

2006 年, 加州理工大学的 Kitaev[47] 在研究量子自旋液体时提出了一个改进模型, 即将自旋指向化学键的方向, 其哈密顿量写为

$$H = -J_x \sum_{x\text{-links}} S_j^x S_k^x - J_y \sum_{y\text{-links}} S_j^y S_k^y - J_z \sum_{z\text{-links}} S_j^z S_k^z, \tag{5}$$

这里的 x, y, z 沿着键的方向, 并不是正交直角坐标系. 该模型在拓扑量子计算方面具有一定的应用前景[48].

2.9 磁偶极作用

在一些特殊的材料体系中还存在更高阶的自旋相互作用, 比如说四阶交换 (biquadratic exchange), 该作用可能影响体系的磁基态、居里温度、磁化率及比热等性质[49]. 在该模型下, 体系的哈密顿量可以表示为

$$\begin{aligned} H = & -\sum_{ij}[J_1 S_i \cdot S_j + K(S_i \cdot S_j)^2] \\ & -\sum_{il} J_2 S_i \cdot S_l - \sum_{ik} J_3 S_i \cdot S_k, \end{aligned} \tag{6}$$

其中 K 为四阶交换常数, 主要是由电子在相邻磁性原子间跳跃贡献的. 在一些体系中, 考虑了四阶交换后的模拟结果在磁基态、磁各向异性、自旋波能隙 (spin-wave gaps) 和拓扑自旋激发 (topological spin-excitations) 等性质方面与实验结果更加符合[50,51].

2.10 非共价相互作用主导的层间磁耦合

2010 年, 国立材料科学研究所的 Yamaura 课题组[52] 发现, 5d 金属氧化物 Ca_3LiOsO_6 的磁性转变温度为 117 K, 如此高的转变温度不能用直接自旋交换作用解释, 因为在该体系中并不存在 Os-O-Os 超交换作用. 他们提出, Ca_3LiOsO_6 中存在扩展的 (Os-O)-(Os-O) 超交换通道, 可以解释该体系较高的转变温度. 该发现表明, 在固体材料中还存在扩展的超交换磁相互作用, 丰富了磁耦合机制.

此外, 由于二维磁性材料的特殊性, 其层间还存在非共价相互作用主导的层间磁耦合. 因二维磁性材料层间的范德瓦耳斯间隙较大, 因此这种耦合作用通常要比直接交换和超交换作用弱, 但却对二维磁性材料的层间磁耦合起着至关重要的作用. 例如 CrI_3 在 220 K 存在一个结构相变导致的层间磁耦合变化, 其中高温相 (high temperature, HT) 是层间反铁磁性的, 低温相 (low temperature, LT) 则为层间铁磁性[53]. 中国科学院宁波材料技术与工程研究所钟志诚团队和中国人民大学季威研究组[54] 通过理论计算发现, CrI_3 面内铁磁耦合来自于 Cr-I-Cr 的铁磁超交换, 可以定义参与层内超交换的两个 I 的轨道为 p_x 和 p_y, Cr-I 之间通过极化共价键进行自旋锁定. 在 LT 相中, 层间 I 原子的 $p_{x/y}$ 轨道与其相对的 I 原子的 $p_{x/y}$ 轨道相互作用 (图 4(a)), 两个轨道基本是线性排列 (角度约 160°), I 的 $p_{x/y}$ 轨道之间发生直接杂化, 导致了两个 I 原子自旋向下轨道之间的直接铁磁耦合. 由于层内 Cr-I 自旋极化锁定, 层间 I 原子之间 FM 耦合导致了 Cr 在层间方向也是 FM 耦合. HT 相中的层间电荷重新分布要比 LT 相中略弱, Cr-I···I-Cr 不再是接近线性排列, 而是有一个 135°的角度, 上层 I 的 $p_{x/y}$ 轨道指向下层的 p_z 轨道, 层间 I-I 距离为 4.20 Å. $p_{x/y}$ 和 p_z 轨道的自旋极化方向相反, 因此层间的 $p_{x/y}$-p_z 直接相互作用导致了层间 I 原子之间是 AFM 耦合. 除此以外, 层间也存在距离较远 (4.31 Å) 的 $p_{x/y}$-$p_{x/y}$ 相互作用, 因此导致相对略弱的 FM 耦合. 相对较强的 AFM $p_{x/y}$-p_z 相互作用与相对较弱的铁磁 $p_{x/y}$-$p_{x/y}$ 相互作用相互竞争, 最终导致了 HT 相中较弱的层间 AFM 耦合. 上述理论图像被后续实验所证实[53–56].

上述机制也可以通过层间超-超交换作用解释. 铁磁构型下, 两层 Cr 原子的 t_{2g} 轨道间跳跃被禁止, 但是在反铁磁构型下, 这种跳跃允许发生[31]. 因此, t_{2g} 与 t_{2g} 轨道之间的杂化导致反铁磁性. 另外, t_{2g} 和 e_g 之间的跳跃是铁磁性的. 所以, 体系的磁基态由这两种交换作用相互竞争决定. 在 LT 相下, 层间 Cr 原子的最近邻相互作用 J_1 由半占据的 t_{2g} 轨道间的虚拟跳跃主导, 为反铁磁性; 而次近邻相互作用 J_2 则由半占据的 t_{2g} 轨道和未占据的 e_g 轨道之间的虚拟跳跃主导, 是铁磁耦合.

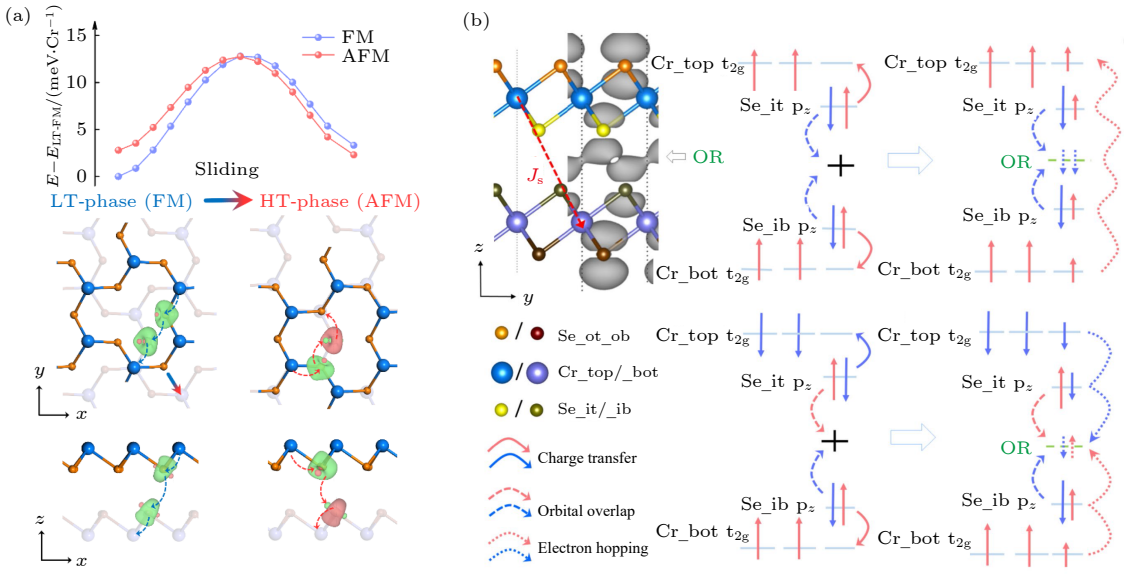


图 4 二维磁性材料层间非共价相互作用主导的层间磁耦合 (a)[54] 和多媒介的双交换作用 (b)[32]

Fig. 4. Interlayer non-covalent interaction dominated magnetic coupling (a)[54] and multi-intermediate double exchange interaction (b)[32] of 2D magnetic materials.

在 LT 相中, 铁磁的 J_2 比反铁磁的 J_1 更占优, 因此层间为铁磁耦合. 在 HT 相中, 层间的滑移会改变层间 I 原子 p 轨道之间的杂化, 减小层间的铁磁交换强度, 因此整体展现出反铁磁性. 2019 年, 这种双层 CrI_3 不同堆叠导致的不同层间磁耦合在其他理论工作中也有研究[57,58]. 在 LT 相下, 层间 e_g-t_{2g} 的铁磁耦合占主导, 而在 HT 相时, 层间 e_g-e_g 和 t_{2g}-t_{2g} 的反铁磁耦合占主导, 对应着这两种相不同的层间磁耦合. 因此, 由以上理论工作可以看出, 二维磁性材料的层间磁耦合与其层间堆叠形式密切相关, 导致不同交换通道间的相互竞争, 使层间磁耦合从反铁磁到铁磁之间转变.

上面双层 CrI_3 中层间堆叠决定了层间磁耦合, 而在二维 CrS_2, $CrSe_2$, $CrTe_2$ 等强层间耦合材料体系中, 层间堆叠甚至可以影响层内磁性. 该类材料的体相表现出铁磁性, 但理论预测发现他们的单层为条纹反铁磁序. 在双层情况下, 层间波函数交叠可以导致 Cr 原子的 t_{2g} 和 e_g 轨道之间发生电荷转移, 实现更倾向于铁磁的双交换机制, 导致面内磁结构发生从条纹反铁磁 (sAFM) 到 FM 序的转变[59], 上述图像在近期的实验观测中得到证实[60]. 在 9 种过渡金属双硫化合物 (MX_2, M = V, Cr, Mn; X = S, Se, Te) 中, 层间磁耦合被多媒介的双交换相互作用主导[32]. 这些体系层间存在较明显的电荷聚集 (图 4(b)), 电子在两层间的跳跃以及在范德瓦耳斯区域中的泡利和库仑排斥之间的竞争共同决定了体系的磁基态. 上述机制可以通过一个修改的 Hubbard 模型描述:

$$H = -\sum_{i,j,\sigma=\uparrow\downarrow} t_{ij}(C_{i\sigma}^{+}C_{i\sigma} + \text{H.c.}) + \sum_{i} U_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} + \sum_{\sigma=\uparrow\downarrow} P_\sigma n_{\text{or_t},\sigma} n_{\text{or_b},\sigma}, \tag{7}$$

第 1 项和第 2 项是传统 Hubbard 模型中的跳跃和在位库仑作用部分, 第 3 项表示在范德瓦耳斯区域中 Se 原子 p 轨道间的泡利排斥. i 和 j 遍历胞中所有原子 (图 4(b) 中的 Cr_top(bot) 和 Se_it(b)); $n_{\text{or_t},\sigma}$ ($n_{\text{or_b},\sigma}$) 为 Se_it (ib) 原子在交叠区域中的占据数, 与自旋相关.

这种堆叠依赖的层间磁耦合在 Fe_3GeTe_2 中也存在, 国立蔚山科学技术研究所的 Lee 课题组与马里兰大学的 Gong 以及韩国原子能研究院的 Kim 研究组[61] 通过理论计算发现, Fe_3GeTe_2 的层间堆叠变化或者减小层数会改变其对称性, 进而提高层间磁交换强度, 前者是增强了层间轨道跳跃, 后者则是由于层数的减小可以降低层间的泡利排斥, 进而影响迅游交换耦合.

3 二维磁性材料种类

随着维度的降低, 原子的配位数逐渐减小, 磁性也可能会发生与相应块体形式不一样的变化. 此外, 轨道磁矩的屏蔽效应在二维情况下也会减弱. 可以设想, 二维磁性体系中可能蕴含着丰富且新奇的磁学现象. 目前, 实验上成功制备了多种二维磁体, 展现出金属、半导体和半金属等各种电子结构特性. 典型如 FGT-312, FGT-512, $CrSe_2$ 和 $CrTe_2$ 等, 这些材料具有很高的居里温度和较好的空气稳定性, 为下一代自旋电子学器件的构造单元提供了丰富的选择 (图 5). 接下来将从分类、调控以及应用等方面介绍二维磁性材料的近期研究进展.

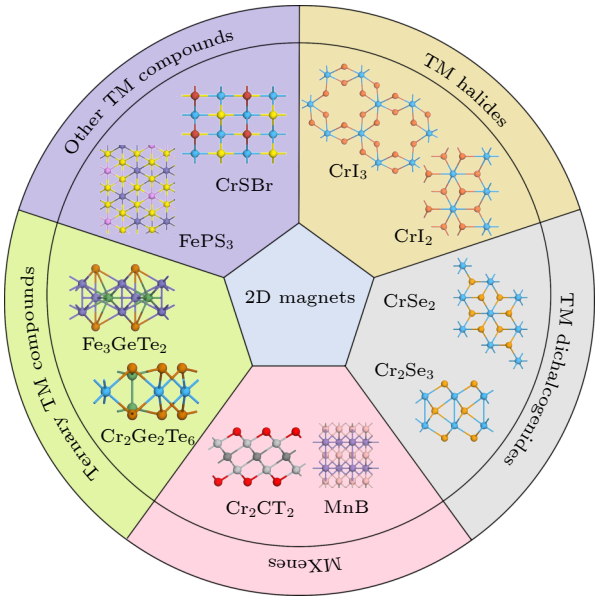


图 5 几种常见的二维磁体

Fig. 5. Typical classification of 2D magnetic materials.

一般而言, 过渡金属元素部分占据的 3d 轨道是二维磁性材料的主要磁矩来源, 这些过渡金属原子与非金属元素原子结合, 周期性地排布成二维晶格[62], 并形成特定的长程磁有序. 根据构成材料非金属元素的差异, 将二维磁性材料分为以下几类: 过渡金属卤化物、过渡金属硫族化合物、过渡金属碳氮化合物、三元过渡金属化合物及其他种类磁体.

3.1 过渡金属卤化物

过渡金属卤化物可以分为过渡金属三卤化物 (MX_3, X = Cl, Br, I) 和过渡金属二卤化物 (MX_2, X = Cl, Br, I) 两个子类. 2017 年实验上从块体中成功剥离出单原子层厚的 CrI_3, 掀起了二维磁性材料研究的热潮 [16]. 通过磁光克尔效应测量技术, 许晓栋研究组及其合作者 [16] 证明了单层 CrI_3 是一个类 Ising 铁磁体, 居里温度为 45 K, 磁矩指向面外, 磁各向异性能 (magnetic anisotropic energy, MAE) 为 0.69 meV. 如图 6(a) 所示, 单层 CrI_3 的磁矩主要来源于与 6 个 I 离子形成八面体的 Cr^{3+}离子, 具有 $3s^03d^3$ 的电子组态. 在八面体晶体场下, Cr^{3+} 的 3 个 d 电子自旋平行地占据 3 个低能的 t_{2g} 轨道, 而能量更高的 e_g 轨道则未有电子占据, 因此 Cr^{3+} 中 $S = 3/2$. CrI_3 较大的 MAE 主要是由 I 原子较

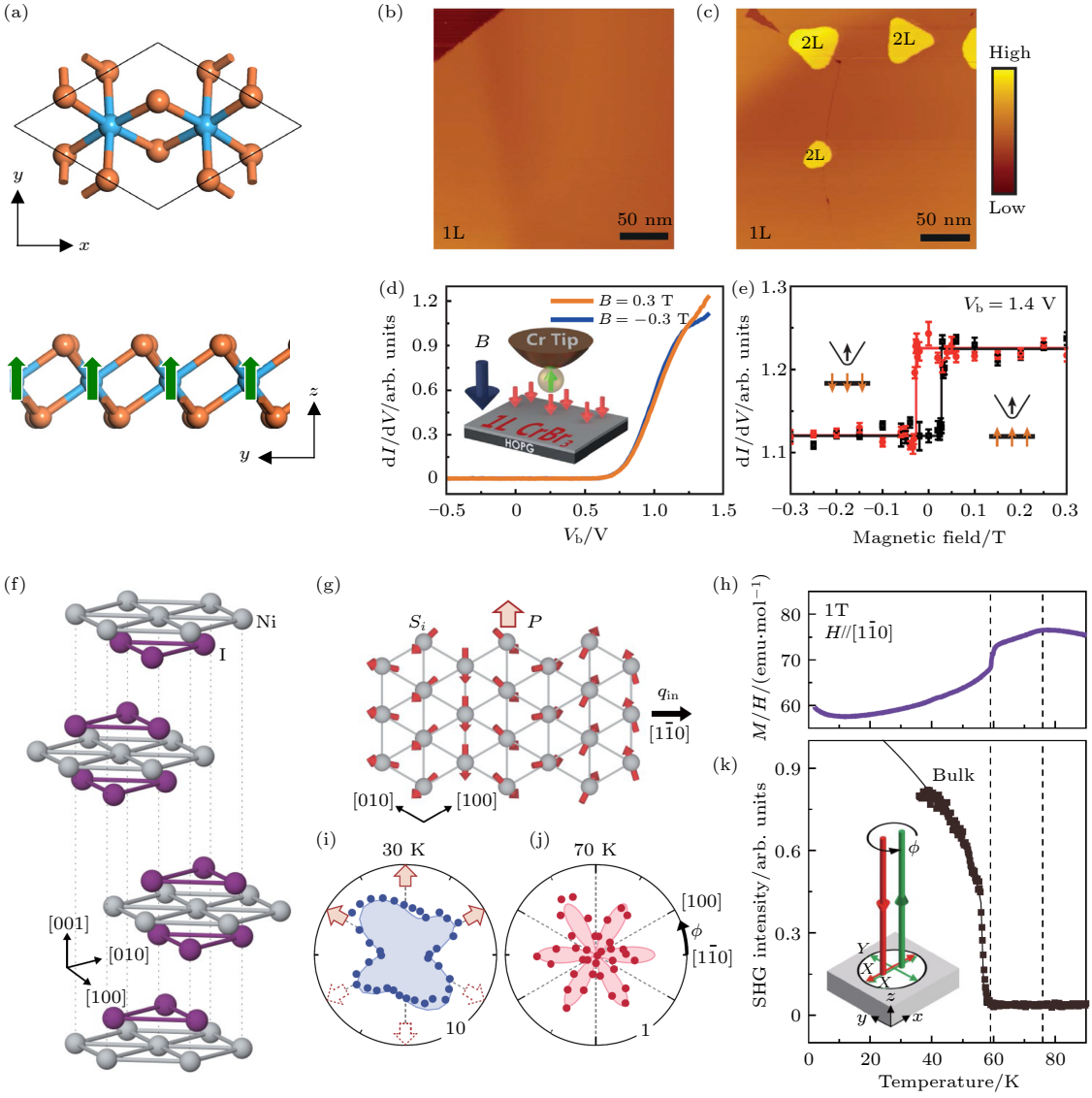


图 6 过渡金属卤化物的结构及其磁性 (a) 单层 CrI_3 的原子结构; (b) 单层和 (c) 双层 $CrBr_3$ 的扫描隧道显微镜图 [56]; (d) 垂直平面外磁场下自旋极化的隧穿谱; (e) dI/dV 信号和外磁场的关系; (f) NiI_2 的三角晶格结构 [77]; (g) 块体 NiI_2 的螺磁序; (h) 块体 NiI_2 的磁化率与温度之间的关系; (i) 30 K 和 (j) 70 K 下块体 NiI_2 角度相关的二次谐波产生强度; (k) 在选定的方位角上与温度相关的二次谐波产生强度

Fig. 6. Structural and magnetic properties of transition metal halides: (a) Atomic structure of monolayer CrI_3; (b), (c) scanning tunneling microscopy of (b) monolayer and (c) bilayer $CrBr_3$[56]; (d) spin-polarized tunneling spectra under out-of-plane magnetic field; (e) dI/dV signal as a function of the magnetic field; (f) layered triangular crystalline structure of NiI_2[77]; (g) cycloidal order of magnetic moments in bulk NiI_2; (h) temperature-dependent magnetic susceptibility of the bulk NiI_2; (i), (j) angle-dependent second-harmonic generation (SHG) intensity of bulk NiI_2 at 30 K and 70 K; (k) temperature-dependent S intensity at the selected azimuth angle.

强的 SOC 效应导致的[63]. 此外, CrI_3 的块体材料在 220 K 发生一个结构相变, 伴随着 CrI_3 的层间滑移. 在高温相下, CrI_3 表现出层内铁磁和层间反铁磁性 (A 类反铁磁), 其宏观磁性与层数相关, 偶数层的时候是反铁磁的, 而奇数层则表现为铁磁性, 该铁磁性是由于多余出来的一层而表现出来的剩磁, 在外磁场的驱动下, 每一层的磁矩都会转向外磁场的方向[64]. CrI_3 的层间磁耦合还可通过改变一定的外部条件, 如层间滑移 (高温-低温相变)[31,54]、静水压[65,66]、电场[67,68] 和磁场[69] 进行调控, 这些将在第 4 节介绍.

在单层 CrI_3 被成功剥离后, $CrX_3(X = Cl, Br)$ 类二维磁体也受到了广泛的关注[70−73]. 理论上, 这两种材料具有与 CrI_3 相似的晶体结构, 单层均为铁磁性, 每个 Cr^{3+}离子的磁矩为 3 μ_B. 不过, 随着原子半径的增加, CrX_3 的能隙从 $CrCl_3$ 的 3.44 eV 减小到 CrI_3 的 1.53 eV. 在实验上, CrX_3 可以通过不同的手段进行合成. 复旦大学高春雷、吴施伟等研究组与合作者[56] 通过分子束外延 (molecular beam epitaxy, MBE) 方法在高定向热解石墨 (high oriented pyrolytic graphite, HOPG) 上成功制备了单层和双层的 $CrBr_3$ 薄膜 (图 6(b)). 原位自旋极化扫描隧道显微镜观测结果表明, $CrBr_3$ 的磁性高度依赖于层间的堆叠方式, 既可以是铁磁耦合, 也可以是反铁磁耦合. 英国曼彻斯特大学 Novoselov 和 Misra 等[74] 合作通过剥离的方式在 SiO_2/Si 衬底上制备出不同层厚的 $CrBr_3$, 通过研究 $CrBr_3$ 不同层间磁耦合的隧穿, 证明了磁子隧穿激发为自旋注入提供了一种新的可能性.

另一类过渡金属卤化物的化学式为 $MX_2(M =$ Fe, Co, Ni; $X =$ Cl, Br, I), 其最稳定结构以 T 相为主, 也在实验和理论计算方面备受关注[75,76]. 如图 6(f) 所示, Park 和 Lee 等[77] 合作在 SiO_2/Si 衬底上成功实验制备了不同层厚的 NiI_2 纳米片, 并且发现较厚和甚至薄至双层的 NiI_2 纳米片均具有一定的二型多铁性, 即反铁磁和铁电共存 (图 6(g)). 基于对光学二次谐波产生 (second harmonic generation, SHG) 等实验信号数据的分析, 该工作认为 NiI_2 的多铁性主要源于螺旋磁结构, 其多铁转变温度从块体的 58 K 减小为双层的 20 K. 此外, 谢黎明课题组[78] 还通过化学气相沉积 (chemical vapor deposition, CVD) 的方法在 h-BN 衬底上生长了单层的 NiI_2 纳米片. 电学测量表明, 该 NiI_2 纳米片具有半导体性, 而且还具有较高的开关比 (10^6). 这种非共线磁序在 Au(111) 表面上的 $NiBr_2$ 单层中也可观测到[79]. 在理论方面, 复旦大学向红军研究组及其合作者[51] 利用第一性原理计算和机器学习方法, 发现单层 $NiCl_2$ 中存在显著的四极矩交换相互作用, 使其表现出与 $NiBr_2$ 和 NiI_2 中的螺磁性不同的铁磁性. Amoroso 研究组[80] 预测了单层 NiI_2 中自发形成的反斯格明子晶格, 并发现其具有独特的拓扑性和手性. 黄维课题组[75] 通过理论计算发现二维 FeX_2, CoX_2 和 $CoBr_2$ 单层的磁基态均是铁磁性, 而单层 VX_2, MnX_2 和 CoI_2 的磁基态则是反铁磁性. 这些二维 MX_2 的磁性源于最近邻 d-d 间的反铁磁直接交换和铁磁超交换作用的竞争.

3.2 过渡金属硫化物

过渡金属硫族化合物包括过渡金属二硫族化合物和单硫族化合物, 化学式一般为 M_xX_y(M 为过渡金属, $X =$ S, Se, Te), 过渡金属二硫族化合物的研究更为广泛. 如图 7(a) 所示, 过渡金属硫化物的核心结构单位为一个中心过渡金属原子与周围的 6 个硫族元素形成共价键后组成的三角棱柱 (H 相)、八面体 (T 相) 或扭曲八面体 ($1T'$ 相)[81]. 理论计算表明, 过渡金属原子上的局域磁矩可以与周围硫族元素的非局域 p 轨道发生交换作用, 进而形成长程磁序. 在一些过渡金属二硫族化合物中, 曾有报道发现了具有较高居里温度的本征铁磁性, 如 VSe_2[21,82−91] 和 VTe_2[92−96]. 这些体系还表现出一定的电荷密度波 (charge density wave, CDW) 现象[97,98].

Batzill 研究组[83] 在石墨上利用 MBE 方法合成了单层和少层的 VSe_2 薄膜, 其总磁矩随着层数的减小不断增大, 并且在单层 VSe_2 中观测到了强铁磁性, 不同于其块体材料中的顺磁性. 理论计算也表明单层 VSe_2 和 VS_2 是一类铁磁体[99]. 但是, 圣安德鲁大学的 King 研究组[88] 发现, 单层 VS_2 中存在 CDW 现象, 并没有发现铁磁信号. 这种差异是因为 V 原子的磁矩较小, 很容易因为自旋涨落而影响其物性; 而理论计算并没有考虑该效应, 所以这类体系的铁磁性有待商榷. 如图 7(b) 所示, 湖南大学段熙东研究组黎博等同加州大学洛杉矶分校段镶锋、季威等研究组[100] 合作在 WSe_2 衬底上成功制备出来了环境稳定的 $CrSe_2$ 纳米片, 并发现其磁性可以通过层厚调控 (图 7(c)). 此外, 在空

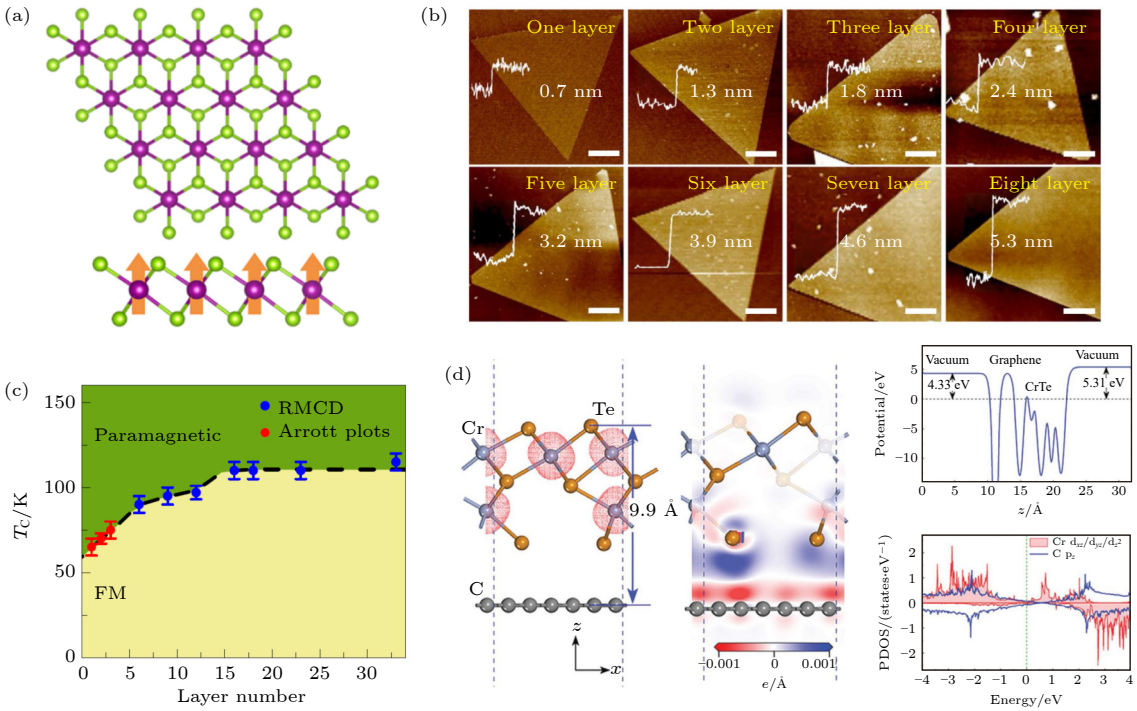


图 7 过渡金属硫化物的结构及其磁性 (a) 1T相过渡金属硫化物的原子结构[81]; (b) 不同层厚 $CrSe_2$ 的原子力显微镜图[100]; (c) $CrSe_2$ 的磁相图随着层数和温度的变化[100]; (d) Cr_3Te_4/graphene 异质结的理论计算, 包括自旋电荷密度、差分电荷密度、界面处的静电势及分态密度[103]

Fig. 7. Structural and magnetic properties of transition metal sulfides: (a) Atomic structure of transition metal sulfides in 1T phase[81]; (b) atomic force microcopy images of $CrSe_2$ nanosheets with different thickness[100]; (c) magnetic phase diagram for $CrSe_2$ of layer number versus temperature[100]; (d) theoretical calculations for Cr_3Te_4/graphene heterostructure, including spin density, differential charge density, in-plane average electrostatic potential across the interface and partial density of states (PDOS)[103].

气中暴露几个月后, $CrSe_2$ 的磁性仍然没有明显的变化, 证明其优异的空气稳定性. 理论计算发现 WSe_2 和 $CrSe_2$ 之间的电荷转移以及 $CrSe_2$ 的层间耦合对少层 $CrSe_2$ 的磁序起了关键性作用. 华中科技大学付英双课题组和季威课题组[60]合作通过 MBE 方法制备出单层 $CrTe_2$, 自旋极化的扫描隧道显微镜和第一性原理计算研究发现, 单层 $CrSe_2$ 具有面内锯齿型反铁磁性, 其第二易轴与难轴的能量差为 0.12 meV/Cr, 因此可以通过适中大小的磁场 (约 0.35 T) 来调控. 韩拯课题组[101]制备出了 $CrTe_2$ 薄膜, 并发现其在高于 300 K 下依旧保持铁磁性.

其他化学计量比的过渡金属硫族化合物在实验和理论上也都备受关注. 首先是 Cr 的硫化物, 这些体系的磁基态均为铁磁性的, 并且具有层数依赖的居里温度. 武汉大学何军课题组[102]在云母衬底上外延生长了 1—4 个单胞厚度的 Cr_2Te_3 单晶, 其转变温度从厚度为 40.3 nm 的 160 K 增大为 6 个单胞厚度 (7.1 nm) 的 280 K. 2021 年, Wee 课题组[103]通过 MBE 方法, 在石墨烯衬底温度较低 (约 100 ℃) 的情况下生长出二维 Cr_3Te_4 单层 (图 7(d)). X 射线磁圆二色性 (X-ray magnetic circular dichroism) 测量揭示其 T_C 为 344 K, 易磁化轴 (easy axis) 指向面外; 较厚的 Cr_3Te_4 (约 7 nm) 的 T_C 为 240 K, 易磁化轴在面内. 密度泛函理论计算表明, 单层较高的 T_C 来源于 Cr_3Te_4 与石墨烯的界面效应, 特别是 Cr_3Te_4/石墨烯的界面轨道耦合和电荷转移. 北京理工大学的周家东课题组[104]通过 CVD 方法合成出三角相和单斜相的 Cr_5Te_8 纳米片, 厚度为 6 nm. 利用磁光和磁输运测量发现这两种相的 Cr_5Te_8 均具有铁磁性和很强的垂直磁各向异性. 通过控制样品的不同相结构和厚度, Cr_5Te_8 的居里温度可达到 200 K. 此外, 他们在畸变的单斜相 Cr_5Te_8 中还观测到反常霍尔电导为 650 $\Omega^{-1}\cdot cm^{-1}$ 和反常霍尔角为 5%. 另外, 还有其他化学计量比的过渡金属硫族化合物, 包括 V_5S_8, Co_2Se_8 和 $MnSe_x$ 等. 中国科学院物理研究所杜世萱课题组[105]研究了 V_5S_8 层数依赖的磁序, 发现在 V_5S_8 的厚度小于 2.2 nm 的时候会发生一个 AFM-FM 转变. 另外, 北京理工大学洪家旺课题组[106]发现 Co_2Se_3

是一种二维半金属, 平均场计算的 T_C 约 600 K. Kawakami 课题组 [81] 通过 MBE 方法制备出 $MnSe_x$ 薄膜, 发现其具有铁磁性, 饱和磁矩约为 4 μ_B/Mn.

3.3 过渡金属碳氮化物

MXene 是过渡金属碳化物、氮化物和碳氮化物的集合 [107,108], 结构如图 8 所示 [23,109,110]. 表面裸露的过渡金属碳氮化合物的化学式可写为 M_2X (M 为过渡金属, X 为 C 和/或 N), 其表面还可以通过一定的官能团钝化形成 $M_{n+1}X_nT_x$(T = O, OH, F), 层间通过 A-层离子 (通常为 Al) 连接 [23,111–114]. 自 2011 年 Ti_3C_2 被发现后 [115], 理论预言了一百多种可能 MXene 材料 [116], 其中相当一部分已被实验合成, 如 Ti_2C, V_2C, Nb_2C, Mo_2C, Ti_4N_3, $(V_{0.5}Cr_{0.5})_3C_2$, Mo_2TiC_2, Cr_2TiC_2 等 [117]. MXene 具有丰富的化学组分和可变的层厚, 可为寻找二维本征磁体提供充足的候选材料体系. 实验上, 通常使用将 A-层以酸溶液选择性刻蚀的方法获得层状 MXene, 但通常会在制备的 MXene 表面引入不同的钝化官能团. 这些表面官能团与 MXene 之间的共价结合通常可等效为一种掺杂效应, 直接影响其面内磁耦合, 如局域磁矩和巡游电子之间的竞争 [118,119]. MXene 中呈现巡游性的 d 电子倾向于形成铁磁性, 而局域 d 轨道则倾向于直接交换. 此外, MXene 中 M 和 X 原子的种类也会影响过渡金属 d 轨道的电子占据情况. 例如, $Cr_2TiC_2F_2$ 和 $Cr_2TiC_2(OH)_2$ 的磁基态为反铁磁性, 而 $Cr_2VC_2(OH)_2$, $Cr_2VC_2F_2$ 和 $Cr_2VC_2O_2$ 则是铁磁性 [120].

宾夕法尼亚大学 Shenoy 研究组 [23] 的理论计算预测表面官能团修饰可以改变 M_2NT_x 的磁结构, 并且可以利用官能团种类调控其 MAE. 该工作提出通过改变表面官能团调控自旋-轨道耦合的强度和电子的局域化程度的策略, 从而增强材料的磁各向异性以抵消热涨落的影响, 进而得到稳定的长程磁序. 其中, Ti_2NO_2 和 Mn_2NF_2 具有连续的 $O(3)$ 和 $O(2)$ 自旋对称性, 而 $CrNO_2$ 和 Mn_2NO_2 是一类本征的 Ising 铁磁体, 其易轴方向垂直二维原子层, MAE 大小为 0.63 μeV/atom. 这些体系在费米能级处表现为有能隙和无能隙的狄拉克态. 此外, 在 MXene 中还发现了有趣的多铁现象, 东南大学董帅研究组和莱斯大学 Yakobson 课题组 [110] 合作, 通过理论计算预测了 $Hf_2VC_2F_2$ 单层是一类二型多铁、具有一定的磁电耦合强度, 多铁有序转变温度可以超过室温. 其 120°非共线的 Y 型自旋序可在垂直于螺平面方向产生一个电极化.

3.4 三元过渡金属化合物

三元过渡金属化合物的化学通式为 M-X'-X'', M = Cr, Fe, Co 和 Ni 等, X'/X''是非磁的主族元素, 包括 IV, V, VI 和 VII 族. 这些化合物具有丰富的几何、电子结构及新奇的磁性. 过渡金属原子仍然是磁性的主要来源, 它们各异的晶格占位及多

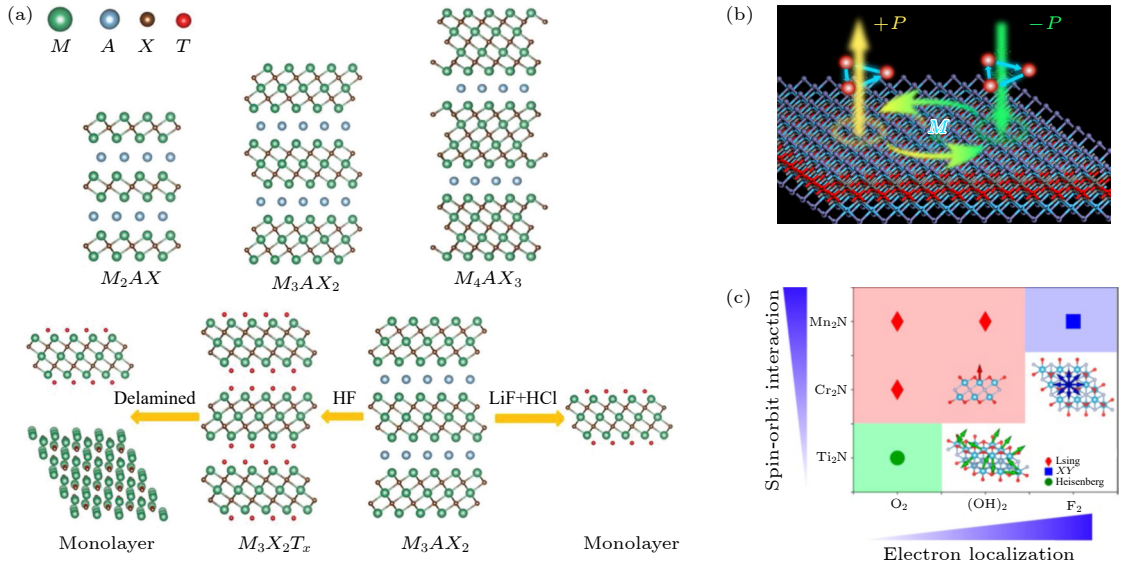


图 8 过渡金属碳氮化合物 (MXene) 的结构 [109] (a) 及其磁性 (b), (c)[23,110]

Fig. 8. (a) Structural[109] and (b), (c) magnetic properties[23,110] of MXene.

变的轨道占据决定了其化合物具有丰富多样的磁性. 如 $Cr_2X_2Te_6$(X = Si, Ge, Sn) 是一类典型的二维铁磁半导体, 由 $CrTe_6$ 八面体单元形成六角蜂窝晶格. 通过机械剥离方式, 张翔课题组[17] 成功制备了双层 $Cr_2Ge_2Te_6$ 材料, 并发现其具有长程铁磁序. 图 9(a) 给出了 $Cr_2Ge_2Te_6$ 的几何结构图. 它的居里温度 T_C 随其层数减少而单调降低, 由块体材料的 68 K 降低到双层中的约 30 K. 理论计算发现, 单层 $Cr_2Ge_2Te_6$ 是一个间接带隙半导体, 能隙为 0.23 eV, 每个 Cr 原子具有 2.4 μ_B 并指向面外方向的局域磁矩[121]. 与其块体材料类似, 双层 $Cr_2Ge_2Te_6$ 的磁性仍可用海森伯模型来描述. 双层 $Cr_2Ge_2Te_6$ 中的铁磁性主要源于 Cr 原子半填充的 t_{2g} 轨道和空 e_g 轨道之间以 Te 的 p 轨道为媒介的超交换相互作用. 而就 Cr t_{2g} 轨道之间的直接交换而言, 因 Cr-Cr 间距较大, 其直接交换作用较弱, 竞争不过 Cr-Te-Cr 超交换作用. 由于结构的相似性, $Cr_2Si_2Te_6$ 也是一种具有类似磁耦合机制的铁磁半导体[122].

还有另一类比较重要的二维范德瓦耳斯磁体是 Fe_nGeTe_2 家族, 主要包括 Fe_3GeTe_2[123–125], Fe_4GeTe_2[126,127] 以及 Fe_5GeTe_2[128–130] 等. 其中, Fe_3GeTe_2 是这三种材料的代表, 也是被最广泛研究的体系, 其空间群为 $P6_3/mmc$. 每个 Fe_3GeTe_2 单层包含 5 个原子层, 层内由较强的共价键或者金属键结合. 如图 9(b) 所示, 在 Fe_3GeTe_2 层内, 最中间是 FeGe 层, 向外扩展了两个 Fe 层, 最外层则是两个 Te 原子层, 起到钝化保护作用. 2018 年, 复旦大学张远波和中国科学技术大学陈仙辉课题组[18] 通力合作, 成功剥离出了 Fe_3GeTe_2 单层薄膜, 并且通过器件测量发现其表现为既具有巡游性又包含指向面外的局域磁矩的铁磁金属. 块体 Fe_3GeTe_2 的铁磁转变温度为 205 K, 通过离子栅压的方法可将单层的转变温度提高至室温. 几乎同时, 一些课题组也相继成功合成了单层 Fe_3GeTe_2, 其 T_C 为 130 K[38,131]. 成功制备这些高居里温度的二维铁磁体单层可为其他强铁磁性的磁性材料及其异质结的研究提供丰富的候选材料.

3.5 其他种类的磁体

最后介绍一些其他种类的三元二维磁体. 过渡金属硫卤族化合物 MnNX 和 CrCX (X = Cl, Br; C = S, Se, Te) 单层通常具有铁磁性, 且多数为半导体, 具有显著的自旋极化、较强的磁各向异性和

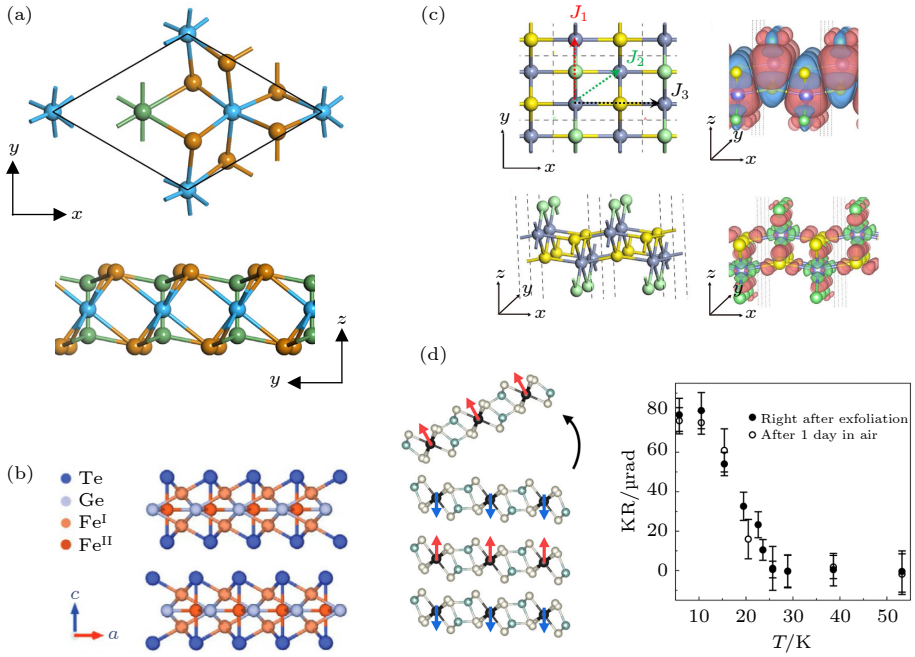


图 9 三元过渡金属化合物 (a) $Cr_2Ge_2Te_6$ 和 (b) Fe_3GeTe_2 的原子结构[37]; (c) M-X-Y 化合物 (M = Cr, Mn; X = O, S, Se, Te; Y = Cl, Br, I) 的原子结构、自旋密度和原子差分电荷密度[142]; (d) 范德瓦耳斯材料 $CrPS_4$ 的磁性[154]

Fig. 9. Ternary transition metal compounds: Atomic structures of (a) $Cr_2Ge_2Te_6$ and (b) Fe_3GeTe_2[37]; (c) atomic structure, spin density and atomic differential charge density of M-X-Y (M = Cr, Mn; X = O, S, Se, Te; Y = Cl, Br, I) compounds[142]; (d) magnetic properties of van der Waals $CrPS_4$[154].

较高的居里温度[132–141]. 季威研究组[142]通过理论计算, 预测了 12 个高 T_C 的 M-X-Y 铁磁单层, 其中 8 个是半导体, 其能隙介于 0.23—1.85 eV 之间. 在各向异性的海森伯模型下, 利用蒙特卡罗计算出来的居里温度范围是 100—500 K(图 10). 这些半导体的电子结构呈现明显的各向异性, 即沿着面内两个方向的有效质量相差约 10 倍, 而载流子迁移率则相差约 10^2 倍. 此外, 轨道的各向异性导致自旋锁定的线性二色性. 除此之外, 大连理工大学赵纪军课题组[143]研究了 CrSBr 单层的磁基态为铁磁半导体, T_C 为 290 K. 其稳定的铁磁性源于以 Br 为媒介的 Cr-Br-Cr 和 S 为媒介的 Cr-S-Cr 超交换相互作用. 基于该机制, 该工作还进一步用等电子替换的方法调控磁耦合强度, 并发现 CrSI, CrSCl 和 CrSeBr 也是一类稳定的铁磁半导体. 在 Ising 模型下, 这些体系用蒙特卡罗方法模拟的 T_C 分别为 330, 500 和 500 K. 东南大学王金兰课题组[139]利用二维海森伯哈密顿模型计算出来的 CrSCl, CrSBr 和 CrSI 的居里温度分别为 150, 160 和 170 K, 其中 CrSCl 和 CrSBr 的空穴载流子迁移率分别为 6.6×10^3 和 5.3×10^3 $cm^2\cdot V^{-1}\cdot s^{-1}$.

2021 年, 哥伦比亚大学朱晓阳教授等[137]证实了单层 CrSBr 的面内具有铁磁性, 其居里温度为 146 K, 与理论计算的 127 K[142] 和 160 K[139] 接近. 多层 CrSBr 层间通过反铁磁耦合, 是一类 A 型反铁磁体. 此外, 该课题组联合许晓栋教授[144]通过激子跃迁发现, 在垂直磁场作用下, 其磁矩由层间反铁磁排列转变为层间铁磁性排列, 进而改变层间电子-空穴的波函数空间分布——层间反铁磁耦合下, 电子与空穴的波函数分布在同一层, 而层间铁磁耦合时, 电子波函数在两层中非局域化分布. 另外, 他们还发现, 在面内沿着 y 方向 (图 9(c)[142]) 施加一个单轴拉应力可调控 CrSBr 的层间磁性, 实现反铁磁-铁磁调控[145]. 具有相同结构的 CrOCl 是一种空气稳定的反铁磁绝缘体. 理论计算发现, 单层 CrOCl 是一个铁磁半导体, 通过二维 Ising 模型估算的居里温度为 160 K[133]. 中子散射实验证实其体相磁基态为层内条纹反铁磁, 奈尔温度 T_N 约为 14 K[146,147]. 近期北京大学叶堉课题组和季威研究组[148]通过拉曼、输运测量等并结合第一性原理计算, 证实了少层 CrOCl 磁基态为 AABB 的条纹反铁磁, 奈尔温度为 10 K. 在垂直方向施加 3 T 的磁场后, 少层 CrOCl 发生 AABB 反铁磁到 AAABB 亚铁磁转变. 此外, CrOCl 还具有优秀的空气稳定性与磁弹耦合.

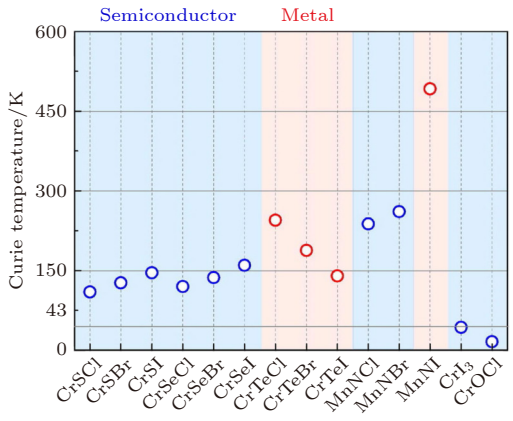


图 10 MnNX 和 CrCX (X = Cl, Br; C = S, Se, Te) 单层的居里温度[142]

Fig. 10. Curie temperature of monolayer MnNX and CrCX (X = Cl, Br; C = S, Se, Te) [142].

另一类重要的三元过渡金属化合物磁体是 MPX_3(X = S, Se, Te). 它们的晶体结构相似, 每个单胞由两个过渡金属阳离子和一个 $[P_2S_6]^{4-}$ 团簇构成[149–151]. 金属原子 M 与周围的 6 个 S 原子配位, 两个 P 原子与各自面内的 3 个 S 原子形成 $[P_2S_6]^{4-}$ 骨架, 进而构成二维蜂窝状结构. MPX_3 中的金属离子的氧化态为 M^{2+}. 这些材料层间以范德瓦耳斯相互作用结合, 可从其块体材料中通过机械剥离制备得到单层材料. 2015 年, 熊启华课题组[152]首先利用机械剥离制备了二维三层 $FePSe_3$, 并且利用化学气相转移成功合成出了单层 $FePS_3$. 后来的理论计算发现, $FePS_3$, $NiPS_3$ 和 $MnPS_3$ 单层均是局域磁矩在 1 μ_B—4 μ_B 之间的反铁磁半导体[153]. 首尔大学的 Lee 和 Park课题组[154]从块体剥离了单层到 5 层的 $CrPS_4$, 发现单层 $CrPS_4$ 表现出磁矩指向面外的铁磁性, 与其块体材料中的层内反铁磁性不同 (图 9(d)). 该工作还进行了层数依赖的磁性测试, 发现奇数层的 $CrPS_4$ 具有铁磁信号, 偶数层则为反铁磁性, 表明 $CrPS_4$ 是一类层内具有铁磁性而层间为反铁磁耦合的 A 型反铁磁材料. 此外, 该体系表现出较好的空气稳定性.

3.6 高通量筛选二维磁性材料

目前大部分二维磁性材料的转变温度较低, 限制了他们在实际自旋电子学器件中的应用, 而实验上通过试错法合成高转变温度的磁性材料仍然不经济. 因此, 寻找转变温度接近室温的二维磁性材

料迫在眉睫. 理论计算在对上述材料的探究中发挥着先天性优势, 目前的第一性原理高通量计算和机器学习方法极大地加速了这一进程[155,156]. 洛桑联邦理工学院的 Mounet 和 Marzari 课题组[157]通过高通量搜索在 108423 种实验上发现的三维化合物中找到了 5619 种层状材料, 其中有 56 种铁磁和反铁磁体系, 包括一些半金属和半导体. 麦吉尔大学郭鸿课题组[158]在无机晶体结构数据库 (ICSD) 中系统搜索了 187093 种候选材料, 发现了 8 类铁磁材料, 包括三类已知结构体系和两类实验上已经合成出来的体系. 重要的是, 他们发现了两种新的铁磁结构, 还有一类 Cr_3Te_4 材料, 通过修正的 Ising 模型模拟的居里温度为 411 K. 赵纪军课题组[159]还在超过 65000 种候选化合物中搜索了三元过渡金属化合物 XGT (X = Fe, Mn, Cr; G = Ge; T = Te). 他们筛选出了 34 种铁磁材料和 111 种反铁磁材料, 包括金属、半金属和半导体, 其中一些具有较高的转变温度. 计算结果表明, XGT 的电子结构和磁性可以通过其化学计量比来调控. 在数据库中除了搜索具有高转变温度的二维磁体, 这些体系还表现出其他新奇的物理性质. 王金兰课题组[160]通过高通量计算筛选出 89 种二维本征磁性单层, 包括 56 种铁磁材料和 33 种反铁磁材料, 其中一些铁磁材料具有量子反常霍尔效应和谷霍尔效应等.

4 二维磁性材料的磁性调控手段

依据调控方式来源的差异, 本节从外在和内在两个方面讨论各种调控手段. 其中, 外在调控手段包括外场 (应变、静水压、磁场、电场、光) 和界面 (衬底近邻效应和插层), 而内在手段则以堆叠方式和缺陷种类为主. 这些调控手段可以极大地影响二维磁性材料的磁性和电子结构等性质[161,162].

4.1 应 变

在材料外延生长过程中, 二维磁性材料通常与衬底之间具有晶格失配, 这不可避免地在材料中引入面内应变, 已成为调控其磁性最简单有效的方法之一. 常见的应变形式有双轴、单轴、外延及垂直应变. 很多实验工作研究了面内应变对二维磁性材料磁有序转变温度 (T_C[37] 或 T_N[163]) 及磁基态[145]的影响. 就结构因素而言, 施加双轴拉伸应变会增加材料中磁性原子间的距离, 增大其与配体原子间的键角, 压缩应变下则反之. 如 2.2 节所述, 由 GKA 规则可知, 磁性原子间的交换作用极大地依赖于键长和键角, 也就是说, 拉伸或者压缩应变可直接影响磁性原子间的耦合强度和方式, 进而改变二维磁性材料的磁性.

4.1.1 双轴应变

这里以二维单层 $Cr_2Si_2Te_6$ 为例说明面内双轴应变对二维材料磁性的调控作用[164]. 该体系中, Cr 与 Cr 原子间存在两种交换路径: 一种是短程的 Cr-Cr 反铁磁直接交换 (J_D), 另一种是相对长程的 Cr-Te-Cr 铁磁超交换 (J_S)[164], 两者的竞争决定单层 $Cr_2Si_2Te_6$ 的磁基态性质. 单层 $Cr_2Si_2Te_6$ 中的 Cr^{3+}离子具有 d^3 高自旋态, 其三条近似正交的 t_{2g} 轨道分别被 3 个 d 电子占据. 随着面内拉伸应变增大, Cr-Te-Cr 夹角逐渐逼近 90°, J_S 逐渐增加. 当$|J_D| < J_S$, 且 $J_D + J_S > 0$ 时, 铁磁耦合比反铁磁耦合更稳定; 当$|J_D| > J_S$, 且 $J_D + J_S < 0$ 时, 反铁磁耦合比铁磁耦合更稳定. 完全弛豫状态下的 $Cr_2Si_2Te_6$ 单层呈铁磁性. 当施加面内压缩应变时, Cr-Cr 反铁磁 J_D 在与 Cr-Te-Cr 铁磁超交换的竞争中逐渐占优, 整体表现为反铁磁性. 而当施加面内拉伸应变时, 由于随着 Cr-Cr 间距的变大, J_D 和 J_S 均会减小, 但由于 J_D 是个短程作用, 减幅要比 J_S 大, 因此整体 J_S 占优, 总的交换系数 J 会从反铁磁变为铁磁性. 也就是说, 在 Cr-Cr 距离比较近的时候, 体系展现出反铁磁性, 而逐渐增加面内拉伸应变则会使整个体系更倾向于铁磁性, 对应其 T_C 随着面内应变的增大而增大. 通过平均场理论估算的 T_C 变化显著, 从完全弛豫状态下的 22.5 K 增大到 8% 面内拉伸应变下的 290 K. 类似现象也存在于其他二维磁体中, 如 CrSBr[165], CrI_3[166,167] 和 MnO_2[168]. 可见, 面内应变是一种非常有效的二维磁性调控手段.

通过第一性原理计算, 陶森大学 Yan 课题组[167]研究了面内应变对 $CrCl_3$, $CrBr_3$ 和 CrI_3 单层磁各向异性能 (MAE) 的影响. 施加双轴压缩应变之后, 这 3 个材料均由完全弛豫状态下的铁磁态转变为反铁磁态, 磁各向异性能也会随所施加面内应变大小不同而大幅度变化: 当施加 5% 的面内压缩应变时, CrI_3 的磁各向异性能增加了 47%, 而其他两种化合物中的该能量则随压应变增加而减小.

此外, 面内双轴应变还可在非磁二维材料中引入磁性. Gao 课题组 [169] 通过理论计算发现, 面内双轴拉伸应变下的 NbS_2 和 $NbSe_2$ 可以表现出铁磁性特征. 该工作通过平均场理论估算, 在 10% 面内双轴拉应变下的 NbS_2 和 $NbSe_2$ 的 T_C 可分别达到 387 和 542 K, 并推测这两个体系在室温以上依然可能保持铁磁性. 从机理上讲, 费米能级附近自旋向上和向下的电子态分别由 Nb 原子的 $d_{x^2}-d_{yz}$ 轨道杂化和 $d_{x^2-y^2}-d_{xz}$ 轨道杂化, 施加面内应变改变 Nb 与 S/Se 原子的键长会诱导上述轨道发生劈裂, 进而改变从 Nb 到 S/Se 的电子转移大小, 最终引入磁矩. 这些磁矩平行排列, 表现出一种集体效应, 即长程铁磁性. 这种通过应变在非磁材料引入磁长程序的方法为筛选二维自旋电子学材料及其潜在应用提供了一种新方式.

4.1.2 单轴应变

还有一类应变是沿着二维磁性材料的某一个面内方向, 如易磁化轴或者难磁化轴施加应变, 其他方向需要满足材料的层内泊松关系, 这种应变也会有效调控二维磁性材料的磁性, 如矫顽场、转变温度等. 南京大学缪峰和季威研究组 [37] 合作, 将 Fe_3GeTe_2 薄膜放置在聚酰亚胺 (PI) 膜上, 当给 Fe_3GeTe_2 薄膜上施加一个 0.32% 的面内单轴拉应变时, 其矫顽场可增大 150%. 随着应变从 0% 增大到 0.65%, Fe_3GeTe_2 薄膜的 T_C 从 180 K 变为 210 K. 理论计算发现, 施加应力会破坏块体 Fe_3GeTe_2 的高对称结构. 矫顽场的变化与 MAE 大小有关, 结果表明, MAE 在 0.6% 应变时达到最大. 单轴应变还会调控二维磁性材料的层间磁耦合. 朱晓阳、许晓栋等合作团队 [145] 对 A 型反铁磁 CrSBr 纳米片沿着 x 方向 (图 9(c)) 施加一个单轴拉伸应变, 在零磁场下观察到了可逆的层间反铁磁-铁磁转变. 理论计算发现, 面内单轴应变会修正层间磁交换作用, 当应变达到一定大小时, 其层间交换发生从反铁磁到铁磁耦合的转变.

4.1.3 外延应变

上面提到的应变效应要么是均一的 (双轴应变), 要么需要满足材料的泊松关系 (单轴应变). 而在材料外延生长时, 其与衬底之间的晶格失配常常会在外延层内引入一个面内应变, 即外延应变, 此时应变并不遵循面内的泊松关系 [60]. 目前对沿着二维磁性材料两个方向施加不同应变鲜有研究. 季威研究组 [170] 最近在单层和双层 $CrSe_2$ ($CrTe_2$) 中详细研究了外延应变对其层内和层间磁耦合的影响. 计算结果发现, 给单层 $CrSe_2$($CrTe_2$) 施加 2.5% (4.5%) 的面内应变可以将其磁基态在铁磁和三种反铁磁序之间调控. 这种磁基态的变化与 Cr—Se—Cr (Cr—Te—Cr) 键角的改变相关, 伴随着近邻 Cr 原子之间的超交换强度变化. 此外, 通过面内应变还可以改变层间 Se-Se 和 Te-Te 距离, 进而调控层间磁性.

4.1.4 垂直应变

除上述在面内施加应变的方法之外, 在垂直二维材料层面的方向也可以施加一定的应变调控二维磁性材料的层间和层内磁耦合. 垂直应变可通过改变双层材料的层间距实现, 不同层间距会影响磁性材料外层非金属原子在范德瓦耳斯间隙中的波函数交叠, 影响电子间的泡利和库仑排斥, 进而改变磁性. 季威研究组 [32] 发现, 在 9 种强层间耦合的过渡金属硫族化合物 MX_2(M = V, Cr, Mn; X = S, Se, Te) 中, 其层间磁耦合与层间距有一个类似 Bethe-Slater 曲线的关系. 硫族元素的 p_z 波函数在层间区域具有明显的波函数交叠. 在层间距较小时, 泡利排斥占主导, 因此上下两层的电子反平行排列, 导致层间反铁磁耦合. 在层间距较大时, 自旋极化电子的动能会平衡泡利排斥, 因此双层体系倾向于铁磁耦合.

4.2 静水压

面内应变会极大地改变二维磁体层内的磁性, 而作为连带效应, 面内应变也可能改变多层二维磁性材料的层间磁耦合情况. 更直接地, 直接施加在垂直于原子层方向上的压应力也应具备调控二维磁体的磁性 (尤其是层间磁性) 的能力 (图 11(a)[171]). 许晓栋和卡内基梅隆大学肖迪课题组 [65] 合作, 观察到 CrI_3 少层在施加垂直静水压后发生了压力导致的宏观反铁磁-铁磁转变. 该工作的磁圆二色性光谱测量结果表明, 在静水压作用下, 双层 CrI_3 的层间磁耦合可随着压力增大由反铁磁转变为铁磁. 卸压后, 样品依然保持了该状态, 说明其发生了不可逆转变. 这种新奇的静水压力作用导致的层间磁耦转变源于外加静水压改变了层间堆叠方式, 而最终影响了 CrI_3 的层间磁耦合方式. 此外, Li 等 [66] 也报道了一致的结果, 在 2 GPa 静水压强的作用下, 2—9 层 CrI_3 会改变层间堆叠方式, 使其发生

从层间反铁磁到铁磁耦合的不可逆转变. 不过, 在小心加热退火后, 样品均可以恢复到层间反铁磁耦合的原始状态[65,66].

4.3 外加垂直磁场

磁场是调控二维材料磁性的最直接手段. 外加磁场不仅使磁性体系发生塞曼劈裂, 而且使体系自旋发生倾斜, 在足够大的磁场下还会强制自旋指向外磁场方向, 不同自旋方向最终影响体系的电子结构等物理性质. 张翔课题组[17]发现双层 $Cr_2Ge_2Te_6$ 是海森伯型的铁磁体, 在非常小的垂直磁场 (0.075 T) 下, 其从类铁磁到顺磁态的转变温度 (T_C^*) 约为 30 K, 随着样品厚度增加, T_C^*逐渐增大. 此外, 在该外磁场下 $Cr_2Ge_2Te_6$ 显现出明显的磁晶各向异性.

朱晓阳、许晓栋等合作团队[144]利用外磁场改变了双层 A 型反铁磁材料 CrSBr 的层间磁耦合, 将其由 A 型层间反铁磁转变为层间铁磁型. 如 3.5 节所述, CrSBr 的易磁化轴沿着 y 方向 (图 9(c)), 当外磁场平行于双层 CrSBr 的 y 方向时, 磁场大于 (0.134 ± 0.003) T 会诱导体系的光致发光谱发生一个跳变, 表明体系由层间反铁磁耦合转变为层间铁磁耦合; 而当磁场平行于 x 或者 z 方向时, CrSBr 的光致发光为渐变特征, 即自旋在磁场下发生自旋倾斜, 在足够大的磁场强度下, 体系最终也会转变为层间铁磁性. 基于格林函数-Bethe-Salpeter 方程 (GW-BSE) 计算, 这种自旋方向改变可显著影响其电子-空穴波函数在实空间的分布情况, 进而明显改变体系的激子跃迁过程, 导致完全不同的光致发光信号. 朱晓阳、许晓栋等合作团队指出, 这种沿着层间反铁磁耦合的双层或者多层体系的不同磁化轴方向施加磁场调控层间电子性质 (如激子跃迁) 有很广阔的应用前景, 如磁场加在易磁化轴方向可以看作一种特殊的“开/关”, 而在难轴或者第二易磁化轴方向施加外磁场可以用于“调光器”. 钟志诚课题组[69]通过模拟发现, 旋转体系磁矩方向可以有效改变单层 CrI_3 的电子性质 (图 11(b)). 具体地, 当将单层 CrI_3 的磁矩方向由垂直平面方向旋转到面内方向时, CrI_3 则由直接带隙转变为间接带隙半导体, 同时还改变了材料费米面的具体形状, 进而可调控其拓扑性质. 付英双课题组和季威研究组[60]发现, 由于单层 $CrTe_2$ 具有适中的磁各向异性, 在外加磁场下, 其面内条纹锯齿形反铁磁序会发生一个非线性的自旋重取向, 与理论计算结果一致. 北京大学侯仰龙课题组联合南京大学黎松林和中国科学院金属研究所杨腾[172]通过 CVD 方法制备出二维 Fe_7Se_8 纳米片, 转变温度可以达到室温. 在磁场下的变温测量发现, Fe_7Se_8 在 130 K 也发生一个自旋重取向.

此外, 仅考虑理想情况的理论预测还表明, 外加磁场可以改变二维磁性异质结的电子结构性质.

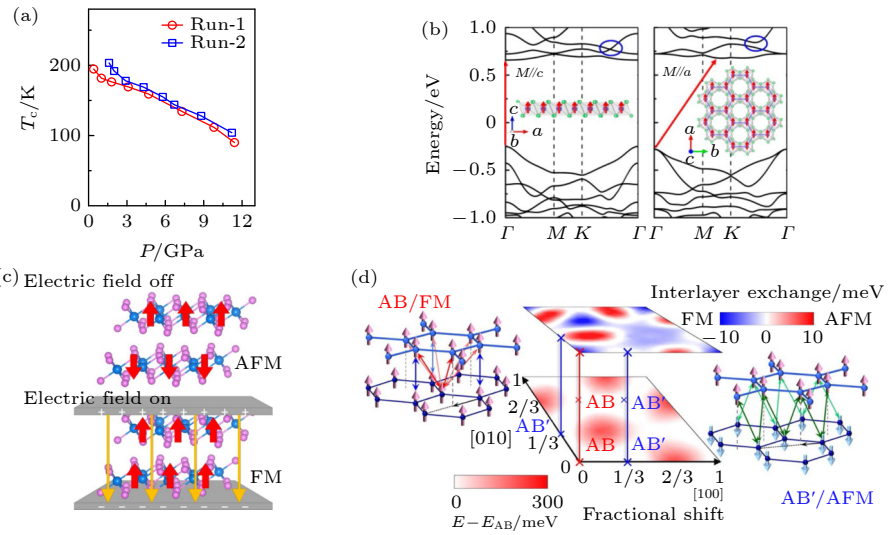


图 11 二维磁体中几种常见的调控手段 (a) Fe_3GeTe_2 的居里温度随施加压强的变化[171]; (b) 自旋垂直和平行于单层 CrI_3 的能带结构[69]; (c) 双层 CrI_3 的磁矩在外加电场下的变化示意图[67]; (d) 双层 CrI_3 的层间交换能与层间相对平移的关系[31]

Fig. 11. Several common manipulation methods in 2D magnets: (a) The Curie temperature of Fe_3GeTe_2 as a function of pressure[171]; (b) band structures of CrI_3 monolayer with spin perpendicular and parallel to CrI_3 plane[69]; (c) schematic diagram of spin configuration of bilayer CrI_3 under external field[67]; (d) interlayer exchange energy of bilayer CrI_3 as a function of in-plane shifts[31].

王金兰课题组[173]运用第一性原理计算在二维铁磁半导体异质结中设计了一种光电器件. 在外加磁场改变异质结磁化方向前后, 其自旋向上和向下的两个通道能级排列不同, 可使其在 Type-I 和 Type-II 型能带排列类型间转变, 有可能在一定的光照条件下可逆地调控器件的"开关"状态, 达到磁-光-电三者协同调控的目的. 这种设计思路结合了磁控快速可逆写入和光激发无损读出的优点, 为未来自旋相关的光电器件提供了新思路, 并且为基于范德瓦耳斯材料的超小型自旋电子器件的设计给出了合理的指导. 基于类似的调控思路, 赵纪军课题组[174]构造了一系列 CrXh (X = S/Se, h = Cl/Br/I) 的范德瓦耳斯异质结, 并且证明这些体系均是二维的铁磁半导体, 具有很大的磁矩、适合的带隙、很好的载流子迁移率及高居里温度. 在调控外磁场的大小和方向时, CrSeBr/CrSeCl 和 CrSBr/CrSI 可以在 Type-I 和 Type-II 的能级排列类型之间可逆转换.

外加磁场不仅可以调控二维铁磁材料的层间和层内磁耦合, 对二维反铁磁材料的层内自旋波性质也有很大的影响. 自从在一维体系中发现 Peierls 不稳定性以及电荷密度波基态[175], 人们后续在一维或者准一维体系中研究了越来越多的新奇物理现象, 包括自旋密度波[176]和自旋 Peierls 效应[177]等. 二维磁性材料中存在外场、热激发及自旋交换耦合之间的复杂竞争, 可能存在一维条纹反铁磁序. 北京大学叶堉课题组和季威研究组[148]证实了少层 CrOCl 中存在磁弹耦合效应, 该效应导致 CrOCl 的晶格从室温下的正交晶系转变为奈尔温度下的单斜晶系, 其磁基态为面内 AABB 反铁磁. 在最低温度 (2 K) 下, Cr 原子上的净磁矩随着在垂直方向施加磁场强度增大一直为 0, 当磁场大于~3 T 时, 净磁矩变为~0.6 μ_B/Cr^{3+}. 该现象表明, CrOCl 的磁性由 AABB 反铁磁转变为 AAABB 的亚铁磁. 第一性原理计算发现, AABB 反铁磁与 AAABB 亚铁磁之间的能量差仅为 1.0 meV/Cr^{3+}, 对应着磁场大小为 5 T, 与实验观察到的 3 T 接近. 他们发现, 在不同厚度的样品中都能发现类似的现象. 拉曼光谱测量发现, CrOCl 中主要存在 3 个 A_g 模式, 在低于奈尔温度时, 其中两个模式 (A_g^1和 A_g^2) 随着温度上升发生蓝移, 另一个模式 (A_g^3) 则发生红移, A_g^2和 A_g^3的强度明显变大, 与理论计算结果一致. 当在垂直方向施加 9 T 的磁场, 温度低于 19 K 时, A_g^3劈裂为两个峰 (A_g^{3-}和 A_g^{3+}), A_g^1和 A_g^2并没有发生变化, 对应着磁性转变为 AAABB 亚铁磁.

4.4 外加垂直电场

通过在材料垂直方向直接施加静电场[68]、插层锂离子[178]或离子栅控[18]等手段, 可在二维材料层间方向引入外电场, 并伴随着其导致的电荷掺杂. 这类手段也是一类有效调控二维材料磁性的方式, 为未来的自旋电子学器件的潜在应用提供了丰富的策略[179–182]. 得益于二维磁体的厚度仅为几个原子层, 外加电场或电荷掺杂等手段可以极大程度上调节材料载流子浓度、轨道占据数和电子结构, 并进而影响材料的磁基态、交换常数及磁各向异性等性质. 在双层 CrI_3 中, 外加电场可以有效地调控其层间磁耦合. 康乃尔大学的 Mak 课题组[183]构造了双层 CrI_3 的场效应晶体管器件, 通过改变栅压调控其磁基态. 被施加的外电场可在 A 型层间反铁磁双层 CrI_3 的层间产生一个电势差, 导致明显的线性磁电效应. 通过改变电场大小, 双层 CrI_3 可以在层间反铁磁和铁磁耦合之间来回切换. 清华大学深圳伯克利分校的邹小龙课题组[67]的计算结果表明, 双层 CrI_3 的层间反铁磁序在施加 0.12 V/Å 的垂直外电场后即可转变为铁磁序 (图 11(c)), 并且其铁磁-反铁磁能量差随着外电场增强而增大, 与实验结果一致. 紧束缚模型给出了该现象的起因可归因于电场导致的轨道劈裂、交换劈裂和晶体场劈裂的共同作用. 类似的现象在 $Cr_2Ge_2Te_6$ 中也观察到[184].

离子栅压可为二维磁体施加有效电场, 进而操控其磁性. 然而, 传统的离子液体因其液体本质在实际应用中很不方便. 北京大学陈建豪课题组[185]提出, 利用固态锂离子导电玻璃陶瓷 (LICGC) 作为栅极可以克服上述困难. 他们发现, 在 Fe_3GeTe_2 与 LICGC 之间施加偏压会使得 Li 离子掺杂到 Fe_3GeTe_2 中, 减小其矫顽场和铁磁转变温度.

另一种电场效应可以通过改变材料中原子的化学势实现, 达到掺杂的目的. 韩国科学技术研究院的 Jang 课题组与 Choi 和 Ryu[186]联合研究了空穴掺杂对 Fe_3GeTe_2 纳米片磁性的影响. 研究发现, 空穴掺杂可以抑制 $Fe_{3-x}GeTe_2$ 的磁各向异性. 电学测量和电子结构计算解释了空穴掺杂导致的化学势变化会降低因自旋轨道效应引起的能带

劈裂, 进而减小磁各向异性能. 此外, 异质原子也可以进入磁性材料晶格内, 形成替位掺杂. 中国人民大学的程鹏研究组[187]将 Co 原子替位掺杂进块体 Fe_3GeTe_2 形成 $(Fe_{1-x}Co_x)_3GeTe_2$, x 变化范围为 0—0.78, 研究表明, Co 原子掺杂之后可以限制 Curie-Weiss 温度和磁矩. 此外, Co 原子掺杂还会影响 Fe_3GeTe_2 的磁输运性质, 包括非常规霍尔效应等[188].

另外, 利用铁电衬底的电极化翻转在二维磁性材料中引入一个外加电场, 进而非易失地调控其电子结构和磁性. 波多黎各大学陈中方课题组[189]理论设计了 CrI_3 和铁电材料 Sc_2CO_2 异质结, 发现通过改变 Sc_2CO_2 的极化方向可以改变 CrI_3 的电子结构, 诱导其从半导体转变为半金属. 换而言之, 通过非易失地调控铁电材料的极化方向可以使 CrI_3 在半导体和半金属之间可逆转变. 此外, 季威研究组和电子科技大学张妍宁研究组[190]发现, 双层 CrI_3 的层间磁耦合源于其层间相邻的 I 原子之间的交换相互作用. 磁性材料 CrI_3 和铁电材料 α-In_2Se_3 形成异质结后, 处于基态的反铁磁交换作用被发现可通过改变 In_2Se_3 的极化方向来调控, 并实现在铁磁和反铁磁基态之间可逆切换.

4.5 光学手段

光控磁性为二维材料磁性的调控提供了一种新兴的手段. 目前对光诱导和调控二维磁性材料磁性的研究主要集中在磁性单层体系、磁性-非磁双层体系以及非磁-非磁双层体系的理论计算中, 实验的进展还不充分, 主要原因是光与物质的相互作用会诱导出复杂的结构相变, 这种结构相变会伴随着丰富的物性转变; 此外, 这一过程是非平衡过程, 为研究带来了额外的难度[191]. 含时密度泛函理论则是研究光与物质相互作用的有效手段, 目前有很多理论计算研究了在二维磁性体系中的光诱导磁性, 为光控磁现象的研究提供指导[192]. 基于第一性原理计算和蒙特卡罗模拟方法, 华盛顿大学杨理和德克萨斯大学奥斯汀分校 Chelikowsky 合作团队[193]研究了光与单层 $RuCl_3$ 之间的相互作用, 并发现泵浦光可激发材料光生电子-空穴对, 并在多序竞争中显著稳定铁磁序, 从而调控其磁序. 特别地, 在适中的电子-空穴对浓度 (1×10^{13} cm^{-2}) 下, 单层 $RuCl_3$ 的铁磁相比 zigzag 反铁磁相稳定 10 meV/f.u. 详细的分析表明, 这种光照下格外稳定的铁磁性源于两个效应, 即由导带电子掺杂诱导的拉伸应变所改变的 Ru 原子 4d 轨道之间的交换耦合, 和由价带空穴掺杂增强的巡游电子铁磁性[193]. 这两种效应随光生电子-空穴对浓度的增大而增强, 继而提高单层 $RuCl_3$ 的居里温度. 可见, 通过光学方法调控单层二维磁性材料的磁性为非接触影响二维材料磁性和潜在的自旋电子学应用提供了新思路.

不满足于对单层材料的调控能力, 研究者们把目光移向了二维铁磁/非磁异质结, 把非磁性二维衬底引入二维磁性材料中, 并进行了大量理论计算模拟. 利用含时密度泛函理论, 德国不来梅大学 Frauenheimyan 研究组[194]计算了 Fe_3GeTe_2 和一系列非磁二维材料 (如 graphene, silicene, germanene, antimonene 和 h-BN) 异质结界面处的光诱导自旋注入现象. 模拟结果显示, 在超快激光脉冲入射后的若干飞秒内, Fe^{2+}上产生的自旋可经由面内 Te 原子被注入到非磁层内. 此外, 这些异质结中自旋注入和退磁化的强度由非磁材料未占据的态密度所决定. 该研究组还发现, 许多二维 MXene 材料, 如 $Cr_2VC_2F_2$, $Mo_2VC_2F_2$, $Mo_2VN_2F_2$, $Mo_3C_2F_2$ 和 $Mo_3N_2F_2$ 等可在光激发下呈现亚铁磁性[195].

在异质结界面上两种自旋极化电子复合速率差异也可以作为诱导磁性的方法. 赵纪军研究组[196]最近研究发现, 在第三主族单硫化合物 (MX) 与 CrI_3 异质结中, 自旋向上的电子能带具有 II 型能级对齐方式, 而自旋向下部分则为 I 型. 非绝热分子动力学模拟表明, 自旋向上的光生空穴和电子在 130 fs 内分别弛豫到 MX 和 CrI_3 层中, 寿命超过 2 ns, 而自旋向下部分则在数百飞秒内很快复合. 这种自旋极化的电子-空穴对寿命差异, 加之 MX 化合物在费米能级处独特的范霍夫奇点, 使得泵浦激光可诱导出 MX 中的铁磁性.

除磁序外, 泵浦光也可改变二维磁性材料的磁各向异性情况. 韩国国立蔚山科学技术研究所的 Park 研究组[197]模拟了光激发下 CrI_3/graphene 异质结的磁各向异性变化情况. 模拟结果表明, 随着入射时间增加, CrI_3 单层中自旋极化的瞬态电荷分布发生改变, 导致磁矩方向逐渐由面外转向面内, 在入射时间达到 1.2 ps 时则完全指向面内.

此外, 在非磁材料层间可以通过光激发诱导出铁磁性. 最近许晓栋课题组和香港大学的姚望课题组[198]利用光激发在 WS_2/WSe_2 莫尔超晶格中实现谷极化和谷-自旋间的耦合得到瞬态自旋极化,

进而诱导出铁磁性. 当填充因子为–1/3(即在 3 个莫尔单胞中存在 1 个空穴) 时, 随着光激发的功率增加会出现一个磁滞回线, 证明体系的铁磁性. 可见, 光激发是一种调控二维磁体及其异质结的磁性和磁各向异性, 或在非磁材料中引入磁有序的有效手段.

4.6 衬底的近邻效应

除二维磁体本身所具有的丰富磁学、电学和光学性质外, 通过范德瓦耳斯相互作用, 将不同性质的二维磁性层堆叠在一起或堆叠在其他非磁性二维材料表面, 充分利用材料种类、堆叠模式、层间距离、层间插层等自由度, 构筑具有新现象、新性质或更优异性能的少层体系是二维磁性材料乃至所有二维材料最迷人的特性之一[199,200]. 图 12(a) 显示了界面效应影响二维磁性材料的几个关键因素[201]. 同时, 构筑好的多种异/同质结的磁性等物性依然可通过外部环境, 如外电场[202]、磁场[69]、光场[196,203] (图 12(b)) 等手段调控. 目前, 研究人员先后理论提出并部分实验验证了多种机制, 如对称性破缺[204,205]、层间电荷转移改变轨道占据数[206]、内建电场调控二维磁体的电子结构和晶体场[190]、波函数的轨道交叠[32]、晶格失配引入的应变[100]、提供多交换作用通道[207]、介电屏蔽[208]、自旋轨道耦合[209,210] 等. 这些机制加深了对二维磁体同/异质结界面相互作用的理解, 为设计具有高磁有序转变温度和可控磁各向异性的二维磁体提供了有效思路. 可见, 通过有效改变层间耦合的方式调控二维磁性材料物性是一类丰富、有效、迷人但尚未被充分探索的调控手段. 本节主要讨论二维磁性层与非磁性层堆叠的情况, 后续的 4.7 节讨论层间插层掺杂的研究进展, 4.8 节则着重介绍和讨论二维磁性材料同质堆叠的情况.

此前有大量关于二维非磁性材料层间耦合的研究, 理解了二维材料中层数依赖的能隙[211,212]、电输运[213]、光吸收[214,215]、光电转化[216]、热传导[217] 等多种物性. 视其层间非金属元素中电子波函数交叠程度大小可将其分为强、弱层间电子耦合材料. ReS_2[218], MoS_2[219] 等是弱层间电子耦合材料的典型代表, 而黑磷[220]、PtS_2[221]、$PtSe_2$[222]、SnSe[223]、Bi[224] 和 Te[225,226] 单层等则是强层间电子耦合材料的代表. 基于上述理解, 研究者们开展了一系列研究工作.

异质界面的作用主要有: 1) 由于二维磁性材料与衬底之间的晶格失配, 形成异质界面后会引入面内应变, 影响其物理性质; 2) 界面处的电荷转移对二维磁性材料产生掺杂效应; 3) 形成莫尔条纹, 影响层间原子间的波函数交叠, 进而改变局域电子结构. 这些效应中的一个或者多个共同影响二维磁体的磁性.

付英双课题组[60] 在双层石墨烯衬底上外延生长了少层和单层 $CrTe_2$, 石墨烯衬底会为 $CrTe_2$ 的两个晶格方向分别引入 5% 和 3% 的压缩和拉伸应变, $CrTe_2$ 的磁基态为锯齿形反铁磁, 比铁磁能量低 71.0 meV/Cr, 比不加应变的 25.5 meV/Cr 大. 而石墨烯与 $CrTe_2$ 之间的电荷转移对其磁基态的影响很小. 因此, $CrTe_2$ 在石墨烯衬底上增强的反铁磁性主要是由石墨烯对其施加的面内应变导致的.

相反, 在其他一些衬底上生长的二维磁体磁性的变化则与界面电荷转移相关. 段熙东研究组[100] 在 WSe_2 衬底上外延生长的 $CrSe_2$ 纳米片中观察到了铁磁性, 而自由 $CrSe_2$ 单层的磁基态应该为面内锯齿形反铁磁. 理论计算表明, $CrSe_2$ 与 WSe_2 之间的电荷转移和 $CrSe_2$ 的层间耦合是影响其磁性的主要原因. 由于 $CrSe_2$ 和 WSe_2 的功函数差别, 电子会从 WSe_2 转移到 $CrSe_2$. 尽管界面电荷转移不会对 $CrSe_2$ 的面内磁序产生明显的影响, 但是由于 WSe_2 与 $CrSe_2$ 之间形成一个莫尔超晶格, 导致面内铁磁强度有一个空间分布, 进而形成一个磁性的纳米畴. 复旦大学修发贤研究组[227] 通过 X 射线磁圆二色性测量了 Fe_3GeTe_2/CrSb 界面的磁性, 发现界面 Cr 原子导致的自旋极化电子掺杂进 Fe_3GeTe_2 中, 将四层 Fe_3GeTe_2 的居里温度从 140 K 提高至 230 K. 反过来, Fe_3GeTe_2 也可以将反铁磁的 CrSb 转变为铁磁态, Fe-Te/Cr-Sb 界面是强铁磁耦合的.

在理论上, 界面电荷转移还会提供额外的自旋交换通道, 进而影响磁体的转变温度. 阚二军课题组[207] 证明了 $MoTe_2/CrI_3$ 异质结具有本征的铁磁性, 其 T_C 约为 60 K, 比完美单层 CrI_3 提高了 15 K. 通过施加面外的压力减小层间距, 其 T_C 还可以提高至 85 K. 他们提出 $MoTe_2$ 的存在为 CrI_3 提供了额外的 Cr-Te-Cr 超交换通道, 进而提高居里温度 (图 12(c)). 赵纪军课题组[206] 将双层高温相的 CrI_3 置于不同的半导体衬底上, 利用衬底的近邻效应调控了双层 CrI_3 的层间磁耦合, 研究了近邻效

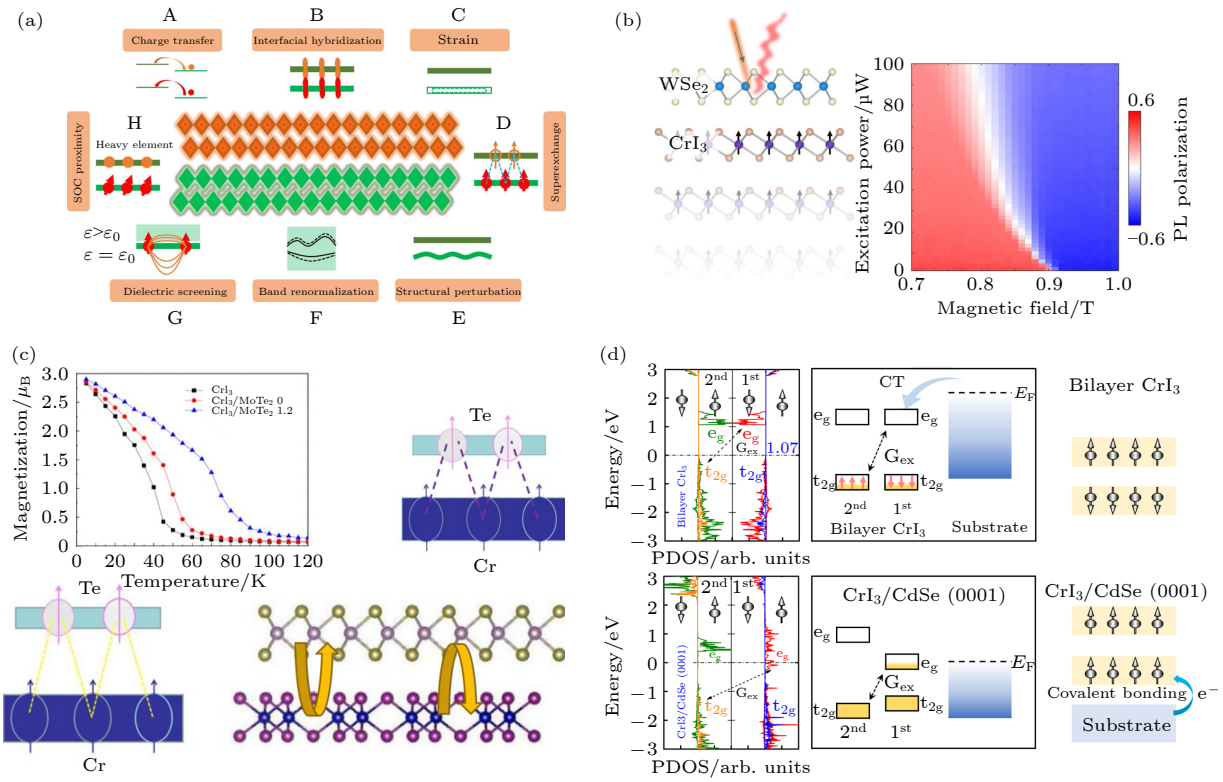


图 12 (a) 二维磁性的界面工程[201]; (b) 光学手段调控 WSe_2/CrI_3 异质结的磁近邻效应[203]; (c) $CrI_3/MoTe_2$ 之间提供额外的超交换通道来提高磁耦合[207]; (d) 块体半导体衬底的近邻效应调控高温相双层 CrI_3 的居里温度[206]

Fig. 12. (a) Interfacial engineering of 2D magnets[201]; (b) optically tuning the magnetic proximity effect in WSe_2/CrI_3 heterostructure[203]; (c) improving magnetic coupling of $CrI_3/MoTe_2$ heterostructure by extra spin superexchange paths[207]; (d) increasing Curie temperature of bilayer CrI_3 in high-temperature phase on bulk semiconducting substrate[206].

应对其磁性的调控规律 (图 12(d)). 通过第一性原理计算和蒙特卡罗模拟, 他们发现在双层 CrI_3 与合适块体半导体和二维衬底形成的异质结中, CrI_3 的层间反铁磁基态可以转变为层间铁磁性. 块体半导体衬底 (如 II-VI 族和 Si) 可以极大地增强 Cr 原子 e_g-t_{2g} 轨道的耦合强度和 e_g 轨道的占据数, 进而提高 CrI_3 的铁磁最近邻交换系数, 导致双层 CrI_3 发生 AFM 到 FM 相的转变以及面内铁磁耦合的增强, 居里温度可达 130 K. 深入分析表明, 这些块体半导体衬底与 CrI_3 之间具有较强的相互作用, 界面处发生明显的电荷转移, 导致巡游电子掺杂到 CrI_3 的能带结构中, 显著增强了 e_g-t_{2g} 杂化和铁磁近邻交换. 这些结果为在半导体衬底上获得高居里温度二维铁磁材料提供了重要指导.

此外, 近邻效应还可以为非磁材料[127,228–231]引入磁性. 通过衬底的近邻效应为石墨烯引入磁性受到广泛的关注[232]. 例如, 新加坡南洋理工大学 Gao 课题组[233]将石墨烯与 $CrBr_3$ 形成异质结, 通过塞曼自旋霍尔效应研究了磁近邻效应对石墨烯的影响. 研究表明, 即使在很低的磁场下也能观测到塞曼劈裂场, 证明了该异质结之间存在较强的磁近邻效应. Storchak 课题组[234]利用外延生长将石墨烯与磁性半导体 EuO 集成在一起, 电输运测量揭示了在 T_C 约为 220 K 的时候存在一个磁性相变, 大大高于 EuO 的居里温度 (69 K), 表明该异质结可以用于自旋电子学器件中. 此外, 利用相同的方法也可以为其他二维半导体材料, 如 MoS_2, WS_2 等诱导出磁性, 这些体系在磁近邻效应作用下还会表现出谷极化劈裂现象[235–239].

4.7 插 层

多层二维磁性材料通常通过层间范德瓦耳斯相互作用结合, 层间存在一定间隙 (也称范德瓦耳斯间隙, vdW gap), 为实现原子、离子或分子插层提供了优越的先决条件[178,240–244]. 目前, 常见的插层实验手段包括电化学插层、气相插层和液相插层等[243,245]. 电化学插层常常在电化学电池中进行, 利用外电流/电压驱动插层物进入本体中[246]. 气相插层利用热控制插层过程, 即控制插层物和本体的

温度调控气相输运, 进而将插层物转移到二维材料层间[247]. 液相插层则将二维材料沉浸在含有插层离子/原子或者分子的液体中, 使这些插层物进入二维材料的范德瓦耳斯间隙, 并不需要电流驱动[248]. 通过上述方法, 插层物可以进入二维材料层间, 调控其电学[249]、磁学[240,250]和催化性能[251]等.

例如, 新加坡国立大学罗建平 (Kian Ping Loh) 团队[252]通过自插层方式, 在 CVD 合成双层过渡金属双硫化合物过程中自插层金属离子, 获得了一系列超薄的共价连接材料. 通过控制生长条件, 插层浓度在 25%—66.7% 范围内可调. 在如 Ta_7S_{12} 的部分自插层体系中, 插层的金属原子与原来键合的非金属原子之间发生电荷转移, 显著改变了它们的杂化情况, 进而影响了原有二维层内过渡金属原子的 d 轨道排布, 诱导出上至 1.46 μ_B/原子 (取决于自插层浓度) 的局域磁矩, 并通过非金属原子为媒介的超交换呈现铁磁性.

理论计算也探索了原子自插层对其他二维磁性材料层间磁耦合的影响, 通过诱导双交换作用改变其磁性. 赵纪军课题组[253]研究了 Cr 或 I 原子自插层在双层 CrI_3 中, 进而稳定其铁磁性. 研究发现, 将 Cr 或 I 原子填充在双层 CrI_3 的范德瓦耳斯层间可有效地引入双交换作用, 并且极大地提高层间铁磁耦合. 第一性原理计算表明, 自插层的 Cr 或 I 原子扮演着共价桥梁的作用, 在双层 CrI_3 的带隙中间引入额外的杂化态, 进而形成电子掺杂效应, 导致了 Cr 原子不同的氧化态, 最终通过双交换作用提高铁磁性. 其层间的交换能随着 Cr 插层浓度的增加而增大, 可达到 40 meV/f.u., 而高温和低温相双层 CrI_3 的交换能分别为–0.14 meV/f.u. 和 2.95 meV/f.u.. 在双层 $CrTe_2$ 中也发现了类似的现象, 并且自插层还可以改变 $CrTe_2$ 的易轴方向和 MAE 大小[254]. 与未插层的面外不同, 插层体系的易轴均为面内, MAE 的大小随着插层浓度从 –14.87 meV 到–25.74 meV 变化.

除了上述自插层调控二维磁性材料的层间和层内磁耦合外, 通过电化学方法对其进行分子/离子插层也是一种常见的手段. 由于二维磁体具有很大的比表面积, 因此可以用来吸附一些其他的分子或者原子. 在范德瓦耳斯间隙插入上述插层物会改变二维磁性材料的层间距和进行一定程度的电荷掺杂, 进而改变其层内和层间磁耦合. 通过电化学插层的方法, 陈仙辉教授团队[255]将有机分子离子四丁基铵 (tetrabutyl ammonium, TBA^+) 插层在三层 $Cr_2Ge_2Te_6$ 的范德瓦耳斯层间, 使该超晶格表现出金属铁磁性. 理论计算表明, 插入层间的 TBA^+ 起到了显著的电荷掺杂效果, 使体系原有的弱面外超交换磁耦合转变为插层后较强的面内双交换作用, 居里温度由原有的 67 K 提高到了 208 K. 其他研究组也观察到了类似的调控机理. 以交换偏置为手段, 皇家墨尔本理工学院的王澜课题组联合华南理工大学赵宇君课题组[256]研究了 Fe_3GeTe_2 纳米片在质子栅压下的磁性. 他们发现, 增加 Fe_3GeTe_2 层间的质子插层浓度会增强其层间磁耦合. 理论计算发现, 质子的引入会大大减小层间 Te 原子的距离, 进而增强层间磁耦合. 加州大学伯克利分校的邱子强团队[257]通过 Ga^+照射的方法调控 Fe_3GeTe_2 纳米片 (厚度为 170 nn) 的居里温度. 研究发现, Fe_3GeTe_2 的 T_C 跟 Ga 照射密度密切相关, 通过控制 Ga 的照射密度可以将 T_C 提高至 450 K. 另外, Ga^+照射可以将 Fe_3GeTe_2 的易轴从低温下的面外方向转变为高温下的面内方向. 班加罗尔印度科学院的 Kabiraj 课题组[258]通过高通量的第一性原理计算, 证明了将 Li^+和 Mg^{2+}的混合物插层在本征反铁磁体系 FeO_2 中可以引入强健的磁性. 这种插层后的 FeO_2 表现出 Ising 亚铁磁, 其磁矩方向在面内. 在 CrI_3 表面吸附 Li 原子可以使其从铁磁半导体转变为铁磁半金属[259], 且原子磁矩和铁磁-反铁磁交换能随着 Li 原子吸附浓度的增大而增大. 100% 的 Li 覆盖浓度下, 铁磁-反铁磁能量差可达到 150 meV, 比 CrI_3 单层提高了 50%, 表明其居里温度会有一个非常明显的提高. Bader 电荷分析表明, 每个 Li 原子会给周围的 6 个 I 原子贡献 0.83 个电子, 这种明显的电荷转移会极大地影响 CrI_3 的磁性. 在 $Cr_2Ge_2Te_6$ 上面吸附一系列小分子, 包括 CO, CO_2, H_2O, N_2, NH_3, NO, NO_2, O_2 和 SO_2 等, 可以改变其居里温度[260]. 如 NO 和 NO_2 可以将 $Cr_2Ge_2Te_6$ 的居里温度分别提高 38% 和 32%. 此外, NO_2 还使 $Cr_2Ge_2Te_6$ 从一个铁磁半导体转变为铁磁金属. $Cr_2Ge_2Te_6$ 和分子之间的电荷转移以及与它们的前线轨道之间的能级排列造成了 $Cr_2Ge_2Te_6$ 铁磁性的增强和电子结构的改变.

4.8 层间堆叠

二维磁体的层间耦合对其磁性至关重要, 也是二维磁性材料的主要特色之一. 二维磁体的范德瓦

耳斯间隙处存在随局域堆叠构型和层间距离变化的波函数交叠, 原有各层非金属原子的电子态经过杂化, 形成层间成键态和反键态, 进而改变原有材料电子结构和磁学性质, 呈现出层数依赖的层间磁耦合现象. 此外, 层间非金属原子的电子态改变可影响原有层内原子的轨道杂化情况, 导致电荷重新分布, 进而还可以改变层内的磁长程序种类. 双层 CrI_3 具有两种相, 一种是高温的单斜相, 另一种是低温的菱方相, 前者表现为层间反铁磁, 后者则表现为层间铁磁, 这两种不同的堆叠方式会导致完全不同的层间磁耦合. 为了解释其中的机理, 钟志诚和季威团队 [54] 通过第一性原理计算, 发现双层 CrI_3 的层间和层内磁耦合是由完全不同的两种机制导致的, 也就是铁磁超交换和直接交换相互作用. 这两者可以分开考虑, 因为层内磁耦合较强, 而层间磁耦合较弱. 这两种相中, 其层内均为铁磁耦合, 而高温相的双层 CrI_3 则倾向于层间反铁磁耦合. 肖迪课题组 [31]、Han 课题组 [58]、Fernández-Rossier 课题组 [57] 也基于第一性原理计算, 发现堆叠依赖的层间磁耦合源于不同的层间轨道杂化的相互竞争, 不仅对双层 CrI_3 的层间反铁磁耦合给出了很好的解释, 还为可能的二维磁体异质结的构造提供了设计思路 (图 11(d)).

除了 CrI_3 之外, 其他过渡金属硫化物也具有层间依赖的磁耦合. 季威团队 [32] 研究了一系列双层过渡金属硫化物 (MX_2, M = V, Cr, Mn; X = S, Se, Te), 发现其铁磁-反铁磁能量差与层间距呈现一个类似于 Bethe-Slater-curve(BSC) 现象. 并且建立了范德瓦耳斯层间的交换机制. 特别地, 这些双层体系在层间距比较小的时候表现为反铁磁性, 而在层间距较大时表现为铁磁性. 这种反铁磁-铁磁转变归因于层间区域的泡利 (库仑) 排斥和电子沿着 $CrSe_2$ 层间方向运动的动能的竞争. 他们发现这种现象是普适的, 与过渡金属原子和硫族原子的种类无关. 与三维体系中的 BSC 现象不同, 仅 0.05 Å的层间距变化会将交换能改变至几十个 meV, 进而导致层间反铁磁到铁磁的转变, 这为改变层间距来调控二维磁体的磁性提供了可行性. 详细的分析发现, 铁磁耦合主要是由“多媒介的双交换”引起的, 而层间反铁磁则主要是两层硫族原子之间的“超轨道媒介的超交换”机制造成的. 这两种层间耦合机制也能够在 $CrSe_2$ 多层体系与其他层间相互作用较强的二维磁体中存在 [100], 如 Fe_3GeTe_2[61] 和 MnS_2[261] 中. 此外, 他们还发现, 在单层和多层 CrS_2 中, 通过改变 Cr 原子 t_{2g} 和 e_g 轨道间的电荷转移可以调控其面内的磁序, 在条纹反铁磁和铁磁序之间转变. 这种电荷转移可以通过层间耦合、直接的电荷掺杂、将 S 原子替换为 Cl 原子来实现. 特别地, 电荷转移使得 Cr 原子的价态从 Cr^{4+}变为 Cr^{3+}, 这种价态的变化和 S 原子非局域的 p 轨道以及直接的 S-S 层间跳跃会极大地稳定双交换机制, 最后导致铁磁性. 此外, 电荷掺杂可以使得 CrS_2 从 n 型转变为 p 型磁性半导体.

这种层间堆叠方式以及层间距对二维磁性材料层间磁耦合的影响在其他磁性体系中也有研究. Lee 课题组与 Gong 以及 Kim 研究组 [61] 通过理论计算发现, 降低 Fe_3GeTe_2 的层间堆叠对称性或者减小层数可以提高其层间磁交换强度. 能带计算发现, 降低层间堆叠对称性可以增强层间轨道跳跃, 减小层数则可以降低电子的面外泡利排斥作用. 与双层 CrS_2 不同的是, 双层和块体 Fe_3GeTe_2 的磁基态随着层间距的减小一直保持铁磁性, 并没有发生一个铁磁-反铁磁转变. 在双层 MnS_2 中也发现了类似的情况, 清华大学潘峰和宋成课题组 [261] 研究了双层 MnS_2 的层间磁耦合随其不同层间堆叠和层间距的变化, 通过改变层间非金属原子的 p_z 轨道的交叠程度决定了其层间磁耦合强度, 铁磁-反铁磁能量差随层间 S 原子间距离的变化并没有发生转变.

4.9 缺 陷

二维材料的生长过程不可避免地产生缺陷, 如空位、原子吸附和替位掺杂等, 引入整体掺杂、局域应变和局域磁矩等效果. 合理设计缺陷的类型、浓度和空间分布可以很好地影响磁性原子间的交换和电子结构, 进而影响磁性. 首先, 缺陷的存在使得与之成键的电子发生局域化, 进而对体系形成 p 型/n 型掺杂, 使其发生铁磁-反铁磁之间的转变, 而且还会诱导出可调控的电极化. 中山大学钟定永和人民大学季威联合团队 [262] 结合实验和理论计算详细研究了单层 CrI_3 中的本征缺陷, 发现了 I 空位、Cr 空位和 CrI_3 单元空位等三类常见缺陷, 测量了在它们附近形成局域电子态. 研究结果显示, 这些缺陷增强了 CrI_3 的铁磁性, 并提高其居里温度. 东南大学的王金兰和董帅课题组 [263] 模拟发现, 单层 CrI_3 中的 I 缺陷不仅可以提高其铁磁性,

而且会引入一个面外的电极化, 并且通过 I 空位的位置来翻转电极化方向. 山西师范大学张均峰研究组 [264] 计算单层 CrI_3 中的 20 种可能的缺陷结构, 包括空位、间隙原子、替位掺杂等. 该工作发现, 这些缺陷的形成能均与 I 原子的化学势有关, 且其主要作用可等效于对 CrI_3 进行 n 型和 p 型掺杂, 在极端掺杂情况下还可以调控 CrI_3 发生铁磁-反铁磁转变.

此外, 二维材料中的空位缺陷或者异质原子吸附会引入未配对的电子, 诱导出局域磁矩. 通过掺杂 3d/4d 过渡金属原子 (Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni 和 Ta) 可以在一些非磁的二维材料 (如 MoS_2, $PtSe_2$, SnS_2, $MoTe_2$ 等) 中引入在室温下还能保持的铁磁性 [8,265,266]. 加州大学伯克利分校的姚杰课题组 [267] 通过 Co 原子替位掺杂进环境稳定的单层和双层 ZnO 中可以调控出转变温度达到室温的铁磁性, 并且该铁磁性可以由 Co 原子的掺杂浓度调节.

5 潜在应用

二维本征磁体种类繁多, 性能各异, 表现出如自旋-轨道矩 (spin-orbit torque, SOT)、反常霍尔效应和磁斯格明子等新奇的物理效应, 加上诸多的调控手段, 为其在磁隧道结 (磁存储)[268,269] 和自旋场效应晶体管 (信息传递)[270] 等方面的应用提供了丰富的选择. 5.1 节将介绍二维磁性材料中的上述物理机制, 然后在 5.2 节介绍其在磁隧道结及自旋场效应管中的主要应用.

5.1 二维磁性材料的主要物理机制

5.1.1 自旋轨道矩

电流诱导的自旋-轨道矩可以将角动量从晶格转移到磁性层, 导致持续的磁振荡或者磁结构的开关 [271–274], 是今后磁性数据存储、高频磁性设备和神经计算网络中一种重要的潜在实现机制 (图 13(a))[275]. 阿卜杜拉国王科技大学 Smaili 等 [276] 通过理论计算发现, V 基的二维“双面神”双硫化合物可以作为 SOT 存储的理想体系. 较重的硫族元素具有较大的磁交换能和磁各向异性能, 加之“双面神”结构破缺了体系的空间反演对称性, 该类体系中应具有比较明显的类 Rashba 自旋-轨道耦合效应. 通过筛选和模拟, 该工作发现 VSeTe 具有最大的磁各向异性、交换作用以及类 Rashba 行为. 此外, SOT 不一定只存在于强自旋轨道耦合的体系中, 在弱自旋轨道耦合体系里面通过合理构筑界面结构也可以实现. 将二维材料插层进不同的二维衬底间, 利用非对称衬底的近邻效应, 可以诱导出比较明显的 SOT. 例如, 雷根斯堡大学的 Zollner 课题组 [277] 将石墨烯嵌进 $Cr_2Ge_2Te_6$ 与 WS_2 的异质结中, 构造出三明治结构, 发现可以利用非自旋极化的电流驱动出 SOT.

5.1.2 反常霍尔效应

霍尔效应指在一个通有电流的导体中, 如果施加一个垂直方向的磁场, 会在垂直于电流和磁场的方向产生电压, 该电压称为霍尔电压. 而反常霍尔效应则是在一些铁磁基态的体系中, 不需要外加磁场的条件下就能够观察到横向电导 (图 13(b))[278]. 反常霍尔效应的来源有 Berry 相位和本征磁性. 二维磁性材料具有本征的磁长程序, 为反常霍尔效应的研究提供了材料基础. 2013 年薛其坤团队 [279] 利用分子束外延的方法在高质量的磁性掺杂拓扑绝缘体薄膜中观察到了反常霍尔效应, 实现了低温下无需外加磁场就能观察到该现象. 最近, 周家东课题组 [104] 合成了单斜和三角的 Cr_5Te_8 薄膜, 这两个相均表现出垂直各向异性和稳健的铁磁性, 并在结构扭曲的单斜相中观察到了反常霍尔效应, 为在二维本征铁磁体中研究反常霍尔效应提供了指导. 中国科学院物理研究所的李永庆和石友国团队 [280] 研究了一类亚铁磁 Weyl 半金属——$MnSb_2Te_4$ 的低温电子输运性质, 观测到该体系的反常霍尔电阻磁滞回线中具有一个近似方形的回路, 预示了其可能存在磁长程序.

5.1.3 磁斯格明子

除了上面共线磁性, 非共线磁性也有很广阔的应用. 磁斯格明子 (图 13(c))[281] 是磁性体系中存在的一类拓扑激发, 具有运动速度快、稳定性好、尺寸可选特点, 在高密度、低功耗和高速存储器件中具有较大应用潜力 [282–287]. 斯格明子具有两种常见的形式, 一种是 Néel 型 (或者 hedgehog 型), 另一种是 Bloch型 (或者 spiral 型)[288]. 通常, 斯格明子可以在非中心反演对称性体系中施加外磁场所稳定. 在这些体系中, 手性 D-M 相互作用在磁交换中占主导. 与通常正比于相邻自旋的点积的磁相互作用 (如海森伯交换作用) 不同, 在 D-M 相互作用中, 两个相邻自旋方向之间是非共线排列的, 其作

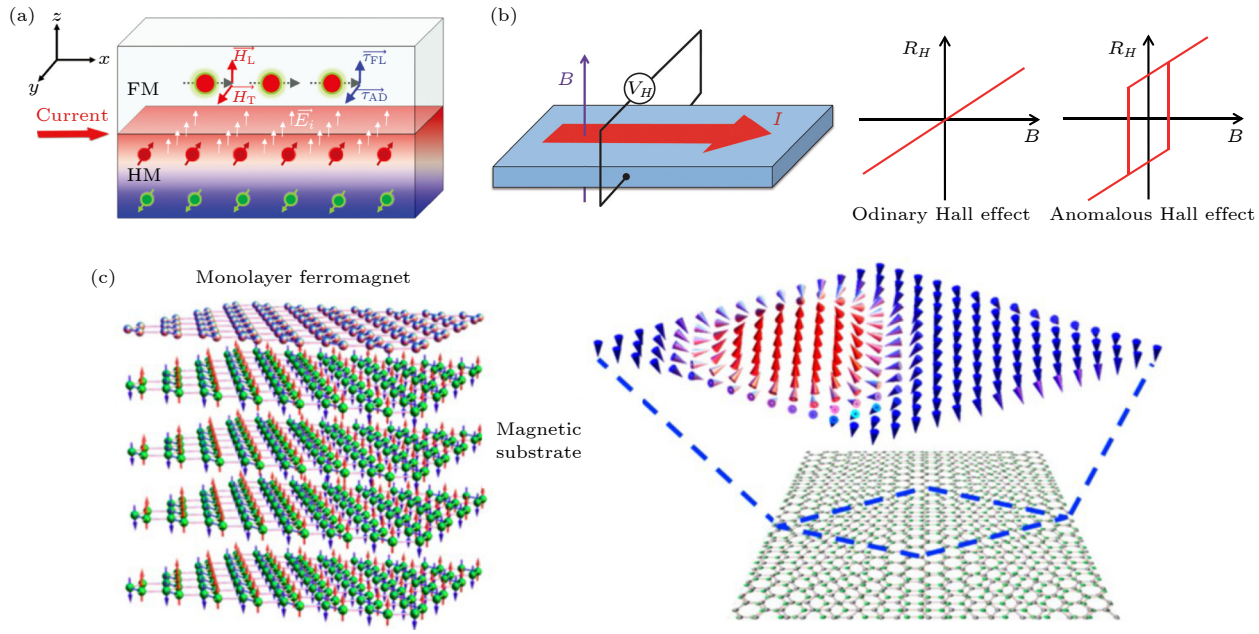


图 13 二维磁性材料的主要物理性质 (a) 自旋-轨道矩[275]; (b) 反常霍尔效应[278]; (c) 磁斯格明子[281]

Fig. 13. Main physical properties of 2D magnetic materials: (a) Spin-orbit torque[275]; (b) anomalous Hall effect[278]; (c) magnetic Skyrmion[281].

用强度正比于它们之间的叉乘. 在海森伯交换和 D-M 相互作用竞争下, 相邻自旋之间以成一定夹角的方式排列时体系的能量最低, 从而可稳定住磁斯格明子. 这种相互作用只存在于中心反演对称性破缺的体系中, 因此, 磁斯格明子主要存在于一些具有手性的材料体系中. 例如, 通过理论计算, 江苏大学颜晓红课题组与新加坡国立大学的沈雷课题组[289]在一些“双面神”磁体 MnSTe, MnSeTe, VSeTe 和 MnSSe单层中发现了本征的磁斯格明子. 其中, MnSTe, MnSeTe 和 VSeTe 破坏了空间反演并具有强的自旋轨道耦合, 具有较大的本征 D-M 相互作用, 有可能在零外磁场下诱导出直径约为 50 nm 的斯格明子. 因此, 自旋轨道耦合引起的 D-M 相互作用对产生二维磁体中的磁斯格明子至关重要.

5.2 主要应用

在介绍了二维磁性材料中的上述物理性质之后, 接下来介绍其主要在磁隧道结和自旋场效应管中的应用.

5.2.1 磁隧道结

未来电子器件追求更高数据储存密度和更快的数据读取速度, 磁隧道结 (magnetic tunneling junction, MTJ) 在这方面具有得天独厚的优越性. 如图 14 所示, 一个基本的磁隧道结包含两个铁磁层, 中间通过绝缘层连接[290]. 该器件的隧穿电导或者电阻与两个磁性电极的自旋是平行排列还是反平行排列有关. 隧穿磁阻 (tunneling magnetic resistance, TMR) 可以表示为

$$\mathrm{TMR}=\frac{R_{\mathrm{AP}}-R_{\mathrm{P}}}{R_{\mathrm{P}}}=\frac{2P_1P_2}{1-P_1P_2}, \tag{8}$$

这里的 R_{P} 和 R_{AP} 分别是平行和反平行排列的阻值, P_1 和 P_2 分别为两个电极的自旋极化强度. 因此, 隧穿磁阻来源于自旋极化率. 在弹道输运的情况下, 电子的自旋是守恒的, 根据泡利不相容原理, 每种自旋只能隧穿进相同方向的能带中. 因此, 若两电极的自旋方向平行排列, 则其具有对称的自旋极化态密度, 因而具有较大的电子隧穿概率, 即较大自旋极化隧穿电流. 如两电极的自旋方向反平行排列, 它们的自旋极化态密度不对称, 可观地抑制了自旋极化电子隧穿, 自旋极化隧穿电流较小.

二维磁性材料具有层数可控、清晰且平整的界面结构, 为高性能磁性器件的发展提供了必要条件. 例如, CrI_3 是一类 A 型反铁磁材料, 层内铁磁耦合, 层间反铁磁耦合, 因此可以设计出三明治的器件结构来构造自旋过滤器. 例如在 CrI_3/h-BN/n-CrI_3(n = 1, 2, 3, 4) 磁隧道结中, 当 n = 3 时的隧穿磁电阻 (TMR) 可以达到约 3600%, 其电流是

完全自旋极化的[291]；当 $n = 4$ 时, TMR 可以在低温下达到 19000%[64]. 可见, 由于 CrI_3 的 A 型反铁磁性, 其磁输运行为高度依赖于层数. 不过, CrI_3 的居里温度较低, 限制了其在实际中器件的应用. 因此, 寻找具有较高转变温度的二维磁性材料就显得迫在眉睫.

值得注意的是, 二维 Fe_3GeTe_2 材料具有较高的居里温度, 有潜力应用到自旋电子器件中. 日内瓦大学的 Wang 与 Morpurgo 课题组[292]构造出 Fe_3GeTe_2/h-BN/Fe_3GeTe_2 异质结, 低温反常霍尔效应测量发现, 当 Fe_3GeTe_2 电极的自旋平行或者反平行排列时, 该异质结的隧穿电阻达到最小和最大. 此外, 理论计算也证明 Fe_3GeTe_2 是一类优异的自旋过滤材料. 利用非平衡格林函数法, 西安电子科技大学林正喆研究组[293]模拟了 Fe_3GeTe_2/h-BN/Fe_3GeTe_2 隧道结的 TMR 效应, 发现在零偏压下的单层和双层 Fe_3GeTe_2 异质结的 TMR 分别为 183% 和 252%, 该磁隧道结在自旋平行下的自旋极化率大于 75%. 可见, 二维磁性材料因其本征的磁长程序以及层数相关的磁性可以在磁隧道结中有广泛的应用.

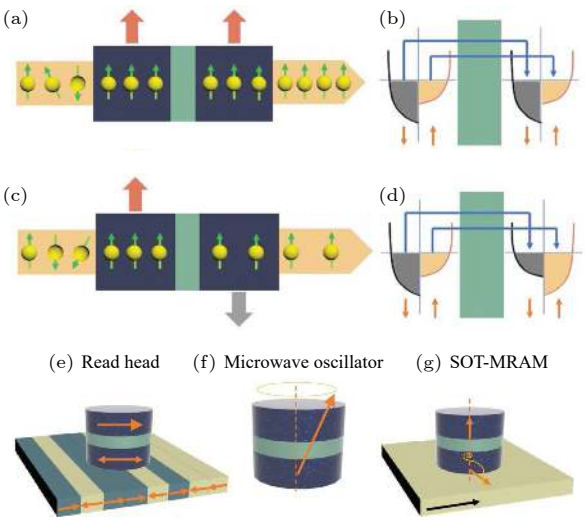


图 14 (a), (b) 两边电极平行排列磁隧道结的示意图及其能带; (c), (d) 两边电极反平行排列磁隧道结的示意图及其能带; (e)—(g) 三种基于磁隧道结的可能自旋电子学器件应用[290]

Fig. 14. (a), (b) Schematic diagram of a magnetic tunneling junction in parallel configuration and its band structure; (c), (d) schematic diagram of a magnetic tunneling junction in antiparallel configuration and its band structure; (e)–(g) three types of potential applications of magnetic tunneling junction[290].

5.2.2 自旋场效应管

如图 15[294]所示, 1990 年 Datta 和 Das[295]理论上设计出了自旋场效应管, 反映了半导体中的自旋在电场下的输运行为, 从铁磁电极 (源极) 注入进来的自旋进入一个沟道材料, 施加栅压可以调控沟道区的自旋极化, 最终在漏极探测该自旋极化. 然而, 大部分的半导体材料是非磁的, 需要给其掺杂一定的磁性原子才能表现出铁磁性. 因此, 自旋场效应管要求沟道材料具有较高的居里温度[294]. CrI_3 是一类本征的铁磁半导体, 因此可以用于自旋场效应管的沟道材料. Shan 和 Mak 课题组[296]构造了双栅极石墨烯/CrI_3/石墨烯隧道结, 发现该器件展现出双极性行为和隧穿电导, 该现象依赖于 CrI_3 的磁序. 通过栅压可以调控 CrI_3 沟道的层间磁耦合, 进而可以可逆地调控器件的低电阻和高电阻态, 展现出很大的回滞现象. 以电场为手段调控磁性, 该自旋场效应管的高-低电导比可达到 400%. 国立东华大学的 Ma 和国立交通大学的 Jian 课题组[297]合作在 SiO_2 覆盖的 Si 衬底上生长出了大面积的二维 CrI_3 薄膜, 并且将其构造成场效应管, 发现该器件的开关比可以达到 10^4. 可见 CrI_3 这种本征铁磁半导体是一类优秀的自旋场效应管的沟道材料.

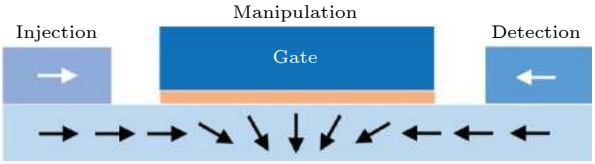


图 15 自旋场效应管[294]

Fig. 15. Spin field effect transistor[294].

由于目前二维铁磁半导体材料的居里温度均比较低, 其他种类的二维磁性材料在自旋场效应管中的应用仅存在理论计算中. 加州大学伯克利分校的张翔课题组和华东师范大学的龚士静课题组[270]研究了双层 A 型反铁磁材料 2*H*-VSe_2 中, 在垂直方向的电场作用下, 其表现出半金属性. 他们还以双层 2*H*-VSe_2 设计出了自旋场效应管, 在不同的电场方向下, 可以得到完全自旋极化的电流, 在实际自旋电子学器件应用中具有重要意义. 北京大学吕劲课题组和杜红林课题组[298]利用非平衡格林函数法研究了双层 2*H*-VSe_2 场效应管的输运行为, 发现该器件的自旋过滤效率可以达到 99%, 开关比

为 10^6, 当自旋方向翻转之后, 开关比为 4×10^3, 表明双层 2*H*-VSe_2 自旋场效应管具有非常优异的性能. 可见, 二维本征铁磁半导体可以作为自旋场效应管的沟道材料, 并且具有非常优异的器件性能. 然而, 大部分铁磁半导体的居里温度均比较低, 因此, 寻找高居里温度的本征铁磁半导体为自旋场效应管的发展具有重要意义.

6 总结与展望

在过去的几年里, 二维磁性材料体系已经取得了一些突破性进展. 本文围绕它们的物理本质、磁性来源、分类、调控手段以及应用等几方面综述了该领域最近的实验和理论进展. 目前, 一些基于二维磁体的自旋场效应管、自旋过滤隧道结和自旋阀器件均已被理论提出、实验实现, 并且表现出了优异的性能, 有望为未来自旋相关器件的发展提供了丰富的材料平台.

尽管二维磁性材料有诸多优异的性质, 发展潜力广阔, 但是仍然存在以下挑战: 1) 目前的磁性材料的转变温度 (T_C 或者 T_N) 远低于室温, 这就要求设计出具有更大磁各向异性和更强交换作用的磁性材料, 丰富二维磁性材料家族成员. 2) 目前实验合成的二维磁性材料 (如 CrI_3 等) 的空气稳定性相对较差, 如何通过一定的物理或者化学手段在不破坏其本征磁性的前提下提高空气稳定性是二维磁性材料走向实际应用的关键. 3) 魔角石墨烯的出现为二维材料性质的研究和调控提供了新奇的自由度. 可以设想, 在二维磁性材料莫尔超晶格的不同畴内或者畴壁处, 因层间堆叠形式的不同会展现出完全不同的层间/层内磁耦合 [299] 以及磁斯格明子 [281] 等. 但是, 目前关于二维磁性体系的转角实验和理论研究相对较少, 相信在二维磁性的魔角中会有更加丰富的物理现象. 4) 深入理解二维磁性体系特有的磁耦合机制, 为合理调控自旋提供理论指导. 5) 将自旋和其他 (如超导、铁电、拓扑和热电等) 自由度耦合起来, 丰富二维磁体的内涵, 拓展其边界. 6) 将性能优异的二维磁体真正应用到器件中, 提高器件性能, 开拓器件种类.

本文篇幅有限, 未能讨论二维磁性材料的制备和老化问题, 留待其他专家整理总结. 作者水平亦有限, 本文如有不妥之处, 恳请读者专家批评指正.

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] Lee H, Son Y W, Park N, Han S W, Yu J J 2005 *Phys. Rev. B* **72** 174431

[3] Schmidt M J, Loss D 2010 *Phys. Rev. B* **82** 085422

[4] Son Y W, Cohen M L, Louie S G 2006 *Nature* **444** 347

[5] Kan E J, Li Z Y, Yang J L, Hou J G 2008 *J. Am. Chem. Soc.* **130** 4224

[6] Kou L Z, Tang C, Guo W L, Chen C F 2011 *ACS Nano* **5** 1012

[7] Yazyev O V, Helm L 2007 *Phys. Rev. B* **75** 125408

[8] Li B, Xing T, Zhong M Z, Huang L, Lei N, Zhang J, Li J B, Wei Z M 2017 *Nat. Commun.* **8** 1958

[9] González-Herrero H, Gómez-Rodríguez J M, Mallet P, Moaied M, Palacios J J, Salgado C, Ugeda M M, Veuillen J, Yndurain F, Brihuega I 2016 *Science* **6284** 437

[10] Tong Y, Guo Y Q, Mu K J, Shan H, Dai J, Liu Y, Sun Z, Zhao A D, Zeng X C, Wu C Z, Xie Y 2017 *Adv. Mater.* **29** 1703123

[11] Seixas L, Rodin A S, Carvalho A, Neto A H C 2016 *Phys. Rev. Lett.* **116** 206803

[12] Castro E V, Peres N M R, Stauber T, Silva N A P 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 186803

[13] Cao T, Li Z L, Louie S G 2015 *Phys. Rev. Lett.* **114** 236602

[14] Iordanidou K, Houssa M, Kioseoglou J, Afanas'ev V V, Stesmans A, Persson C 2018 *ACS Appl. Nano Mater.* **1** 6656

[15] Mermin N D, Wagner H 1966 *Phys. Rev. Lett.* **17** 1133

[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 A, Qiu Z Q, Cava R J, Louie S G, Xia J, Zhang X 2017 *Nature* **546** 265

[18] 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 2018 *Nature* **563** 94

[19] Jin W C, Kim H H, Ye Z P, Li S W, Rezaie P, Diaz F B, Siddiq S, Wauer E, Yang B W, Li C H, Tian S J, Sun K, Lei H C, Tsen A W, Zhao L Y, He R 2018 *Nat. Commun.* **9** 5122

[20] 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

[21] 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

[22] Li J, Zhao B, Chen P, Wu R X, Li B, Xia Q L, Guo G H, Luo J, Zang K T, Zhang Z W, Ma H F, Sun G Z, Duan X D, Duan X F 2018 *Adv. Mater.* **30** 1801043

[23] Frey N C, Kumar H, Anasori B, Gogotsi Y, Shenoy V B 2018 *ACS Nano* **12** 6319

[24] 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

[25] 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

[26] Joyce G S 1967 *Phys. Rev.* **155** 478

[27] Cipra B A 1987 *Am. Math. Mon.* **94** 937

[28] Wang X G 2001 *Phys. Rev. A* **64** 012313

[29] Jiang X, Liu Q X, Xing J P, Liu N S, Guo Y, Liu Z F, Zhao J J 2021 *Appl. Phys. Rev.* **8** 031305

[30] Guo Y, Zhou S, Zhao J J 2021 *J. Mater. Chem. C* **9** 6103

[31] Sivadas N, Okamoto S, Xu X D, Fennie C J, Xiao D 2018 *Nano Lett.* **18** 7658

[32] Wang C, Zhou X, Zhou L, Pan Y, Lu Z Y, Wan X, Wang X, Ji W 2020 *Phys. Rev. B* **102** 020402

[33] Streltsov S V, Khomskii D I 2017 *Phys. Usp.* **60** 1121

[34] Goodenough J B 1955 *Phys. Rev.* **100** 564

[35] Kanamori J 1960 *J. Appl. Phys.* **31** S14

[36] Anderson P W 1959 *Phys. Rev.* **115** 2

[37] 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

[38] 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

[39] 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

[40] Ruderman M A, Kittel C 1954 *Phys. Rev.* **96** 99

[41] Kasuya T 1956 *Prog. Theor. Phys.* **16** 45

[42] Yosida K 1957 *Phys. Rev.* **106** 893

[43] Cao Y, Huang Z, Yin Y, Xie H, Liu B, Wang W, Zhu C, Mandrus D, Wang L, Huang W 2020 *Mater. Today Adv.* **7** 100080

[44] Fiebig M, Lottermoser T, Meier D, Trassin M 2016 *Nat. Rev. Mater.* **1** 16046

[45] Sun W, Wang W X, Zang J D, Li H, Zhang G B A, Wang J L, Cheng Z X 2021 *Adv. Funct. Mater.* **31** 2104452

[46] Zhang S L, Wang W W, Burn D M, Peng H, Berger H, Bauer A, Pfleiderer C, Van Der Laan G, Hesjedal T 2018 *Nat. Commun.* **9** 2115

[47] Kitaev A 2006 *Ann. Phys.* **321** 2

[48] Fulga I C, Maksymenko M, Rieder M T, Lindner N H, Berg E 2019 *Phys. Rev. B* **99** 235408

[49] Brown H A 1986 *Phys. Status Solidi B* **137** K21

[50] Kartsev A, Augustin M, Evans R F L, Novoselov K S, Santos E J G 2020 *Npj Comput. Mater.* **6** 150

[51] Ni J Y, Li X Y, Amoroso D, He X, Feng J S, Kan E J, Picozzi S, Xiang H J 2021 *Phys. Rev. Lett.* **127** 247204

[52] Shi Y G, Guo Y F, Yu S, Arai M, Sato A, Belik A A, Yamaura K, Takayama-Muromachi E 2010 *J. Am. Chem. Soc.* **132** 8474

[53] Sun Z Y, Yi Y F, Song T C, Clark G, Huang B, Shan Y W, Wu S, Huang D, Gao C L, Chen Z H, Mcguire M, Cao T, Xiao D, Liu W T, Yao W, Xu X D, Wu S W 2019 *Nature* **572** 497

[54] Jiang P H, Wang C, Chen D C, Zhong Z C, Yuan Z, Lu Z Y, Ji W 2019 *Phys. Rev. B* **99** 144401

[55] Thiel L, Wang Z, Tschudin M A, Rohner D, Gutierrez-Lezama I, Ubrig N, Gibertini M, Giannini E, Morpurgo A F, Maletinsky P 2019 *Science* **364** 973

[56] 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

[57] Soriano D, Cardoso C, Fernandez-Rossier J 2019 *Solid State Commun.* **299** 113662

[58] Jang S W, Jeong M Y, Yoon H, Ryee S, Han M J 2019 *Phys. Rev. Mater.* **3** 031001(R)

[59] Wang C, Zhou X Y, Pan Y H, Qiao J S, Kong X H, Kaun C C, Ji W 2018 *Phys. Rev. B* **97** 245409

[60] Xian J J, Wang C, Nie J H, Li R, Han M J, Lin J H, Zhang W H, Liu Z Y, Zhang Z M, Miao M P, Yi Y F, Wu S W, Chen X D, Han J B, Xia Z C, Ji W, Fu Y S 2022 *Nat. Commun.* **13** 257

[61] Park I K, Gong C, Kim K, Lee G 2022 *Phys. Rev. B* **105** 014406

[62] Jiang X H, Qin S C, Xing Z Y, Zou X Y, Deng Y F, Wang W, Wang L 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 127801 (in Chinese) [蒋小红, 秦泗晨, 幸子越, 邹星宇, 邓一帆, 王伟, 王琳 2021 物理学报 **70** 127801]

[63] Zhang S G, Chen Y T, Wang N, Chai Y, Long G, Zhang G Y 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 127504 (in Chinese) [张颂歌, 陈雨彤, 王宁, 柴扬, 龙根, 张广宇 2021 物理学报 **70** 127504]

[64] 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

[65] 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

[66] 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

[67] Xu R Z, Zou X L 2020 *J. Phys. Chem. Lett.* **11** 3152

[68] 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

[69] Jiang P, Li L, Liao Z, Zhao Y X, Zhong Z C 2018 *Nano Lett.* **18** 3844

[70] Pan L F, Huang L, Zhong M Z, Jiang X W, Deng H X, Li J B, Xia J B, Wei Z M 2018 *Nanoscale* **10** 22196

[71] Akram M, Labollita H, Dey D, Kapeghian J, Erten O, Botana A S 2021 *Nano Lett.* **21** 6633

[72] Gronke M, Buschbeck B, Schmidt P, Valldor M, Oswald S, Hao Q, Lubk A, Wolf D, Steiner U, Buchner B, Hampel S 2019 *Adv. Mater. Interfaces* **6** 1901410

[73] Singamaneni S R, Martinez L M, Niklas J, Poluektov O G, Yadav R, Pizzochero M, Yazyev O V, Mcguire M A 2020 *Appl. Phys. Lett.* **117** 082406

[74] Ghazaryan D, Greenaway M T, Wang Z, Guarochico-Moreira V H, Vera-Marun I J, Yin J, Liao Y, Morozov S V, Kristanovski O, Lichtenstein A I, Katsnelson M I, Withers F, Mishchenko A, Eaves L, Geim A K, Novoselov K S, Misra A 2018 *Nat. Electron.* **1** 344

[75] Kulish V V, Huang W 2017 *J. Mater. Chem. C* **5** 8734

[76] Song Q, Occhialini C A, Ergecen E, Ilyas B, Amoroso D, Barone P, Kapeghian J, Watanabe K, Taniguchi T, Botana A S, Picozzi S, Gedik N, Comin R 2022 *Nature* **602** 601

[77] Ju H, Lee Y, Kim K T, Choi I H, Roh C J, Son S, Park P, Kim J H, Jung T S, Kim J H, Kim K H, Park J G, Lee J S 2021 *Nano Lett.* **21** 5126

[78] Liu H, Wang X, Wu J, Chen Y, Wan J, Wen R, Yang J, Liu Y, Song Z, Xie L M 2020 *ACS Nano* **14** 10544

[79] Bikaljevic D, Gonzalez-Orellana C, Pena-Diaz M, Steiner D, Dreiser J, Gargiani P, Foerster M, Nino M A, Aballe L, Ruiz-Gomez S, Friedrich N, Hieulle J, Li J C, Ilyn M, Rogero C, Pascual J I 2021 *ACS Nano* **15** 14985

[80] Amoroso D, Barone P, Picozzi S 2020 *Nat. Commun.* **11**

5784

[81] O'hara D J, Zhu T C, 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

[82] Coelho P M, Cong K N, Bonilla M, Kolekar S, Phan M H, Avila J, Asensio M C, Oleynik I I, Batzill M 2019 *J. Phys. Chem. C* **123** 14089

[83] 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

[84] Pandey N, Kumar A, Chakrabarti S 2020 *Appl. Surf. Sci.* **504** 144411

[85] Liu J, Hou W J, Cheng C, Fu H X, Sun J T, Meng S 2017 *J. Phys. Condens. Matter* **29** 255501

[86] 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

[87] Duvjir G, Choi B K, Jang I, Ulstrup S, Kang S, Ly T T, Kim S, Choi Y H, Jozwiak C, Bostwick A, Rotenberg E, Park J G, Sankar R, Kim K S, Kim J, Chang Y J 2018 *Nano Lett.* **18** 5432

[88] Feng J G, Biswas D, Rajan A, Watson M D, Mazzola F, Clark O J, Underwood K, Markovic I, Mclaren M, Hunter A, Burn D M, Duffy L B, Barua S, Balakrishnan G, Bertran F, Le Fevre P, Kim T K, Van Der Laan G, Hesjedal T, Wahl P, King P D C 2018 *Nano Lett.* **18** 4493

[89] 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

[90] Li F Y, Tu K X, Chen Z F 2014 *J. Phys. Chem. C* **118** 21264

[91] 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

[92] Wang Y, Sofer Z, Luxa J, Pumera M 2016 *Adv. Mater. Interfaces* **3** 1600433

[93] Ma X Y, Dai T, Dang S, Kang S D, Chen X X, Zhou W Q, Wang G L, Li H W, Hu P, He Z H, Sun Y, Li D, Yu F M, Zhou X, Chen H J, Chen X M, Wu S X, Li S W 2019 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11** 10729

[94] Wang Y, Ren J H, Li J H, Wang Y J, Peng H N, Yu P, Duan W H, Zhou S Y 2019 *Phys. Rev. B* **100** 241404(R)

[95] 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

[96] Musle V, Kumar A, Choudhary S 2019 *J. Alloys Compd.* **770** 345

[97] Sugawara K, Nakata Y, Fujii K, Nakayama K, Souma S, Takahashi T, Sato T 2019 *Phys. Rev. B* **99** 241404(R)

[98] Coelho P M, Lasek K, Cong K N, Li J F, Niu W, Liu W Q, Oleynik I I, Batzill M 2019 *J. Phys. Chem. Lett.* **10** 4987

[99] Ma Y D, Dai Y, Guo M, Niu C W, Zhu Y T, Huang B B 2012 *ACS Nano* **6** 1695

[100] Li B, Wan Z, Wang C, Chen P, Huang B, Cheng X, Qian Q, Li J, Zhang Z, Sun G, Zhao B, Ma H, Wu R, Wei Z, Liu Y, Liao L, Ye Y, Huang Y, Xu X, Duan X, Ji W, Duan X 2021 *Nat. Mater.* **20** 818

[101] 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

[102] 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

[103] Chua R, Zhou J, Yu X, Yu W, Gou J, Zhu R, Zhang L, Liu M, Breese M B H, Chen W, Loh K P, Feng Y P, Yang M, Huang Y L, Wee A T S 2021 *Adv. Mater.* **33** e2103360

[104] Tang B J, Wang X W, Han M J, Xu X D, Zhang Z W, Zhu C, Cao X, Yang Y M, Fu Q D, Yang J Q, Li X J, Gao W B, Zhou J D, Lin J H, Liu Z 2022 *Nat. Electron.* **5** 224

[105] Zhang R Z, Zhang Y Y, Du S X 2020 *Chin. Phys. B* **29** 077504

[106] Lv P, Tang G, Yang C, Deng J, Liu Y, Wang X, Wang X, Hong J W 2018 *2D Mater.* **5** 045026

[107] Lei J C, Zhang X, Zhou Z 2015 *Front. Phys.* **10** 276

[108] Jiang Q, Lei Y J, Liang H F, Xi K, Xia C, Alshareef H N 2020 *Energy Storage Mater.* **27** 78

[109] Zhan X X, Si C, Zhou J, Sun Z M 2020 *Nanoscale Horiz.* **5** 235

[110] Zhang J J, Lin L, Zhang Y, Wu M, Yakobson B I, Dong S 2018 *J. Am. Chem. Soc.* **140** 9768

[111] Tan H, Wang C, Duan H L, Tian J, Ji Q Q, Lu Y, Hu F C, Hu W, Li G N, Li N, Wang Y, Chu W S, Sun Z H, Yan W S 2021 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **13** 33363

[112] Fatheema J, Fatima M, Monir N B, Khan S A, Rizwan S 2020 *Phys. E* **124** 114253

[113] Siriwardane E M D, Cakir D 2019 *J. Appl. Phys.* **125** 082527

[114] Jiang X T, Kuklin A V, Baev A, Ge Y Q, Agren H, Zhang H, Prasad P N 2020 *Phys. Rep.* **848** 1

[115] Naguib M, Kurtoglu M, Presser V, Lu J, Niu J J, Heon M, Hultman L, Gogotsi Y, Barsoum M W 2011 *Adv. Mater.* **23** 4248

[116] Khazaei M, Ranjbar A, Arai M, Sasaki T, Yunoki S 2017 *J. Mater. Chem. C* **5** 2488

[117] Tang R D, Xiong S, Gong D X, Deng Y C, Wang Y C, Su L, Ding C X, Yang L H, Liao C J 2020 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12** 56663

[118] Xie Y, Kent P R C 2013 *Phys. Rev. B* **87** 235441

[119] Lane N J, Barsoum M W, Rondinelli J M 2013 *EPL Europhys. Lett.* **101** 57004

[120] Yang J, Zhou X, Luo X, Zhang S, Chen L 2016 *Appl. Phys. Lett.* **109** 203109

[121] Fang Y M, Wu S Q, Zhu Z Z, Guo G Y 2018 *Phys. Rev. B* **98** 125416

[122] Liu Y, Petrovic C 2019 *Phys. Rev. Mater.* **3** 014001

[123] 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

[124] 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

[125] 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

[126] Kim D, Lee C, Jang B G, Kim K, Shim J H 2021 *Sci. Rep.* **11** 1

[127] 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

[128] Zhang H R, Chen R, Zhai K, Chen X, Caretta L, Huang X X, Chopdekar R V, Cao J H, Sun J R, Yao J, Birgeneau R, Ramesh R 2020 *Phys. Rev. B* **102** 064417

[129] Yang X X, Zhou X D, Feng W X, Yao Y G 2021 *Phys. Rev. B* **104** 104427

[130] Nair G K R, Zhang Z W, Hou F C, Abdelaziem A, Xu X D, Yang S W Q, Zhang N, Li W Q, Zhu C, Wu Y, Heng W L, Kang L X, Salim T, Zhou J D, Ke L, Lin J H, Li X J, Gao W B, Liu Z 2022 *Nano Res.* **15** 457

[131] 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

[132] Nair A K, Rani S, Kamalakar M V, Ray S J 2020 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **22** 12806

[133] Miao N H, Xu B, Zhu L G, Zhou J, Sun Z M 2018 *J. Am. Chem. Soc.* **140** 2417

[134] Xu C Y, Zhang J, Guo Z X, Zhang S Q, Yuan X X, Wang L R 2021 *J. Phys. Condens. Mattter* **33** 195804

[135] Qing X M, Li H, Zhong C G, Zhou P X, Dong Z C, Liu J M 2020 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **22** 17255

[136] Rong Q Y, Hu A M, Zhang X H, Wang L L, Xiao W Z 2020 *J. Magn. Magn. Mater.* **515** 167310

[137] Lee K, Dismukes A H, Telford E J, Wiscons R A, Wang J, Xu X D, Nuckolls C, Dean C R, Roy X, Zhu X Y 2021 *Nano Lett.* **21** 3511

[138] Chen S B, Wu F, Li Q Y, Sun H S, Ding J F, Huang C X, Kan E J 2020 *Nanoscale* **12** 15670

[139] Guo Y, Zhang Y H, Yuan S J, Wang B, Wang J L 2018 *Nanoscale* **10** 18036

[140] Xu B, Li S C, Jiang K, Yin J, Liu Z G, Cheng Y C, Zhong W Y 2020 *Appl. Phys. Lett.* **116** 052403

[141] Han R L, Jiang Z, Yan Y 2020 *J. Phys. Chem. C* **124** 7956

[142] Wang C, Zhou X Y, Zhou L W, Tong N H, Lu Z Y, Ji W 2019 *Sci. Bull.* **64** 293

[143] Jiang Z, Wang P, Xing J P, Jiang X, Zhao J J 2018 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10** 39032

[144] Wilson N P, Lee K, Cenker J, Xie K C, Dismukes A H, Telford E J, Fonseca J, Sivakumar S, Dean C, Cao T, Roy X, Xu X D, Zhu X Y 2021 *Nat. Mater.* **20** 1657

[145] Cenker J, Sivakumar S, Xie K C, Miller A, Thijssen P, Liu Z Y, Dismukes A, Fonseca J, Anderson E, Zhu X Y, Roy X, Xiao D, Chu J H, Cao T, Xu X D 2022 *Nat. Nanotechnol.* **17** 256

[146] 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

[147] Wang M X, Zhang J, Wang Z P, Wang C, Van Smaalen S, Xiao H, Chen X, Du C L, Xu X G, Tao X T 2020 *Adv. Opt. Mater.* **8** 1901446

[148] Gu P F, Sun Y J, Wang C, Peng Y X, Zhu Y Z, Cheng X, Yuan K, Lyu C, Liu X L, Tan Q H, Zhang Q H, Gu L, Wang Z, Wang H W, Han Z, Watanabe K, Taniguchi T, Yang J B, Zhang J, Ji W, Tan P H, Ye Y 2022 *Nano Lett.* **22** 1233

[149] Xiang H, Xu B, Xia Y D, Yin J, Liu Z G 2016 *RSC Adv.* **6** 89901

[150] Leflem G, Brec R, Ouvard G, Louisy A, Segransan P 1982 *J. Phys. Chem. Solids* **43** 455

[151] Sen P, Chouhan R K 2020 *Electron. Struct.* **2** 025003

[152] 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

[153] Olsen T 2021 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **54** 314001

[154] Son J, Son S, Park P, Kim M, Tao Z, Oh J, Lee T, Lee S, Kim J, Zhang K, Cho K, Kamiyama T, Lee J H, Mak K F, Shan J, Kim M, Park J G, Lee J 2021 *ACS Nano* **15** 16904

[155] Torelli D, Moustafa H, Jacobsen K W, Olsen T 2020 *Npj Comput. Mater.* **6** 158

[156] Kabiraj A, Kumar M, Mahapatra S 2020 *Npj Comput. Mater.* **6** 35

[157] 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

[158] Zhu Y, Kong X H, Rhone T D, Guo H 2018 *Phys. Rev. Mater.* **2** 081001(R)

[159] Zhao Y, Guo Y, Zhou S, Zhao J J 2022 *Phys. Rev. Mater.* **6** 044005

[160] Lu S H, Zhou Q H, Guo Y L, Zhang Y H, Wu Y L, Wang J L 2020 *Adv. Mater.* **32** 2002658

[161] Xiao H, Mi M J, Wang Y L 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 127503 (in Chinese) [肖寒, 弭孟娟, 王以林 2021 物理学报 **70** 127503]

[162] Wang H Y, Liu Y J, Xun L L, Li J, Yang Q, Tian Q Y, Nie T X, Zhao W S 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 127301 (in Chinese) [王海宇, 刘英杰, 寻璐璐, 李竞, 杨晴, 田祺云, 聂天晓, 赵巍胜 2021 物理学报 **70** 127301]

[163] Rijal S, Xu C S, Bellaiche L 2021 *Phys. Rev. B* **103** 014442

[164] Chen X, Qi J, Shi D 2015 *Phys. Lett. A* **379** 60

[165] Yang K, Wang G, Liu L, Lu D, Wu H 2021 *Phys. Rev. B* **104** 144416

[166] Yang B S, Zhang X L, Yang H X, Han X F, Yan Y 2019 *Appl. Phys. Lett.* **114** 192405

[167] Webster L, Yan J A 2018 *Phys. Rev. B* **98** 144411

[168] Kan M, Zhou J, Sun Q, Kawazoe Y, Jena P 2013 *J. Phys. Chem. Lett.* **4** 3382

[169] Zhou Y G, Wang Z G, Yang P, Zu X T, Yang L, Sun X, Gao F 2012 *ACS Nano* **6** 9727

[170] Wu L L, Zhou L W, Zhou X Y, Wang C, Ji W 2022 arXiv:2202.11956 [cond-mat.mtrl-sci]

[171] Wang X Q, Li Z Y, Zhang M, Hou T, Zhao J G, Li L, Rahman A, Xu Z L, Gong J B, Chi Z H, Dai R C, Wang Z P, Qiao Z H, Zhang Z M 2019 *Phys. Rev. B* **100** 014407

[172] Zhao Z J, Zhou J, Liu L H, Liu N S, Huang J Q, Zhang B A, Li W, Zeng Y, Zhang T, Ji W, Yang T, Zhang Z D, Li S L, Hou Y L 2022 *Nano Lett.* **22** 1242

[173] Guo Y, Zhang Y, Zhou Z, Zhang X, Wang B, Yuan S, Dong S, Wang J L 2021 *Mater. Horiz.* **8** 1323

[174] Gao Y, Liu Q, Zhu Y, Jiang X, Zhao J J 2021 *Appl. Phys. Lett.* **119** 032103

[175] Grüner G 1988 *Rev. Mod. Phys.* **60** 1129

[176] Grüner G 1994 *Rev. Mod. Phys.* **66** 1

[177] Bray J W, Hart H R, Interrante L V, Jacobs I S, Kasper J S, Watkins G D, Wee S H, Bonner J C 1975 *Phys. Rev. Lett.* **35** 744

[178] Li Z X, Li D Y, Wang H Y, Chen P, Pi L J, Zhou X, Zhai T Y 2021 *Small Methods* **5** 2100567

[179] Burch K S 2018 *Nat. Nanotechnol.* **13** 532

[180] Tang C, Zhang L, Sanvito S, Du A J 2020 *J. Mater. Chem. C* **8** 7034

[181] Cai J, Ovchinnikov D, Fei Z, He M, Song T, Lin Z, Wang C, Cobden D, Chu J H, Cui Y T, Chang C Z, Xiao D, Yan J, Xu X 2022 *Nat. Commun.* **13** 1668

[182] Yuan H Y, Kamra A, Hartmann D M F, Duine R A 2021 *Phys. Rev. Appl.* **16** 024047
[183] Jiang S, Shan J, Mak K F 2018 *Nat. Mater.* **17** 406
[184] Sun Y Y, Zhu L Q, Li Z Y, Ju W W, Gong S J, Wang J Q, Chu J H 2019 *J. Phys. Condens. Matter* **31** 205501
[185] Chen G Y, Zhang Y, Qi S M, Chen J H 2021 *Chin. Phys. B* **30** 097504
[186] 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 2022 *Nano Lett.* **20** 95
[187] Tian C K, Wang C, Ji W, Wang J C, Xia T L, Wang L, Liu J J, Zhang H X, Cheng P 2019 *Phys. Rev. B* **99** 184428
[188] Chowdhury R R, Duttagupta S, Patra C, Tretiakov O A, Sharma S, Fukami S, Ohno H, Singh R P 2021 *Sci. Rep.* **11** 14121
[189] Zhao Y, Zhang J J, Yuan S, Chen Z F 2019 *Adv. Funct. Mater.* **29** 1901420
[190] Cheng H X, Zhou J, Wang C, Ji W, Zhang Y N 2021 *Phys. Rev. B* **104** 064443
[191] Bao C H, Tang P Z, Sun D, Zhou S Y 2022 *Nat. Rev. Phys.* **4** 33
[192] Zheng Z F, Jiang X, Chu W B, Zhang L L, Guo H L, Zhao C Y, Wang Y N, Wang A L, Zheng Q J, Zhao J 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 177101 (in Chinese) [郑镇法, 蒋翔, 褚维斌, 张丽丽, 郭宏礼, 赵传寓, 王亚南, 王傲雷, 郑奇靖, 赵瑾 2021 物理学报 **70** 177101]
[193] Tian Y, Gao W, Henriksen E A, Chelikowsky J R, Yang L 2019 *Nano Lett.* **19** 7673
[194] He J, Li S, Bandyopadhyay A, Frauenheim T 2021 *Nano Lett.* **21** 3237
[195] He J, Frauenheim T 2020 *J. Phys. Chem. Lett.* **11** 6219
[196] Liu N S, Zhou S, Zhao J J 2022 *J. Phys. Chem. Lett.* **13** 590
[197] Kim J, Kim K W, Kim B, Kang C J, Shin D, Lee S H, Min B C, Park N 2020 *Nano Lett.* **20** 929
[198] Wang X, Xiao C, Park H, Zhu J, Wang C, Taniguchi T, Watanabe K, Yan J, Xiao D, Gamelin D R, Yao W, Xu X D 2022 *Nature* **604** 468
[199] Žutić I, Matos-Abiague A, Scharf B, Dery H, Belashchenko K 2019 *Mater. Today* **22** 85
[200] Cheng G, Xiang Z 2019 *Science* **363** eaav4450
[201] Gong C, Zhang X 2019 *Science* **363** 706
[202] Ilyasov V V, Meshi B C, Nguyen V C, Ershov I V, Nguyen D C 2014 *J. Chem. Phys.* **141** 014708
[203] 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
[204] Chen P F, Huang Z, Li M S, Yu X J, Wu X H, Li C J, Bao N N, Zeng S W, Yang P, Qu L L, Chen J S, Ding J, Pennycook S J, Wu W B, Venkatesan T V, Ariando A, Chow G M 2020 *Adv. Funct. Mater.* **30** 1909536
[205] Du L J, Hasan T, Castellanos-Gomez A, Liu G B, Yao Y G, Lau C N, Sun Z P 2021 *Nat. Rev. Phys.* **3** 193
[206] Liu N, Zhou S, Zhao J J 2020 *Phys. Rev. Mater.* **4** 094003
[207] Chen S B, Huang C X, Sun H S, Ding J F, Jena P, Kan E J 2019 *J. Phys. Chem. C* **123** 17987
[208] Zhang Y, Shinokita K, Watanabe K, Taniguchi T, Goto M, Kan D S K, Shimakawa Y, Moritomo Y, Nishihara T, Miyauchi Y, Matsuda K 2020 *Adv. Mater.* **32** 2003501
[209] Li W, Zeng Y, Zhao Z J, Zhang B, Xu J J, Huang X X, Hou Y L 2021 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **13** 50591
[210] Sierra J F, Fabian J, Kawakami R K, Roche S, Valenzuela S O 2021 *Nat. Nanotechnol.* **16** 856
[211] Ellis J K, Lucero M J, Scuseria G E 2011 *Appl. Phys. Lett.* **99** 261908
[212] Liu N S, Zhang J F, Zhou S, Zhao J J 2020 *J. Mater. Chem. C* **8** 6264
[213] Castellanos-Gomez A, Vicarelli L, Prada E, Island J O, Narasimha-Acharya K L, Blanter S I, Groenendijk D J, Buscema M, Steele G A, Alvarez J V, Zandbergen H W, Palacios J J, Van Der Zant H S J 2014 *2D Mater.* **1** 025001
[214] Li Q, Lu J, Gupta P, Qiu M 2019 *Adv. Opt. Mater.* **7** 1900595
[215] Song C Y, Huang S Y, Wang C, Luo J M, Yan H G 2020 *J. Appl. Phys.* **128** 060901
[216] Hsueh H C, Li J X, Ho C H 2018 *Adv. Opt. Mater.* **6** 1701194
[217] Xu X F, Pereira L F C, Wang Y, Wu J, Zhang K W, Zhao X M, Bae S, Bui C T, Xie R G, Thong J T L, Hong B H, Loh K P, Donadio D, Li B W, Ozyilmaz B 2014 *Nat. Commun.* **5** 3689
[218] Zhang Q, Fu L 2019 *Chem* **5** 505
[219] Kim J G, Yun W S, Jo S, Lee J, Cho C H 2016 *Sci. Rep.* **6** 29813
[220] Qiao J S, Kong X H, Hu Z X, Yang F, Ji W 2014 *Nat. Commun.* **5** 4475
[221] Zhao Y D, Qiao J S, Yu P, Hu Z X, Lin Z Y, Lau S P, Liu Z, Ji W, Chai Y 2016 *Adv. Mater.* **28** 2399
[222] Zhao Y D, Qiao J S, Yu Z H, Yu P, Xu K, Lau S P, Zhou W, Liu Z, Wang X R, Ji W, Chai Y 2017 *Adv. Mater.* **29** 1604230
[223] Zheng Z Y, Pan Y H, Pei T F, Xu R, Xu K Q, Lei L, Hussain S, Liu X J, Bao L H, Gao H J, Ji W, Cheng Z H 2020 *Front. Phys.* **15** 63505
[224] Peng L, Qiao J S, Xian J J, Pan Y H, Ji W, Zhang W H, Fu Y S 2019 *ACS Nano* **13** 1885
[225] Wang Y, Xiao C C, Chen M G, Hu C Q, Zou J D, Wu C, Jiang J Z, Yang S Y A, Lu Y H, Ji W 2018 *Mater. Horiz.* **5** 521
[226] Qiao J S, Pan Y H, Yang F, Wang C, Chai Y, Ji W 2018 *Sci. Bull.* **63** 159
[227] 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 2020 *Natl. Sci. Rev.* **7** 745
[228] Song S Y, Seo J 2021 *Appl. Phys. Lett.* **119** 052601
[229] Magnus F, Brooks-Bartlett M E, Moubah R, Procter R A, Andersson G, Hase T P A, Banks S T, Hjorvarsson B 2016 *Nat. Commun.* **7** 11931
[230] Takiguchi K, Anh L D, Chiba T, Koyama T, Chiba D, Tanaka M 2019 *Nat. Phys.* **15** 1134
[231] Bhattacharyya S, Akhgar G, Gebert M, Karel J, Edmonds M T, Fuhrer M S 2021 *Adv. Mater.* **33** 2007795
[232] Karpiak B, Cummings A W, Zollner K, Vila M, Khokhriakov D, Hoque A M, Dankert A, Svedlindh P, Fabian J, Roche S, Dash S P 2020 *2D Mater.* **7** 015026
[233] Tang C L, Zhang Z W, Lai S, Tan Q H, Gao W B 2020 *Adv. Mater.* **32** 1908498
[234] Averyanov D V, Sokolov I S, Tokmachev A M, Parfenov O E, Karateev I A, Taldenkov A N, Storchak V G 2018 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10** 20767
[235] Norden T, Zhao C, Zhang P Y, Sabirianov R, Petrou A, Zeng H 2019 *Nat. Commun.* **10** 4163
[236] Xu L, Yang M, Shen L, Zhou J, Zhu T, Feng Y P 2018 *Phys. Rev. B* **97** 041405(R)
[237] Liang X, Deng L J, Huang F, Tang T T, Wang C T, Zhu Y

P, Qin J, Zhang Y, Peng B, Bi L 2017 *Nanoscale* **9** 9502
[238] Tu Z Y, Zhou T, Ersevim T, Arachchige H S, Hanbicki A T, Friedman A L, Mandrus D, Ouyang M, Autic I, Gong C 2022 *Appl. Phys. Lett.* **120** 043102
[239] Yin Z B, Chen X Y, Wang Y P, Long M Q 2022 *J. Phys. Condens. Matter* **34** 035002
[240] Li K R, Chang T H, Xie Q D, Cheng Y D, Yang H T, Chen J S, Chen P Y 2019 *Adv. Electron. Mater.* **5** 1900040
[241] Sangian D, Ide Y, Bando Y, Rowan A E, Yamauchi Y 2018 *Small* **14** 1800551
[242] Rajapakse M, Karki B, Abu U O, Pishgar S, Musa M R K, Riyadh S M S, Yu M, Sumanasekera G, Jasinski J B 2021 *Npj 2 D Mater. Appl.* **5** 1
[243] Wan J Y, Lacey S D, Dai J Q, Bao W Z, Fuhrer M S, Hu L B 2016 *Chem. Soc. Rev.* **45** 6742
[244] Huang M, Ma Z W, Wang S, Li S, Li M, Xiang J X, Liu P, Hu G J, Zhang Z M, Sun Z, Lu Y L, Sheng Z G, Chen G, Chueh Y L, Yang S Y, Xiang B 2021 *2 D Mater.* **8** 031003
[245] Rajapakse M, Karki B, Abu U O, Pishgar S, Musa M R K, Riyadh S M S, Yu M, Sumanasekera G, Jasinski J B 2021 *Npj 2 D Mater. Appl.* **5** 30
[246] Stark M S, Kuntz K L, Martens S J, Warren S C 2019 *Adv. Mater.* **31** 1808213
[247] Kim N, Kim K S, Jung N, Brus L, Kim P 2011 *Nano Lett.* **11** 860
[248] Raza A, Hassan J Z, Ikram M, Ali S, Farooq U, Khan Q, Maqbool M 2021 *Adv. Mater. Interfaces* **8** 2002205
[249] Jung Y, Zhou Y, Cha J J 2016 *Inorg. Chem. Front.* **3** 452
[250] Bointon T H, Khrapach I, Yakimova R, Shytov A V, Craciun M F, Russo S 2014 *Nano Lett.* **14** 1751
[251] Zhou J Y, Lin Z Y, Ren H Y, Duan X D, Shakir I, Huang Y, Duan X F 2021 *Adv. Mater.* **33** 2004557
[252] Zhao X, Song P, Wang C, Riis-Jensen A C, Fu W, Deng Y, Wan D, Kang L, Ning S, Dan J, Venkatesan T, Liu Z, Zhou W, Thygesen K S, Luo X, Pennycook S J, Loh K P 2020 *Nature* **581** 171
[253] Guo Y, Liu N, Zhao Y, Jiang X, Zhou S, Zhao J J 2020 *Chin. Phys. Lett.* **37** 107506
[254] Li Q Q, Li S, Wu D, Ding Z K, Cao X H, Huang L, Pan H, Li B, Chen K Q, Duan X D 2021 *Appl. Phys. Lett.* **119** 162402
[255] Wang N, Tang H, Shi M, Zhang H, Zhuo W, Liu D, Meng F, Ma L, Ying J, Zou L, Sun Z, Chen X H 2019 *J. Am. Chem. Soc.* **141** 17166
[256] 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
[257] 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
[258] Kabiraj A, Mahapatra S 2020 *J. Phys. Chem. C* **124** 1146
[259] Guo Y, Yuan S, Wang B, Shi L, Wang J 2018 *J. Mater. Chem. C* **6** 5716
[260] He J J, Ding G Q, Zhong C Y, Li S, Li D F, Zhang G 2019 *J. Mater. Chem. C* **7** 5084
[261] Zhu W X, Song C, Zhou Y J, Wang Q, Bai H, Pan F 2021 *Phys. Rev. B* **103** 224404
[262] Zhang J, Guo Y, Li P, Wang J, Zhou S, Zhao J, Guo D, Zhong D Y 2021 *J. Phys. Chem. Lett.* **12** 2199
[263] Zhao Y G, Lin L F, Zhou Q H, Li Y H, Yuan S J, Chen Q, Dong S, Wang J L 2018 *Nano Lett.* **18** 2943
[264] Wang R, Su Y, Yang G, Zhang J F, Zhang S 2020 *Chem. Mater.* **32** 1545
[265] Avsar A, Ciarrocchi A, Pizzochero M, Unuchek D, Yazyev O V, Kis A 2019 *Nat. Nanotechnol.* **14** 674
[266] Yang L, Wu H, Zhang W F, Lou X, Xie Z J, Yu X, Liu Y, Chang H X 2019 *Adv. Electron. Mater.* **5** 1900552
[267] Chen R, Luo F C, Liu Y Z, Song Y, Dong Y, Wu S, Cao J H, Yang F Y, N'diaye A, Shafer P, Liu Y, Lou S, Huang J W, Chen X, Fang Z X, Wang Q J, Jin D F, Cheng R, Yuan H T, Birgeneau R J, Yao J 2021 *Nat. Commun.* **12** 3952
[268] Paudel T R, Tsymbal E Y 2019 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11** 15781
[269] Li X L, Lu J T, Zhang J, You L, Su Y R, Tsymbal E Y 2019 *Nano Lett.* **19** 5133
[270] Gong S J, Gong C, Sun Y Y, Tong W Y, Duan C G, Chu J H, Zhang X 2018 *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **115** 8511
[271] Song C, Zhang R Q, Liao L Y, Zhou Y J, Zhou X F, Chen R Y, You Y F, Chen X Z, Pan F 2021 *Prog. Mater. Sci.* **118** 100761
[272] Li Y C, Edmonds K W, Liu X H, Zheng H Z, Wang K Y 2019 *Adv. Quantum Technol.* **2** 1800052
[273] Ramaswamy R, Lee J M, Cai K M, Yang H 2018 *Appl. Phys. Rev.* **5** 031107
[274] Xue F, Haney P M 2021 *Phys. Rev. B* **104** 224414
[275] Qiu X P, Shi Z, Fan W J, Zhou S M, Yang H 2018 *Adv. Mater.* **30** 1705699
[276] Smaili I, Laref S, Garcia J H, Schwingenschlogl U, Roche S, Manchon A 2021 *Phys. Rev. B* **104** 104415
[277] Zollner K, Petrovic M D, Dolui K, Plechac P, Nikolic B K, Fabian J 2020 *Phys. Rev. Res.* **2** 043057
[278] He K, Wang Y Y, Xue Q K 2014 *Nat. Sci. Rev.* **1** 38
[279] Chang C Z, Zhang J S, Feng X, Shen J, Zhang Z C, Guo M H, Li K, Ou Y B, Wei P, Wang L L, Ji Z Q, Feng Y, Ji S H, Chen X, Jia J F, Dai X, Fang Z, Zhang S C, He K, Wang Y Y, Lu L, Ma X C, Xue Q K 2013 *Science* **340** 167
[280] Shi G, Zhang M J, Yan D Y, Feng H L, Yang M, Shi Y G, Li Y Q 2020 *Chin. Phys. Lett.* **37** 047301
[281] Tong Q J, Liu F, Xiao J, Yao W 2018 *Nano Lett.* **18** 7194
[282] Von Bergmann K, Kubetzka A 2017 *Phys. World* **30** 25
[283] Fert A, Reyren N, Cros V 2017 *Nat. Rev. Mater.* **2** 17031
[284] Finocchio G, Buttner F, Tomasello R, Carpentieri M, Klaui M 2016 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **49** 423001
[285] Bogdanov A N, Panagopoulos C 2020 *Nat. Rev. Phys.* **2** 492
[286] Garst M, Waizner J, Grundler D 2017 *J. Phys. D:Appl. Phys.* **50** 293002
[287] Everschor-Sitte K, Masell J, Reeve R M, Klaui M 2018 *J. Appl. Phys.* **124** 240901
[288] Chen S Q, Yuan S, Hou Z P, Tang Y L, Zhang J P, Wang T, Li K, Zhao W W, Liu X J, Chen L, Martin L W, Chen Z H 2021 *Adv. Mater.* **33** 2000857
[289] Yuan J R, Yang Y M, Cai Y Q, Wu Y H, Chen Y P, Yan X H, Shen L 2020 *Phys. Rev. B* **101** 094420
[290] Zhang L S, Zhou J, Li H, Shen L, Feng Y P 2021 *Appl. Phys. Rev.* **8** 021308
[291] Yan Z, Zhang R Q, Dong X L, Qi S F, Xu X H 2020 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **22** 14773
[292] Wang Z, Sapkota D, Taniguchi T, Watanabe K, Mandrus D, Morpurgo A F 2018 *Nano Lett.* **18** 4303
[293] Lin Z Z, Chen X 2020 *Adv. Electron. Mater.* **6** 1900968
[294] Feng Y P, Shen L, Yang M, Wang A Z, Zeng M G, Wu Q Y, Chintalapati S, Chang C R 2017 *Wires. Comput. Mol. Sci.* **7** e1313
[295] Datta S, Das B 1990 *Appl. Phys. Lett.* **56** 665

[296] Jiang S W, Li L Z, Wang Z F, Shan J, Mak K F 2019 *Nat. Electron.* **2** 159
[297] Patil R A, Tu H W, Jen M H, Lin J J, Wu C C, Yang C C, Pham D V, Tsai C H, Lai C C, Liou Y, Jian W B, Ma Y R 2020 *Mater. Today Phys.* **12** 100174
[298] Wu B C, Quhe R G, Yang J, Liu S Q, Shi J J, Lu J, Du H L 2021 *Adv. Theor. Simul.* **4** 2000238
[299] Xu Y, Ray A, Shao Y T, Jiang S W, Lee K, Weber D, Goldberger J E, Watanabe K, Taniguchi T, Muller D A, Mak K F, Shan J 2022 *Nat. Nanotechnol.* **17** 143

SPECIAL TOPIC—Novel properties of low-dimensional materials

Recent research advances in two-dimensional magnetic materials*

Liu Nan-Shu† Wang Cong Ji Wei‡

(*Beijing Key Laboratory of Optoelectronic Functional Materials & Micro-Nano Devices*, *Department of Physics*, *Renmin University of China*, *Beijing* 100872, *China*)

(Received 19 February 2022; revised manuscript received 11 May 2022)

Abstract

Two-dimensional (2D) magnetic materials with magnetic anisotropy can form magnetic order at finite temperature and monolayer limit. Their macroscopic magnetism is closely related to the number of layers and stacking forms, and their magnetic exchange coupling can be regulated by a variety of external fields. These novel properties endow 2D magnetic materials with rich physical connotation and potential application value, thus having attracted extensive attention. In this paper, the recent advances in the experiments and theoretical calculations of 2D magnets are reviewed. Firstly, the common magnetic exchange mechanisms in several 2D magnetic materials are introduced. Then, the geometric and electronic structures of some 2D magnets and their magnetic coupling mechanisms are introduced in detail according to their components. Furthermore, we discuss how to regulate the electronic structure and magnetism of 2D magnets by external (field modulation and interfacial effect) and internal (stacking and defect) methods. Then we discuss the potential applications of these materials in spintronics devices and magnetic storage. Finally, the encountered difficulties and challenges of 2D magnetic materials and the possible research directions in the future are summarized and prospected.

Keywords: two-dimensional magnetic materials, magnetic mechanism, external field modulation, magnetic tunneling junction, spintronics

PACS: 75.70.Ak, 75.25.–j, 75.30.–m, 72.80.Ga **DOI:** 10.7498/aps.71.20220301

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11974422, 12104504) and the Strategic Priority Research Program of Chinese Academy of Sciences, China (Grant No. XDB30000000).

† Corresponding author. E-mail: liuns@ruc.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: wji@ruc.edu.cn

物理学报 Acta Physica Sinica
Chinese Physical Society
Institute of Physics, CAS

二维磁性过渡金属卤化物的分子束外延制备及物性调控

李培根　张济海　陶野　钟定永

Two-dimensional magnetic transition metal halides: molecular beam epitaxy growth and physical property modulation

Li Pei-Gen　Zhang Ji-Hai　Tao Ye　Zhong Ding-Yong

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 71, 127505 (2022)　DOI: 10.7498/aps.71.20220727
在线阅读 View online: https://doi.org/10.7498/aps.71.20220727
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

超高真空条件下分子束外延生长的单层二维原子晶体材料的研究进展
Research progress of monolayer two-dimensional atomic crystal materials grown by molecular beam epitaxy in ultra-high vacuum conditions
物理学报. 2020, 69(11): 118101　https://doi.org/10.7498/aps.69.20200174

二维拓扑绝缘体的扫描隧道显微镜研究
Scanning tunneling microscopy study on two-dimensional topological insulators
物理学报. 2019, 68(22): 226801　https://doi.org/10.7498/aps.68.20191631

超高真空构筑新型二维材料及其异质结构
Novel two-dimensional materials and their heterostructures constructed in ultra-high vacuum
物理学报. 2022, 71(10): 106801　https://doi.org/10.7498/aps.71.20212407

二维过渡金属硫属化合物相变方法的研究进展
Research progress of two-dimensional transition metal dichalcogenide phase transition methods
物理学报. 2020, 69(24): 246101　https://doi.org/10.7498/aps.69.20200965

一种铅铋合金薄膜低温相的结构及超导物性表征
Characterization of structure and superconducting properties of low-temperature phase of Pb-Bi alloy films
物理学报. 2021, 70(17): 170703　https://doi.org/10.7498/aps.70.20210482

Be, Si掺杂调控GaAs纳米线结构相变及光学特性
Studies of Be, Si doping regulated GaAs nanowires for phase transition and optical properties
物理学报. 2021, 70(20): 207804　https://doi.org/10.7498/aps.70.20210782

专题: 低维材料的新奇物性

二维磁性过渡金属卤化物的分子束外延制备及物性调控*

李培根[1)2)] 张济海[1)2)] 陶野[1)2)] 钟定永[1)2)†]

1) (中山大学物理学院, 广州 510275)

2) (中山大学, 光电材料与技术国家重点实验室, 广州 510275)

(2022 年 4 月 17 日收到; 2022 年 5 月 18 日收到修改稿)

二维磁性材料的自发磁化可以维持到单层极限下, 为在二维尺度理解和调控磁相关性质提供了一个理想的平台, 也使其在光电子学和自旋电子学等领域具有重要的应用前景. 晶体结构为层状堆叠的过渡金属卤化物具有部分填充的 d 轨道和较弱的范德瓦耳斯层间相互作用等特性, 是合适的二维磁性候选材料. 结合分子束外延 (MBE) 技术, 不仅可以精准调控二维磁性材料生长达到单层极限, 而且可以结合扫描隧道显微术等先进实验技术开展原子尺度上的物性表征和调控. 本文详细介绍了多种二维磁性过渡金属卤化物的晶体结构和磁结构, 并展示了近几年来通过 MBE 技术生长的二维磁性过渡金属卤化物以及相应的电学和磁学性质. 随后, 讨论了基于 MBE 方法对二维磁性过渡金属卤化物的物性进行调控的方法, 包括调控层间堆垛、缺陷工程以及构筑异质结. 最后, 总结并展望了二维磁性过渡金属卤化物研究领域在未来的发展机会与挑战.

关键词: 过渡金属卤化物, 分子束外延, 扫描隧道显微术, 二维磁性

PACS: 75.70.Ak, 68.37.Ef, 37.20.+j **DOI:** 10.7498/aps.71.20220727

1 引 言

二维材料, 是指具有单层或少层原子厚度且表面无悬挂键的二维晶体[1]. 2004 年, 英国曼彻斯特大学物理学家 Geim 和 Novoselov 采用微机械剥离法成功分离出单层厚度的石墨, 即石墨烯[2], 首先实现了真正意义上的二维材料. 除了石墨烯以外, 单元素烯类[3]、过渡金属碳 (氮) 化合物[4]、过渡金属硫族化物 (TMDCs)[5]、六方氮化硼[6] 等新型二维材料的发现丰富了二维材料大家族. 这个大家族现在已经囊括了具有金属、半金属、半导体、绝缘体和超导体等不同电学性质的成员. 更重要的是, 二维材料层间以范德瓦耳斯 (vdW) 相互作用结合, 可以简单地采用堆垛不同电学性质的二维材料的方法构建性能优异的功能电子器件[7−9], 有助于得到具有柔性、超薄等特性的新一代电子设备.

除了调控电子的电荷属性构筑的电子学器件, 进一步利用电子的自旋属性进行信息存储、传输和处理的自旋电子学器件也逐渐成为大家关注的重点. 自旋电子学器件具有能耗低、信息存储密度高、响应速率快等优势, 作为未来信息电子技术被寄予厚望. 随着低维材料的蓬勃发展, 能否基于二维材料制备自旋电子学器件成为大家关心的问题. 磁性材料是自旋电子学器件的基础, 因此, 寻找二维体系下能够保持长程磁有序的磁性材料对制备基于二维材料的自旋电子学器件尤为重要. 然而, Mermin-Wagner 理论[10] 表明, 在一维或二维的各

* 国家自然科学基金 (批准号: 11974431, 92165204, 11832019) 和广东省基础与应用基础研究基金 (批准号: 2021B0301030002) 资助的课题.

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

© 2022 中国物理学会 Chinese Physical Society

向同性 Heisenberg 体系中自旋波是无能隙激发, 很难存在长程磁有序. 早期的二维磁性体系相关实验研究主要集中于在非磁的二维材料中通过引入外部微扰来诱导磁性. 例如, 可以通过吸附氢原子[11,12]、引入空位缺陷[13]、掺杂磁性原子[14]在石墨烯中诱导局域磁矩, 也可以通过引入钇铁石榴石[15]等磁性衬底产生磁近邻效应诱导出长程磁有序. 然而, 这些外部微扰诱导的磁结构容易受到缺陷类型、掺杂浓度和界面散射等因素影响, 限制了进一步在实际器件中的应用. 因此, 寻求具有本征磁性的二维材料是实现低维自旋电子器件的关键. 2017 年, 美国华盛顿大学许晓栋课题组和美国加州大学伯克利分校张翔课题组通过磁光克尔效应 (MOKE) 分别在单层 CrI_3[16] 和双层 $Cr_2Ge_2Te_6$[17] 中发现了长程铁磁序, 这两种二维本征磁性材料的发现说明 vdW 磁性材料的本征磁有序可能延续到单层极限, 为二维磁性研究打开了一扇新的大门. 随后, $FePS_3$[18], VSe_2[19], $CrBr_3$[20,21], $CrCl_3$[22], $Fe_3Ge_2Te_2$[23,24], $MnBi_2Te_4$[25,26] 等多种 vdW 二维磁性材料相继被证明具有长程磁有序. 二维磁性材料中的磁各向异性是其能够绕过 Mermin-Wagner 定理限制, 在有限温度保持长程磁有序的原因. 对于二维体系, 当引入磁各向异性时, 自旋波从无能隙激发转变为有能隙激发, 可以抵抗一定的热涨落, 从而保持长程磁有序. 除了打开自旋波激发的能隙, 磁各向异性对二维材料的磁结构也有显著的影响: 对于 CrI_3 和 $CrBr_3$, 其磁易轴垂直于材料所在平面, 可以由自旋限定在向上或者向下的二维 Ising 模型来描述[16,20,27]; 而 $CrCl_3$的磁易轴位于面内, 其磁结构符合自旋限定在平面内的二维 XY 模型[22]; 对于 $Cr_2Ge_2Te_6$ 而言, 其磁有序可以由各向异性的二维 Heisenberg 模型来描述[17,28].

磁性 vdW 晶体具有天然的层状结构和高度结晶性, 为制备本征二维磁性材料提供了广阔的来源. 过渡金属卤化物就是其中典型的代表, 其内部的过渡金属阳离子可以具有部分填充的 d 轨道而带有净磁矩, 具备产生宏观磁有序的基础. 由于 vdW 材料层间结合较弱, 机械剥离法首先被用来制备二维磁性材料, 目前已成功在过渡金属卤化物 CrI_3[16], $CrCl_3$[29], $CrBr_3$[21] 和 VI_3[30,31] 晶体中剥离出单层或少层样品, 结合 MOKE、隧穿磁阻效应、极化光致发光、X 射线磁圆二色性谱 (XMCD) 等磁性探测手段证实了其具有自发的铁磁或反铁磁序. 机械剥离方法是一种廉价且容易制备出高质量二维材料的方法, 然而基于这种制备方法得到的样品层数的可控性较差, 且样品尺寸一般在微米量级, 虽然足够进行实验室中的研究, 但不足以满足大规模工业化生产的需要. 因此, 需要发展能够得到大规模高品质二维磁性材料的制备方法. 化学气相沉积方法 (CVD)被认为是一种迅速而有效的合成各种二维晶体的方法, 通过调整 CVD 过程中的生长参数来实现可控生长, 此方法也被用于合成二维磁性材料[32–34]. 实际上, CVD 方法更容易制备相对较厚的二维纳米片, 较难获得单层极限的二维磁性材料. 分子束外延 (MBE)生长作为一种广泛应用于基础研究和工业领域的薄膜生长技术, 在制备单层薄膜样品上具有独特优势, 适用于制备单层的二维磁性材料. 通过调节沉积速率和衬底温度等生长参数, 可以精准控制每一原子层的生长模式, 从而获得高质量的二维或薄膜样品. 除了制备单一化学组分的二维磁性材料薄膜, MBE 这种精细的生长方式还可以用于制备二维磁性异质结, 这为构筑各种自旋电子学异质结器件提供了便利. 更重要的是, MBE 可以与扫描隧道显微镜 (STM)、XMCD 等超高真空环境下的表面分析技术结合, 实现对二维磁性材料的结构及磁性特征的原位研究. 本文总结了近几年 MBE 生长二维磁性过渡金属卤化物的进展, 详细介绍了二维磁性过渡金属卤化物的结构、电学和磁学性质, 同时, 讨论和分析了基于 MBE 对其物性调控的方法.

2 分子束外延技术

MBE 是一种在超高真空环境下外延薄膜生长技术, 设备示意图如图 1 所示. 在超高真空环境中, 组成薄膜的各元素在束源中加热成定向分子束直接沉积到衬底表面键合成膜. 超高真空环境中残余气体分子浓度极低, 可有效降低其与定向分子束的碰撞概率, 同时也可以保证外延衬底表面的清洁度, 避免杂质等污染物对薄膜的影响, 从而保证高质量薄膜的形成. 所需生长的束源材料通常为固态, 放置在真空腔室的坩埚里, 通过加热坩埚使得源材料从坩埚中以原子或分子的形式呈束流状喷射出来. 有时也采用气态束源, 通过直接加热或射频加热产生活性分子或原子束. 通过调节束源温度, 可以精确控制各分子束流强度和沉积速率,

从而实现薄膜的原子层级可控生长. 同时, 通过调节衬底温度可以优化薄膜生长的热力学和动力学过程. 在生长过程中, 利用反射式高能电子衍射仪或低能电子衍射仪等表面晶体结构分析手段, 可以原位实时监控薄膜原子结构和形貌. 另外, 可以调控束源源口挡板的开闭来逐层定制式的生长所需的薄膜样品, 实现同质外延及异质外延膜的生长. 基于这些优异的特性, MBE 被广泛用于高品质外延薄膜和半导体量子点等表面纳米结构的可控制备.

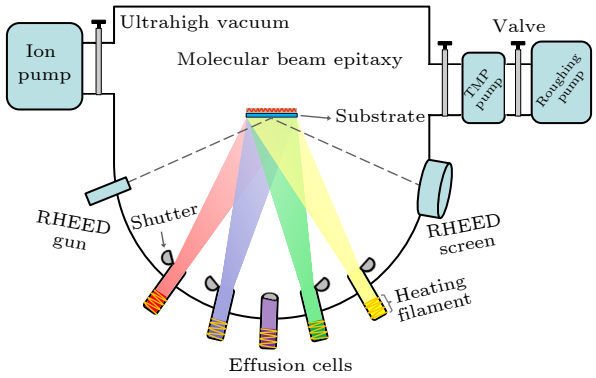


图 1 分子束外延设备示意图

Fig. 1. Schematic of molecular beam epitaxy.

3 MBE 制备二维磁性过渡金属卤化物

层状过渡金属卤化物 MX_y (M 为过渡金属元素, X 为卤族元素) 可以按照元素配比主要分为两大类: 二卤化物 (MX_2)和三卤化物 (MX_3). 对于单层二卤化物 MX_2, 每个过渡金属 M^{2+}离子与 6 个卤素 X^-离子配位形成三角晶格排列的边共享的八面体, 其中过渡金属 M^{2+}离子位于八面体中心, 卤素 X^-离子位于八面体顶点, 如图 2(a) 所示. 理论预测的单层二卤化物铁磁材料有: CrI_2[35], FeX_2[36–38], CoX_2 (X=Cl/Br) [36–38], $NiCl_2$[39] 等. 反铁磁材料有: VX_2[36–38], CrX_2 (X = Cl/Br) [36–38], MnX_2[36–38] 等. 另外还有螺旋磁材料 NiX_2 (X = Br/I) [40,41], CoI_2[42] 等. 对于单层三卤化物 MX_3, 每个过渡金属 M^{3+}离子与 6 个卤素 X^-离子形成六角蜂窝晶格排列的边共享的八面体, 如图 2(b) 所示. 理论上预测的单层三卤化物铁磁材料 [43] 有: VX_3, CrX_3, MnX_3, NiX_3. 反铁磁材料 [43] 有 FeX_3. 阻挫磁材料有 α-$RuCl_3$[44,45]. 详细的实验及理论预测的单层过渡金属卤化物的结构和磁性特征总结在表 1 中. 过渡金属卤化物具有丰富的磁结构以及层状 vdW 特征, 可以应用于基于二维磁性的自旋电子学器件, 也可以作为二维磁性相关的磁性基础研究平台. 利用 MBE 技术可以实现二维过渡金属卤化物的可控制备, 以下将以具体材料为线索, 详细介绍目前 MBE 生长二维磁性过渡金属卤化物的进展情况.

3.1 CrI_3

体相 CrI_3 有两种不同的堆垛结构: 低温时, 为空间群 $R\bar{3}$的菱方相 BiI_3 结构, 而在高温时, 变为空间群 $C2/m$ 的单斜相 $AlCl_3$ 结构, 相变温度为 210—220 K[63]. 体相为层间铁磁耦合的铁磁相, 磁易轴为 c 轴, 居里温度为 61 K, 当解理到单层极限时, 层内的铁磁有序仍然存在, 仅仅是居里温度略微降低至 45 K[16]. 少层 CrI_3 表现出与体相不同的层间反铁磁耦合. 复旦大学吴施伟课题组 [71] 观察到双层 CrI_3 层间反铁磁结构所产生的巨大非互易

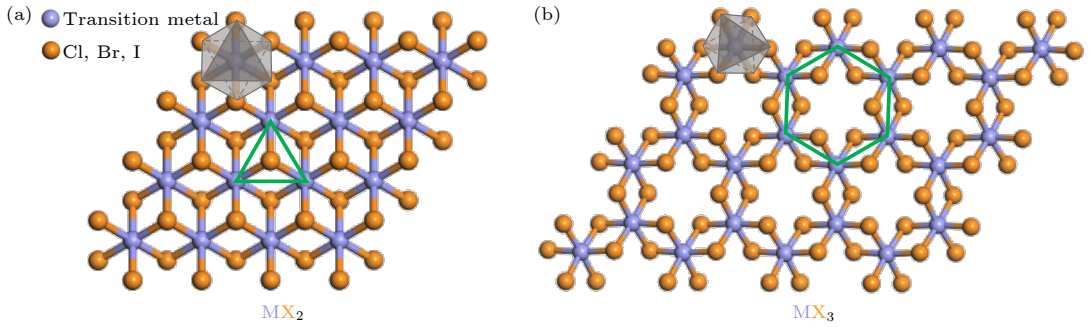


图 2 (a) 单层 MX_2 俯视图, 过渡金属 M^{2+}离子与 6 个 X^-离子配位形成三角晶格 (绿色三角形) 排列的边共享八面体 (灰色); (b) 单层 MX_3 俯视图, 过渡金属 M^{3+}离子与 6 个 X^-离子配位形成六角蜂窝晶格 (绿色六边形) 排列的边共享八面体 (灰色)

Fig. 2. (a) Monolayer MX_2 top view, transition metal M^{2+} ions are coordinated to six X^- ions forming edge-sharing octahedra (grey) arranged in triangular lattice (green triangle); (b) monolayer MX_3 top view, transition metal M^{3+} ions are coordinated to six X^- ions forming edge-sharing octahedra (grey) arranged in hexagonal honeycomb (green hexagon) lattice.

表 1 二维磁性过渡金属卤化物

Table 1. Two-dimensional magnetic transition metal halides.

材料	面内晶格常数/Å	磁耦合	转变温度	磁易轴	单层电学性质	参考文献
VCl_2	3.58	120°-AFM/bulk 120°-AFM/1L	T_N = 36 K/bulk	//	Insulator	[36–38, 46]
VBr_2	3.76	120°-AFM/bulk 120°-AFM/1L	T_N = 30 K/bulk	//	Insulator	[36–38, 46]
VI_2	4.04	AFM /bulk 120°-AFM/1L	T_N = 16 K/bulk	//	Insulator	[36–38, 46]
$CrCl_2$	3.55	AFM/1L		⊥		[36, 38]
$CrBr_2$	3.74	AFM/1L		⊥		[36, 38]
CrI_2^*	a_1 = 3.88, a_2 = 4.23, a_3 = 4.18	FM/1L		⊥	Mott insulator	[35]
$MnCl_2$	3.64	AFM/bulk 120°-AFM/1L	T_N = 2 K/bulk	//	Insulator	[36, 38, 47]
$MnBr_2$	3.80	AFM/bulk 120°-AFM/1L	T_N = 2 K/bulk	//	Insulator	[36, 38, 48]
MnI_2^*	4.06	HM/bulk 120°-AFM/1L	T_N = 3.4 K/bulk	//	Insulator	[36, 38, 49]
$FeCl_2^*$	3.43	AFM/bulk FM/1L	T_N = 24 K/bulk T_C = 109 K/1L	⊥	HM	[37, 38, 50]
$FeBr_2$	3.63	AFM/bulk FM/1L	T_N = 14 K/bulk T_C = 81 K/1L	⊥	HM	[37, 38, 50]
FeI_2	3.91	AFM/bulk FM/1L	T_N = 9 K/bulk T_C = 42 K/1L	⊥	HM	[37, 38, 51]
$CoCl_2$	3.42	AFM/bulk FM/1L	T_N = 25 K/bulk T_C = 85 K/1L	//	Insulator	[37, 38, 52]
$CoBr_2$	3.62	AFM/bulk FM/1L	T_N = 18 K/bulk T_C = 23 K/1L	//	Insulator	[37, 38, 50]
CoI_2	3.80	HM/bulk HM	T_N = 11 K/bulk		Insulator	[42, 53]
$NiCl_2$	3.50	AFM/bulk FM/1L	T_N = 52 K/bulk T_C = 118 K/1L	//	Insulator	[38, 39, 54]
$NiBr_2^*$	3.80	HM/bulk Noncollinear/1L	T_N = 23 K/bulk T_C = 28 K/1L	//	Ferroelectric insulator	[40, 55]
NiI_2	3.88	HM/bulk HM/1L	T_N = 60 K/bulk T_N = 21 K/1L		Ferroelectric semiconductor	[41]
VCl_3	6.28	AFM/bulk FM/1L	T_N = 20 K/bulk T_C = 80 K/1L	⊥	DHM	[56, 57]
VBr_3	6.37	AFM/bulk FM/1L	T_N = 27 K/bulk T_C = 20 K/1L	//	Semiconductor	[58, 59]
VI_3	6.83	FM/ interlayer FM/ intralayer	Tc = 50 K/bulk T_C = 60 K/1L	⊥	Mott insulator	[30, 60]
$CrCl_3^*$	6.01	AFM/ interlayer FM/ intralayer	T_N = 17 K/bulk T_C = 13 K/1L	//	Semiconductor	[22, 61]
$CrBr_3^*$	6.30	FM/ interlayer FM/ intralayer	Tc = 37 K/bulk T_C = 34 K/1L	⊥	Semiconductor	[20, 62]

表 1（续） 二维磁性过渡金属卤化物

Table 1 (continued). Two-dimensional magnetic transition metal halides.

材料	面内晶格常数/Å	磁耦合	转变温度	磁易轴	单层电学性质	参考文献
CrI_3^*	6.95	FM/ intralayer AFM/ few L	$Tc = 61$ K/bulk $T_C = 45$ K/1L	⊥	Semiconductor	[16, 63]
$MnCl_3$	6.21	FM/1L		//	DHM	[64]
$MnBr_3$	6.58	FM/1L		//	DHM	[64]
MnI_3	7.08	FM/1L		//	DHM	[64]
$FeCl_3$	6.22	HM/bulk FM/1L	$T_N = 15$ K/bulk	⊥	Semiconductor	[65, 66]
$FeBr_3$	6.61	AFM/bulk FM	$T_N = 16$ K/bulk	⊥	Semiconductor	[65, 67]
FeI_3	7.12	FM/1L		⊥	Semiconductor	[65]
$NiCl_3$	5.94	FM/1L	$T_C = 497$ K/1L	⊥	DHM	[68]
$NiBr_3$	6.31	FM/1L	$T_C = 595$ K/1L	//	DHM	[68]
NiI_3	6.82	FM/1L	$T_C = 682$ K/1L	⊥	DHM	[68]
α-$RuCl_3^*$	6.19	AFM QSL/bulk AFM QSL/1L	$T_N = 7$ K/bulk		Mott insulator	[44, 45, 69]
$RuBr_3$	6.25	FM/1L		⊥	TI	[70]
RuI_3	7.10	FM/1 L	$T_C = 360$ K/1L	⊥	TI	[70]

注: FM, AFM, HM, QSL分别表示铁磁态、反铁磁态、螺旋磁态、量子自旋液体态. 在表格中, 灰色填充表示理论计算预测的二维磁性过渡金属卤化物; 黄色填充表示已合成的二维磁性过渡金属卤化物, 但是还缺乏磁性表征; 绿色填充表示已证实的二维磁性过渡金属卤化物. *表示已实现MBE制备的过渡金属卤化物. //和⊥分别表示平面内、平面外磁易轴. HM, DHM和TI分别表示磁性半金属、狄拉克半金属和拓扑绝缘体.

的二次谐波特征. 对于双层 CrI_3, 可以施加一个 0.7 T 大小的面外磁场来诱导磁基态从层间反铁磁排列转变为铁磁排列的自旋翻转过程 [16]. 而对于更厚的 CrI_3 薄片, 随着面外磁场增大, 将会经历逐层自旋翻转过程, 直至各层磁矩取向一致. 基于此特征, 美国华盛顿大学许晓栋课题组 [72] 发现 4 层 CrI_3 与石墨烯构成的磁性隧道结可以产生高达 19000% 的磁阻率, 展现了二维磁性材料在自旋电子学应用的巨大潜力. 另一方面, 少层 CrI_3 与体相不同层间磁耦合的起源也受到了广泛关注. 理论计算 [73,74] 表明, 低温相的 CrI_3 层间为铁磁耦合, 而高温相 CrI_3 层间为反铁磁耦合, 而这与实验上观测到薄层 CrI_3 在低温下层间为反铁磁耦合的特征相冲突. Ubrig 等 [75] 通过极化拉曼谱观察到薄层 CrI_3 从室温降温至 5 K 过程中并未出现结构相变, 说明薄层 CrI_3 晶体结构在低温下仍为高温相是其表现出层间反铁磁耦合的原因. 此外, 双层 CrI_3 的磁基态可以很容易被电场 [76–78] 调控, 实现从反铁磁到铁磁的转变, 表现出了在电驱动自旋电子器件方面的应用价值.

CrI_3 加热后会分解释放出碘原子, 难以实现单源生长, 而需要采用同时沉积铬和碘的双源生长模式. 然而, 若直接采用易挥发的单质碘作为束源, 容易污染真空腔和真空泵. 中山大学钟定永课题组 [79] 采用热解 CrI_3 粉末释放出来的碘原子/分子与铬原子共沉积的方法, 成功实现了单层 CrI_3 在 Au(111) 和高定向热解石墨 (HOPG) 表面的 vdW 外延生长, 如图 3(a) 和图 3(b) 所示. Au(111) 表面对碘原子具有较强的吸附能力, 会优先在 Au(111) 表面吸附一层碘原子层, 既隔绝了铬原子与 Au(111) 表面的合金化, 同时也可保证在表面上有足量的碘原子与铬原子反应生成 CrI_3. 在保持 Au(111) 衬底 150 ℃ 情况下, 单层 CrI_3 在 Au(111) 表面的晶粒尺寸可达到 150—200 nm, 且随着共沉积时间延长, 可以达到满单层. 然而, 惰性的 HOPG 表面很难保证充足的碘气氛使其与铬原子反应形成 CrI_3, 因此需要采用两步法在 HOPG 表面上制备单层 CrI_3 薄膜, 即先室温共沉积碘和铬原子, 再对样品进行从室温升至 190 ℃ 的退火处理, 其中升温时间为 10 min 左右. 由于不可避免的低温反应过程, CrI_3 在 HOPG 表面表现为枝状岛. 单层 CrI_3 在 Au(111) 表面具有以周期 2.93 nm 的点状相为主的多种

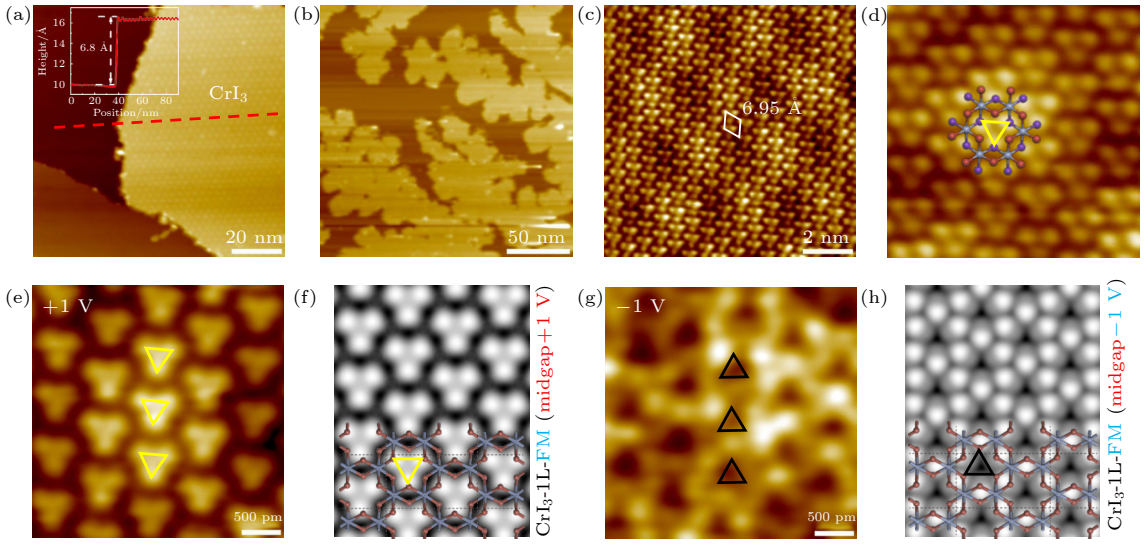


图 3 (a) 单层 CrI_3 生长在 Au(111) 表面; (b) 单层 CrI_3 生长在 HOPG 表面; (c), (d) 单层 CrI_3 原子分辨 STM 图; (e), (f) 单层 CrI_3 在偏压为 1 V 时的 STM 图和模拟图; (g), (h) 单层 CrI_3 在偏压为–1 V 时的 STM 图和模拟图[79]

Fig. 3. (a) Monolayer CrI_3 grown on Au(111) surface; (b) monolayer CrI_3 grown on HOPG surface; (c), (d) atomic-resolved STM image of monolayer CrI_3; (e), (f) experimental and simulated STM images at V_s = 1 V; (g), (h) experimental and simulated STM images at V_s = –1 V[79].

moiré云纹结构, 这是由于单层 CrI_3 与 Au(111) 间存在一层碘原子, 而在不同的生长条件下, 这一碘原子层具有不同的周期, 从而与上层的 CrI_3 产生不同的云纹结构. 高分辨 STM 图显示单层 CrI_3 的表层 3 个近邻碘原子三聚构成基本的结构单元, 其晶格常数为 6.95 Å, 这与机械剥离的 CrI_3 薄层[80]表观形貌结构一致, 如图 3(c) 和图 3(d) 所示. 扫描隧道谱 (STS) 结果表明, 单层 CrI_3 在 Au(111) 表面的价带顶和导带底分别位于–0.75 eV 和 0.5 eV, 带隙值为 1.25 eV, 与极化的光致发光测量的机械剥离的单层 CrI_3 带隙值相近[81]. 变偏压的 STM 图和第一性原理计算 (DFT) 结果揭示了单层 CrI_3 占据态与未占据态在表层的空间分布具有差异性, 未占据态偏向于 Cr 蜂窝中心上方, 形成三角形亮区, 如图 3(e) 和图 3(f). 而占据态的分布主要局域在 Cr-Cr 桥位处, 从而形成三角形暗孔, 如图 3(g) 和图 3(h). 未占据态和占据态的 STM 图像不同是由于其分别由最上层碘原子层的 p_x/p_y 和 p_z 轨道贡献, 具有不同的空间分布. 单层 CrI_3 的铁磁来源于 Cr-I-Cr 的超交换相互作用, 其中碘原子的 p_x/p_y 和 p_z 轨道在磁交换中扮演了关键角色, 结合变偏压 STM 图, 可以清楚观测到最上层碘原子的 p_x/p_y 和 p_z 轨道的空间分布, 这为进一步理解 CrI_3 铁磁超交换机理提供了帮助.

3.2 $CrBr_3$

$CrBr_3$ 晶体是一种层状磁性 Mott 绝缘体[82], 与 CrI_3 类似, 体相也有两种堆垛结构[63]: 菱方相和单斜相. 但 $CrBr_3$ 有更高的结构相变温度 (420 K), 因此从室温到低温下, $CrBr_3$ 体相都是菱方相. 非弹性中子衍射实验[62]证明了块体 $CrBr_3$ 居里温度为 37 K, 磁易轴为 c 轴. 新加坡南洋理工大学于霆课题组[21]通过机械剥离制备出单层厚度的 $CrBr_3$, 并通过极化的光致发光手段证明了单层极限下的 $CrBr_3$ 具有磁易轴为 c 轴的铁磁态, 居里温度为 34 K. 此外, 机械剥离的双层 $CrBr_3$ 仍然保持层间铁磁耦合, 这与双层 CrI_3 层间反铁磁磁耦合不同. 2019 年, 复旦大学高春雷和吴施伟课题组报道[20], 单层和双层 $CrBr_3$ 可以通过 $CrBr_3$ 粉末单源 MBE 外延生长在 HOPG 表面上. 单源保持 310 ℃ 热蒸发出 $CrBr_3$ 分子束, HOPG 衬底保持 230—250 ℃ 使得沉积到表面的 $CrBr_3$ 分子获得足够的热能在表面上充分扩散结晶, 从而获得高质量的 $CrBr_3$ 薄膜, 其中稍低的 230 ℃ 衬底温度更容易制备出双层 $CrBr_3$ 薄膜, 结果如图 4(a) 所示. 图 4(b) 所示的正偏压下的高分辨 STM 图表明单层 $CrBr_3$ 具有三重旋转对称性, 以 3 个溴原子组成溴的三聚为单位, 其平面内晶格常数为 6.3 Å. 单层 $CrBr_3$ 在费米能附近表现出半导体特征, 导带底大约位于

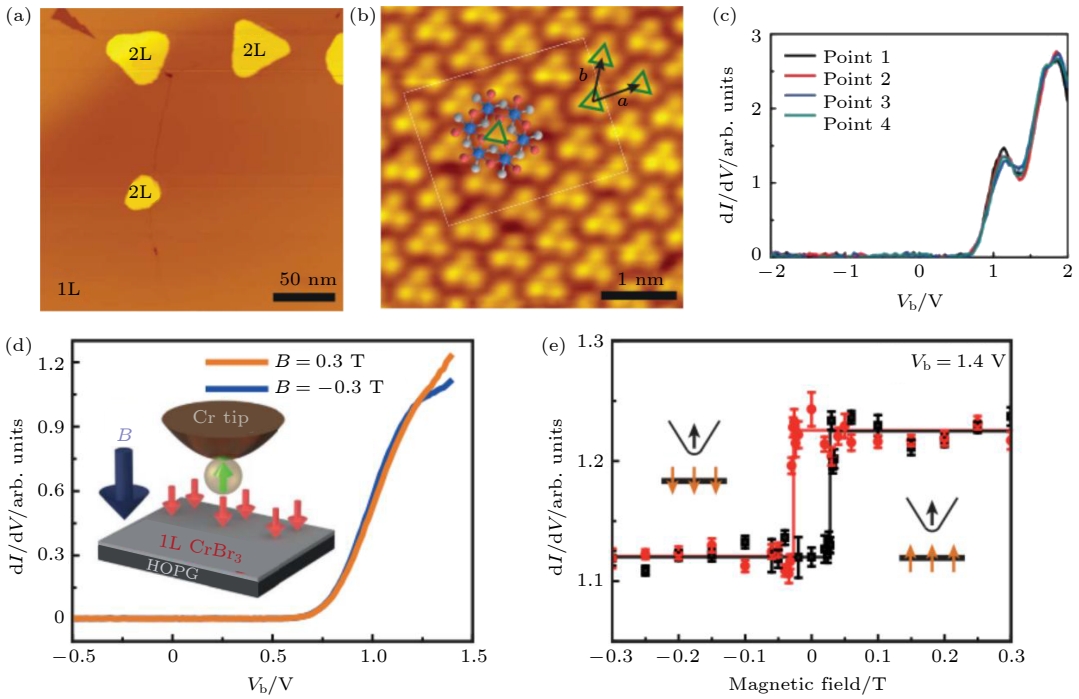


图 4 (a) 单层和双层 $CrBr_3$ 生长在 HOPG 表面上; (b) 单层 $CrBr_3$ 的原子分辨 STM 图; (c) 单层 $CrBr_3$ 的 dI/dV 谱; (d) 单层 $CrBr_3$ 的自旋极化隧穿谱; (e) 在偏压 1.4 V 处, 单层 $CrBr_3$ 在不同磁场下的 dI/dV 信号[20]

Fig. 4. (a) Growth of monolayer and bilayer $CrBr_3$ on HOPG surfaces; (b) atomic-resolved STM image of monolayer $CrBr_3$; (c) dI/dV spectra of monolayer $CrBr_3$; (d) spin-polarized tunneling spectra of monolayer $CrBr_3$; (e) dI/dV signals of monolayer $CrBr_3$ under different magnetic fields at $V_s = 1.4$ V[20].

0.75 eV, 如图 4(c). 进一步, 他们使用了自旋极化 STM 测量证实了单层 $CrBr_3$ 的铁磁性. 采用如图 4(d) 所示的自旋极化 Cr 针尖, 结合与其极化方向共线的外磁场, 在不同的外场方向下, 铁磁的 $CrBr_3$ 薄膜的极化方向会随外场变化, 而反铁磁耦合的 Cr 针尖则维持不变. 因此, 当 $CrBr_3$ 极化方向变化时, 由于隧穿矩阵元与自旋相对取向相关, 在不同磁场下偏压 1.4 V 处的微分电导 (dI/dV) 信号强度会发生变化. 因此, 通过提取不同磁场下偏压 1.4 V 处的 dI/dV 信号强度, 可得到如图 4(e) 所示的铁磁磁滞回线特征图. 从图 4(e) 可以得到 $CrBr_3$ 的矫顽场约为 30 mT.

3.3 $CrCl_3$

与 CrI_3 和 $CrBr_3$ 晶体结构类似, $CrCl_3$ 体相具有低温下的菱方相和高温下的单斜相两种结构, 结构相变温度为 240 K[83]. 与 CrI_3 和 $CrBr_3$ 不同的是, $CrCl_3$ 体相磁基态表现出反铁磁态, 其磁结构为易轴在平面内的层内铁磁排列, 层间反铁磁排列, 奈尔温度为 17 K[61]. $CrCl_3$ 晶体可以被机械剥离到双层极限, 由双层 $CrCl_3$ 构成的垂直型磁性隧道结证实了 $CrCl_3$ 在双层极限下层间仍然呈反铁磁排列[29]. 值得注意的是, 单层 $CrCl_3$ 是一个平面内磁各向异性的二维体系, 可以近似视为自旋限定在平面内的二维 XY 模型. 在理论上, 二维 XY 模型在临界温度下系统会出现涡旋-反涡旋束缚态, 从而形成一个特殊的“准长程有序”, 这一转变即 Berezinskii-Kosterlitz-Thouless (BKT) 相变[84–86]. 因此, 单层 $CrCl_3$ 为研究 BKT 相变提供了一个很好的平台. 2021 年, 德国马克斯-普朗克研究所的 Parkin 团队[22] 成功地实现了在双层石墨烯/SiC 表面上的单层 $CrCl_3$ 外延生长. 在单层 $CrCl_3$ 外延生长过程中, $CrCl_3$ 粉末被加热到 320 ℃ 呈分子束形式热蒸发到双层石墨烯/SiC 表面上, 同时保持衬底 150 ℃, 制备的单层 $CrCl_3$ 晶粒尺寸可以达到 200—300 nm, 如图 5(a) 所示. STS 测量的单层 $CrCl_3$ 的带隙约为 1.6 eV, 远低于体相的带隙值 (3.0 eV)[87], 表现出单层与体相的巨大差异. 由于 $CrCl_3$ 磁性来源于 Cr^{3+}中的 $3d^3$ 电子, 因此可以探测 Cr 在 $L_{2,3}$ ($2p\rightarrow 3d$ 偶极跃迁) 边的 XMCD 吸收光谱来表征单层 $CrCl_3$ 的磁基态. 图 5(b) 展示了不同温度下变磁场测量 Cr 在 L_3 处的 XMCD

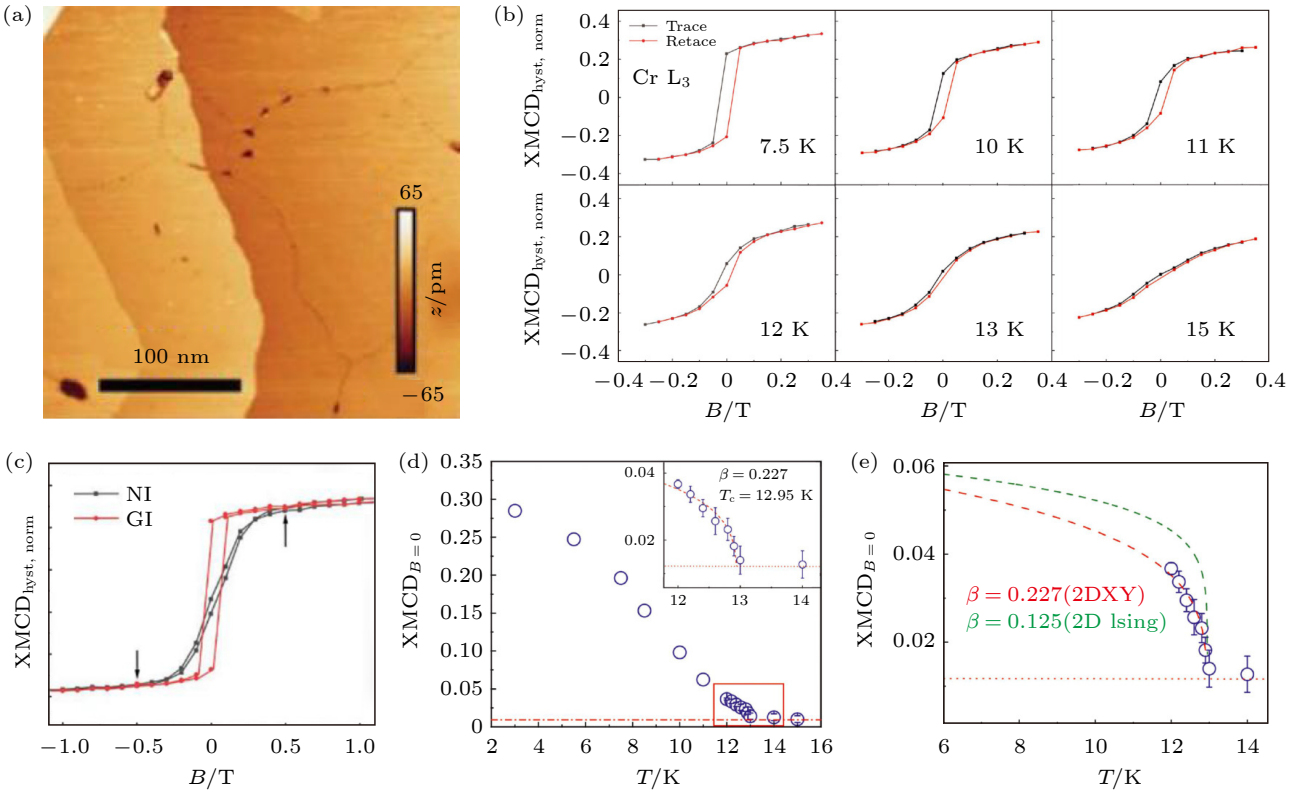


图 5 (a) 单层 $CrCl_3$ 生长在双层石墨烯的 SiC 表面上; (b) 不同温度下的单层 $CrCl_3$ 随外磁场变化的 XMCD 信号; (c) 掠入射和垂直入射的 XMCD 信号; (d), (e) 不同温度下, 在零磁场下的 XMCD 值[22]

Fig. 5. Monolayer $CrCl_3$ grown on bilayer graphene/SiC surface; (b) XMCD signals of monolayer $CrCl_3$ with external magnetic field at different temperatures; (c) XMCD signals for grazing and normal incidence; (d), (e) XMCD values at zero magnetic field as a function of temperature[22].

信号, 在低温下可以观测到磁滞回线, 证明了单层 $CrCl_3$ 的铁磁性, 其铁磁特征在 13 K 左右消失. 此外, 如图 5(c) 所示, 采用不同方向的 X 射线入射, 发现掠入射达到饱和磁化需要的磁场强度更小, 证实了单层 $CrCl_3$ 具有平面内的磁各向异性的特征. 进一步, 研究人员发现从铁磁态到顺磁态相变附近 (13 K), 磁化强度可以被 $M = M_0[1-(T/T_c)]^{\beta}$ 所描述, 其中临界指数 β 为 0.227, 这与二维 XY 模型相符合, 如图 5(d) 和图 5(e).

3.4 α-$RuCl_3$

α-$RuCl_3$ 体相为 ABC 堆垛方式的单斜相, 隶属于 $C2/m$ 空间群[88]. 另外, $RuCl_3$ 存在一种亚稳态的 β 相, 由边共享的 $RuCl_6$ 八面体组成的锯齿 (zigzag) 型链式结构构成, 隶属于 $P3c1$ 空间群[89]. β 相在 450—600 ℃ 时发生结构相变转为 α 相. α-$RuCl_3$ 是一种强自旋-轨道耦合的层状 Mott 磁性绝缘体, 层内具有准二维蜂窝结构, 可能出现键依赖的 Kitaev 相互作用, 导致自旋在不同方向的键上取向不同, 从而产生量子阻挫[90]. 量子阻挫使得体系存在强的量子涨落, 在绝对零度仍然无法建立长程磁有序, 同时无序排列的自旋间存在长程的量子纠缠, 此即量子自旋液体 (QSL) 态. α-$RuCl_3$ 体相基态磁结构为面内 zigzag 相, 层间反铁磁排列, 磁有序转变温度为 7 K 或 14 K[88]. 对 α-$RuCl_3$ 体相的非弹性中子散射和拉曼散射等实验均得到了连续统结果, 可能和 QSL 的分数激发特征有关[45,91]. 单层 α-$RuCl_3$ 与块体相比更接近于理想的 Kitaev 模型, 其基态很可能是 QSL 态. 2021 年, 复旦大学高春雷课题组[69] 成功地实现了单层 α 相和 β 相 $RuCl_3$ 在 HOPG 表面上的外延生长. 在生长过程中, 将无水 $RuCl_3$ 粉末加热到 324 ℃ 蒸发出 $RuCl_3$ 分子, HOPG 衬底保持在相对较低的 180 ℃, 随后对生长后的样品进行 317 ℃ 的高温退火处理, 采用此方法可以制备高占比的 α 相单层 $RuCl_3$, 大范围 STM 图像如图 6(a) 所示. 单层 α-$RuCl_3$ 的高分辨 STM 图像表现为上层 Cl 原子构成的三角晶格, 晶格常数为 6.19 Å, 如图 6(b) 所示. STS 表明在

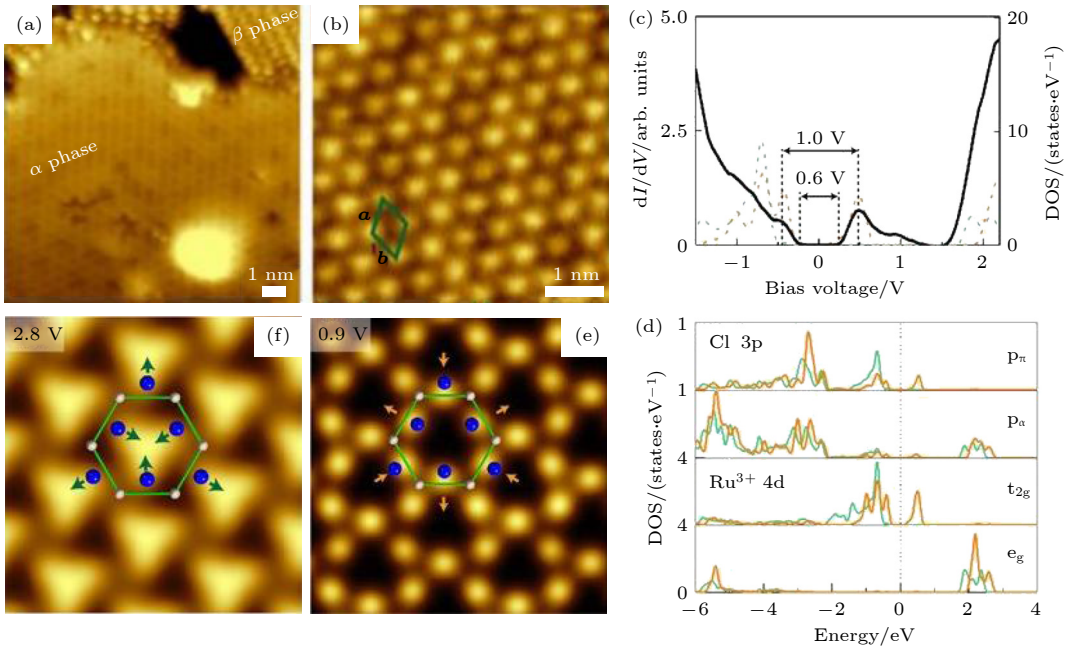


图 6 (a) α-$RuCl_3$ 和 β-$RuCl_3$ 在 HOPG 表面大范围 STM 图; (b) α-$RuCl_3$ 的高分辨 STM 图; (c) 单层 α-$RuCl_3$ 的扫描隧道谱; (d) DFT 计算得到的各分态密度; (e), (f) 不同偏压下的恒流模式 STM 图[69]

Fig. 6. (a) Large scale STM image of monolayer α-$RuCl_3$ and β-$RuCl_3$ grown on HOPG surface; (b) high-resolution STM image of monolayer α-$RuCl_3$; (c), (d) dI/dV spectra and DFT results of monolayer α-$RuCl_3$; (e), (f) bias-dependent STM images in the constant-current mode [69].

费米能附近存在 0.6 eV 的带隙, 结合 DFT 计算, 表明这一特征与 t_{2g} 轨道劈裂的 Mott 行为相符 (图 6(c) 和图 6(d)). 在不同偏压下的 STM 图像表现出不同的轨道特征. 在 t_{2g} 和 p_π 轨道占据主导的能量区域, 每个表面单胞有 3 个亮点形成 Kagome 格子 (图 6(e)). 在 e_g 轨道占据主导的能量区域, 则表现为由三聚的亮点所构成的三角格子 (图 6(f)), 和前面提到的 CrI_3 三聚现象相似. 这些轨道特征反映了最顶端 Cl 原子 p 轨道和近邻的 Ru 原子 t_{2g} 和 e_g 轨道的交叠成键情况, 其中 t_{2g}和 p_π 轨道的成键与 α-$RuCl_3$ 中存在的 Kitaev 相互作用有着密切的联系.

3.5 CrI_2

CrI_2 作为 CrI_3 的兄弟材料, 在二维磁性材料研究之初就受到关注. DFT 计算对比了可能的 1T 相与 1H 相结构, 认为单层 CrI_2 具有类似 TMDCs 中的 1T 相结构, 并在此基础上认为其具有反铁磁基态 [38,92]. 多个课题组在 SiC 上的双层石墨 [35,93] 以及 Au(111) [79] 衬底上通过 MBE 方法获得了单层 CrI_2, 制备方法是采用铬与碘的共沉积, 衬底保持合适的温度使其形成 CrI_2, 其中碘源可以采用微漏阀通气态单质碘 [35] 或者热解 CrI_3 粉末 [79,93]. 高分辨的 STM 表征发现, 尽管不同衬底上 CrI_2 有不同的超结构, 但其表层的最近邻碘原子并未形成与 1T 相一致的具有三重旋转对称的正三角形, 而是表现为类似等腰三角形, 表明单层 CrI_2 的晶格相较于理想的 1T 结构出现了一定的变形, 如图 7(b) 和图 7(c) 所示. 不同衬底上的单层 CrI_2 均表现出类似的性质, 预示着这一形变并非源于衬底的影响, 而是源于 CrI_2 本身, 这一结果也得到了体相 CrI_2 的 X 射线衍射实验结果的支持 [94,95]. 进一步, 结合第一性原理计算, 华中科技大学付英双课题组 [35] 认为单层 CrI_2 相对理想 T 相的偏离源于其具有 Mott 绝缘体性质, 而这一 Mott 转变将会伴随体系产生 Jahn-Teller 效应, 从而使得晶格产生如图 7(a) 所示的畸变, 且在这一晶体结构下, 单层 CrI_2 应具有铁磁基态, 而非先前 1T 相计算得到的反铁磁. 此外, 单层和少层 CrI_2 的 STS 结果均表现出其为带隙在 3 eV 左右的大带隙半导体 [35,93]. 虽然其磁性尚未得到实验证实, 无论 CrI_2 具有何种磁基态, 其都具有极大研究价值与应用潜力.

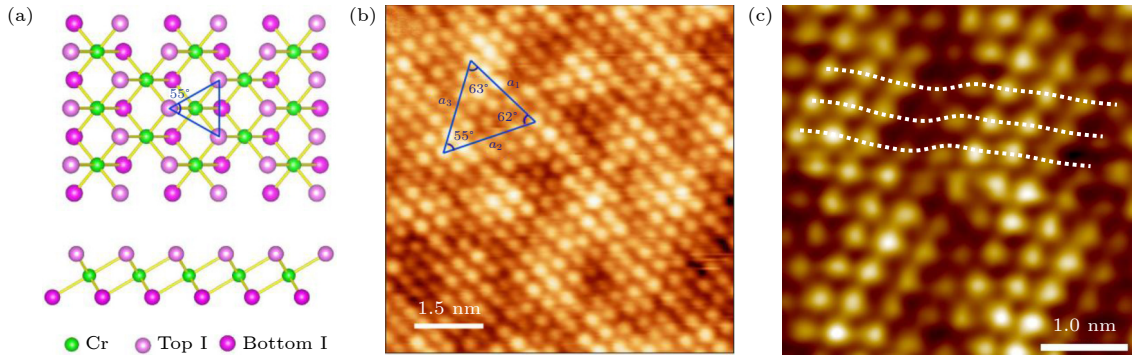


图 7 (a) 具有 Jahn-Teller 效应的单层 CrI_2 的俯视图和侧视图[35]; (b) 单层 CrI_2 在 SiC 的双层石墨表面[35]; (c) 单层 CrI_2 在 Au(111) 表面[79]

Fig. 7. (a) Monolayer CrI_2 crystal structure with Jahn-Teller effect in top and side views[35]; (b) monolayer CrI_2 on bilayer graphene/SiC surface[35]; (c) monolayer CrI_2 on Au(111) surface[79].

3.6 $FeCl_2$

FeX_2 (X = Cl, Br, I) 为 vdW 磁性材料, 体相的 $FeCl_2$ 为隶属于空间群 $R\bar{3}m$ 的 $CdCl_2$ 结构[96], 而 $FeBr_2$ 和 FeI_2 为隶属于空间群 $P\bar{3}m1$ 的 CdI_2 结构[51,97]. 3 种材料体相的磁基态均为磁易轴为 c 轴的反铁磁态, 其中 $FeCl_2$ 和 $FeBr_2$ 都是层内铁磁层间反铁磁排列[50], 而 FeI_2 在层内的磁结构为以相邻的 4 个 Fe 原子呈铁磁排列所构成的条状为单元, 其相邻条状呈反铁磁排列[51]. 相应地, 体相 FeX_2 (X = Cl, Br, I) 的奈尔温度分别为: 24, 14 和 9 K. 最近, 一些理论计算[98–100]预言单层 1T-FeX_2 是一种本征的铁磁半金属材料, 其中单层 1T-$FeCl_2$ 的自旋带隙可以达到 4.5 eV, 这为高自旋注入的低维自旋电子器件的制备提供了一种合适的材料. 2020 年, 中山大学钟定永课题组[101]成功实现了 $FeCl_2$ 薄膜外延生长在 Au(111) 和 HOPG 表面上. 在 $FeCl_2$ 薄膜生长过程中, 单源中的 $FeCl_2$ 粉末加热到 340 ℃, 衬底保持 120 ℃ 左右可以较好成膜. 少层 $FeCl_2$ 薄膜生长遵循逐层生长模式, 如图 8(a) 和图 8(b) 所示. 结合单层 $FeCl_2$ 六边形岛不等价边缘和畴界分析, 确定生长的单层 $FeCl_2$ 为 1T 相结构. 单层 $FeCl_2$ 外延生长在 HOPG 表面上展示了丰富的 moiré云纹结构, 如图 8(c) 所示, 这是由于单层 $FeCl_2$ 与底层石墨晶格不匹配所导致的. 此外, 复旦大学高春雷课题组[102]进一步研究了 $FeCl_2$ 薄膜在 HOPG 表面上的电子学性质, 发现单层 $FeCl_2$ 表现出绝缘体特征, 而且随着层数增加, 带隙出现变大的趋势, 如图 8(d) 所示. 另外一个有趣的现象是, 基于 STM 测量的单层 $FeCl_2$ 岛表观高度对 moiré转角很敏感, 在转角为 20°时, 岛的表观高度达到最高, 如图 8(e) 所示, 这被归因于隧穿过程中绝缘体 $FeCl_2$ 能带的动量滤波效应. 然而, 目前单层 $FeCl_2$ 的磁性和半金属性尚未得到实验证实, 采用自旋极化 STM 进行表征是一个证明这些性质的可行方案.

3.7 $NiBr_2$

NiX_2 (X = Cl, Br, I) 晶体均隶属于 $R\bar{3}m$ 空间群的 $CdCl_2$ 结构[103]. $NiCl_2$ 晶体为反铁磁材料, 其磁结构为层内铁磁层间反铁磁排列, 磁易轴在平面内[104]. 理论预言单层 $NiCl_2$ 不仅具有铁磁性, 而且可能是一种半激子绝缘体材料[39,105]. $NiBr_2$ 和 NiI_2 晶体具有多铁性[106,107], 是集铁电与磁性于一身的多功能材料. $NiBr_2$ 体相有两种磁结构[55], 分别是反铁磁态和螺旋磁态, 相变温度分别为 52 K 和 23 K, 而 NiI_2 体相在 75 K 以下进入螺旋磁态[108]. 最近, 美国麻省理工学院 Comin 课题组[41]观察到单层 NiI_2 的极性螺旋磁相, 证实了二维极限下 NiI_2 具有第二类多铁性. 西班牙纳米研究中心 Ignacio Pascual 课题组[40]成功地将 $NiBr_2$ 薄膜外延生长在 Au(111) 表面上. 在生长过程中, 单源的 $NiBr_2$ 粉末加热到 440 ℃, 蒸发到室温的 Au(111) 表面上成膜. 由于 Au(111) 表面对脱卤反应的催化效应, 沉积到 Au(111) 表面的 $NiBr_2$ 会发生脱溴过程, 优先形成 $NiBr_x$ 薄膜, 随着覆盖度的增大, $NiBr_x$ 成分将会减少, 直到第 2 层时, 仅有 $NiBr_2$ 岛的出现, 如图 9(a) 所示. 单层 $NiBr_2$ 表观形貌为密排结构, 其晶格常数为 3.8 Å, 如图 9(b) 所示. $NiBr_x$ 薄膜表观形貌为一种复杂的手性结构, 其晶格常数为 3.6 Å, 如图 9(c) 所示. STS 表明单层和少层 $NiBr_2$

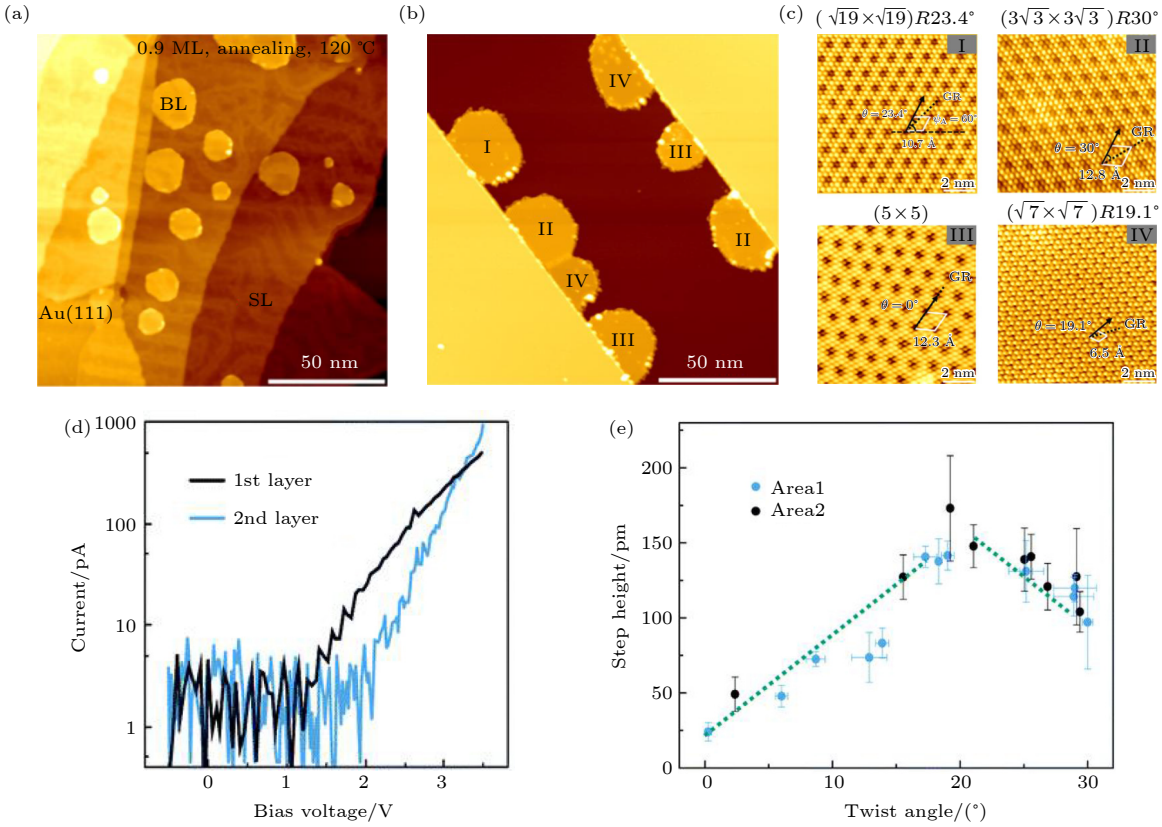


图 8 (a) 单层 $FeCl_2$ 生长在 Au(111) 表面上[101]; (b) 单层 $FeCl_2$ 生长在 HOPG 表面上[101]; (c) 单层 $FeCl_2$ 在 HOPG 表面的各种 moiré 云纹结构[101]; (d) 单层和双层 $FeCl_2$ 在 HOPG 表面的 I-V 曲线[102]; (e) moiré转角与 $FeCl_2$ 岛高的关系图[102]

Fig. 8. (a) Monolayer $FeCl_2$ growth on Au(111) surface[101]; (b) monolayer $FeCl_2$ growth on HOPG surface[101]; (c) various moiré structure of monolayer $FeCl_2$ on HOPG surface[101]; (d) I-V curves of monolayer and bilayer $FeCl_2$ on HOPG surface[102]; (e) correlation between moiré rotation angle and $FeCl_2$ island height[102].

是一种大带隙绝缘体, 其带隙值与层数成正相关关系. 进一步, 变磁场 XMCD 观察到单层 $NiBr_x$ 的磁滞现象, 显示单层 $NiBr_x$ 具有铁磁性, 如图 9(d) 上半区. 然而, 如图 9(d) 下半区所示, 单层 $NiBr_2$ 在变磁场 XMCD 测量中仅发现存在饱和磁化, 并没有出现剩磁现象, 绘制 Arrott 图可以发现体系存在磁有序结构, 结合这些特征, 可以推断单层 $NiBr_2$ 可能具有非共线的磁基态. 采用不同的 X 射线入射方向的 XMCD 结果显示单层 $NiBr_x$ 和 $NiBr_2$ 的磁易轴分别在 c 轴和平面内.

3.8 其他

除了上述过渡金属卤化物以外, 清华大学陈曦课题组[93] 以 CrI_3 作为碘源, 通过多源生长, 实现了在双层石墨烯/SiC 表面上外延生长单层 MnI_2, GdI_3 等多种金属碘化物. 其中 MnI_2 的大范围形貌图如图 10(a) 所示, Mn 和 I 源分别被加热到 680 ℃ 和 236 ℃, 束流比超过 1∶10, 衬底保持 210 ℃. 高分辨 STM 表明单层 MnI_2 形貌表现为碘原子的密排结构, 平面内晶格常数为 4.14 Å. STS 确认单层 MnI_2 是带隙约为 4.4 eV 的绝缘体. 理论上预言[36,38] 单层 MnI_2 为 120°反铁磁态, 其磁结构需要后续的磁性表征来证实.

此外, 层状的 VI_3 晶体由于具有面外的铁磁态、可能的 Mott 绝缘态以及自旋晶格耦合效应等特征受到人们广泛的关注[60,109,110]. VI_3 可以被机械剥离到单层极限下[30], XMCD 证明了单层 VI_3 具有面外的铁磁态, 随着层数增加, 铁磁态仍然保持, 显示 VI_3 层间铁磁耦合. 然而, 目前 VI_3 还未实现 MBE 方法制备, 但是与 CrI_3 类似的结构与成分使得 VI_3 很容易采用 MBE 方法制备. 相似地, 理论预言的铁磁材料 VBr_3[58] 和 VCl_3[56] 也可以采用 MBE 方法制备出单层样品.

4 物性调控

二维磁性过渡金属卤化物材料中丰富多样的磁学性质以及自发磁化可以维持到单层极限等特

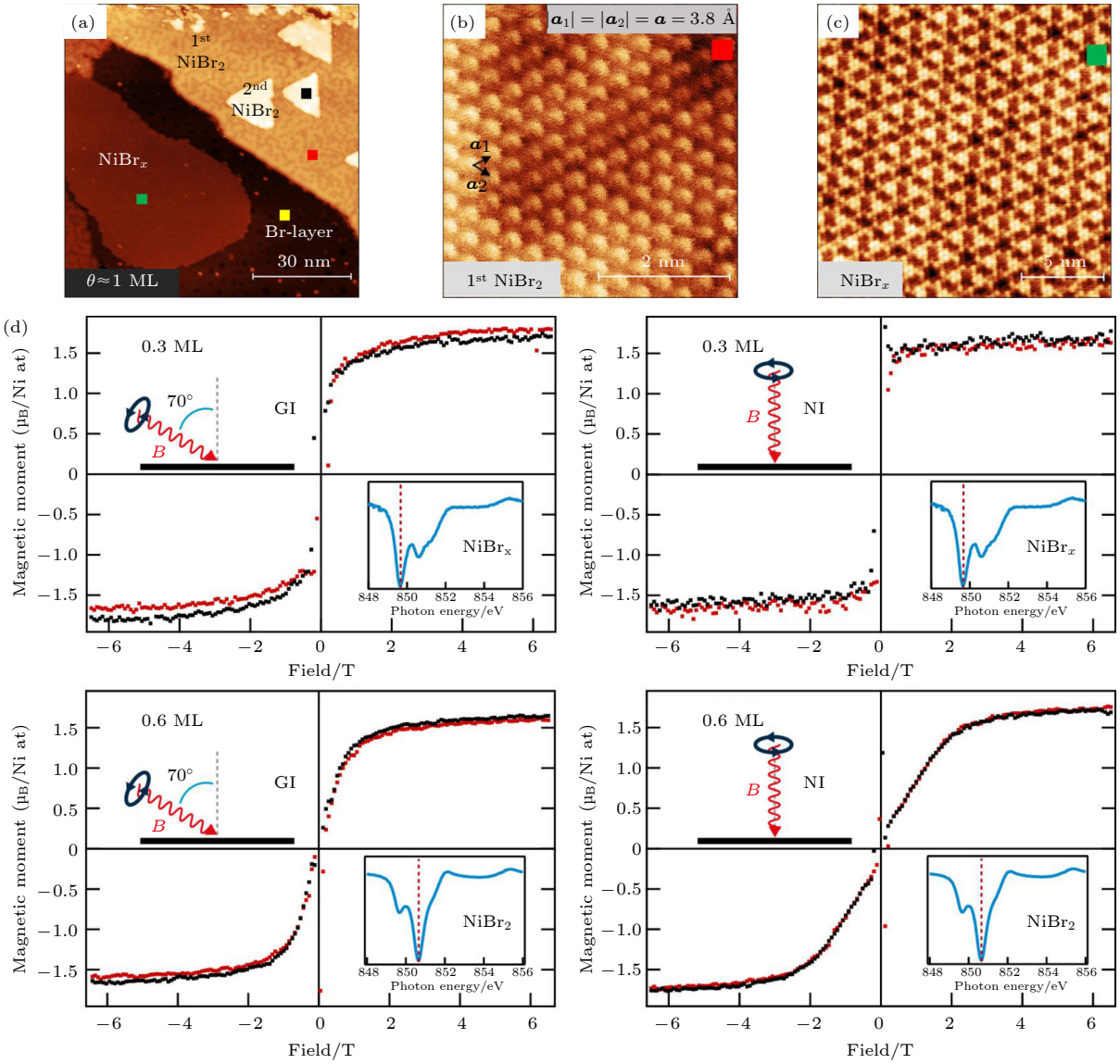


图 9 (a) $NiBr_2$ 和 $NiBr_x$ 薄膜生长在 Au(111) 表面; (b), (c) 单层 $NiBr_2$ 和 $NiBr_x$ 的原子分辨 STM 图; (d) 单层 $NiBr_x$ 和 $NiBr_2$ 薄膜上的掠入射和垂直入射的 MXCD信号[40]

Fig. 9. $NiBr_2$ and $NiBr_x$ films grown on Au(111) surface; (b), (c) atomic-resolved STM images of single-layer $NiBr_2$ and $NiBr_x$; (d) XMCD signals on single-layer $NiBr_x$ and $NiBr_2$ for grazing and normal incidence[40].

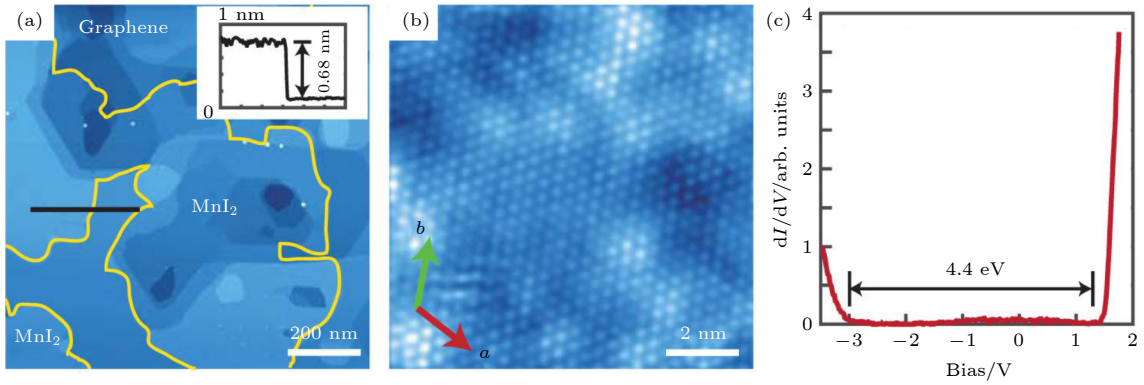


图 10 (a) 单层 MnI_2 生长在双层石墨烯/SiC 表面; (b) 单层 MnI_2 的原子分辨 STM 图; (c) 单层 MnI_2 的 $\mathrm{d}I/\mathrm{d}V$ 谱[93]

Fig. 10. (a) Monolayer MnI_2 growth on bilayer graphene/SiC surface; (b) atomic-resolved STM image of monolayer MnI_2; (c) $\mathrm{d}I/\mathrm{d}V$ spectra of monolayer MnI_2[93].

征, 在自旋电子学领域具有极大的应用潜力. 二维材料可以通过磁场、电场、应力等手段调控其电子学、光学、磁学等性质. 结合 MBE 这一精细的生长技术, 可以实现通过调控堆垛方式、调控缺陷浓度与类型以及构建异质结等方式实现有效调控, 这部分将简述通过调控 MBE 生长过程可以实现的对二维磁性过渡金属卤化物性质的有效调控手段.

4.1 层间堆垛方式调控

二维 vdW 材料的物性对层间耦合特别敏感, 例如通过调节两层石墨烯之间的夹角, 可以改变层间耦合, 从而在双层魔角石墨烯体系中实现超导、关联绝缘相等新奇物相[111–113]. 而在二维 vdW 磁性过渡金属卤化物中, 其相邻层间的磁性耦合主要依赖于层间的磁交换相互作用. 由于相邻层间存在较大的 vdW 间隙, 磁性原子间的直接交换作用较弱, 层间磁交换作用主要是由磁性金属阳离子通过两层卤素阴离子为媒介的超-超交换相互作用为主导. 本质上, 磁交换相互作用源于电子波函数之间的交叠, 故而相邻层之间原子距离以及相对位移的改变将极大地影响波函数的交叠, 从而影响磁交换相互作用, 进而改变层间磁耦合的方式. 因此, 可以通过调控层间堆垛方式来改变二维磁性过渡金属卤化物层间的磁耦合. 以 CrI_3 体系为例, 通过调控层间堆垛方式, 双层 CrI_3 层间磁耦合可以在铁磁与反铁磁间转变[73,74,114,115]. 在实验上, 美国华盛顿大学许晓栋课题组和康奈尔大学 Mak 课题组通过对机械剥离的双层 CrI_3 薄片施加静水压力改变了双层 CrI_3 的堆垛方式, 从而实现了层间磁耦合从反铁磁到铁磁的转变[114,115]. 然而, 机械剥离得到的二维磁性材料的层间堆垛方式一般维持体相的堆垛方式, 堆垛方式较为单一. 而对于 vdW 材料, 不同的层间堆垛方式的能量差异相差不大[73,74], 这为通过调控生长模式制备不同层间堆垛

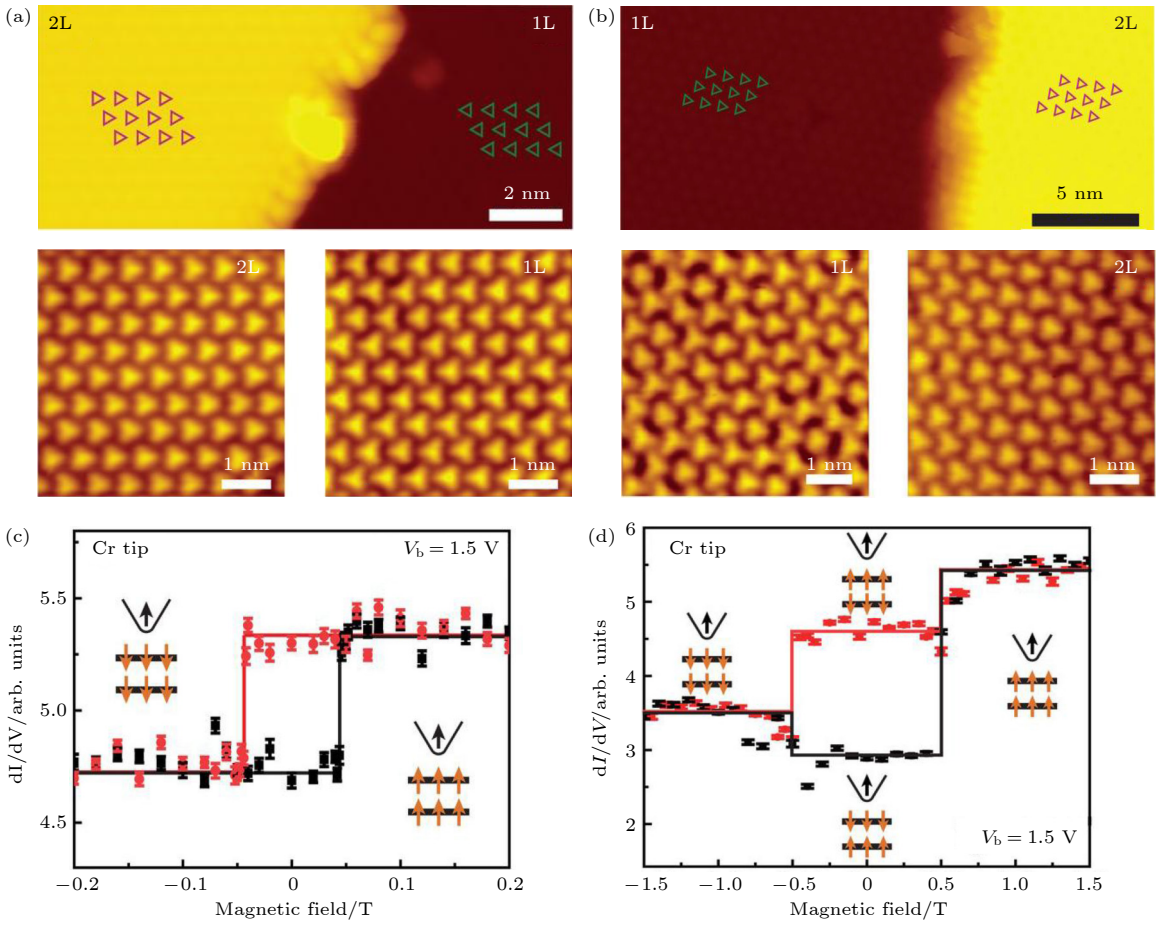


图 11 (a) H 型堆垛方式的双层 $CrBr_3$ 形貌图; (b) R 型堆垛方式的双层 $CrBr_3$ 形貌图; (c), (d) H 型堆垛 (c) 和 R 型堆垛 (d) 的双层 $CrBr_3$ 在偏压为 1.5 V 时微分电导信号随外磁场变化关系, 针尖选用 Cr 针尖[20]

Fig. 11. (a) H-type stacked bilayer $CrBr_3$; (b) R-type stacked bilayer $CrBr_3$; (c), (d) differential conductance signals as a function of external magnetic field for H-type stacked (c) and R-type stacked (d) bilayer $CrBr_3$ with a Cr tip at $V_s = 1.5$ V[20].

方式的样品提供了可能.

采用 MBE 技术可以获得不同的层间堆垛方式的二维磁性材料, 甚至是体相不存在的层间堆垛方式. 在 MBE 生长过程中, 可以通过控制衬底温度来实现样品形核位点的调控, 从而制备出不同堆垛方式的二维磁性材料. 复旦大学高春雷课题组[20]成功实现了不同堆垛方式的双层 $CrBr_3$ 在 HOPG 表面的外延生长, 并结合自旋极化 STM 直接地揭示了堆垛方式与层间磁耦合的关系. 如图 11(a) 和图 11(b) 所示, 双层 $CrBr_3$ 在 HOPG 表面上有 H 型和 R 型两种堆垛方式. 在 H 型堆垛结构里, 上下层中溴的三聚单元晶格取向存在 180°的转角, 而在 R 型堆垛结构里, 上下层中溴的三聚单元晶格取向排列相同. 此外, 依据吸附位点的不同, 可以分别发现 H 型和 R 型堆垛结构有 5 种和 6 种多形体, 显示了堆垛构型的多样性. 对于 H 型堆垛结构, 自旋极化隧穿谱表现出了一个矫顽力约为 45 mT 的矩形的磁滞回线 (图 11(c)), 证实了 H 型堆垛结构的双层 $CrBr_3$ 层间为铁磁耦合. 而对于 R 型堆垛结构, 自旋极化隧穿谱出现了 4 个平台的特征 (图 11(d)), 说明 R型堆垛结构的双层 $CrBr_3$ 层间是反铁磁耦合. 可见, 采用 MBE 生长可以构筑多种可能的层间堆垛结构, 实现多种层间磁耦合. 进一步结合自旋极化 STM 能直接地解析二维磁性材料的堆垛方式与层间磁耦合的关系.

4.2 缺陷工程调控

在有限温度下, 材料中往往会自发产生各种缺陷, 而缺陷会改变晶体的对称性及特征能量, 从而影响材料的物理性质. 不同的缺陷具有不同的维度和结构, 会对材料的性能产生不同的影响. 因此, 对材料中的缺陷类型和浓度进行人为的设计与调控, 可以实现对材料物性的调控, 这就是所谓“缺陷工程”[116]. 缺陷工程对材料性能的调控效果主要由缺陷相关物理决定, 例如容易出现的缺陷类型、缺陷的迁移与聚集机制均会影响材料中最终的缺陷构型, 而缺陷的这些性质与具体的材料体系相关, 因此, 针对具体材料研究其中缺陷相关的物理是实现缺陷工程所必须的. 除了作为调控物性的手段, 缺陷也可以作为引入量子限域效应, 产生新物性的有效手段, 用以构筑新的低维物理研究平台[117].

在二维体系中, 由于维度的降低, 原子配位数随之减少, 比表面积增大, 更容易产生缺陷, 而维度的降低也使得二维材料中的缺陷更容易影响二维材料的宏观物性. 例如在 MoS_2 体系中, 就发现硫空位诱导的局域电子态间电子的跃迁对其电输运有极大贡献[118]. 对于磁性, 缺陷同样会对其产生影响. 缺陷的产生通常会伴随着电子的得失, 这不仅会改变局域自旋的大小, 还可能改变局域的电子结构, 从而产生新的磁耦合机制. 以 CrI_3 的碘空位

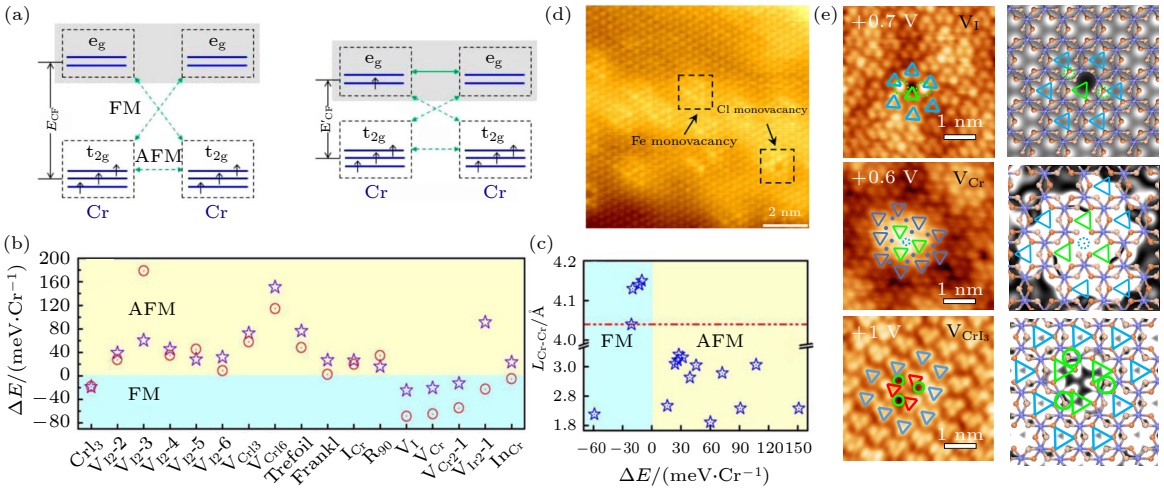


图 12 (a) 原始 (左) 和单个碘空位 (右) 的单层 CrI_3 磁交换作用[119]; (b) CrI_3 里不同的本征缺陷对局域磁性耦合影响的理论计算结果[120]; (c) 单层 CrI_3 中不同点缺陷附近 Cr—Cr 键长与磁耦合的关系[120]; (d) 单层 $FeCl_2$ 中的本征缺陷[101]; (e) 单层 CrI_3 中的本征缺陷 STM 图和模拟图[130]

Fig. 12. (a) Magnetic exchange interaction of pristine (left) and single iodine vacancy (right) of monolayer CrI_3[119]; (b) theoretical calculations of the effect of local magnetic coupling by different intrinsic defects in CrI_3[120]; (c) relationship between Cr—Cr bond length and magnetic coupling near different point defects in monolayer CrI_3[120]; (d) intrinsic defects in monolayer $FeCl_2$[101]; (e) experimental and simulated STM images of intrinsic defects in monolayer CrI_3[130].

为例, 东南大学王金兰课题组的研究结果[119]表明, 碘空位直接导致晶体场分裂能 E_{CF} 减少, 使得 e_g 轨道更靠近 t_{2g} 轨道, 从而增强 t_{2g} 轨道与 e_g 轨道铁磁耦合强度, 如图 12(a). 此外, 局域的碘空位使得与其直接相连的两个铬离子各额外获得 1/2 个电子, 增加了局域磁矩, 同时产生了 e_g 轨道间额外的铁磁耦合通道. 这些铁磁耦合通道的增强, 可以进一步提升体系的居里温度. 除了单空位外, 复合型空位、反位以及间隙等缺陷表现出不同的磁耦合[120], 如图 12(b) 所示. 另外, 缺陷还会产生局域的应变场, 导致原子间的间距发生变化, 从而改变最终的磁耦合方式. 如图 12(c) 所示. 在 CrI_3 体系中, 磁性耦合方式与铬离子间的间距相关, 当二者间距较小时, 倾向于反铁磁耦合, 间距较大时, 则倾向于铁磁耦合[120]. 在这一基础上, 如果可以通过人工方法控制缺陷的出现, 则可以在 CrI_3 体系中构造人工的磁性格子, 构筑具有一定可调性的低维磁性研究平台.

MBE 方法作为一种高精度的薄膜制备方法, 不仅可以制备高质量的薄膜样品, 用以后续热处理[121,122]、粒子轰击[123–125]以及引入增原子[11,126–129]等方法人工引入缺陷, 也可以在生长过程中调控束流和衬底温度等手段进行非平衡生长, 从而实现一定程度的缺陷调控. 因此, MBE 方法是缺陷相关基础研究中制备样品的有效手段. 同时, MBE 方法可以很容易地原位结合 STM 等超高真空下的高空间分辨表征技术, 可以对体系中的本征缺陷进行实空间原位识别, 获得缺陷类型、浓度等相关信息, 探究缺陷的产生与迁移等机制. 中山大学钟定永课题组对 MBE 生长的 CrI_3[130], $FeCl_2$[101] 等二维磁性材料体系中的本征缺陷进行了研究, 如图 12(d) 和图 12(e) 所示, 在多原子层的二维磁性材料中, 主要的本征点缺陷类型以空位型缺陷为主, 在 $FeCl_2$ 中, 发现了 Fe, Cl 两种单空位, 而在 CrI_3 中, 除了 Cr, I 单空位外, 还观测到 CrI_3 复合型空位, 并发现不同的缺陷类型其局域电子结构表现出明显的差异性 (如图 12(e)). 此外, 通过对不同生长温度下的 CrI_3 薄膜样品进行分析, 发现 CrI_3 复合型空位、Cr 空位、I 空位浓度依次递增, 且随着生长温度提升, CrI_3 复合型空位和 I 空位浓度随之增大[130]. 如果进一步使用自旋极化 STM 等具有自旋分辨的技术, 还可以得到缺陷对局域磁结构、磁激发的影响, 去探究缺陷工程对二维磁性材料磁性能的影响, 从而可以针对性地调控相关磁性能, 是实现构筑低维磁性研究平台的有效途径.

4.3 构筑异质结: Majorana 拓扑态调控

Majorana 费米子服从非阿贝尔统计[131], 可以通过对 Majorana 费米子进行编织来获得拓扑保护的量子比特, 这为构建稳定的、高容错拓扑量子计算提供了可能. 在凝聚态系统中, Majorana 费米子以零能处准粒子激发的形式存在于拓扑超导体中, 即 Majorana 零能模. 然而, 目前能得到的本征拓扑超导体非常少, 因此, 通过复合材料体系实现拓扑超导引起了人们的极大关注, 其中比较典型的理论模型是拓扑绝缘体/s 波超导体异质结与 s 波超导体/半导体/磁性绝缘体异质结[132,133]. 2012 年, 荷兰代尔夫特理工大学 Kouwenhoven 课题组[134]在一维 InSb 纳米线/NbTiN 超导体体系中, 施加一定外磁场后, 实现了纳米线末端的 Majorana 零能模. 该体系是通过超导近邻效应, 并施加一定的磁场结合自旋-轨道耦合来解除自旋简并, 打破体系的时间反演对称性, 从而获得拓扑超导[135]. 2015 年, 上海交通大学贾金锋课题组[136]在拓扑绝缘体 $Bi_2Te_3/NbSe_2$ 超导体的磁通涡旋中心发现了 Majorana 零能模. 此异质结中, 底层超导体 $NbSe_2$ 通过超导近邻效应传递其超导电性到上层拓扑绝缘体 Bi_2Te_3 的拓扑表面态中, 实现了体系的拓扑超导. 2014 年, 美国普林斯顿大学 Yazdani 课题组[137]成功在磁性 Fe 原子链/Pb(110) 体系中观测到了 Majorana 零能模, 其中零偏压微分电导峰出现在 Fe 原子链末端. 该体系中 Fe 原子之间的铁磁相互作用以及与超导衬底 Pb 产生的强自旋-轨道耦合实现了拓扑超导. 与之前不同的是, 该体系并不需要施加外磁场, 由 Fe 原子的铁磁相互作用取代外磁场提供的塞曼能. 进一步推广到二维体系, 基于 Fe, Co 等磁性原子组成的 Shiba 晶格二维岛与常规超导体异质结等理论模型被广泛研究[138–142], 发现在磁性岛边缘处可能存在 Majorana 边缘态. 相应地, 实验上在 Pb/Co/Si(111) [143] 和 Fe/Ru(0001)-O(2×1) [144] 体系中磁性二维岛边缘观测到了 Majorana 边缘态. 然而, 在二维磁性原子岛与超导体体系中, 对磁性原子吸附位点要求特别严格, 并且可能需要原子级的分离层来调控界面能, 因此体系中的无序会极大地影响 Majorana 边界态的出现.

由于本征二维 vdW 磁性材料具有稳定的晶体

结构和较弱的层间耦合, 可以很好地避免材料本身结构失配, 并且其构成的异质结中不同层间仅通过 vdW 相互作用结合, 可得到高质量的界面. 另外, 在超高真空中采用 MBE 生长二维磁性材料可获得更干净的边缘和界面, 排除失配或杂质的影响. 因此, 基于 MBE 生长构筑二维磁性材料/超导体异质结以实现拓扑超导态极具优越性. 以色列魏茨曼科学研究所的 Oreg 课题组[145] 对 CrI_3/Pb(111) 体系进行了理论计算, 发现底层 Pb(111) 的电荷会转移到上层 CrI_3 使其变为半金属性, 并结合 Pb(111) 超导性, 可以实现无能隙的拓扑超导态的出现. 2020 年, 芬兰阿尔托大学 Liljeroth 课题组[146] 成功地在二维磁性 $CrBr_3$/$NbSe_2$ 超导体系中观测到 Majorana 边缘态, 如图 13(a) 所示. 在单层 $CrBr_3$ 岛边缘处可观察到明显的 Majorana 零能峰, 同时二维 $\mathrm{d}I/\mathrm{d}V$ 谱图显示整个单层 $CrBr_3$ 边缘处基本都存在 Majorana 边界态. 进一步, 他们还发现由于 $CrBr_3$ 和 $NbSe_2$ 晶格不匹配所形成的 moiré图案在实现拓扑超导态中扮演了重要角色[147]. Moiré 云纹可以产生周期性的 moiré调制 (图 13(b) 上图), 从而实现体系中静电势、交换耦合等参数的周期性调制. 而在 $CrBr_3$/$NbSe_2$ 异质结体系中, 二维磁性与超导的结合会产生 Yu-Shiba-Rusinov (YSR) 态, 再结合 moiré云纹产生的周期性势场, 可实现 YSR 态的 moiré调制 (图 13(b) 中图). 更重要的是, 在 $CrBr_3$ 岛的边缘处, 可以观测到 moiré驱动的拓扑超导态的出现 (图 13(b) 下图). 其次, moiré调制会使得体系在一个较宽的化学势范围内产生电荷中

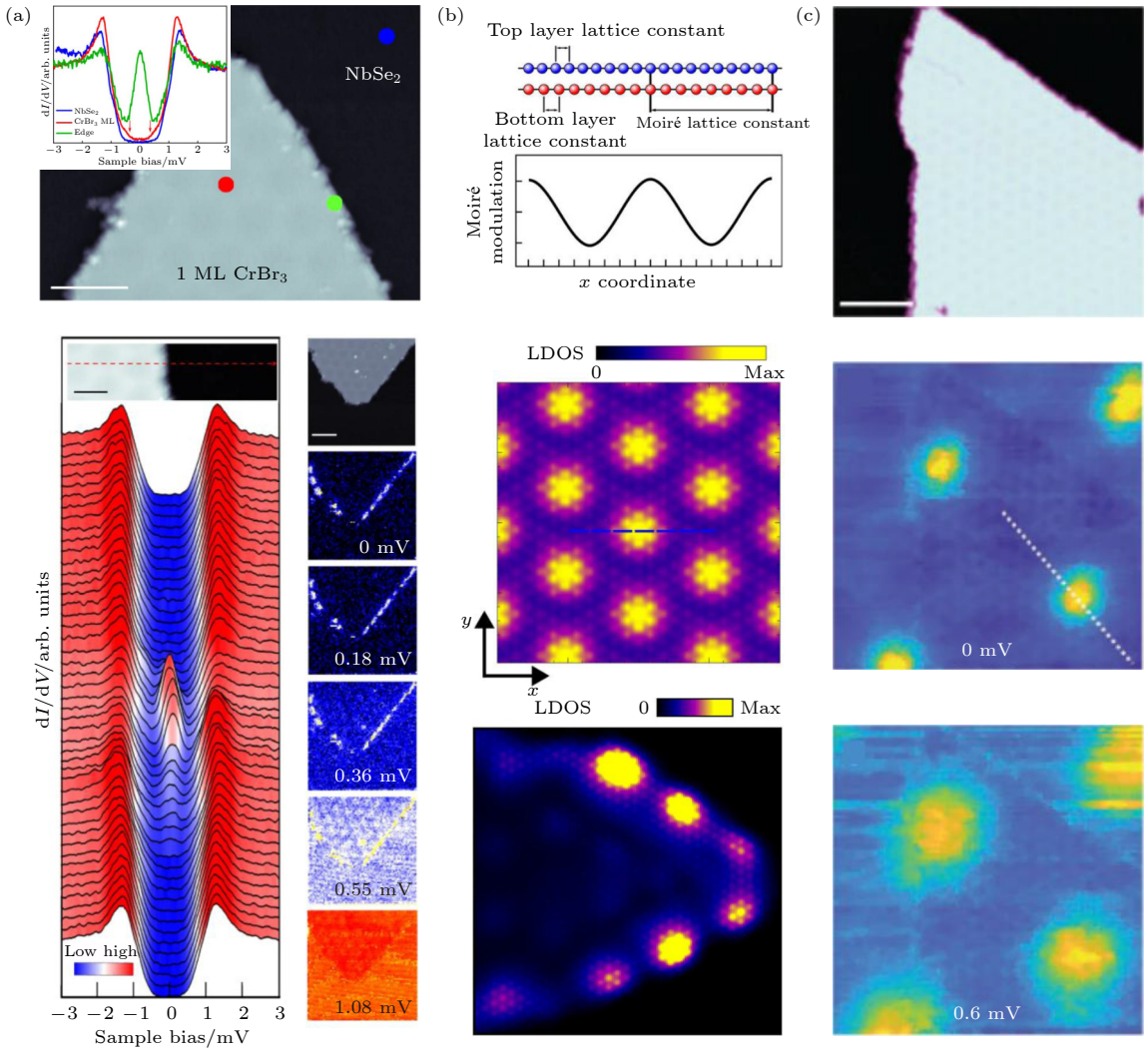


图 13 (a) Majorana 零能模出现在 $CrBr_3$/$NbSe_2$ 异质结中 $CrBr_3$ 岛的边缘[146]; (b) moiré增强的拓扑超导[147]; (c) 磁涡旋结构在 $CrBr_3$/$NbSe_2$ 异质结中[148]

Fig. 13. (a) Majorana zero mode appears at the edge of the $CrBr_3$ island on the $CrBr_3$/$NbSe_2$ system[146]; (b) moiré-enabled topological superconductivity[147]; (c) the magnetic vortex in $CrBr_3$/$NbSe_2$ heterostructure[148].

性的拓扑相, 不需要对体系的化学势进行微调. 此外, 在 $CrBr_3/NbSe_2$ 体系中[148], 单层 $CrBr_3$ 保持磁易轴为 c 轴的铁磁有序态, 在施加一定磁场下, 首次在铁磁-超导杂化体系中观测到高度有序的六角晶格的磁涡旋 (图 13(c)). 由以上理论和实验结果可知, 构筑人造的拓扑超导体需要超导、面外铁磁有序以及自旋-轨道耦合三者同时具备才可能实现, 而以 CrI_3, VI_3, $FeCl_2$ 等为代表的磁易轴为 c 轴的过渡金属卤化物可以很好地满足后面两个条件. 进一步, 与常规超导体形成异质结, 依靠超导近邻效应以及可能出现的 moiré云纹结构使得拓扑超导体的实现成为可能. 除了磁易轴为 c 轴的过渡金属卤化物外, 磁易轴为平面内的铁磁、螺旋磁态以及磁阻挫系统与超导体的结合也可能得到新奇的量子物态, 这一方面的现有工作较少, 有待进一步的相关理论与实验研究.

5 总结与展望

以过渡金属卤化物为代表的二维磁性材料的相关研究在近几年来取得了从无到有的突破性发展. 人们致力于揭示二维磁性的起源、开发具有不同磁结构和磁效应的新材料、开展二维磁性材料物性调控以及与构筑基于二维磁性的异质结体系. 然而, 目前对二维磁性的研究仍然处于起步阶段, 已实现的二维磁性材料还相对较少, 单层磁性样品存在难以制备与保存等问题. MBE 技术不仅可以用于制备各种单层二维磁性材料, 还具有在超高真空环境下避免污染等优势, 为获得高质量的二维磁性材料及其异质结, 进一步深入研究二维磁性中的物理提供了一个合适的制备手段. 目前发现的二维磁性材料的居里或奈尔转变温度往往都远低于室温, 这极大地限制了基于这些二维磁性材料制备的自旋电子器件的实际应用. 因此, 室温或高温以及环境稳定的二维磁性材料的寻找仍然是重中之重. 与此同时, 二维薄层样品的磁性检测也是至关重要的, 目前常用的手段包括 MOKE、XMCD、极化拉曼等光学方法和反常霍尔效应、磁隧道结等输运手段. 但是, 仍需要去开发一些纳米尺度下探测磁信号的新方法, 像基于金刚石氮空位中心的扫描单自旋磁力计、自旋极化 STM 等, 可以实现对二维磁性材料的原位磁性表征及成像. 另外, 设计和开发二维磁性材料异质结是构筑新型量子物态的重要手段. 这些异质结可以打破时间反演对称性, 这是构建新型拓扑材料所需的, 例如二维磁性与超导体异质结去实现拓扑超导. 二维磁性与铁电、多铁以及具有强自旋-轨道作用的材料等的结合将会发现更多有趣的、新的物理现象.

参考文献

[1] 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

[2] 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

[3] Tao W, Kong N, Ji X Y, Zhang Y P, Sharma A, Ouyang J, Qi B W, Wang J Q, Xie N, Kang C, Zhang H, Farokhzad O C, Kim J S 2019 *Chem. Soc. Rev.* **48** 2891

[4] Pang J B, Mendes R G, Bachmatiuk A, Zhao L, Ta H Q, Gemming T, Liu H, Liu Z F, Rummeli M H 2019 *Chem. Soc. Rev.* **48** 72

[5] Manzeli S, Ovchinnikov D, Pasquier D, Yazyev O V, Kis A 2017 *Nat. Rev. Mater.* **2** 17033

[6] Song L, Ci L J, Lu H, Sorokin P B, Jin C H, Ni J, Kvashnin A G, Kvashnin D G, Lou J, Yakobson B I, Ajayan P M 2010 *Nano Lett.* **10** 3209

[7] Jariwala D, Marks T J, Hersam M C 2017 *Nat. Mater.* **16** 170

[8] Liu Y, Weiss N O, Duan X D, Cheng H C, Huang Y, Duan X F 2016 *Nat. Rev. Mater.* **1** 16042

[9] Novoselov K S, Mishchenko A, Carvalho A, Castro Neto A H 2016 *Science* **353** aac9439

[10] Mermin N D, Wagner H 1966 *Phys. Rev. Lett.* **17** 1307

[11] González-Herrero H, Gómez-Rodríguez J M, Mallet P, Moaied M, José Palacios J, Salgado C, Ugeda M M, Veuillen J Y, Yndurain F, Brihuega I 2016 *Science* **352** 437

[12] Yazyev O V, Helm L 2007 *Phys. Rev. B* **75** 125408

[13] Ugeda M M, Brihuega I, Guinea F, Gómez-Rodríguez J M 2010 *Phys. Rev. Lett.* **104** 096804

[14] Mishra R, Zhou W, Pennycook S J, Pantelides S T, Idrobo J C 2013 *Phys. Rev. B* **88** 144409

[15] Wang Z Y, Tang C, Sachs R, Barlas Y, Shi J 2015 *Phys. Rev. Lett.* **114** 016603

[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] 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

[19] 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

[20] 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

[21] Zhang Z W, Shang J Z, Jiang C Y, Rasmita A, Gao W B, Yu T 2019 *Nano Lett.* **19** 3138

[22] Bedoya-Pinto A, Ji J R, Pandeya A K, Gargiani P, Valvidares M, Sessi P, Taylor J M, Radu F, Chang K, Parkin S S P 2021 *Science* **374** 616

[23] 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
[24] 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
[25] 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
[26] 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
[27] Griffiths R B 1964 *Phys. Rev.* **136** A437
[28] Samarth N 2017 *Nature* **546** 216
[29] 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
[30] Lin Z, Huang B, Hwangbo K, Jiang Q N, Zhang Q, Liu Z Y, Fei Z Y, Lv H Y, Millis A, McGuire M, Xiao D, Chu J H, Xu X D 2021 *Nano Lett.* **21** 9180
[31] Lyu B B, Gao Y F, Zhang Y J, Wang L, Wu X H, Chen Y N, Zhang J S, Li G M, Huang Q L, Zhang N P, Chen Y Z, Mei J W, Yan H G, Zhao Y, Huang L, Huang M Y 2020 *Nano Lett.* **20** 6024
[32] Li J, Zhao B, Chen P, Wu R X, Li B, Xia Q L, Guo G H, Luo J, Zang K T, Zhang Z W, Ma H F, Sun G Z, Duan X D, Duan X F 2018 *Adv. Mater.* **30** 1801043
[33] Li B, Wan Z, Wang C, Chen P, Huang B, Cheng X, Qian Q, Li J, Zhang Z W, Sun G Z, Zhao B, Ma H F, Wu R X, Wei Z M, Liu Y, Liao L, Ye Y, Huang Y, Xu X D, Duan X D, Ji W, Duan X F 2021 *Nat. Mater.* **20** 818
[34] 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
[35] Peng L, Zhao J Z, Cai M, Hua G Y, Liu Z Y, Xia H N, Yuan Y, Zhang W H, Xu G, Zhao L X, Zhu Z W, Xiang T, Fu Y S 2020 *Phys. Rev. Res.* **2** 023264
[36] Li X, Zhang Z, Zhang H 2020 *Nanoscale Adv.* **2** 495
[37] Botana A S, Norman M R 2019 *Phys. Rev. Mater.* **3** 044001
[38] Kulish V V, Huang W 2017 *J. Mater. Chem. C* **5** 8734
[39] Jiang Z Y, Li Y C, Duan W H, Zhang S B 2019 *Phys. Rev. Lett.* **122** 236402
[40] Bikaljević D, González-Orellana C, Peña-Díaz M, Steiner D, Dreiser J, Gargiani P, Foerster M, Ángel Niño M, Aballe L, Ruiz-Gomez S, Friedrich N, Hieulle J, Li J, Ilyn M, Rogero C, Ignacio Pascual J 2021 *ACS Nano* **15** 14985
[41] Song Q, Occhialini C A, Ergecen E, Ilyas B, Amoroso D, Barone P, Kapeghian J, Watanabe K, Taniguchi T, Botana A S, Picozzi S, Gedik N, Comin R 2022 *Nature* **602** 601
[42] Prayitno T B 2021 *J. Phys. Condens. Matter* **33** 335803
[43] Tomar S, Ghosh B, Mardanya S, Rastogi P, Bhadoria B S, Chauhan Y S, Agarwal A, Bhowmick S 2019 *J. Magn. Magn. Mater.* **489** 165384
[44] Wang Z, Reschke S, Hüvonen D, Do S H, Choi K Y, Gensch M, Nagel U, Rõõm T, Loidl A 2017 *Phys. Rev. Lett.* **119** 227202
[45] Banerjee A, Yan J, Knolle J, Bridges C A, Stone M B, Lumsden M D, Mandrus D G, Tennant D A, Moessner R, Nagler S E 2017 *Science* **356** 1055
[46] Hirakawa K, Kadowaki H, Ubukoshi K 1983 *J. Phys. Soc. Jpn.* **52** 1814
[47] Regis M, Farge Y 1976 *J. Phys.* **37** 627
[48] Sato T, Kadowaki H, Masuda H, Iio K 1994 *J. Phys. Soc. Jpn.* **63** 4583
[49] Cable J W, Wilkinson M K, Wollan E O, Koehler W C 1962 *Phys. Rev.* **125** 1860
[50] Wilkinson M K, Cable J W, Wollan E O, Koehler W C 1959 *Phys. Rev.* **113** 497
[51] Gelard J, Fert A R, Meriel P, Allain Y 1974 *Solid State Commun.* **14** 187
[52] Jacobs I S, Roberts S, Lawrence P E 1965 *J. Appl. Phys.* **36** 1197
[53] Mekata M, Kuriyama H, Ajiro Y, Mitsuda S, Yoshizawa H 1992 *J. Magn. Magn. Mater.* **104-107** 859
[54] Busey R H, Giauque W F 1952 *J. Am. Chem. Soc.* **74** 4443
[55] Adam A, Billerey D, Terrier C, Mainard R, Regnault L P, Rossat-Mignod J, Mériel P 1980 *Solid State Commun.* **35** 1
[56] He J J, Ma S Y, Lyu P B, Nachtigall P 2016 *J. Mater. Chem. C* **4** 2518
[57] Starr C, Bitter F, Kaufmann A R 1940 *Phys. Rev.* **58** 977
[58] Liu L, Yang K, Wang G Y, Wu H 2020 *J. Mater. Chem. C* **8** 14782
[59] Kong T, Guo S, Ni D R, Cava R J 2019 *Phys. Rev. Mater.* **3** 084419
[60] 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
[61] Cable J W, Wilkinson M K, Wollan E O 1961 *J. Phys. Chem. Solids* **19** 29
[62] Tsubokawa I 1960 *J. Phys. Soc. Jpn.* **15** 1664
[63] McGuire M A, Dixit H, Cooper V R, Sales B C 2015 *Chem. Mater.* **27** 612
[64] Sun Q, Kioussis N 2018 *Phys. Rev. B* **97** 094408
[65] Guan Z Y, Ni S 2021 *J. Phys. Chem. C* **125** 16700
[66] Cable J W, Wilkinson M K, Wollan E O, Koehler W C 1962 *Phys. Rev.* **127** 714
[67] Oosterhuis W T, Window B, Spartalian K 1974 *Phys. Rev. B* **10** 4616
[68] Li Z, Zhou B Z, Luan C B 2019 *RSC Adv.* **9** 35614
[69] Wang Z J, Liu L, Zheng H R, Zhao M, Yang K, Wang C Z, Yang F, Wu H, Gao C L 2021 *Research Square* DOI: 10.21203/rs.3.rs-646319/v1
[70] Huang C X, Zhou J, Wu H P, Deng K M, Jena P, Kan E J 2017 *Phys. Rev. B* **95** 045113
[71] Sun Z Y, Yi Y F, Song T C, Clark G, Huang B, Shan Y W, Wu S, Huang D, Gao C L, Chen Z H, McGuire M, Cao T, Xiao D, Liu W T, Yao W, Xu X D, Wu S W 2019 *Nature* **572** 497
[72] 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
[73] Jiang P H, Wang C, Chen D C, Zhong Z C, Yuan Z, Lu Z-Y, Ji W 2019 *Phys. Rev. B* **99** 144401
[74] Sivadas N, Okamoto S, Xu X D, Fennie C J, Xiao D 2018 *Nano Lett.* **18** 7658
[75] Ubrig N, Wang Z, Teyssier J, Taniguchi T, Watanabe K, Giannini E, Morpurgo A F, Gibertini M 2020 *2D Mater.* **7** 015007
[76] Jiang S W, Shan J, Mak K F 2018 *Nat. Mater.* **17** 406
[77] 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
[78] Jiang S W, Li L Z, Wang Z F, Mak K F, Shan J 2018 *Nat. Nanotechnol.* **13** 549
[79] Li P G, Wang C, Zhang J H, Chen S W, Guo D H, Ji W, Zhong D Y 2020 *Sci. Bull.* **65** 1064
[80] Qiu Z Z, Holwill M, Olsen T, Lyu P, Li J, Fang H Y, Yang H M, Kashchenko M, Novoselov K S, Lu J 2021 *Nat.*

Commun. **12** 70
[81] Seyler K L, Zhong D, Klein D R, Gao S Y, Zhang X O, Huang B, Navarro-Moratalla E, Yang L, Cobden D H, McGuire M A, Yao W, Xiao D, Jarillo-Herrero P, Xu X D 2018 *Nat. Phys.* **14** 277
[82] Pollini I 1998 *Solid State Commun.* **106** 549
[83] Morosin B, Narath A 1964 *J. Chem. Phys.* **40** 1958
[84] Berezinskiĭ V 1972 *Sov. Phys. JETP* **34** 610
[85] Kosterlitz J M, Thouless D J 1973 *J. Phys. C:Solid State Phys.* **6** 1181
[86] Kosterlitz J M 1974 *J. Phys. C:Solid State Phys.* **7** 1046
[87] Abramchuk M, Jaszewski S, Metz K R, Osterhoudt G B, Wang Y P, Burch K S, Tafti F 2018 *Adv. Mater.* **30** 1801325
[88] Cao H B, Banerjee A, Yan J Q, Bridges C A, Lumsden M D, Mandrus D G, Tennant D A, Chakoumakos B C, Nagler S E 2016 *Phys. Rev. B* **93** 134423
[89] Fletcher J M, Gardner W E, Hooper E W, Hyde K R, Moore F H, Woodhead J L 1963 *Nature* **199** 1089
[90] Ran K J, Wang J H, Wang W, Dong Z Y, Ren X, Bao S, Li S C, Ma Z, Gan Y, Zhang Y T, Park J T, Deng G C, Danilkin S, Yu S L, Li J X, Wen J S 2017 *Phys. Rev. Lett.* **118** 107203
[91] Do S H, Park S Y, Yoshitake J, Nasu J, Motome Y, Kwon Y S, Adroja D T, Voneshen D J, Kim K, Jang T H, Park J H, Choi K Y, Ji S 2017 *Nat. Phys.* **13** 1079
[92] Zhang J J, Yang J, Lin L Z, Zhu J J 2020 *J. Semicond.* **41** 122502
[93] Cai X Q, Xu Z L, Ji S H, Li N, Chen X 2021 *Chin. Phys. B* **30** 028102
[94] Tracy J W, Greoor N W, Stewart J M, Lingafelter E C 1962 *Acta Cryst.* **15** 160
[95] Besrest P F, Jaulmes S 1973 *Acta Cryst.* **B29** 1560
[96] Vettier C, Yelon W B 1975 *J. Phys. Chem. Solids* **36** 401
[97] Haberecht J, Borrmann H, Kniep R 2001 *Z. Kristallogr. - New Cryst. Struct.* **216** 510
[98] Ghosh R K, Jose A, Kumari G 2021 *Phys. Rev. B* **103** 054409
[99] Syariati R, Minami S, Sawahata H, Ishii F 2020 *APL Mater.* **8** 041105
[100] Torun E, Sahin H, Singh S K, Peeters F M 2015 *Appl. Phys. Lett.* **106** 192404
[101] 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
[102] Cai S H, Yang F, Gao C L 2020 *Nanoscale* **12** 16041
[103] McGuire M A 2017 *Crystals* **7** 121
[104] Lindgard P A, Birgeneau R J, Guggenheim H J, Als-Nielsen J 1975 *J. Phys. C:Solid State Phys.* **8** 1059
[105] Ni J Y, Li X Y, Amoroso D, He X, Feng J S, Kan E J, Picozzi S, Xiang H J 2021 *Phys. Rev. Lett.* **127** 247204
[106] Kurumaji T, Seki S, Ishiwata S, Murakawa H, Kaneko Y, Tokura Y 2013 *Phys. Rev. B* **87** 014429
[107] Zhu Z Y, Zhang B Y, Chen X F, Qian X F, Qi J S 2020 *Appl. Phys. Lett.* **117** 082902
[108] Billerey D, Terrier C, Ciret N, Kleinclauss J 1977 *Phys. Lett. A* **61A** 138
[109] 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
[110] Valenta J, Kratochvílová M, Míšek M, Carva K, Kaštil J, Doležal P, Opletal P, Čermák P, Proschek P, Uhlířová K, Prchal J, Coak M J, Son S, Park J G, Sechovský V 2021 *Phys. Rev. B* **103** 054424
[111] 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
[112] Cao Y, Fatemi V, Fang S, Watanabe K, Taniguchi T, Kaxiras E, Jarillo-Herrero P 2018 *Nature* **556** 43
[113] Lu X B, Stepanov P, Yang W, Xie M, Aamir M A, Das I, Urgell C, Watanabe K, Taniguchi T, Zhang G Y, Bachtold A, MacDonald A H, Efetov D K 2019 *Nature* **574** 653
[114] 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
[115] 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
[116] Lin Z, Carvalho B R, Kahn E, Lv R, Rao R, Terrones H, Pimenta M A, Terrones M 2016 *2D Mater.* **3** 022002
[117] Hus S M, Li A P 2017 *Prog. Surf. Sci.* **92** 176
[118] Qiu H, Xu T, Wang Z L, Ren W, Nan H Y, Ni Z H, Chen Q, Yuan S J, Miao F, Song F Q, Long G, Shi Y, Sun L T, Wang J L, Wang X R 2013 *Nat. Commun.* **4** 2642
[119] Zhao Y H, Lin L F, Zhou Q H, Li Y H, Yuan S J, Chen Q, Dong S, Wang J L 2018 *Nano Lett.* **18** 2943
[120] Wang R, Su Y, Yang G H, Zhang J F, Zhang S B 2020 *Chem. Mater.* **32** 1545
[121] Blades W H, Frady N J, Litwin P M, McDonnell S J, Reinke P 2020 *J. Phys. Chem. C* **124** 15337
[122] Peng J P, Guan J Q, Zhang H M, Song C L, Wang L, He K, Xue Q K, Ma X C 2015 *Phys. Rev. B* **91** 121113
[123] Mathew S, Gopinadhan K, Chan T K, Yu X J, Zhan D, Cao L, Rusydi A, Breese M B H, Dhar S, Shen Z X, Venkatesan T, Thong J T L 2012 *Appl. Phys. Lett.* **101** 102103
[124] Esquinazi P, Spemann D, Hohne R, Setzer A, Han K H, Butz T 2003 *Phys. Rev. Lett.* **91** 227201
[125] Komsa H P, Kotakoski J, Kurasch S, Lehtinen O, Kaiser U, Krasheninnikov A V 2012 *Phys. Rev. Lett.* **109** 035503
[126] Sainbileg B, Batsaikhan E, Hayashi M 2020 *RSC Adv.* **10** 42493
[127] Zhang C D, Wang C, Yang F, Huang J K, Li L J, Yao W, Ji W, Shih C K 2019 *ACS Nano* **13** 1595
[128] He J J, Ding G Q, Zhong C Y, Li S, Li D F, Zhang G 2019 *J. Mater. Chem. C* **7** 5084
[129] Guo Y L, Yuan S J, Wang B, Shi L, Wang J L 2018 *J. Mater. Chem. C* **6** 5716
[130] Zhang J H, Guo Y, Li P G, Wang J, Zhou S, Zhao J J, Guo D H, Zhong D Y 2021 *J. Phys. Chem. Lett.* **12** 2199
[131] Wilczek F 2009 *Nat. Phys.* **5** 614
[132] Fu L, Kane C L 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 096407
[133] Sau J D, Lutchyn R M, Tewari S, Sarma S D 2001 *Phys. Rev. Lett.* **100** 040502
[134] Mourik V, Zuo K, Frolov S M, Plissard S R, Bakkers E P A M, Kouwenhoven L P 2012 *Science* **336** 1003
[135] Alicea J 2012 *Rep. Prog. Phys.* **75** 076501
[136] Xu J P, Wang M X, Liu Z L, Ge J F, Yang X J, Liu C H, Xu Z A, Guan D D, Gao C L, Qian D, Liu Y, Wang Q H, Zhang F C, Xue Q K, Jia J F 2015 *Phys. Rev. Lett.* **114** 017001
[137] Nadj-Perge S, Drozdov I K, Li J, Chen H, Jeon S, Seo J, MacDonald A H, Bernevig B A, Yazdani A 2014 *Science* **346** 602
[138] Li J, Neupert T, Wang Z J, MacDonald A H, Yazdani A, Bernevig B A 2016 *Nat. Commun.* **7** 12297

[139] Glodzik S, Ojanen T 2020 *New J. Phys.* **22** 013022
[140] Bjornson K, Black-Schaffer A M 2018 *Phys. Rev. B* **97** 140504
[141] Rontynen J, Ojanen T 2015 *Phys. Rev. Lett.* **114** 236803
[142] Rachel S, Mascot E, Cocklin S, Vojta M, Morr D K 2017 *Phys. Rev. B* **96** 205131
[143] Menard G C, Guissart S, Brun C, Leriche R T, Trif M, Debontridder F, Demaille D, Roditchev D, Simon P, Cren T 2017 *Nat. Commun.* **8** 2040
[144] Palacio-Morales A, Mascot E, Cocklin S, Kim H, Rachel S, Morr D K, Wiesendanger R 2019 *Sci. Adv.* **5** eaav6600
[145] Margalit G, Yan B, Oreg Y 2020 *Phys. Rev. B* **102** 024515
[146] Kezilebieke S, Huda M N, Vaňo V, Aapro M, Ganguli S C, Silveira O J, Głodzik S, Foster A S, Ojanen T, Liljeroth P 2020 *Nature* **588** 424
[147] Kezilebieke S, Vano V, Huda M N, Aapro M, Ganguli S C, Liljeroth P, Lado J L 2022 *Nano Lett.* **22** 328
[148] Kezilebieke S, Silveira O J, Huda M N, Vano V, Aapro M, Ganguli S C, Lahtinen J, Mansell R, van Dijken S, Foster A S, Liljeroth P 2021 *Adv. Mater.* **33** 2006850

SPECIAL TOPIC—Novel properties of low-dimensional materials

Two-dimensional magnetic transition metal halides: molecular beam epitaxy growth and physical property modulation*

Li Pei-Gen [1)2)] Zhang Ji-Hai [1)2)] Tao Ye [1)2)] Zhong Ding-Yong [1)2)†]

1) (*School of Physics, Sun Yat-sen University, Guangzhou* 510275, *China*)

2) (*State Key Laboratory for Optoelectronic Materials and Technologies, Sun Yat-sen University, Guangzhou* 510275, *China*)

(Received 17 April 2022; revised manuscript received 18 May 2022)

Abstract

The spontaneous magnetization of two-dimensional (2D) magnetic materials can be maintained down to the monolayer limit, providing an ideal platform for understanding and manipulating magnetic-related properties on a 2D scale, and making it important for potential applications in optoelectronics and spintronics. Transition metal halides (TMHs) are suitable 2D magnetic candidates due to partially filled d orbitals and weak interlayer van der Waals interactions. As a sophisticated thin film growth technique, molecular beam epitaxy (MBE) can precisely tune the growth of 2D magnetic materials reaching the monolayer limit. Moreover, combining with the advanced experimental techniques such as scanning tunneling microscopy, the physical properties of 2D magnetic materials can be characterized and manipulated on an atomic scale. Herein, we introduce the crystalline and magnetic structures of 2D magnetic TMHs, and show the 2D magnetic TMHs grown by MBE and their electronic and magnetic characterizations. Then, the MBE-based methods for tuning the physical property of 2D magnetic TMHs, including tuning interlayer stacking, defect engineering, and constructing heterostructures, are discussed. Finally, the future development opportunities and challenges in the field of the research of 2D magnetic TMHs are summarized and prospected.

Keywords: transition metal halides, molecular beam epitaxy, scanning tunneling microscopy, two-dimensional magnetism.

PACS: 75.70.Ak, 68.37.Ef, 37.20.+j **DOI:** 10.7498/aps.71.20220727

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11974431, 92165204, 11832019) and the Guangdong Major Project of Basic and Applied Basic Research, China (Grant No. 2021B0301030002).

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

物理学报 Acta Physica Sinica

Chinese Physical Society

Institute of Physics, CAS

单晶Ta_3FeS_6薄膜中巨大的矫顽场

刘晓伟 熊俊林 王利铮 梁世军 程斌 缪峰

Giant coercivity in single crystal Ta_3FeS_6 film

Liu Xiao-Wei Xiong Jun-Lin Wang Li-Zheng Liang Shi-Jun Cheng Bin Miao Feng

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 71, 127503 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20220699

在线阅读 View online: https://doi.org/10.7498/aps.71.20220699

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

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

电场对graphene/InSe范德瓦耳斯异质结肖特基势垒的调控

Tuning Schottky barrier in graphene/InSe van der Waals heterostructures by electric field

物理学报. 2020, 69(15): 157302 https://doi.org/10.7498/aps.69.20191987

钙钛矿$CsPbX_3$(X=Cl, Br, I)与五环石墨烯范德瓦耳斯异质结的界面相互作用和光电性能的第一性原理研究

First principle calculations of interface interactions and photoelectric properties of perovskite $CsPbX_3$ (X=Cl, Br, I) and penta-graphene van der Waals heterostructures

物理学报. 2021, 70(5): 056301 https://doi.org/10.7498/aps.70.20201246

垂直各向异性$Ho_3Fe_5O_{12}$薄膜的外延生长与其异质结构的自旋输运

Epitaxial growth of $Ho_3Fe_5O_{12}$ films with perpendicular magnetic anisotropy and spin transport properties in $Ho_3Fe_5O_{12}$/Pt heterostructures

物理学报. 2021, 70(7): 077501 https://doi.org/10.7498/aps.70.20201737

二维平面和范德瓦耳斯异质结的可控制备与光电应用

Controllable preparation and photoelectric applications of two-dimensional in-plane and van der Waals heterostructures

物理学报. 2021, 70(2): 027901 https://doi.org/10.7498/aps.70.20201419

应力调控BlueP/X Te_2 (X = Mo, W)范德瓦耳斯异质结电子结构及光学性质理论研究

Tunable electronic structure and optical properties of BlueP/X Te_2 (X = Mo, W) van der Waals heterostructures by strain

物理学报. 2021, 70(6): 067101 https://doi.org/10.7498/aps.70.20201728

专题: 低维材料的新奇物性

单晶 Ta_3FeS_6 薄膜中巨大的矫顽场*

刘晓伟[1)#] 熊俊林[1)#] 王利铮[1)] 梁世军[1)] 程斌[2)†] 缪峰[1)‡]

1) (南京大学物理学院, 南京 210093)

2) (南京理工大学理学院, 物质科学交叉研究中心, 南京 210094)

(2022 年 4 月 15 日收到; 2022 年 4 月 28 日收到修改稿)

范德瓦耳斯层状铁磁材料不但为基础磁学的前沿研究提供了重要的平台, 同时在下一代自旋电子器件中展示了广阔的应用前景. 本文利用化学气相传输方法生长了高质量的、具有本征铁磁性的 Ta_3FeS_6 块材单晶. 通过机械剥离法得到厚度 19—100 nm 的 Ta_3FeS_6 薄层样品, 并发现相应的居里温度在 176—133 K 之间. 低温反常霍尔测量表明 Ta_3FeS_6 样品具有面外的铁磁性, 其矫顽场在 1.5 K 可达到 7.6 T, 这是迄今为止在范德瓦耳斯铁磁薄膜材料中报道的最大数值. 此外, 在变温过程中, 还观察到磁滞回线极性的翻转. 相比于通常的范德瓦耳斯磁性材料, Ta_3FeS_6 具有空气稳定性和极大的矫顽场, 这为探索稳定的、可小型化的范德瓦耳斯自旋电子器件研究开辟了全新的平台.

关键词: Ta_3FeS_6, 反常霍尔效应, 范德瓦耳斯磁性材料, 矫顽场

PACS: 75.70.–I, 73.43.Qt, 75.50.Vv, 75.50.Ss **DOI:** 10.7498/aps.71.20220699

1 引 言

以电子自旋作为信息载体的自旋电子学, 由于其超低功耗、超快写入/读取速度、超高耐久度和非易失性, 被学术界和工业界一致认为有望用于实现未来存算一体新计算范式[1–5]. 在自旋电子器件中, 主要通过磁场或自旋转移/轨道转矩等方式[6–9]来操纵铁磁材料中的磁矩, 从而实现存储、逻辑和神经形态计算等多种器件应用功能[10–14]. 磁性材料作为自旋电子器件的信息载体, 其研究推动了现代自旋电子器件的发展, 探索新的磁性材料已成为提升器件性能的关键. 近年来, 多种范德瓦耳斯磁性材料, 如 CrI_3[15], $Cr_2Ge_2Te_6$[16] 和 Fe_3GeTe_2[17,18] 等陆续出现, 因其具有可薄至原子级尺度的厚度、内禀的长程磁有序、平整的界面和丰富的物性[19], 从而受到广泛关注. 此外, 由于其原子级平整的表面, 范德瓦耳斯磁性材料对外界刺激响应灵敏, 使得利用外场调控其丰富的物性变得切实可行, 这为构建新型自旋电子器件提供了新的平台. 譬如, 对于垂直各向异性的范德瓦耳斯铁磁材料 Fe_3GeTe_2, 可以通过离子栅压[17]、应力[20] 等手段有效地调控磁性来实现多模传感的感存算一体器件, 进而可以将 Fe_3GeTe_2 与其他范德瓦耳斯材料进行堆叠组成更多独特新奇的自旋电子器件[21–23].

然而, 大多数范德瓦耳斯磁性材料, 例如 Fe_3GeTe_2, CrI_3 等对于外界环境 (水、氧) 十分敏感[17,24], 极大地限制器件的应用场景. 因此, 寻找能在空气中稳定存在的范德瓦耳斯磁性材料是该领域的研究重点之一. 此外, 高密度信息存储一方面要求铁

* 国家自然科学基金 (批准号: 12074176, 62122036, 62034004, 61921005, 61974176)、中国科学院战略性先导科技专项 (批准号: XDB44000000) 和中央高校基本科研业务费 (批准号: 020414380179) 资助的课题.

同等贡献作者.

† 通信作者. E-mail: bincheng@njust.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: miao@nju.edu.cn

© 2022 中国物理学会 Chinese Physical Society

磁材料具有垂直磁各向异性, 另一方面要求磁性材料具有大的矫顽场, 在尺寸微缩后能够克服热扰动和尺寸效应, 从而保持稳定的磁状态[25]. 然而, 通常的范德瓦耳斯磁性材料的矫顽场通常比较小 (小于 1 T), 严重阻碍了基于范德瓦耳斯铁磁材料的自旋电子器件的小型化. 因此, 寻找大矫顽场的垂直磁各向异性的新型范德瓦耳斯铁磁材料, 对于实现低功耗和高密度自旋电子学器件具有十分关键的意义.

本文利用化学气相传输 (chemical vapor transport, CVT) 的方法生长了高质量的范德瓦耳斯铁磁材料 Ta_3FeS_6 块材单晶, 并在垂直磁场和变温条件下, 研究了其薄膜器件的磁输运性质. 在 1.5 K 的低温条件下, Ta_3FeS_6 薄膜的磁滞回线表明其具有极大的矫顽场 (7.6 T). 值得注意的是, Ta_3FeS_6 薄膜的矫顽场对温度极其敏感, 在 80 K 时矫顽场就已减小至 0.5 T, 这使得我们可以通过热辅助的方式进行低功耗的磁矩翻转. Ta_3FeS_6 的空气稳定性和极大的矫顽场使其在构建稳定的、可小型化的自旋电子器件方面具有巨大的潜力.

2 实验部分

通过 CVT 法生长了 Ta_3FeS_6 单晶块材, 具体做法如下: 将钽粉 (>99.9%)、铁粉 (>99.9%)、硫粉 (>99.9%) 按照化学计量比 3:1:6 进行充分混合并压制成片, 然后利用分子泵组将其真空熔封在石英管中 (真空度约为 10^{-5} mbar (1 mbar = 100 Pa)), 之后将石英管置于马弗炉中缓慢加热到 1000 ℃, 并保持该温度持续 7 d, 反应结束后自然降温冷却至室温, 得到熔结成块的 Ta_3FeS_6 多晶; 随后将熔结的 Ta_3FeS_6 多晶和少量 I_2 进行混合, 再次将其真空熔封在石英管中, 之后将石英管放置在双温区管式炉中进行二次生长, 即在 1000—900 ℃ 的温度梯度中保持 7 d, 最终在低温区域附近得到高质量的 Ta_3FeS_6 单晶. Ta_3FeS_6 单晶的化学成分是使用 Hitachi S-3400 N II SEM-EDXS 来测量的. 利用机械剥离法获得了厚度在 19—100 nm 之间的 Ta_3FeS_6 薄层样品, 并利用 Renishaw inVia 拉曼光谱仪 H54304 在 514 nm 的激光波长下获得了 Ta_3FeS_6 拉曼光谱, 同时利用 Bruker Multimode 8 原子力显微镜获得了样品的厚度信息. 之后通过聚碳酸丙烯酯 (poly-propylene carbonate, PPC) 转移技术[26,27] 将薄层 Ta_3FeS_6 样品转移到镀有霍尔电极的 SiO_2/Si 衬底上. 金属电极 (5 nm Ti/30 nm Au) 是利用标准的电子束光刻 (electron beam lithography, EBL) 技术和电子束蒸镀 (electron beam evaporation, EBE) 技术制备的. 最后, 将器件载入牛津仪器低温恒温器中, 其最低温度可达 1.5 K, 最高磁场可达 8 T, 并利用低频锁相放大器 (Stanford Research System SR830) 对纵向磁阻和横向霍尔信号进行了测量.

3 结果与讨论

如图 1(a) 所示, Ta_3FeS_6 晶体结构是由 Fe 原子和 H 相的 TaS_2 沿着 z 方向交替堆叠而成的, 其中 Fe 原子处于 TaS_2 层间, 而且相邻层的 Fe 原子互补占据构成六角蜂窝结构. Ta_3FeS_6 晶体结构的空间群为 $P6_322$ (No. 182), 属于六角晶系, 且不具有中心反演对称[28]. 图 1(b) 插图显示了利用 CVT 方法生长得到的 Ta_3FeS_6 毫米级单晶的光学照片. 通过能量色散 X 射线光谱仪 (energy dispersive X-Ray spectroscopy, EDX) 对得到的 Ta_3FeS_6 单晶进行了元素含量分析, 测量结果如图 1(b) 所示, 样品中 Ta, Fe, S 的原子占比分别为 33.3%, 7.5% 和 59.2%, 以 Ta 原子为基准进行归一化的结果为 $Ta_3Fe_{0.7}S_{5.3}$. 相对于文献报道的结果[29], 本文样品中可能存在较多的 S 原子空位和 Fe 原子空位, 这些空位缺陷可能会对 Ta_3FeS_6 晶体的磁有序性质产生影响[30–32]. 为了进一步验证所得到的样品的物相, 进行了拉曼光谱表征, 结果如图 1(c) 所示. 在 123.3, 223.9, 312.9 以及 387.3 cm^{-1} 这四个波数位置测到了明显的拉曼光谱信号, 分别标记为 P_1, P_2, P_3 和 P_4. 其中, P_2, P_3 和 P_4 属于 H 相的 TaS_2 晶格的拉曼光谱特征, 这里 P_2 是双声子振动信号, P_3 为纵光学声子振动模 (E_{2g}), P_4 为横向光学声子振动模 (A_{1g})[33]. 而 P_1 信号可能来源于 Fe-Ta 两种原子之间的相互作用, 这一结果和文献中报道的结果类似[29].

薄层 Ta_3FeS_6 器件的结构示意图和测量电路如图 2(a) 所示, 其中薄层 Ta_3FeS_6 样品位于霍尔电极上面. 器件 1 和器件 2 的光学照片分别如图 2(b) 和图 2(c) 中插图所示, 相应的样品厚度分别为 19 nm (原子力显微镜数据如图 1(d) 所示) 和 100 nm. 测试过程中, 在样品中通入纵向的交变电流, 并通过

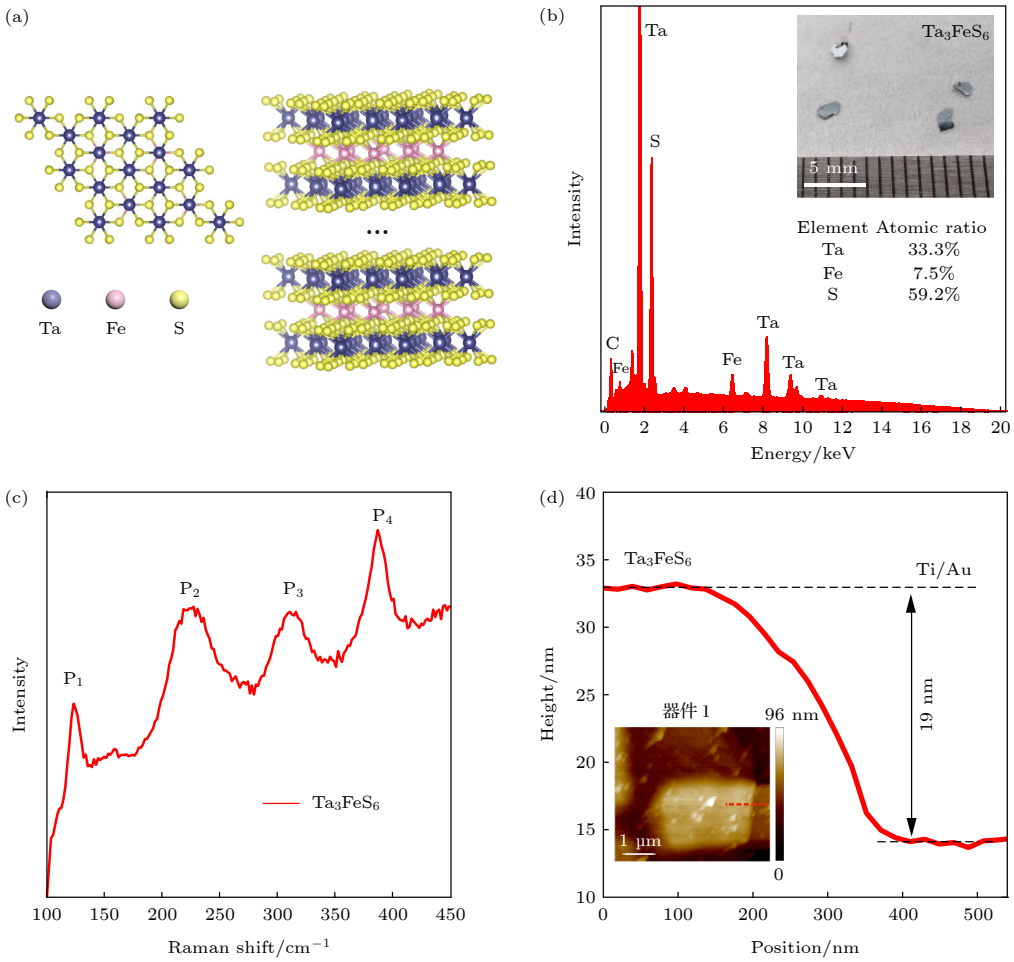


图 1 (a) Ta_3FeS_6 的晶体结构. 左侧为 1 层 Ta_3FeS_6 的原子结构俯视图, 右侧为 Ta_3FeS_6 晶体的三维结构示意图, 其中铁原子嵌在 H-TaS_2 的层间; (b) Ta_3FeS_6 单晶的能量色散 X 射线光谱, 插图为通过 CVT 方法生长的 Ta_3FeS_6 单晶的光学照片; (c) Ta_3FeS_6 单晶的拉曼光谱; (d) 原子力显微镜对 Ta_3FeS_6 器件 1 的样品厚度测量结果

Fig. 1. (a) Crystal structure of Ta_3FeS_6. The left panel is the top view of the atomic structure of single layer of Ta_3FeS_6, and the right panel is the three-dimensional structure diagram of Ta_3FeS_6 crystal, in which iron atoms are embedded between the layers of H-TaS_2. (b) Energy dispersive X-ray spectrum of Ta_3FeS_6 single crystal. The inset is the optical photo of Ta_3FeS_6 single crystal grown by chemical vapor transport method. (c) Raman spectrum of Ta_3FeS_6. (d) Measurement result of sample thickness of Ta_3FeS_6 device 1 by atomic force microscope.

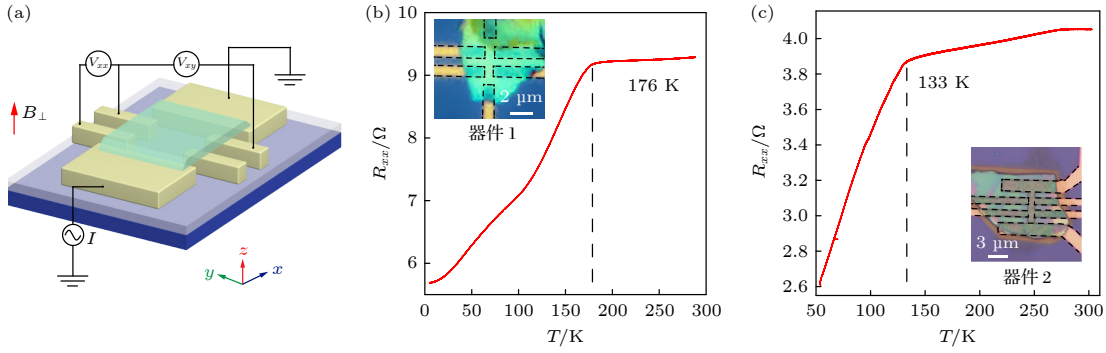


图 2 (a) 器件结构和外部测量电路的示意图; (b) 器件 1 的纵向电阻 R_{xx} 的降温曲线. 插图为器件 1 的光学照片; (c) 器件 2 的纵向电阻 R_{xx} 的降温曲线. 插图为器件 2 的光学照片

Fig. 2. (a) Diagram of the device and external circuit. The cooling curve of longitudinal resistance R_{xx} of the device 1 (b) and device 2 (c). The inset is the optical photograph of the device 1 (b) and device 2 (c).

低频锁相放大器测量相应的纵向电压 (V_{xx}) 和横向电压 (V_{xy}). 在器件 1 中, 从室温附近开始降温, 纵向电阻 R_{xx} 开始随温度缓慢减小, 如图 2(b) 所示; 当温度降低到 176 K 附近, 电阻曲线出现明显的拐点, 随后电阻随着温度降低而快速下降. 类似的降温电阻行为在另一个厚层样品 (~100 nm) 中同样出现, 如图 2(c) 所示, 厚层样品的降温电阻曲线在 133 K 附近出现明显拐点. 我们认为这些变温电阻拐点对应了铁磁相变温度, 即 Ta_3FeS_6 铁磁薄膜的居里温度, 类似的现象在 Fe_3GeTe_2 铁磁样品中也有观察到[18]. 我们注意到, 薄层样品 (器件 1) 的居里温度比厚层样品 (器件 2) 的居里温度高了约 40 K, 这是一个比较反常的现象, 和大多数已经报道的范德瓦耳斯铁磁材料厚度依赖的铁磁性质不一致 (对于 $Cr_2Ge_2Te_6$[16], Fe_3GeTe_2[17] 等范德瓦耳斯铁磁材料, 样品的厚度越小, 居里温度越低, 其原因一般认为是在二维体系中, 长程的铁磁序会受到热涨落强烈的抑制[34]). 然而这一反常现象在最近报道的 1T 相的二维铁磁材料 $CrTe_2$ 也观察到了[35], 即随着样品厚度减薄, 居里温度升高, 原因被认为和层数依赖的磁各向异性有关. 值得注意的是, 这一反常现象在另一个已经报道的 Ta_3FeS_6 的工作中却没有观察到[29]. 另一方面, 我们注意到 Ta_3FeS_6 样品中的 Ta/Fe 原子比会显著影响 Ta_3FeS_6 的居里温度[29] (Ta/Fe 越大, 居里温度越高), 而根据 EDX 结果, 样品中存在较多的 Fe 原子空位, 因此认为在样品中观察到的反常的层数依赖的铁磁性质可能是由于器件 1 比器件 2 中具有更高的 Ta/Fe 原子比, 而这种差异来源于生长过程中 Fe 原子在 Ta_3FeS_6 晶体中的不均一性分布[29].

为了进一步研究 Ta_3FeS_6 的铁磁性质, 详细测量了器件 1 在不同温度下的磁阻 R_{xx} 和反常霍尔电阻 R_{xy} 随垂直磁场的变化关系. 这里所测量的反常霍尔电阻被广泛用于垂直各向异性铁磁性质的研究, 并遵循以下公式: $R_{xy} = R_0H + R_AM(H)$. 其中, 第一项为普通霍尔效应, 系数 R_0 仅与载流子密度有关; 第二项为反常霍尔效应, 系数 R_A 根据具体的散射机制与纵向电阻 R_{xx} 或 R_{xx}^2 成正比[36–38]. 如图 3(a) 所示, 在 1.5 K 的温度下来回扫描了垂直磁场, 观测到了蝴蝶型的磁阻-磁场曲线, 同时对应的霍尔电阻-磁场曲线出现了一个回滞窗口, 表明 Ta_3FeS_6 具有面外的铁磁极化. 这里, 为了消除器件结构的不对称性带来的测量误差, 对 R_{xx} 和 R_{xy} 做了对称化处理. 值得注意的是, 矫顽场 H_c 在 1.5 K 时达到了 7.6 T. 随着温度升高, 热涨落逐渐增强, 铁磁极化减弱, 这使得反常霍尔信号的回滞窗口变小, H_c 降低. 有趣的是在温度从 50 K 升高到 70 K 后, 反常霍尔测量得到的磁滞回线的翻转极性发生了反转, 从原来的逆时针变成顺时针. 对器件 2 进行了同样的磁阻和反常霍尔信号测量, 也观察到了反常霍尔电阻信号的翻转极性发生了反转. 对于这一现象文献中已有一些报道, 一般有如下可能的解释: 1) 主导电荷载流子输运的散射机制在变温过程中发生了改变[39,40], 比如在 Pd/Co 多层膜中反常霍尔效应由斜散射机制主导, 而斜散射系数在变温过程中发生了变号, 从而导致了反常霍尔信号的翻转极性发生反转[41,42]; 2) 变温过程中费米面在能带交叉处发生了移动[43]; 3) 变温过程中能带结构和贝里相位发生了变化[44,45]. 值得注意的是, 如果能带结构在变温过程中发生了变化, 那么这种电子态上的改变应该会在降温电阻中有所体现, 实际上如图 2(a) 和图 2(b) 所示, 在 50—70 K 这一段温区中并没有发现降温电阻的异常, 因此认为能带结构在变温过程中发生变化的可能性比较小. 考虑到样品中存在较多的 Fe 原子和 S 原子空位缺陷, 而这些缺陷通常会对低温电子输运行为产生显著的影响[46], 因此认为在样品中观察到的磁滞回线的翻转极性发生反转可能是由于电荷输运机制受到了温度依赖的缺陷调制, 从而导致了磁滞回线从逆时针 (1.5 和 50 K) 变成了顺时针 (70 和 80 K), 对于其中更加细致的机制讨论需要进一步的实验数据和理论研究. 为了对比器件 1 和器件 2 矫顽场随温度的变化, 将器件 1 和器件 2 矫顽场的数据放在了一张图里, 如图 3(b) 所示. 从整体趋势上比较, 器件 1 比器件 2 的矫顽场在高温下要大一些, 如图 3(b) 插图所示, 这与器件 1 具有更高的居里温度相一致.

实现对范德瓦耳斯磁性薄膜材料的磁性调控不仅可以帮助理解二维铁磁的基础物理, 而且对于将范德瓦耳斯磁性材料用于真正的自旋器件中有重要意义. 通常, 范德瓦耳斯铁磁材料的矫顽场可以利用其他外在手段进行有效地调控. 比如 h-BN 封装的 CrI_3 样品可以通过栅压调控分别实现空穴和电子掺杂, 在调控范围内 (-10^{13}—10^{13} cm^{-2}) 实现对矫顽场 75% 的提升[47]. 另外, 应力也是一种有效的调控手段, 通过施加应力改变晶体结构, 从而

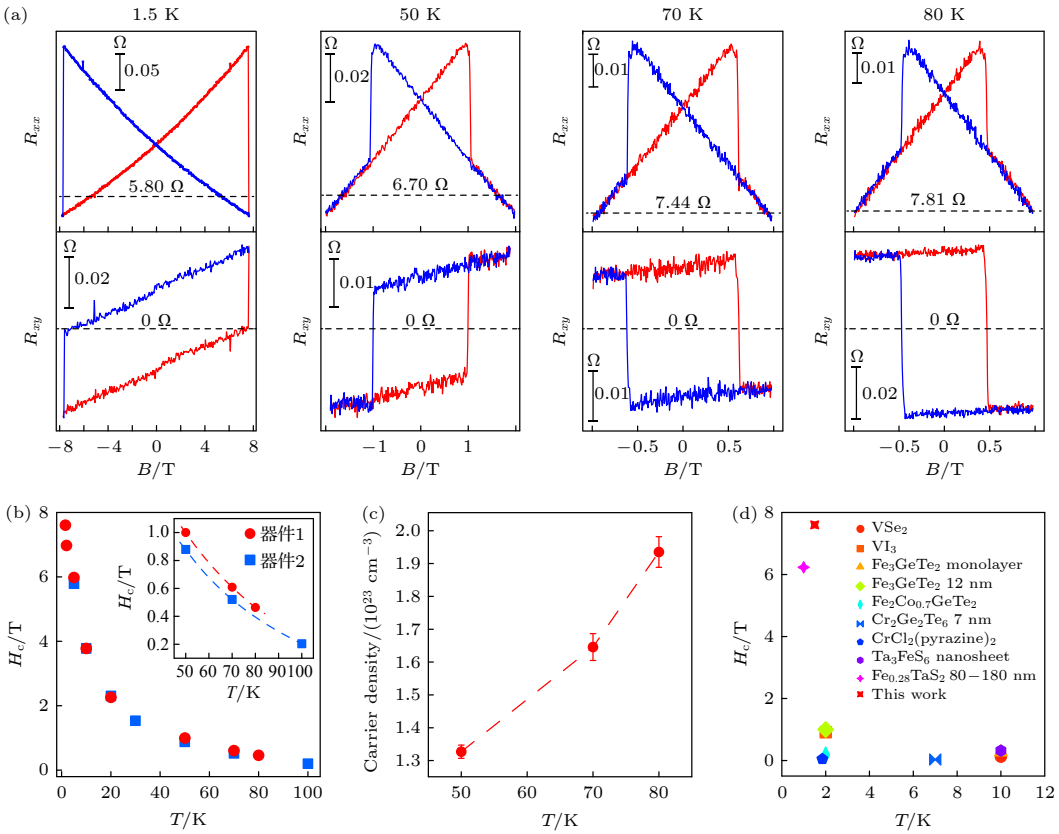


图 3 (a) 器件 1 温度依赖的磁阻和反常霍尔电阻. 红线代表正向扫描, 蓝线代表反向扫描; (b) 器件 1 和器件 2 矫顽场随温度的变化关系. 插图为器件 1 和器件 2 温度依赖的矫顽场在高温区的局部放大图; (c) 器件 1 载流子浓度随温度的变化关系; (d) 已报道的二维铁磁材料 (VSe_2[56], VI_3[57], Fe_3GeTe_2 单层[17], Fe_3GeTe_2 12 nm[18], $Fe_2Co_{0.7}GeTe_2$[58], $Cr_2Ge_2Te_6$ 7 nm[59], Cr_3Cl_2(pyrazine)$_2$[60], Ta_3FeS_6 纳米片[29], $Fe_{0.28}TaS_2$ 80—180 nm[55]) 不同温度下矫顽场的统计结果

Fig. 3. (a) Temperature dependent magneto-resistance and anomalous Hall resistance of device 1. The red line represents forward scanning and the blue line represents reverse scanning. (b) The relationship between coercivity and temperature for device 1 and device 2. The inset shows a local enlarged view of the temperature-dependent coercive fields of device 1 and device 2 in the high temperature zone. (c) The carrier concentration as a function of temperature in device 1. (d) The statistical results of coercivity of the reported two-dimensional ferromagnetic materials (VSe_2[56], VI_3[57], Fe_3GeTe_2 monolayer[17], Fe_3GeTe_2 12 nm[18], $Fe_2Co_{0.7}GeTe_2$[58], $Cr_2Ge_2Te_6$ 7 nm[59], Cr_3Cl_2(pyrazine)$_2$[60], Ta_3FeS_6 nanoshee[29], $Fe_{0.28}TaS_2$ 80–180 nm[55]) at different temperatures.

影响铁磁材料的磁各向异性、自旋相互作用等也可以增强矫顽力. 比如王雨等[20]发现在 Fe_3GeTe_2 样品中施加 0.32% 的单轴拉伸应力, 就可以将矫顽力提升 150% 以上. 此外, 缺陷工程也是调控材料磁性的手段之一, 譬如可以借助缺陷在石墨烯[31], $SrTiO_3$[32] 和过渡金属硫族化合物 (transition metal chalcogenides, TMDs) [48,49] 等非磁材料中引入局域的铁磁序. 另外, 已有相关文献报道例如在 VSe_2 这种 TMD 材料中存在的 Se 空位会使其单层样品存在室温铁磁性[50], 并有助于增强其铁磁序[51]. 对于 VS_2[52] 和 MoS_2[53] 等硫化物, 也有文献报道可以通过 S 空位缺陷诱导铁磁性的产生.

对于器件 1 在低温 1.5 K 测到的高达 7.6 T 的矫顽场 H_c, 认为是 Ta_3FeS_6 样品中较多的 Fe 原子和 S 原子空位缺陷导致的. 对于我们生长的 Ta_3FeS_6 单晶样品, 通过 EDX 对其元素含量的测试, 发现了样品中具有较多 Fe 和 S 的空位缺陷. 对于 S 空位缺陷, 认为它的作用与之前的文献报道一致[51–53], 可能会在 Ta_3FeS_6 样品中产生局域的磁矩, 并有助于其铁磁性. 另一方面, Fe 空位缺陷越多有可能在样品中导致更多的相边界进而产生更小的磁畴, 最终会产生更强的钉扎效应[29,54]. 由于这些 S 空位缺陷和 Fe 空位缺陷所产生的更强的铁磁性和钉扎效应, 使得需要施加更大的磁场才能让样品中的磁矩全部翻转, 因此所测量的 Ta_3FeS_6 器件表现出了非常大的矫顽场. 为了进一步说明样品中存在着 Fe 原子和 S 原子空位缺陷, 根据不同温度下霍尔电阻随磁场的变化 (图 3(a) 所示) 提取了样品载流子浓度随温度的依赖关系. 从图 3(c) 可以发现, 随着温度升高, 样品中的载流子浓度整

体呈现上升趋势, 这可能是由于温度升高过程中 Fe 原子和 S 原子空位缺陷杂质电离导致的, 这一变化趋势与样品中存在 Fe 原子和 S 原子空位缺陷这一观点相吻合. 为了和其他范德瓦耳斯磁性薄膜材料做横向对比, 统计了已报道的范德瓦耳斯铁磁薄膜材料在不同温度下的矫顽场, 如图 3(d) 所示. 从图 3(d) 可以看到, 目前我们在 1.5 K 下报道的矫顽场是迄今为止在范德瓦耳斯铁磁薄膜材料中的最大数值, 达到了 7.6 T, 比文献中在 1 K 下测到的数值[55] 还要高 22%.

4 结 论

通过 CVT 的方法生长了 Ta_3FeS_6 单晶, 并对材料的成分和物相做了详细的表征, 发现样品中存在较多的 Fe 原子和 S 原子空位. 通过低温下系统性的纵向磁阻和反常霍尔电阻测量, 发现了 Ta_3FeS_6 薄膜样品中巨大的矫顽场 (~7.6 T), 这是迄今为止在二维铁磁薄膜材料里面报道的最高数值. 此外, 还在反常霍尔信号测量中观察到了磁滞回线的极性翻转, 相关细致的机制解释需要进一步地研究. 我们的研究为基于范德瓦耳斯磁性材料的新型自旋电子学研究开辟了全新的平台.

参考文献

[1] Kang W, Zhang Y, Wang Z H, Klein J O, Chappert C, Ravelosona D, Wang G F, Zhang Y G, Zhao W S 2015 *ACM J. Emerging Technol. Comput. Syst. (JETC)* **12(SI)** 16

[2] Shao Q M, Li P, Liu L Q, Yang H, Fukami S, Razavi A, Wu H, Freimuth F, Mokrousov Y, Stiles M D, Emori S, Hoffmann A, Åkerman J, Roy K, Wang J P, Yang S H, Garello K, Zhang W 2021 *IEEE Trans. Magn.* **57** 1

[3] Lin X Y, Yang W, Wang K L, Zhao W S 2019 *Nat. Electron.* **2** 274

[4] Bhatti S, Sbiaa R, Hirohata A, Ohno H, Fukami S, Piramanayagam S 2017 *Mater. Today* **20** 530

[5] Zhao W S, Chappert C, Javerliac V, Noziere J P 2009 *IEEE Trans. Magn.* **45** 3784

[6] Li Z, Zhang S F 2004 *Phys. Rev. B* **69** 134416

[7] Han X F, Wang X, Wan C H, Yu G Q, Lü X R 2021 *Appl. Phys. Lett.* **118** 120502

[8] 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

[9] 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

[10] Han W, Maekawa S, Xie X C 2020 *Nat. Mater.* **19** 139

[11] Chen G Y, Qi S M, Liu J Q, Chen D, Wang J J, Yan S L, Zhang Y, Cao S M, Lu M, Tian S B, Chen K Y, Yu P, Liu Z, Xie X C, Xiao J, Shindou R, Chen J H 2021 *Nat. Commun.* **12** 1

[12] 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

[13] Song K M, Jeong J S, Pan B, Zhang X C, Xia J, Cha S, Park T E, Kim K, Finizio S, Raabe J, Chang J, Zhou Y, Zhao W S, Kang W, Ju H, Woo S 2020 *Nat. Electron.* **3** 148

[14] Yu G Q, Upadhyaya P, Shao Q M, Wu H L, Yin G, Li X, He C L, Jiang W J, Han X F, Amiri P K, Wang K L 2017 *Nano Lett.* **17** 261

[15] 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

[16] 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

[17] 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

[18] 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

[19] Gong C, Zhang X 2019 *Science* **363** eaav4450

[20] 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

[21] Alghamdi M, Lohmann M, Li J X, Jothi P R, Shao Q M, Aldosary M, Su T, Fokwa B P, Shi J 2019 *Nano Lett.* **19** 4400

[22] Wu Y Y, Zhang S F, Zhang J W, Wang W, Zhu Y L, Hu J, Yin G, Wong K, Fang C, Wan C H, Han X F, Shao Q M, Taniguchi T, Watanabe K, Zang J D, Mao Z Q, Zhang X X, Wang K L 2020 *Nat. Commun.* **11** 3860

[23] 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 X, Han Z, Zhang Z D, Zhang G Y, Yu G Q, Han X F 2019 *Sci. Adv.* **5** eaaw8904

[24] 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** 1

[25] Chun K C, Zhao H, Harms J D, Kim T H, Wang J P, Kim C H A 2012 *IEEE J. Solid-State Circuits* **48** 598

[26] Wang L, Meric I, Huang P Y, Gao Q, Gao Y, Tran H, Taniguchi T, Watanabe K, Campos L M, Muller D A, Guo J, Kim P, Hone J, Shepard K L, Dean C R 2013 *Science* **342** 614

[27] Wang Y J, Wang L Z, Liu X W, Wu H, Wang P F, Yan D Y, Cheng B, Shi Y G, Watanabe K, Taniguchi T, Liang S J, Miao F 2019 *Nano Lett.* **19** 3969

[28] Fan S, Manuel I, Al-Wahish A, O'Neal K R, Smith K A, Won C J, Kim J W, Cheong S W, Haraldsen J T, Musfeldt J L 2017 *Phys. Rev. B* **96** 205119

[29] Su J W, Wang M S, Liu G H, Li H Q, Han J B, Zhai T Y 2020 *Adv. Sc.* **7** 2001722

[30] Palacios J J, Fernández Rossier J, Brey L 2008 *Phys. Rev. B* **77** 195428

[31] Yazyev O V, Helm L 2007 *Phys. Rev. B* **75** 125408

[32] Zhang Y J, Hu J F, Cao E S, Sun L, Qin H W 2012 *J. Magn.*

Magn. Mater. **324** 1770

[33] Liu Y Y, Wu J J, Hackenberg K P, Zhang J, Wang Y M, Yang Y C, Keyshar K, Gu J, Ogitsu T, Vajtai R, Lou J, Ajayan P M, Wood Brandon C, Yakobson B I 2017 *Nat. Energy* **2** 1

[34] Mermin N D, Wagner H 1966 *Phys. Rev. Lett.* **17** 1133

[35] Meng L J, Zhou Z, Xu M Q, Yang S Q, Si K P, Liu L X, Wang X G, Jiang H N, Li B X, Qin P X, Zhang P, Wang J L, Liu Z Q, Tang P Z, Ye Y, Zhou W, Bao L H, Gao H J, Gong Y J 2021 *Nat. Commun.* **12** 809

[36] Li B, Wan Z, Wang C, Chen P, Huang B, Cheng X, Qian Q, Li J, Zhang Z W, Sun G Z, Zhao B, Ma H F, Wu R X, Wei Z M, Liu Y, Liao L, Ye Y, Huang Y, Xu X D, Duan X D, Ji W, Duan X F 2021 *Nat. Mater.* **20** 818

[37] Nagaosa N, Sinova J, Onoda S, MacDonald A H, Ong N P 2010 *Rev. Mod. Phys.* **82** 1539

[38] Yue D, Jin X F 2017 *J. Phys. Soc. Jpn.* **86** 011006

[39] Kovalev A A, Tserkovnyak Y, Výborný K, Sinova J 2009 *Phys. Rev. B* **79** 195129

[40] Li H X, Wang L J, Chen J S, Yu T, Zhou L, Qiu Y, He H T, Ye F, Sou I K, Wang G 2019 *ACS Appl. Nano Mater.* **2** 6809

[41] Keskin V, Aktaş B, Schmalhorst J, Reiss G, Zhang H, Weischenberg J, Mokrousov Y 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 022416

[42] Winer G, Segal A, Karpovski M, Shelukhin V, Gerber A 2015 *J. Appl. Phys.* **118** 173901

[43] Lee W L, Watauchi S, Miller V L, Cava R J, Ong N P 2004 *Science* **303** 1647

[44] Dijkstra J, Weitering H H, Vanbruggen C F, Haas C, Degroot R A 1989 *J. Phys. Condens. Matter* **1** 9141

[45] Zhao D P, Zhang L G, Malik I A, Liao M H, Cui W Q, Cai X Q, Zheng C, Li L X, Hu X P, Zhang D, Zhang J X, Chen X, Jiang W J, Xue Q K 2018 *Nano Res.* **11** 3116

[46] Liu X W, Wang Y J, Guo Q Q, Liang S J, Xu T, Liu B, Qiao J B, Lai S Q, Zeng J W, Hao S, Gu C Y, Cao T J, Wang C Y, Wang Y, Pan C, Su G X, Nie Y F, Wan X G, Sun L T, Wang Z L, He L, Cheng B, Miao F 2021 *Phys. Rev. Mater.* **5** L041001

[47] Jiang S W, Li L Z, Wang Z F, Mak K F, Shan J 2018 *Nat. Nanotechnol.* **13** 549

[48] Ge J, Luo T C, Lin Z Z, Shi J P, Liu Y Z, Wang P Y, Zhang Y F, Duan W H, Wang J 2021 *Adv. Mater.* **33** 2005465

[49] Guguchia Z, Kerelsky A, Edelberg D, Banerjee S, Rohr F v, Scullion D, Augustin M, Scully M, Rhodes D A, Shermadini Z, Luetkens H, Shengelaya A, Baines C, Morenzoni E, Amato A, Hone J C, Khasanov R, Billinge S J L, Santos E, Pasupathy A N, Uemura Y J 2018 *Sci. Adv.* **4** eaat3672

[50] Chua R, Yang J, He X, Yu X, 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

[51] 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, Lu J, Pennycook S J, Feng Y P, Ding J, Loh K P 2019 *Adv. Mater.* **31** 1903779

[52] 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, Bianchi M, Miwa J A, Bremholm M, Lizzit S, Hofmann P, Sanders C E 2018 *2D Mater.* **5** 045009

[53] Cai L, He J F, Liu Q H, Yao T, Chen L, Yan W S, Hu F C, Jiang Y, Zhao Y D, Hu T D, Sun Z H, Wei S Q 2015 *J. Am. Chem. Soc.* **137** 2622

[54] Horibe Y, Yang J J, Cho Y H, Luo X, Kim S B, Oh Y S, Huang F T, Asada T, Tanimura M, Jeong D, Cheong S W 2014 *J. Am. Chem. Soc.* **136** 8368

[55] Hardy W J, Chen C W, Marcinkova A, Ji H, Sinova J, Natelson D, Morosan E 2015 *Phys. Rev. B* **91** 054426

[56] 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

[57] 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

[58] Hwang I, Coak M J, Lee N, Ko D S, Oh Y, Jeon I, Son S, Zhang K X, Kim J, Park J G 2019 *J. Phys. Condens. Matter* **31** 50LT01

[59] Idzuchi H, Llacsahuanga Allcca A E, Pan X C, Tanigaki K, Chen Y P 2019 *Appl. Phy. Lett.* **115** 232403

[60] Pedersen K S, Perlepe P, Aubrey M L, Woodruff D N, Reyes-Lillo S E, Reinholdt A, Voigt L, Li Z S, Borup K, Rouzières M, Samohvalov D, Wilhelm F, Rogalev A, Neaton J B, Long J R, Clérac R 2018 *Nat. Chem.* **10** 1056

SPECIAL TOPIC—Novel properties of low-dimensional materials

Giant coercivity in single crystal Ta_3FeS_6 film*

Liu Xiao-Wei [1)#] Xiong Jun-Lin [1)#] Wang Li-Zheng [1)]
Liang Shi-Jun [1)] Cheng Bin [2)†] Miao Feng [1)‡]

1) (*School of Physics, Nanjing University, Nanjing* 210093, *China*)

2) (*Institute of Interdisciplinary Physical Sciences, School of Science, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing* 210094, *China*)

(Received 15 April 2022; revised manuscript received 28 April 2022)

Abstract

Van der Waals (vdW) layered ferromagnetic materials provide a unique platform for fundamental spintronic research, and have broad application prospects in the next-generation spintronic devices. In this study, we synthesize high-quality single crystals of vdW intrinsic ferromagnet Ta_3FeS_6 by the chemical vapor transport method. We obtain thin layer samples of Ta_3FeS_6 with thickness values ranging from 19 to 100 nm by the mechanical exfoliation method, and find that their corresponding Curie temperatures are between 176 and 133 K. The anomalous Hall measurement shows that the Ta_3FeS_6 has out-of-plane ferromagnetism with the coercivity reaching 7.6 T at 1.5 K, which is the largest value in those of the layered vdW ferromagnetic materials reported so far. In addition, we observe that the reversal polarity of the hysteresis loop changes sign with temperature increasing. Our work provides an opportunity to construct stable and miniaturized spintronic devices and present a new platform for studying spintronics based on van der Waals magnetic materials.

Keywords: Ta_3FeS_6, anomalous Hall effect, van der Waals magnetic material, coercive field

PACS: 75.70.–I, 73.43.Qt, 75.50.Vv, 75.50.Ss **DOI:** 10.7498/aps.71.20220699

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 12074176, 62122036, 62034004, 61921005, 61974176), the Strategic Priority Research Program of the Chinese Academy of Sciences (Grant No. XDB44000000), and the Fundamental Research Funds for the Central Universities of Ministry of Education of China (Grant No. 020414380179).

# These authors contributed equally.

† Corresponding author. E-mail: bincheng@njust.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: miao@nju.edu.cn

物理学报 Acta Physica Sinica
Chinese Physical Society
Institute of Physics, CAS

基于磁性隧道结的群体编码实现无监督聚类

张亚君 蔡佳林 乔亚 曾中明 袁喆 夏钶

Implementation of unsupervised clustering based on population coding of magnetic tunnel junctions

Zhang Ya-Jun Cai Jia-Lin Qiao Ya Zeng Zhong-Ming Yuan Zhe Xia Ke

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 71, 148506 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20220252
在线阅读 View online: https://doi.org/10.7498/aps.71.20220252
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

MgO基磁性隧道结温度–偏压相图的理论研究
Theoretical study on temperature–bias phase diagram of MgO–based magnetic tunnel junctions
物理学报. 2021, 70(10): 107302 https://doi.org/10.7498/aps.70.20201905

NbO_x忆阻神经元的设计及其在尖峰神经网络中的应用
Design of NbO_x memristive neuron and its application in spiking neural networks
物理学报. 2022, 71(11): 110501 https://doi.org/10.7498/aps.71.20220141

基于工艺偏差的电压调控磁各向异性磁隧道结电学模型及其在读写电路中的应用
Process deviation based electrical model of voltage controlled magnetic anisotropy magnetic tunnel junction and its application in read/write circuits
物理学报. 2020, 69(19): 198502 https://doi.org/10.7498/aps.69.20200228

基于工艺偏差的自旋转移矩辅助压控磁各向异性磁隧道结电学模型及其应用研究
Process deviation based electrical model of spin transfer torque assisted voltage controlled magnetic anisotropy magnetic tunnel junction and its application
物理学报. 2022, 71(10): 107501 https://doi.org/10.7498/aps.71.20211700

基于人工神经网络在线学习方法优化磁屏蔽特性参数
Online learning method based on artificial neural network to optimize magnetic shielding characteristic parameters
物理学报. 2019, 68(13): 130701 https://doi.org/10.7498/aps.68.20190234

基于深度神经网络的时空编码磁共振成像超分辨率重建方法
Super–resolved reconstruction method for spatiotemporally encoded magnetic resonance imaging based on deep neural network
物理学报. 2022, 71(5): 058702 https://doi.org/10.7498/aps.71.20211754

专题: 面向类脑计算的物理电子学

基于磁性隧道结的群体编码实现无监督聚类*

张亚君[1)] 蔡佳林[2)] 乔亚[1)] 曾中明[2)†] 袁喆[1)‡] 夏钶[3)]

1) (北京师范大学物理学系, 高等量子研究中心, 北京 100875)

2) (中国科学院苏州纳米技术与纳米仿生研究所, 苏州 215123)

3) (北京计算科学研究中心, 北京 100193)

(2022 年 2 月 9 日收到; 2022 年 4 月 13 日收到修改稿)

利用新型材料器件发展类脑计算硬件研究的关键问题是发展出合适的算法, 能够发挥新器件的特点和优势. 群体编码是生物神经系统常见的编码方式, 能够有效去除噪音, 实现短时程记忆及复杂的非线性映射功能. 本文选择自旋电子学器件中研究较多、工艺较成熟的磁性隧道结, 应用其可调控的随机动力学实现群体编码. 作为一个应用的例子, 超顺磁隧道结构建的二层脉冲神经网络成功完成了鸢尾花数据集的无监督聚类. 数值仿真表明基于磁性隧道结的群体编码可以有效对抗器件的非均一性, 为类脑计算硬件研究提供重要的参考.

关键词: 磁性隧道结, 群体编码, 脉冲神经网络, 无监督学习

PACS: 85.70.–w, 07.05.Mh **DOI:** 10.7498/aps.71.20220252

1 引 言

得益于神经网络算法的进步和新型计算硬件的发展, 人工智能在近十多年取得了巨大的进步. 其中在图像识别、自动驾驶和自然语言处理等方面的应用已经进入并逐步改变了人们的日常生活[1]. 然而当前人工智能的发展仍然面临诸多问题. 一方面, 随着摩尔定律的终结, 处理器性能的增长开始放缓; 另一方面, 传统冯·诺依曼架构采用的存算分离系统, 使数据在中央处理器和内存之间搬运消耗了大量的时间和能量. 为了解决这些问题, 科学家试图从大脑等生物神经系统寻求解决方案. 大脑的神经系统具有存算一体、高度并行、事件驱动等特点[2]. 目前已经有多款基于传统互补金属氧化物半导体 (complementary metal oxide semiconductor, CMOS) 工艺的类脑芯片问世[3,4], 展示了类脑芯片在低能耗方面的巨大优势, 但实现单个的脉冲神经元和突触需要大量晶体管. 通常类脑神经元之间所需要的高连接度也限制了类脑芯片的规模和可扩展性. 因此, 利用基于阻变材料、相变材料等新材料器件实现类脑计算的基本单元成为研究的重点, 有望从根本上改进类脑芯片的计算架构和性能[5–9]. 自旋电子学器件具有低能耗、高速和非线性磁动力学及非易失性等特点, 已经在硬盘、磁性随机存储器等存储设备上实现了商业化应用. 近年来, 基于自旋电子学的存内计算[10] 和类脑计算[11–21] 也获得了广泛的关注. 如何利用自旋电子学器件的天然优势, 结合新型类脑算法, 实现软硬件的协同设计, 是基于自旋器件类脑计算的核心问题.

大脑中存在大量的神经元来执行日常的感知、情感和记忆等高级功能. 不同于计算机中精确的数值表示, 大脑中信息传递依赖于神经元之间的脉冲发放, 依靠神经元之间的连接形成的复杂网络执行

* 国家自然科学基金 (批准号: 11734004, 12174028) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zmzeng2012@sinano.ac.cn

‡ 通信作者. E-mail: zyuan@bnu.edu.cn

© 2022 中国物理学会 Chinese Physical Society

相关的任务. 尽管每个神经元细胞的信息传递和膜电位变化过程中伴随大量噪音和随机动力学, 但大脑可以通过群体神经元共同编码信号来实现复杂和精确的认知功能. 群体编码是生物系统在方向和空间感知[22]、颜色分辨、嗅觉识别和记忆[23]等方面的基础模式[24], 并具有很强的抗噪能力, 对神经细胞的异质性也具有很好的容忍度. 群体编码的优势可以解决制造工艺的局限导致新材料类脑器件的非均一性问题, 大幅降低新型类脑器件的制造要求. 基于传统 CMOS 技术[25]、相变器件[26]和自旋器件[27]的群体编码系统都表现了对器件非均一性的较强耐受能力, 基于相变器件[26]的群体编码利用了脉冲发放的随机特性, 其发放频率与输入信号的脉宽呈线性关系; 而随机磁性隧道结的发放频率与输入电压呈现单峰的非单调关系[27], 更符合生物系统的调谐曲线.

本文利用超顺磁磁性隧道结的随机翻转特性, 结合群体编码算法, 提出一种基于自旋电子学器件的脉冲神经网络方案. 通过对鸢尾花数据集的无监督分类研究, 展示了该网络的鲁棒性和低能耗. 首先给出了在实验上观测到的磁性隧道结的随机翻转特性及其电流调控, 建立了基于超顺磁隧道结的群体编码基础, 同时验证了奈尔-布朗 (Néel-Brown) 理论模型对器件的描述能力. 研究了基于磁性隧道结的群体编码, 并结合延时脉冲发放和脉冲时序依赖突触可塑性设计了基于自旋电子学器件的神经网络. 探究了磁性隧道结数目和器件参数对网络性能的影响, 并分析了该网络在能耗方面的优势.

2 利用超顺磁隧道结的群体编码

2.1 群体编码

在线性回归的数值计算中, 我们的目标是由离散的实验数据点得到直线的斜率和截距. 由于实验数据存在误差, 我们期望通过更多的数据来降低数据误差带来的影响. 生物系统同样面临这样的问题, 单个神经元的信号噪声很大, 为了获取更加精准的感知信号, 生物系统总是通过一组神经元的共同响应来感知外界的刺激. 这种利用一群神经元对刺激的共同响应来编码信息的方式被称为群体编码, 其对于连续变量的编码尤为有效, 例如颜色、空间位置等. 在群体编码中每个神经元对不同的外界刺激输入信号具有一定的响应分布, 称为该神经元的调谐曲线; 每个神经元对某个特定的外界输入刺激会比较敏感, 称为该神经元的偏好刺激. 因此通常可以用类似高斯函数的形式来描述调谐曲线, 峰值即对应偏好刺激. 当神经元足够多, 所有神经元的偏好刺激可以覆盖全部输入刺激的取值范围 (感受野) 时, 群体编码即相当于把一个输入信号用一组高斯型核函数展开, 因此即使若干个神经元上信息缺失也不影响整体工作效果. 相比于用单个神经元来处理精确的感知或运动控制, 群体编码能够显著提高准确性, 并且具有去除噪音、实现短时记忆和复杂非线性响应等功能[24].

2.2 磁性隧道结的动力学

磁性隧道结是常见的自旋电子学器件, 由两个铁磁层夹着一个较薄的绝缘层组成, 如图 1(a) 所示, 其中上层的磁化方向固定, 中间是隧穿层, 下层的磁化方向可以通过施加外界磁场或激励电流控制翻转. 磁性隧道结有两个稳定的状态 (能量极小值), 当自由层和固定层磁矩平行时称为平行态, 此时电阻较低, 反之称为反平行态, 具有高电阻. 当两个状态之间势垒高度 ΔE 远大于热扰动 $k_{\rm B}T$ 时, 磁性隧道结的状态是非常稳定的, 适合作为磁随机存储器中的非易失二值存储单元. 而当势垒高度与 $k_{\rm B}T$ 相当时, 磁性隧道结的状态会受外界的热噪声影响而改变[28]. 偏压或电流可以给自由层施加自旋转移力矩[29], 从而调节隧道结在两个状态上的概率分布, 进而调控其作为神经元的调谐曲线, 实现基于磁性隧道结的群体编码系统.

本文使用的磁性隧道结多层薄膜通过磁控溅射沉积, 其核心结构自下而上为 PtMn(15 nm)/$Co_{70}Fe_{30}$(2.5 nm)/Ru(0.85 nm)/$Co_{40}Fe_{40}B_{20}$(2.4 nm)/MgO(0.80 nm)/$Co_{60}Fe_{20}B_{20}$(2.1 nm). 薄膜沉积后在 1 T 磁场下, 300 ℃ 退火 2 h. 随后通过光刻、刻蚀制备成 50 nm ×130 nm 的椭圆形器件. 沿与磁性隧道结器件难轴夹角 20°方向施加适当强度的磁场, 然后向器件注入直流偏置电流并通过示波器测量器件两端电压. 电流产生的自旋转移力矩与易轴方向的磁场分量竞争使自由层磁矩在与钉扎层磁矩平行和反平行方向翻转, 通过示波器可以观察到电压信号随机跳变, 且随机跳变的频率随电流强度变化. 随机翻转测试在室温下进行. 图 1(b)展示了实验上用电流调节磁性隧道结翻转频率的测量结果. 当电流为–60 μA 时, 磁性隧道结处于高阻态

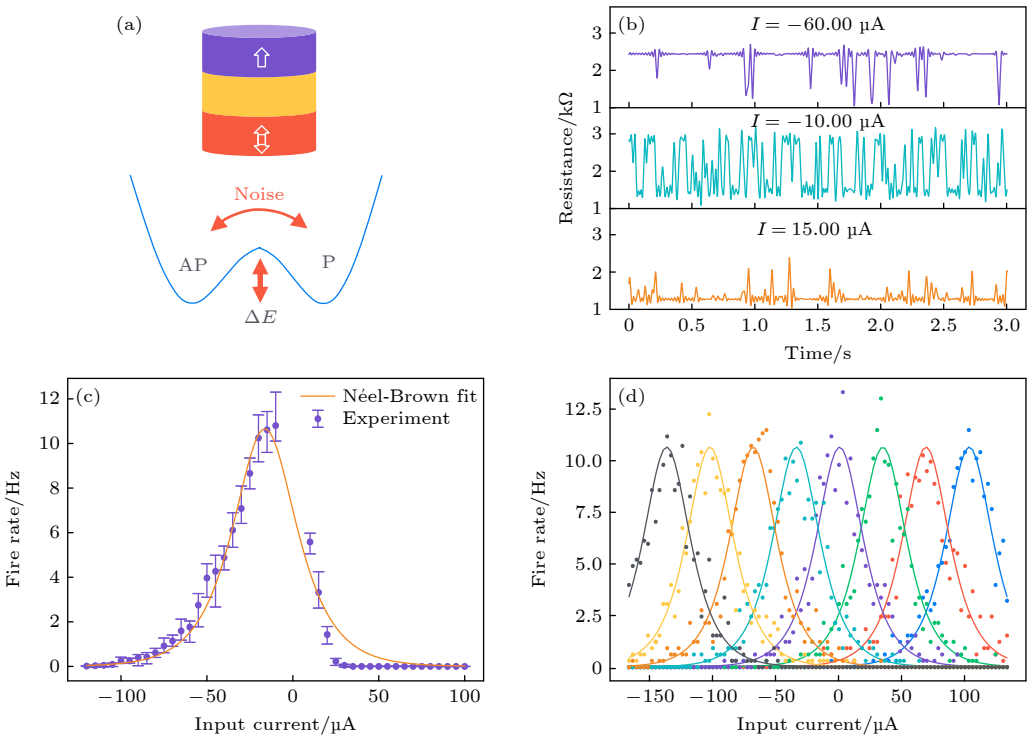


图 1 (a) 磁性隧道结示意图; (b) 不同电流下磁性隧道结电阻随时间的变化; (c) 磁性隧道结翻转频率与电流的函数关系; (d) 一组存在不同偏置电流的隧道结实现群体编码 (散点为 Néel-Brown 理论仿真结果, 实线对应隧道结的调谐曲线)

Fig. 1. (a) Schematic of a magnetic tunnel junction; (b) measured electrical resistance of a magnetic tunnel junction as a function of time under different electrical currents; (c) switching frequency of a magnetic tunnel junction as a function of electrical current; (d) population coding using a group of magnetic tunnel junctions with different bias currents (The dots are simulated data using the Néel-Brown theory and the solid lines are the corresponding tuning curves).

的概率较大; 而当电流为–10 μA 时, 磁性隧道结在高阻态和低阻态之间随机翻转; 当电流为 15 μA 时, 磁性隧道结处于低阻态的概率较大. 注意到在不同电流下磁性隧道结的高阻态不同, 这是由于磁性隧道结的电流-电压曲线不是线性的, 在高阻态下呈抛物线型. 如果将磁性隧道结在高低阻态之间的一次翻转当作神经元的一次脉冲发放, 就可以通过调节输入电流来改变磁性隧道结的发放率. 随着输入电流的增大, 磁性隧道结的发放率先增大后减小, 如图 1(c) 所示. 图中的每个数据点为 10 次独立采样结果的平均值和标准差, 每次独立采样 97300 次, 大约 31 s.

2.3 Néel-Brown 理论

Néel-Brown 理论可以很好地描述超顺磁隧道结的随机动力学翻转 [30]. 处于平行态或反平行态上的磁矩翻转的弛豫时间 $\tau_{\mathrm{P/AP}}$ 由势垒高度 ΔE 和经过隧道结的电流 I 共同决定, 即

$$\frac{1}{\tau_{\mathrm{P/AP}}}=\phi_0\exp\left[-\frac{\Delta E}{k_{\mathrm{B}}T}\left(1\pm\frac{I}{I_{\mathrm{c}}}\right)\right], \tag{1}$$

式中 ϕ_0 为尝试频率, 与器件的翻转机制有关, 本文中取为 10^9 Hz. k_{B} 为玻尔兹曼常数, T 为环境温度, I_{c} 为磁性隧道结翻转的临界电流. 在群体编码中用输入电流的数值大小 I 来编码外界刺激信号. 磁性隧道结处于平行态或反平行态的概率表示为

$$P_{\mathrm{P/AP}}=1-\exp\left(-\frac{\Delta t}{\tau_{\mathrm{P/AP}}}\right), \tag{2}$$

其中 Δt 为采样时间, $\Delta t=326.5$ μs. 如果将连续两次采样中磁矩发生改变定义为该神经元发放一次, 则 Néel-Brown 理论给出了超顺磁隧道结神经元的发放频率为

$$r\left(I\right)=\frac{\phi_0\exp\left(-\dfrac{\Delta E}{k_{\mathrm{B}}T}\right)}{2\cosh\left(\dfrac{\Delta E}{k_{\mathrm{B}}T}\cdot\dfrac{I}{I_{\mathrm{c}}}\right)}. \tag{3}$$

可以用 (3) 式拟合实验数据, 结果见图 1(c) 实线, 可得 $\dfrac{\Delta E}{k_{\mathrm{B}}T}=17.7$, $I_{\mathrm{c}}=293.15$ μA. 拟合得到的能量势垒与临界电流与文献 [27] 中类似器件的参数可比. 可以看出当电流 $I=-16.27$ μA时发放率最大,

这是因为此时电流施加的自旋转移力矩刚好抵消了隧道结自身的偏置场.

为了使各神经元的偏好刺激均匀分布在输入刺激 I 的变化范围内, 可对各个磁性隧道结施加等间隔电流偏置 $I_{\rm bias}$, 最终磁性隧道结的实际输入电流为 $I = I_{\rm input} + I_{\rm bias}$. 此时这一组神经元的调谐曲线均匀排列, 如图 1(d) 所示, 实线为该组磁性隧道结的调谐曲线, 散点代表利用 Néel-Brown 方程模拟的结果. 由于磁性隧道结的随机发放特性, 模拟结果与调谐曲线存在一定偏差.

3 群体编码脉冲神经网络和无监督聚类

3.1 脉冲神经网络模型

为展示基于超顺磁隧道结的群体编码方案, 设计了一个两层的脉冲神经网络, 如图 2(a)所示. 网络前端是包含若干神经元的输入层, 每个神经元将一个输入信号编码为电流通入到下一层; 第一层是群体编码层, 每个输入层神经元的输入信号传递到一组超顺磁隧道结进行群体编码; 第二层输出层包含若干有适应性阈值的泄漏累积发放神经元[31]. 群体编码层和输出层之间为全连接. 输出层的神经元具有横向抑制连接, 保证该层神经元最多仅有一个发放.

图 2(a) 的神经网络用来实现鸢尾花数据集的无监督聚类. 鸢尾花数据集[32] 中收集了 3 个类别的样本, 分别是 Setosa 鸢尾花, Versicolour 鸢尾花和 Virginica 鸢尾花, 每个类别有 50 个样本, 共计 150 条数据. 每条数据包含 4 个属性, 分别代表该朵鸢尾花花瓣的长度和宽度, 花萼的长度和宽度. 这 4 个数据通过 4 个输入神经元 x_i 分别把对应的电流输入给中间层的群体编码神经元, 即若干超顺磁隧道结中. 输入电流大小决定了磁性隧道结的翻转频率, 而磁性隧道结发放的脉冲会引起输出层输出神经元 y_i 膜电位的累积, 当输出神经元的膜电位达到该神经元阈值后将发放脉冲, 代表该鸢尾花样本属于发放的输出神经元所对应的类别. 由于输出层神经元之间存在抑制型突触 (紫色连线), 某个神经元发放后会抑制其他神经元的发放. 该抑制型突触可以设置为 $N \times N$ 的连接矩阵 (输出层神经元个数为 N), 其对角元为零, 非对角元为负值, 这里我们取值为–17.5. 中间层与输出层之间的突触连接强度是可学习的, 应用依赖于当前权重的脉冲时序依赖可塑性 (spike-timing-dependent

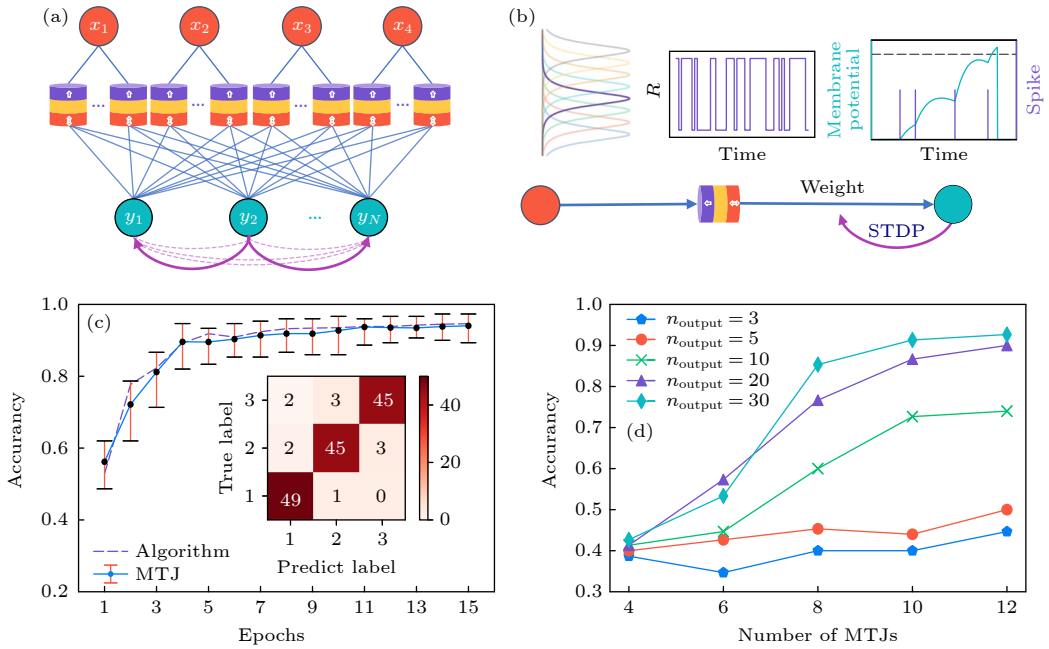


图 2 (a) 群体编码脉冲神经网络示意图; (b) 网络训练过程示意图; (c) 鸢尾花数据集无监督聚类测试结果; (d) 用于编码一个数据的隧道结数目与输出神经元数量对网络聚类正确率的影响

Fig. 2. (a) Schematic of spiking neural network; (b) schematic illustration of the network learning process; (c) test results of the unsupervised classification of the iris data set; (d) the influence of number of magnetic tunnel junctions used in the population coding and number of output neurons.

plasticity, STDP) 算法[31] 训练. 训练规则如下: 当突触前神经元发放时,

$$\Delta w = -\eta_{\rm pre} x_{\rm post}(w - w_{\rm min}); \tag{4}$$

当突触后神经元发放时,

$$\Delta w = \eta_{\rm post} x_{\rm pre}(w_{\rm max} - w). \tag{5}$$

这里, Δw为权重变化量; 前突触学习率$\eta_{\rm pre}$和后突触学习率$\eta_{\rm post}$ 分别为 0.001 和 0.01; 权重 w最大值$w_{\rm max}=1$, 最小值$w_{\rm min}=0$; $x_{\rm pre}$和$x_{\rm post}$分别为突触前后神经元的膜电位. 图 2(b) 为网络运行的流程图, 从左到右分别为群体编码的调谐曲线, 磁性隧道结的电阻变化示意, 泄漏型积分发放神经元的动力学示意.

3.2 鸢尾花样本的无监督聚类

首先用理想调谐曲线的算法进行数值仿真, 每个输入变量用 12 个磁性隧道结编码, 输出神经元的数量为 30. 在每一轮训练中随机通入 100 条数据, 注意这里的数据是随机挑选, 并且由于是无监督学习, 所以我们并没有区分训练集和测试集. 输出神经元的标签是动态调整的, 每完成一轮训练后, 将对输出神经元刺激最强的鸢尾花类别作为该输出神经元的标签. 在每轮训练结束后, 将 150 个样本随机输入网络进行测试, 测试得到的聚类正确率如图 2(c) 中的虚线所示. 经过 15 轮训练后网络的聚类正确率达到了饱和值的 92.6%.

生物系统的神经元在不同时刻收到相同的刺激时, 发放模式并不是完全重复调谐曲线, 而是具有一定的随机性, 但并不影响大脑精确地执行各项复杂的动作. 同样, 外界热噪声扰动下的磁性隧道结的动力学具有一定的随机性, 因此超顺磁隧道结的群体编码可以很好地模拟生物系统中的神经元随机动力学. 为了检验网络性能, 我们分别进行了 10 次独立的试验, 并把测试正确率的平均值和标准差画在图 2(c) 中. 可以看出, 随着训练轮次的增加, 基于磁性隧道结的群体编码网络正确率最终也达到了使用理想调谐曲线的算法仿真极限值 (图 2(c) 虚线). 图 2(c) 中插图为 15 轮训练后测试结果的融合矩阵, 其中的标签 1, 2, 3 依次对应 Setosa 鸢尾花、Versicolour 鸢尾花和 Virginica 鸢尾花, 红色的深度与正确预测的标签数目相对应.

随着群体编码使用隧道结 (神经元) 数量的增加, 偏好刺激在感受野中的分布更加密集, 可以使群体编码包含的信息量更大, 鲁棒性更强[33]. 同时, 随着磁性隧道结数目的增加, 输入数据将被投影到更高维的空间, 该组磁性隧道结的发放脉冲包含的信息随之增加, 输出层神经元能够解码出更多的信息, 包含了数据的更多细节, 因此磁性隧道结数目的增加有助于提高网络的性能. 图 2(d) 展示了随着用于编码每个变量的磁性隧道结的增加, 网络性能逐渐增强, 当磁性隧道结数目达到 12 个时, 无监督聚类的正确率也达到饱和.

本文还探究了输出层神经元对网络性能的影响. 执行无监督聚类的网络事先并不知道样本数据种类数量, 因此输出层神经元的数量应当大于或等于数据种类的数量. 输出层神经元的标签由引起它发放次数最多的鸢尾花类别决定, 因此, 每一类鸢尾花由一组输出层神经元共同标注. 当输出层的神经元达到 20 个时, 正确率可以达到 90%; 当输出层的神经元达到 30 个, 正确率就可以达到 92.6%, 达到了网络性能的极限. 需要强调, 我们的无监督学习中使用了 STDP 的学习规则, 在实际训练过程中表现出一定的不稳定性, 对权重初值较为敏感, 而更多的输出神经元代表网络有更大的初始参数空间, 这给训练过程带来了更多的可能性, 更加有利于 STDP 的学习, 从而避免参数落入局域最优解导致训练失败, 这也解释了为什么更多的输出神经元会提高网络的性能.

尽管我们仅测试了样本个数较少的鸢尾花数据集, 但该网络在软件层面已经成功应用于大规模数据集的无监督分类[31,34]. 因此, 基于磁性隧道结的群体编码硬件网络也同样具有可扩展性, 能够推广到更大规模的数据分类任务. 此外, 本文探究了权重的精度对网络性能的影响, 模拟结果表明在鸢尾花聚类的任务中, 3 比特权重下网络的性能就可以达到 90% 以上, 这表明该网络的权重可以映射到磁畴壁等自旋多态器件, 有望实现全自旋脉冲神经网络.

4 器件的非均一性与能耗

即使同一批生长的材料和相同的刻蚀工艺制造的磁性隧道结器件通常也会有所差异, 这种器件的非均一性是类脑计算硬件不可避免的问题. 具体到超顺磁隧道结, 其非均一性表现在器件两个参数的差别, 即势垒高度ΔE和临界电流$I_{\rm c}$. 这两个参

数的差别导致隧道结调谐曲线的高度和宽度都会发生改变[27]. 为了探究器件的不均一性对网络性能的影响, 我们测试了磁性隧道结的势垒 ΔE 存在 0—10% 涨落范围下无监督聚类的准确性. 测试中的群体编码均采用每组 8 个隧道结, 输出层包含 50 个神经元. ΔE 增大 (减小) 会降低 (升高) 磁性隧道结的翻转频率, 因此 ΔE 的涨落影响器件调谐曲线的高度. 例如势垒过高的器件翻转 1 次所需的时间很长, 因此平均发放速率相对要低很多. 图 3(a) 插图展示了 ΔE 的涨落为 6% 时一组磁性隧道结的调谐曲线. 将这组器件放入网络中进行群体编码, 最终实现无监督分类的正确率达到 80%. 整体上随着器件势垒高度涨落增大, 网络的性能略有降低[27], 如图 3(a) 所示.

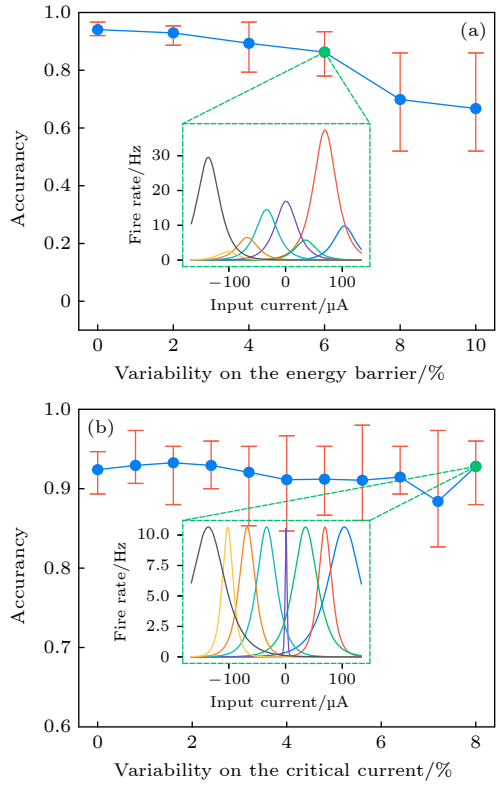


图 3 磁性隧道结 (a) 势垒和 (b) 翻转临界电流的不均一性对网络性能的影响

Fig. 3. Population coding using the magnetic tunnel junctions with a fluctuation in their (a) energy barriers and (b) critical currents for switching.

我们进一步测试了磁性隧道结的临界电流 I_c 存在 0—80% 涨落时网络的性能, 结果如图 3(b) 所示. I_c 的变化会影响调谐曲线的宽度, 图 3(b) 的插图展示了 I_c 存在 80% 涨落时的一组器件的调谐曲线, 此时网络的正确率依然能够达到 90%. 因此不同器件临界电流并不会影响网络的鲁棒性, 势垒高度的变化对网络性能的影响更加显著.

上述测试结果与生物系统中群体编码的特征一致. 在生物系统中, 不同神经元在收到相同的刺激时响应也不是完全相同的, 这种异质性神经元的群体编码并不影响生物神经系统的正常工作.

磁性隧道结的发放在每个采样时间窗口内是随机的, 我们可以改变观测时间, 在 1 个观测时间内对磁性隧道结进行多次采样, 然后将多次采样的结果转换为 1 次脉冲, 这样可以在统计意义上消除一定的随机性, 从而提高网络的性能. 但随着观测时间的增加, 每次运行时器件能耗也会随之增加. 为了探究器件耗能和网络性能的关系, 我们使用每组群体编码包含了 16 个磁性隧道结, 模拟观测时间与采样时间的比值对网络性能的影响. 在一个采样时间内磁性隧道结的最大输入电流为 100 μA, 电阻取高阻态与低阻态的均值 2.016 kΩ, 因此最大能耗为 6.58×10^{-9} J. 将其乘以观测时间与采样时间的比值, 就可得到观测时间对应的最大能耗. 图 4 给出了不同观测时间的聚类正确率, 其中上轴表示每个观测时间对应的能耗. 当观测时间为 10 次采样时间时网络达到正确率的饱和值, 对应的最大能耗为为 6.58×10^{-8} J. 随着实验工艺的进步, 降低采样时间可以有效地降低器件能耗, 目前实验上报道的隧道结采样时间可以低至 8 ns[35],

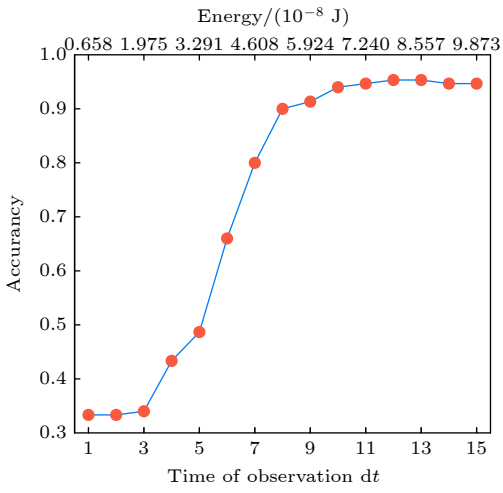


图 4 不同观测时间 (以采样时间 dt 为单位) 对网络执行无监督聚类正确率的影响 (上轴表示每个观测时间对应的能耗)

Fig. 4. Classification accuracy of unsupervised clustering performed by the network as a function of the different observation time (The upper axis shows the energy consumption corresponding to each observation time).

相比于 CMOS 的群体编码系统[25], 采样速度提高了 3 个量级, 采用该器件实现群体编码有望将能耗降到 4×10^{-12}J. 在系统集成方面, 磁性隧道结将连续信号直接转换为二值信号, 有利于后续数字信号的处理, 而基于 CMOS 的群体编码需要设计额外的数模转换电路. 因此, 基于自旋电子器件的群体编码在面积、能耗和速度方面都有突出的优势.

5 结 论

本文提出了一种使用超顺磁隧道结的群体编码方案, 利用热扰动下超顺磁隧道结的随机翻转过程及其自旋转移力矩的调控, 可以用带有偏置力矩的若干隧道结的偏好刺激编码整个神经元的感受野. 作为一个简单且典型的例子, 我们把该群体编码方案应用到一个三层的神经网络中, 实现了对鸢尾花数据集的无监督聚类, 探究了用于群体编码的隧道结个数等网络参数对聚类正确率的影响. 群体编码方案在应用中可以很好地克服器件非均一性等技术和工艺问题, 并且能够有效地降低神经网络的能耗.

参考文献

[1] LeCun Y, Bengio Y, Hinton G 2015 *Nature* **521** 436
[2] Roy K, Jaiswal A, Panda P 2019 *Nature* **575** 607
[3] Davies M, Srinivasa N, Lin T H, et al. 2018 *IEEE Micro.* **38** 82
[4] Pei J, Deng L, Song S, et al. 2019 *Nature* **572** 106
[5] Ambrogio S, Narayanan P, Tsai H, Shelby R M, Boybat I, di Nolfo C, Sidler S, Giordano M, Bodini M, Farinha N C P, Killeen B, Cheng C, Jaoudi Y, Burr G W 2018 *Nature* **558** 60
[6] Torrejon J, Riou M, Araujo F A, et al. 2017 *Nature* **547** 428
[7] Yao P, Wu H Q, Gao B, Tang J S, Zhang Q T, Zhang W Q, Yang J J, Qian H 2020 *Nature* **577** 641
[8] Zhang X M, Zhuo Y, Luo Q, et al. 2020 *Nat. Commun.* **11** 51
[9] Zhang Y, Wang Z R, Zhu J D, Yang Y C, Rao M Y, Song W H, Zhuo Y, Zhang X M, Cui M L, Shen L L, Huang R, Yang J J 2020 *Appl. Phys. Rev.* **7** 011308
[10] Jung S, Lee H, Myung S, et al. 2022 *Nature* **601** 211
[11] Grollier J, Querlioz D, Camsari K Y, Everschor-Sitte K, Fukami S, Stiles M D 2020 *Nat. Electron.* **3** 360
[12] Lan X K, Cao Y, Liu X Y, Xu K J, Liu C, Zheng H Z, Wang K Y 2021 *Adv. Intell. Syst.* **3** 2000182
[13] Jiang W C, Chen L N, Zhou K Y, Li L Y, Fu Q W, Du Y W, Liu R H 2019 *Appl. Phys. Lett.* **115** 192403
[14] Zhang Y J, Zheng Q, Zhu X R, Yuan Z, Xia K 2020 *Sci. China Phys. Mech. Astron.* **63** 277531
[15] Zheng Q, Mi Y Y, Zhu X R, Yuan Z, Xia K 2020 *Phys. Rev. Appl.* **14** 044060
[16] Zheng Q, Zhu X R, Mi Y Y, Yuan Z, Xia K 2020 *AIP Adv.* **10** 025116
[17] Sengupta A, Roy K 2016 *Phys. Rev. Appl.* **5** 024012
[18] Yu W C, Xiao J, Bauer G E W 2021 *Phys. Rev. B* **104** L180405
[19] Song K M, Jeong J S, Pan B, et al. 2020 *Nat. Electron.* **3** 148
[20] Kurenkov A, DuttaGupta S, Zhang C, Fukami S, Horio Y, Ohno H 2019 *Adv. Mater.* **31** e1900636
[21] Romera M, Talatchian P, Tsunegi S, et al. 2018 *Nature* **563** 230
[22] Banino A, Barry C, Uria B, et al. 2018 *Nature* **557** 429
[23] Mi Y, Katkov M, Tsodyks M 2017 *Neuron* **93** 323
[24] Pouget A, Dayan P, Zemel R 2000 *Nat. Rev. Neurosci.* **1** 125
[25] Thakur C S, Wang R, Hamilton T J, Tapson J, van Schaik A 2016 *IEEE Transactions on Circuits and Systems I: Regular Papers* **63** 211
[26] Tuma T, Pantazi A, Le Gallo M, Sebastian A, Eleftheriou E 2016 *Nat. Nanotechnol.* **11** 693
[27] Mizrahi A, Hirtzlin T, Fukushima A, Kubota H, Yuasa S, Grollier J, Querlioz D 2018 *Nat. Commun.* **9** 1533
[28] Cai J L, Fang B, Zhang L K, Lv W X, Zhang B S, Zhou T J, Finocchio G, Zeng Z M 2019 *Phys. Rev. Appl.* **11** 034015
[29] Cai K M, Yang M Y, Ju H L, et al. 2017 *Nat. Mater.* **16** 712
[30] Li Z, Zhang S 2004 *Phys. Rev. B* **69** 134416
[31] Diehl P U, Cook M 2015 *Front. Comput. Neurosci.* **9** 99
[32] Fisher R A 1936 *Annals of Eugenics* **7** 179
[33] Dayan P, Abbott L F 2001 *Theoretical Neuroscience* (Cambridge, MA: MIT Press) pp108–112
[34] Biswas A, Prasad S, Lashkare S, Ganguly U 2016 arXiv: 1612.02233
[35] Hayakawa K, Kanai S, Funatsu T, Igarashi J, Jinnai B, Borders W A, Ohno H, Fukami S 2021 *Phys. Rev. Lett.* **126** 117202

SPECIAL TOPIC—Physical electronics for brain-inspired computing

Implementation of unsupervised clustering based on population coding of magnetic tunnel junctions*

Zhang Ya-Jun [1)] Cai Jia-Lin [2)] Qiao Ya [1)] Zeng Zhong-Ming [2)†]
Yuan Zhe [1)‡] Xia Ke [3)]

1) (*Center for Advanced Quantum Studies, Department of Physics, Beijing Normal University, Beijing* 100875, *China*)

2) (*Suzhou Institute of Nano-Tech and Nano-Bionics, Chinese Academy of Sciences, Suzhou* 215123, *China*)

3) (*Beijing Computational Science Research Center, Beijing* 100193, *China*)

(Received 9 February 2022; revised manuscript received 13 April 2022)

Abstract

Developing suitable algorithms that utilize the natural advantages of the corresponding devices is a key issue in the hardware research of brain-inspired computing. Population coding is one of the computational schemes in biological neural systems and it contains the mechanisms for noise reduction, short-term memory and implementation of complex nonlinear functions. Here we show the controllable stochastic dynamical behaviors for the technically mature spintronic device, magnetic tunnel junctions, which can be used as the basis of population coding. As an example, we construct a two-layer spiking neural network, in which groups of magnetic tunnel junctions are used to code input data. After unsupervised learning, this spiking neural network successfully classifies the iris data set. Numerical simulation demonstrates that the population coding is robust enough against the nonuniform dispersion in devices, which is inevitable in fabrication and integration of hardware devices.

Keywords: magnetic tunnel junction, population coding, spiking neural network, unsupervised learning

PACS: 85.70.–w, 07.05.Mh **DOI:** 10.7498/aps.71.20220252

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11734004, 12174028).

† Corresponding author. E-mail: zmzeng2012@sinano.ac.cn

‡ Corresponding author. E-mail: zyuan@bnu.edu.cn

物理学报 Acta Physica Sinica

Chinese Physical Society

Institute of Physics, CAS

单轴晶体中产生的高纯度纵向针形磁化场

许琳茜　朱榕琪　朱竹青　贡丽萍　顾兵

High-purity longitudinal needle-shaped magnetization fields produced in uniaxial crystals

Xu Lin-Xi　Zhu Rong-Qi　Zhu Zhu-Qing　Gong Li-Ping　Gu Bing

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 71, 147801 (2022)　DOI: 10.7498/aps.71.20220316

在线阅读 View online: https://doi.org/10.7498/aps.71.20220316

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

紧聚焦角向偏振分数阶涡旋光诱导磁化场特性

Investigation on magnetization induced by tightly focused azimuthally polarized fractional vortex beam

物理学报. 2020, 69(16): 167802　https://doi.org/10.7498/aps.69.20200269

基于紧聚焦方式的阵列光束相干合成特性分析

Analysis of coherent combination characteristics of beam array via tight focusing

物理学报. 2020, 69(9): 094204　https://doi.org/10.7498/aps.69.20200034

金属光栅异常透射增强黑磷烯法拉第旋转的理论研究

Enhancement of Faraday rotation of black phosphorus by extraordinary optical transmission of the metal grating

物理学报. 2020, 69(23): 237802　https://doi.org/10.7498/aps.69.20201056

附加球面相位引致Airy光束在单轴晶体传输时的两次镜像演化

Dual mirror evolutions of Airy beams propagating through uniaxial crystals induced by added spherical phase

物理学报. 2020, 69(9): 094102　https://doi.org/10.7498/aps.69.20191592

基于人工表面等离激元探针实现太赫兹波的紧聚焦和场增强

Tight focus and field enhancement of terahertz waves using a probe based on spoof surface plasmons

物理学报. 2020, 69(5): 054201　https://doi.org/10.7498/aps.69.20191531

掺铌$SrTiO_3$中的逆自旋霍尔效应

Inverse spin Hall effect in Nb doped $SrTiO_3$

物理学报. 2019, 68(10): 106101　https://doi.org/10.7498/aps.68.20190118

单轴晶体中产生的高纯度纵向针形磁化场*

许琳茜[1)] 朱榕琪[1)] 朱竹青[1)2)†] 贡丽萍[3)] 顾兵[4)5)]

1) (南京师范大学物理科学与技术学院, 江苏省光电子技术重点实验室, 南京 210023)

2) (南京师范大学计算机与电子信息学院, 南京 210023)

3) (上海工程技术大学数理与统计学院, 上海 201620)

4) (东南大学, 先进光子学中心, 南京 210096)

5) (山东师范大学, 光场调控与应用协同创新中心, 济南 250358)

(2022 年 2 月 21 日收到; 2022 年 3 月 26 日收到修改稿)

基于理查德-沃尔夫矢量衍射理论和逆法拉第效应, 提出一种在单轴晶体中产生高纯度纵向针形磁化场的方法. 该方法通过电偶极子对数 N 及其阵列多参数调控, 利用单轴晶体中的电偶极子反向辐射构建出优化的入瞳光场, 再正向紧聚焦获得所需目标磁化场. 模拟结果表明: 当 $N = 1$ 时, 单轴晶体中产生的磁化场比在同性介质中焦深长度增加近 1.4 倍, 横向分辨率提高 5%. 当 $N = 2$ 和 $N = 3$ 时, 单轴晶体中获得的纵向针形磁化场随着电偶极子对数增加, 轴向焦深增加了 10%, 横向分辨率提高了 18%. 随着磁化场轮廓表面值从 0.1 变化到 1, 针形磁化场的纯度逐渐增大到 1. 尤其当 $N = 2$、轮廓表面值为 0.1 时, 磁化场纯度高达 95%. 研究结果为在各向异性介质中生成更高纯度、针长更长的纵向磁化场提供了可行性方案, 也为全光磁记录、原子捕获和光刻等实际应用中入瞳光场的优化选取提供了理论指导.

关键词: 电偶极子, 逆法拉第效应, 紧聚焦, 单轴晶体

PACS: 78.20.Ls, 78.20.Bh, 42.25.Fx **DOI:** 10.7498/aps.71.20220316

1 引 言

随着超短激光脉冲技术的迅速发展, 激光与磁性材料相互作用引起的特殊效应引起了研究者的广泛关注[1−4]. 其中, 圆偏振光在磁性材料中所引起的逆法拉第效应 (inverse Faraday effect, IFE)[5−9] 为磁记录提供了更便捷的全光磁记录新方案. 与矢量光焦场调控紧密结合, 该技术将会成为下一代高密度、大容量和高速率的新型存储技术中最有效的途径之一. Stanciu 等[10] 使用无定形的铁磁合金 $Gd_{22}Fe_{74.6}Co_{3.4}$ 作为研究对象, 利用 40 fs的圆偏振光实验实现了偏振依赖的全光磁反转. 张耀举等[11] 对圆偏振光在紧聚焦条件下 (数值孔径 $NA = 0.85$) 诱导的磁化场分布进行了理论分析, 发现磁化场横纵比约为 24%, 纵向磁化场纯度较低, 这将影响全光磁记录的稳定性和磁化反转效率. 顾敏等[12] 用一阶角向偏振涡旋光束产生了纯纵向磁化场. 与圆偏振光诱导的磁化场相比, 该磁化场半高全宽 (full width at half maximum, FWHM)减少了约 15%, 记录密度高达 1.4 倍. 王思聪等[13] 进一步利用二元编码的滤波器来控制紧聚焦场分布, 构造出超长的纯纵向磁针, 该超长磁针可与磁记录充分作用, 能进一步提高磁化反转效率. 本课题组也通过电偶极子阵列反演辐射方法生成了磁化取向任意可控的高纯度磁针阵列[14], 为全光磁记录提供了新的调控自由度. 然而上述研究的磁化场所考虑的记录材料均是各向同性的非磁性光磁材料, 而记录材料

* 国家自然科学基金 (批准号: 12174196, 12104288) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zhuqingzhu@njnu.edu.cn

© 2022 中国物理学会 Chinese Physical Society

的光学各向异性却被忽略, 这将会影响磁化场实际应用中的精准调控.

近年来, 研究者们在有钙钛矿型结构的各向异性晶体 ($DyFeO_3$)[15]、四重磁各向异性的 (Ga, Mn)As[16] 材料以及 [Co/Pt]/Cu/$GdFe_6Co$ 磁自旋阀结构 [17] 中相继观察到 IFE. 考虑到实际应用中全光磁记录材料的光学各向异性问题, 基于天线理论、理查德-沃尔夫矢量衍射理论和 IFE, 本文研究了单轴晶体中电偶极子及阵列辐射理论, 通过调控电偶极子对性能参数, 反向构建优化的入瞳光场, 从而在单轴晶体中产生高纯度纵向针形磁化场. 研究结果将在全光磁记录、磁粒子捕获以及光刻等领域中具有重要的理论意义和应用价值.

2 理论推导

图 1 所示为单轴晶体中电偶极子阵列反向辐射构建入瞳光场示意图. 为便于分析, 单轴晶体主轴与成像系统光轴 (z 轴) 一致. $2N$ 个相同的电偶极子对沿着 z 轴对称放置于高数值孔径 (numerical aperture, NA) 透镜 (焦距为 f) 焦点 $O(z=0)$ 处附近, 单轴晶体与空气分界面位于 $z=-d$ 处, 出瞳面位于 $z=-f$ 处. 每个电偶极子对由两个正交振荡的电偶极子组成, 电偶极子 1(D_1) 沿着 x 轴振荡, 电偶极子 2(D_2) 沿着 y 轴振荡, D_1 和 D_2 之间具有 $\pi/2$ 的相位延迟, 可形成 x-y 面的圆偏振光. 在入瞳面收集正交电偶极子对的反向辐射场, 从而获得反向构建的入瞳光场. 通过紧聚焦正向运算, 最终在单轴晶体中可以获得目标光诱导磁化场.

单轴晶体的介电张量表示为

$$\begin{bmatrix} \varepsilon_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{33} \end{bmatrix}, \tag{1}$$

其中, ε_{11}, ε_{22}, ε_{33} 为主相对介电系数, 且 $\varepsilon_{11}=\varepsilon_{22}=n_o^2$, $\varepsilon_{33}=n_e^2$, n_o 和 n_e 分别表示单轴晶体中寻常光 (o 光) 和非常光 (e 光) 的折射率. 基于天线理论和电场叠加原理 [18–22], 忽略偶极子对间相互耦合作用, 球面上 A 点处收集的辐射场 $\boldsymbol{E}_A$ 可表示为

$$\begin{aligned} \boldsymbol{E}_A(\theta,\varphi) &= \boldsymbol{E}_\theta(\theta,\varphi)+\boldsymbol{E}_\varphi(\theta,\varphi) \\ &= C\cdot AU(\theta)\cdot \boldsymbol{V}(\theta,\varphi), \end{aligned} \tag{2}$$

其中

$$AU(\theta)=\sum_{n=1}^{N} A_n\cos[(\boldsymbol{k}d_n\cos\theta+\beta_n)/2]. \tag{3}$$

(2) 式中, $\boldsymbol{E}_\theta$和$\boldsymbol{E}_\varphi$分别表示 A 点处总辐射电场在仰角 θ和方位角φ方向的分量; $C=\mathrm{j}z_{\mathrm{air}}I_0l_0\mathrm{e}^{-\mathrm{j}\boldsymbol{k}f}$, z_{air} 为阻抗系数, I_0和 l_0分别是标准电流和电偶极子长度, $\boldsymbol{k}=2\pi/\lambda$为真空中的波矢. $AU(\theta)$表示电偶极子阵列调控函数, d_n, β_n和 A_n分别表示第 n 组电偶极子对的间距、初始相位差和归一化振幅比. $\boldsymbol{V}(\theta,\varphi)$是描述单对电偶极子对叠加的总电场.

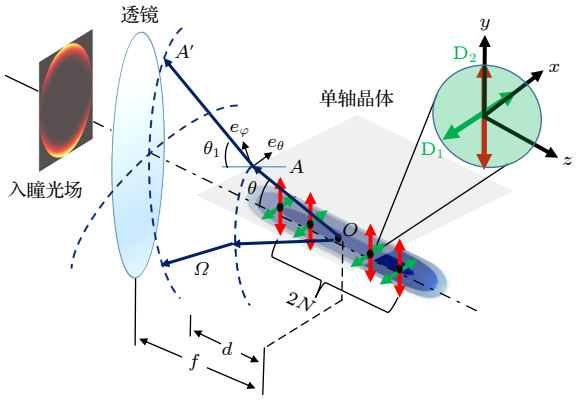


图 1 单轴晶体中的电偶极子阵列反向辐射构建入瞳光场示意图

Fig. 1. Schematic diagram of the incoming pupil light field constructed by the inverse radiation of electric dipole array in the uniaxial crystal.

假设 $\boldsymbol{E}_1$, $\boldsymbol{E}_2$分别表示 D1, D2 在 A 点的辐射电场, 则$\boldsymbol{V}(\theta,\varphi)$可表示为

$$\boldsymbol{V}(\theta,\varphi)=\boldsymbol{E}_1(\theta,\varphi)+\boldsymbol{E}_2(\theta,\varphi). \tag{4}$$

根据电偶极子的各向异性辐射特性 [23], $\boldsymbol{E}_1$, $\boldsymbol{E}_2$可进一步推导并表示为

$$\begin{aligned} \boldsymbol{E}_1(\theta,\phi) &= A(\theta)\cos\phi\boldsymbol{e}_\theta+B(\theta)\sin\phi\boldsymbol{e}_\phi, \\ \boldsymbol{E}_2(\theta,\phi) &= \mathrm{e}^{\mathrm{i}\pi/2}\left[C(\theta)\sin\phi\boldsymbol{e}_\theta+D(\theta)\cos\phi\boldsymbol{e}_\phi\right], \end{aligned} \tag{5}$$

式中 $\boldsymbol{e}_\theta$ 和 $\boldsymbol{e}_\varphi$ 分别是沿仰角 θ 方向和沿方位角 φ 方向的单位矢量, 系数 $A(\theta)$, $B(\theta)$, $C(\theta)$, $D(\theta)$ 分别为

$$A(\theta)=\frac{\boldsymbol{k}\cos\theta\exp\left(-\mathrm{i}\boldsymbol{k}r\sqrt{\dfrac{\sin^2\theta}{\varepsilon_{11}}+\dfrac{\cos^2\theta}{\varepsilon_{33}}}\right)\left[\varepsilon_{11}\left(\boldsymbol{k}r\sqrt{\dfrac{\sin^2\theta}{\varepsilon_{11}}+\dfrac{\cos^2\theta}{\varepsilon_{33}}}-\mathrm{i}\right)+\mathrm{i}\varepsilon_{33}\right]}{\varepsilon_{11}\left(\varepsilon_{33}\sin^2\theta+\varepsilon_{11}\cos^2\theta\right)}; \tag{6}$$

$$B(\theta)=\frac{1}{4\varepsilon_{11}^{2}\varepsilon_{33}}\exp\left(-\mathrm{i}\boldsymbol{k}r\sqrt{\frac{\sin^{2}\theta}{\varepsilon_{11}}+\frac{\cos^{2}\theta}{\varepsilon_{33}}}\right)\left[-\frac{\left(\varepsilon_{11}-\varepsilon_{33}\right)^{2}\sin^{2}(2\theta)}{\sqrt{\dfrac{\sin^{2}\theta}{\varepsilon_{11}}+\dfrac{\cos^{2}\theta}{\varepsilon_{33}}}\left(\varepsilon_{33}\sin^{2}\theta+\varepsilon_{11}\cos^{2}\theta\right)}\right.$$

$$\left.-4\varepsilon_{11}\varepsilon_{33}\sqrt{\frac{\sin^{2}\theta}{\varepsilon_{11}}+\frac{\cos^{2}\theta}{\varepsilon_{33}}}+\frac{2\mathrm{i}\varepsilon_{11}\varepsilon_{33}\left(\varepsilon_{11}-\varepsilon_{33}\right)^{2}\sin^{2}(2\theta)}{r\left(\varepsilon_{33}\sin^{2}\theta+\varepsilon_{11}\cos^{2}\theta\right)^{2}}+\frac{4\mathrm{i}\varepsilon_{11}\varepsilon_{33}\left(\varepsilon_{11}-\varepsilon_{33}\right)\cos(2\theta)}{r\left(\varepsilon_{33}\sin^{2}\theta+\varepsilon_{11}\cos^{2}\theta\right)}\right],\tag{7}$$

$$C(\theta)=\frac{\boldsymbol{k}\cos\theta\exp\left(-\mathrm{i}\boldsymbol{k}r\sqrt{\dfrac{\sin^{2}\theta}{\varepsilon_{11}}+\dfrac{\cos^{2}\theta}{\varepsilon_{33}}}\right)\left(\boldsymbol{k}r\varepsilon_{11}^{3}\sqrt{\dfrac{\sin^{2}\theta}{\varepsilon_{11}}+\dfrac{\cos^{2}\theta}{\varepsilon_{33}}}-\mathrm{i}\varepsilon_{11}+\mathrm{i}\varepsilon_{33}\right)}{r^{2}\varepsilon_{11}^{2}\varepsilon_{33}\left(\varepsilon_{33}\sin^{2}\theta+\varepsilon_{11}\cos^{2}\theta\right)};\tag{8}$$

$$D(\theta)=\left\{\boldsymbol{k}\exp\left(-\mathrm{i}\boldsymbol{k}r\sqrt{\frac{\sin^{2}\theta}{\varepsilon_{11}}+\frac{\cos^{2}\theta}{\varepsilon_{33}}}\right)\left[8\boldsymbol{k}r\varepsilon_{33}^{3}\sin^{4}\theta+8\varepsilon_{11}\varepsilon_{33}^{2}\sin^{2}\theta\left(\boldsymbol{k}r\cos^{2}\theta-\mathrm{i}\varepsilon_{33}\sqrt{\frac{\sin^{2}\theta}{\varepsilon_{11}}+\frac{\cos^{2}\theta}{\varepsilon_{33}}}\right)\right.\right.$$

$$\left.\left.+\varepsilon_{11}^{3}\left(8\boldsymbol{k}r\cos^{4}\theta-8\mathrm{i}\varepsilon_{33}\cos^{2}\theta\sqrt{\frac{\sin^{2}\theta}{\varepsilon_{11}}+\frac{\cos^{2}\theta}{\varepsilon_{33}}}\right)+\varepsilon_{11}^{2}\left(2\boldsymbol{k}r\varepsilon_{33}\sin^{2}(2\theta)+8\mathrm{i}\varepsilon_{33}^{2}\sqrt{\frac{\sin^{2}\theta}{\varepsilon_{11}}+\frac{\cos^{2}\theta}{\varepsilon_{33}}}\right)\right]\right\}$$

$$\times\left[8r^{2}\varepsilon_{11}^{3}\varepsilon_{33}^{2}\mu_{\rho}\sqrt{\frac{\sin^{2}\theta}{\varepsilon_{11}}+\frac{\cos^{2}\theta}{\varepsilon_{33}}}\left(\varepsilon_{33}\sin^{2}\theta+\varepsilon_{11}\cos^{2}\theta\right)^{2}\right]^{-1}.\tag{9}$$

由于各向同性介质 (空气) 和单轴晶体之间存在分界面, 电偶极子在分界面处的辐射需要考虑偏振态平行和垂直分量透射系数的差异和相应的像差函数. 辐射场从焦点 ($z=0$) 到出瞳面 ($z=-f$) 传播中在分界面 ($z=-d$) 处折射情况如图 2 所示. 其中, $\boldsymbol{k}_1$, $\boldsymbol{k}_2$ 分别为介质 1 和介质 2 中的波矢, $\boldsymbol{p}_1$, $\boldsymbol{p}_2$ 和 $\boldsymbol{s}_1$, $\boldsymbol{s}_2$ 分别表示介质 1 和介质 2 中辐射光场平行和垂直的偏振矢量.

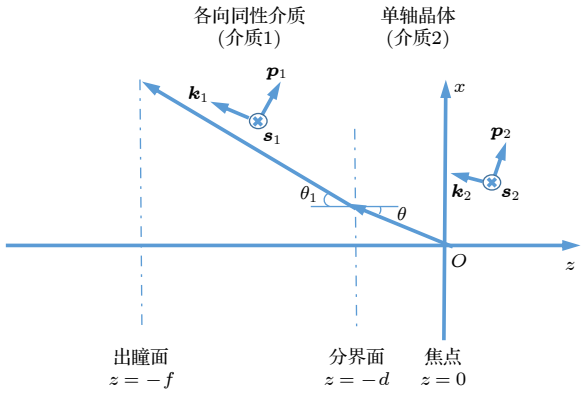


图 2 辐射场在分界面处的折射情况示意图

Fig. 2. Schematic diagram of the refraction of radiation field at the interface.

根据斯涅耳定律 $n_1\sin\theta_1=n_{\mathrm{o}}\sin\theta$ 可得透射系数为

$$t_p=\frac{2\sin\theta\cos\theta_1}{\sin(\theta_1+\theta)\cos(\theta_1-\theta)},$$

$$t_s=\frac{2\sin\theta\cos\theta_1}{\sin(\theta_1+\theta)},\tag{10}$$

其中, θ_1 表示在介质 1 中出射光场与 z 轴的夹角, θ 表示在介质 2 中入射光场与 z 轴的夹角.

由于分界面的存在而产生的像差函数表示为 [24]

$$W=\boldsymbol{k}d\left(n_{\mathrm{o}}\cos\theta-n_1\cos\theta_1\right).\tag{11}$$

$\boldsymbol{p}$ 偏振和 $\boldsymbol{s}$ 偏振的像差函数表示为 [24]

$$W_p=W+\Delta W,$$

$$W_s=W,$$

$$\Delta W=\boldsymbol{k}(d+z)\Delta n\sin^{2}\theta/\cos\theta,\tag{12}$$

其中, ΔW 表示在介质 2 中由 o 光和 e 光所引起的像差, $\Delta n=n_{\mathrm{e}}-n_{\mathrm{o}}$ 表示介质 2 中 e 光和 o 光的折射率差, 当介质 2 是各向同性介质时, 则 $n_{\mathrm{o}}=n_{\mathrm{e}}$.

基于 (4) 式—(12) 式以及光的传播特性, 透射后 A' 点处总辐射电场表示为

$$\boldsymbol{E}_{A'}(\theta_1,\varphi)=t_p\mathrm{e}^{-\mathrm{i}W_p}\boldsymbol{E}_\theta\boldsymbol{e}_\theta+t_s\mathrm{e}^{-\mathrm{i}W_s}\boldsymbol{E}_\varphi\boldsymbol{e}_\varphi. \quad (13)$$

假设高数值孔径透镜满足正弦条件, 即 $r=f\sin\theta_1$, 其中 r 表示聚焦系统的径向坐标, 则所获得的入瞳光场表示为

$$\boldsymbol{E}_{\mathrm{i}}(r,\varphi)=\boldsymbol{E}_{A'}(\theta_1,\varphi)/\sqrt{\cos\theta_1}. \quad (14)$$

根据单轴晶体中矢量衍射理论[24], 将入瞳光场经高数值孔径紧聚焦后可得到所需的目标焦场 $\boldsymbol{E}$. 考虑晶系具有多样性, 不同的晶系下所诱导磁化场也会发生改变. 文中仅研究输入光垂直入射条件下单轴晶体 (例如 32, $3m$, $\bar{3}m$ 晶系晶体, 光沿着晶体光轴传播) 的情况. 相应的诱导磁化场 $\boldsymbol{M}$ 表示为[25]

$$\boldsymbol{M}=\mathrm{i}\gamma_1\left(\boldsymbol{E}\times\boldsymbol{E}^*\right)+\mathrm{i}\gamma_2\left(\boldsymbol{E}_x\boldsymbol{E}_y^*-\boldsymbol{E}_x^*\boldsymbol{E}_y\right)\boldsymbol{e}_z, \quad (15)$$

其中, $\boldsymbol{E}^*$ 表示焦场 $\boldsymbol{E}$ 的共轭, γ_1 和 γ_2 是单轴晶体的各向异性磁光常数, 与材料的各向异性磁化率成正比. 从 (15) 式可以看出, 单轴晶体中的诱导磁化场总强度将大于各向同性介质中的情况, 特别是单轴晶体中磁化场纵向分量的强度比在各向同性介质中的强度增加了 γ_2/γ_1 倍, 这将有助于提高全光磁记录的翻转效率和可靠性.

3 数值模拟

为了研究单轴晶体中磁化场分布特性与针形磁化场调控, 本节进行了数值模拟. 如无特别说明, 所选参数为: $NA=0.95$, $\lambda=633$ nm, $n_1=1$, $n_\mathrm{o}=1.5427$, $\Delta n=0.005$, $\gamma_2/\gamma_1=2$, $d=2\lambda$.

3.1 单电偶极子对情况下磁化场分布特性

图 3 为电偶极子对 ($N=1$) 位于焦点处时, 在各向同性介质 (第一行) 和单轴晶体 (第二行) 中所获得的磁化场强度分布图. λ 是聚焦光束的波长. 图 4 为各向同性介质和单轴晶体中沿 x 轴和沿 z 轴的归一化强度分布. 相比于各向同性介质, 单轴晶体中磁化场轴向焦深 (depth of focus, DOF) 从 1.2387λ 增加到 2.8942λ, 增长了近 1.4 倍 (这里 DOF 为磁场强度最大处的 50% 的轴向全宽), FWHM 从 0.4769λ 减小到 0.4570λ, 横向分辨率提高了 5%, 同时峰值强度产生了因非零横向自旋角动量引起的 x 轴方向的微小位移[26]. 可见, x-y 平面磁斑尺寸非常接近理论衍射极限, 而纵向磁斑尺寸突破了衍射极限, 这是因为单轴晶体介质中的双

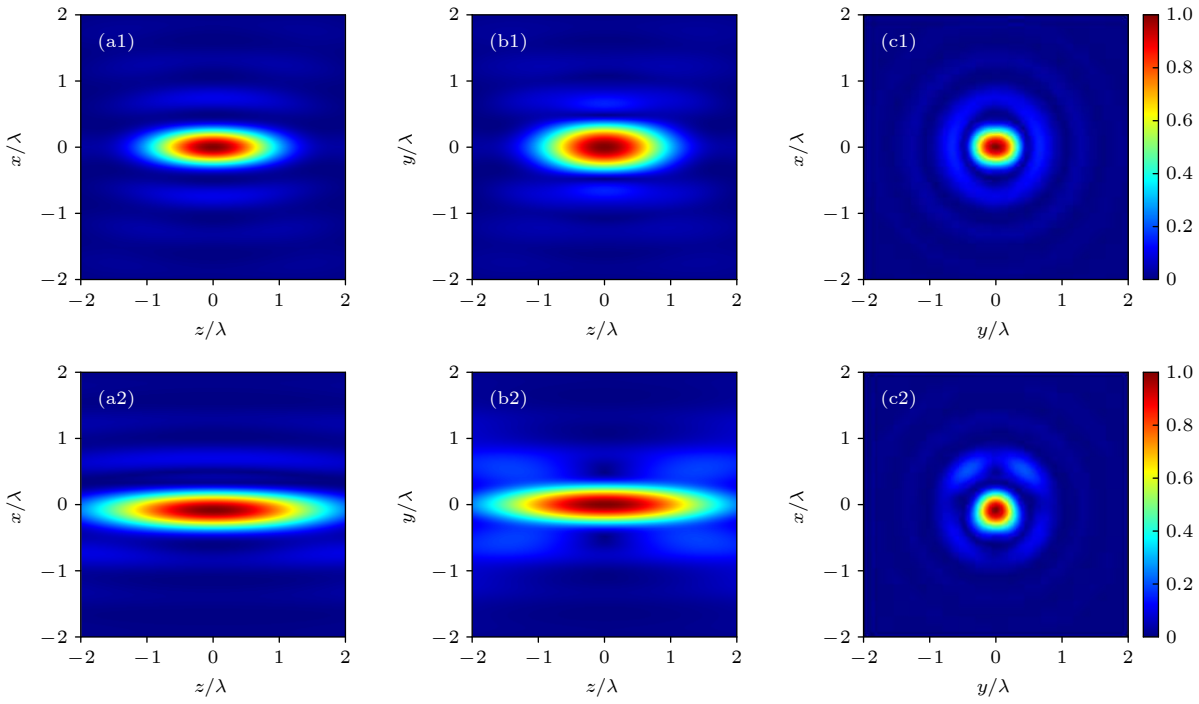


图 3 (a1)—(c1) 各向同性介质和 (a2)—(c2) 单轴晶体中获得的磁化场强度分布图 (a1), (a2) x-z 面; (b1), (b2) y-z 面; (c1), (c2) x-y 面

Fig. 3. The magnetization field intensity distributions obtained in the (a1)–(c1) isotropic medium and (a2)–(c2) uniaxial crystal: (a1), (a2) x-z plane; (b1), (b2) y-z plane; (c1), (c2) x-y plane.

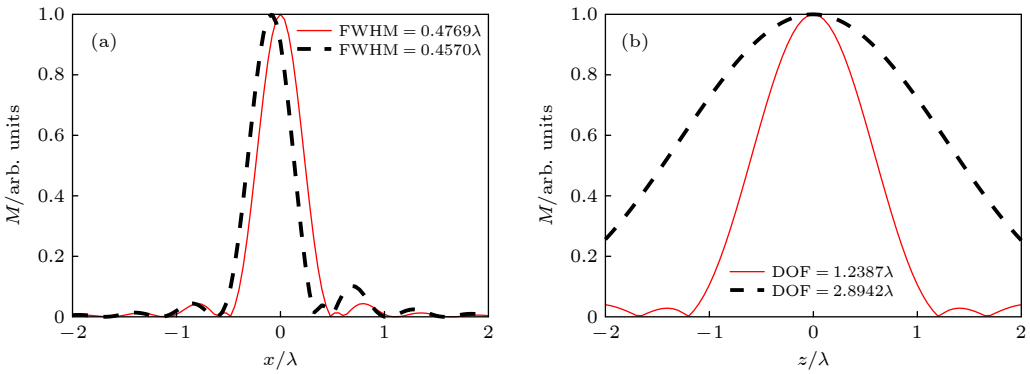


图 4 不同介质中的磁化场沿 (a) x 轴和 (b) z 轴的归一化强度分布 (红实线为各向同性介质, 黑虚线为单轴晶体介质)

Fig. 4. Normalized intensity distribution of magnetization field along the (a) x axis and (b) z axis in different media (Red lines refer isotropic media, black dotted lines are uniaxial crystal media).

折射效应使得 e 光诱导的纯纵向磁化场增强, 将有助于提高全光磁记录的密度. 该结果充分显示出各向异性材料在全光磁记录中的优势, 也直观反映所建模型对磁化场实际应用研究的重要性.

3.2 多电偶极子对情况下针形磁化场调控及分布特性

随着 N 的增加, 所获得的磁化场 DOF 就越长, 但其轴向强度分布会变得不均匀. 因此, 通过经验直接搜索法 [27] 可以优化电偶极子对阵列混合辐射场参数. 首先, 设置电偶极子阵列初始值分别为 $A_n=1, \beta_n=\pi$, 调试 d_n 的值使得聚焦后的光致磁化场在聚焦区域内具有相对较长的深度; 其次, 调试 A_n, 使得在 DOF 范围内磁化场的最大值能够保持近似相等; 最后, 通过调试 β_n, 使得磁化场的轴向强度更加均匀. 以电偶极子对数 $N=2$ 和 $N=3$ 为例, 优化参数如表 1 所列.

表 1 电偶极子对数 N 的仿真参数

Table 1. Simulation parameters for electric dipole logarithms N.

电偶极子对数N	A_n	d_n	β_n
$N=2$	$A_1=1.00$	$d_1=3.00\lambda$	$\beta_1=5.00\pi$
	$A_2=1.04$	$d_2=4.99\lambda$	$\beta_2=5.01\pi$
$N=3$	$A_1=0.99$	$d_1=3.06\lambda$	$\beta_1=5.00\pi$
	$A_2=1.01$	$d_2=1.00\lambda$	$\beta_2=4.97\pi$
	$A_3=1.00$	$d_3=1.01\lambda$	$\beta_3=5.00\pi$

图 5 所示为当电偶极子对数 $N=2$ 和 $N=3$ 时正向计算的针形磁化场分布图. 图 5(a1), (a2) 为生成针形磁化场所需的入瞳光场, 绿色标记和紫色标记分别表示右旋和左旋椭圆偏振, R_{m} 表示入射光瞳的最大半径. 从图 5(b1), (b2) 中可以看出在焦域处形成了沿 z 方向均匀分布的针形磁化场; $N=2$ 时轴向 DOF 达 7.799λ, 横向 FWHM仅为 0.7688λ, 接近光学衍射极限, 磁针的纵横比可达 10; $N=3$ 时轴向 DOF 达 8.5073λ, 横向 FWHM仅为 0.63717λ, 如图 5(d1), (d2) 所示. 相比于电偶极子对数 $N=2$ 的情况, 轴向 DOF 增加了 10%, 横向分辨率提高了 18%, 由于电偶极子参数之间会产生相互的制约, 从而导致针形磁化场的轴向强度的均匀性有所降低. 从图 5(c1), (c2) 中可以发现, 磁化场总场及其纵向分量的轴向 DOF 完全一致, 径向分量导致磁化场具有较小的旁瓣, 使得总场的 FWHM 相比于纵向分量增加了 0.02λ, 仅占总场的 2%. 这表明磁化场纵向分量 $\boldsymbol{M}_z$ 在总磁化场分布中占主要部分, 针形磁化场磁化取向纯度高.

由于聚焦透镜的衍射孔径尺寸有限, 所获得的目标焦场偏振态分布与所设想的圆偏振会有不同, 从而会影响所生成的磁化场取向纯度. 为便于定量评价磁化场取向纯度, 定义

$$P=\frac{\left|\boldsymbol{M}_z(\theta,\varphi)^2\right|}{\left|\boldsymbol{M}(\theta,\varphi)^2\right|}, \tag{16}$$

式中 $\boldsymbol{M}_z(\theta,\varphi)$ 表示磁化场的纵向分量.

图 6 为 $N=2$ 和 $N=3$ 时生成的纵向针形磁化场的取向纯度 P 与轮廓表面值的依赖关系, 其中图 6(a) 为轮廓表面值示意图. 从图 6(b) 可以看出, 不同 N 条件下, 随着轮廓表面值从 0.1 变化到 1 的过程中, 针形磁化场的纯度逐渐增大. 当 $N=2$ 时, 纯度从 0.95 逐渐增加到 1, 即使轮廓表面值低至 0.1 时, 纯度依然高达 0.95. 相比于 $N=3$ 情况

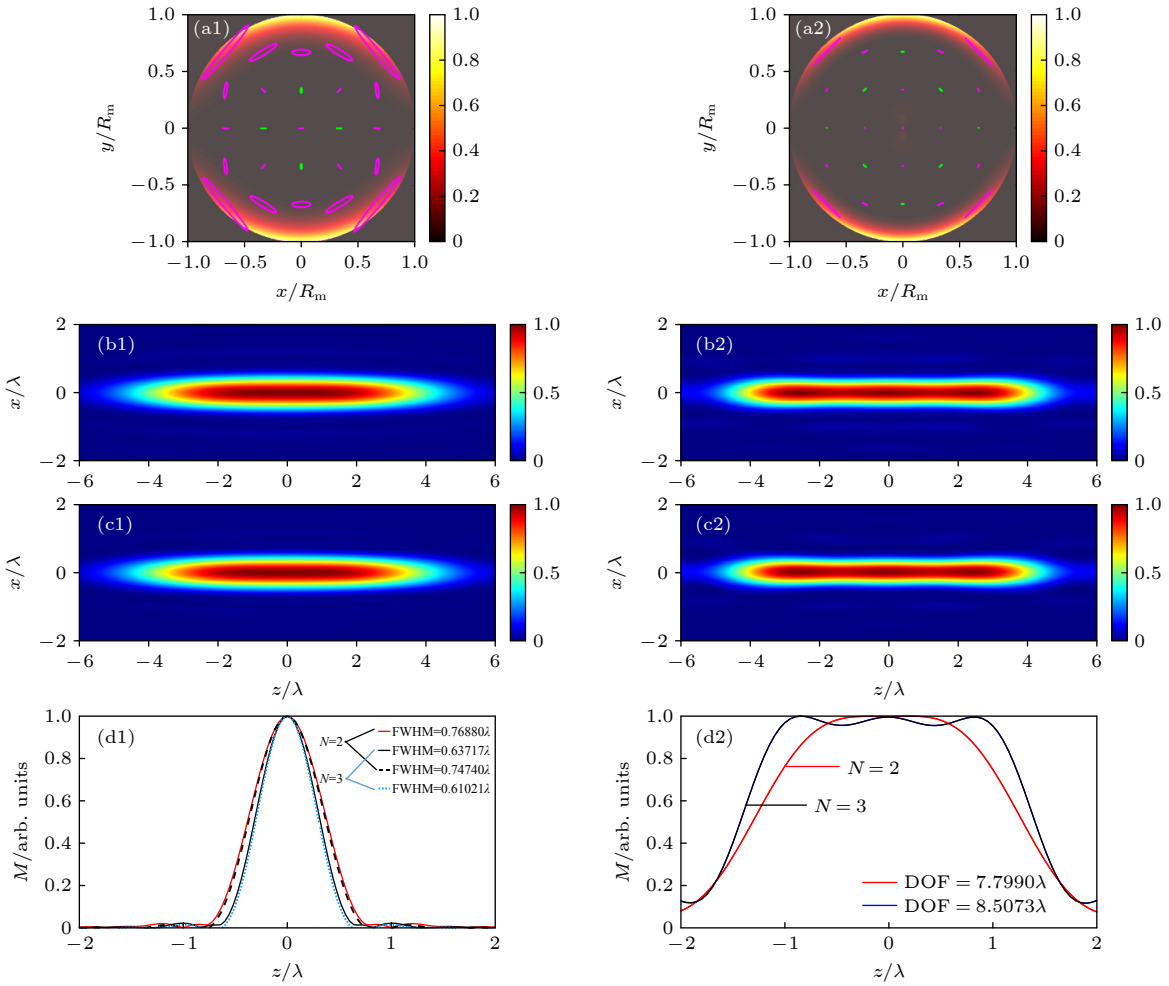


图 5 针形磁化场强度分布图 (a1) $N=2$ 和 (a2) $N=3$ 时所需的入瞳光场; (b1) $N=2$ 和 (b2) $N=3$ 时 x-z 面总磁化强度分布; (c1) $N=2$ 和 (c2) $N=3$ 时 x-z 面纵向磁化场分量强度分布; 针形磁化场沿 (d1) x 轴和 (d2) z 轴的归一化强度分布 (红实线和黑虚线分别为 $N=2$ 条件下的总场和纵向磁化场分量, 黑实线和蓝点线分别为 $N=3$ 条件下的总场和纵向磁化场分量)

Fig. 5. Intensity distributions of the needle magnetic field: required entrance pupil light field when (a1) $N=2$ and (a2) $N=3$; total magnetization on the x-z plane when (b1) $N=2$ and (b2) $N=3$; longitudinal magnetization field component strength distribution of the x-z plane when (c1) $N=2$ and (c2) $N=3$; the normalized intensity distribution of the needle-shaped magnetization field along the (d1) x axis and (d2) z axis (The red solid line and the black dotted line are the total field and longitudinal magnetization field component under the condition of $N=2$, respectively; the black solid line and the blue dotted line are the total field and the longitudinal magnetization field component under the condition of $N=3$).

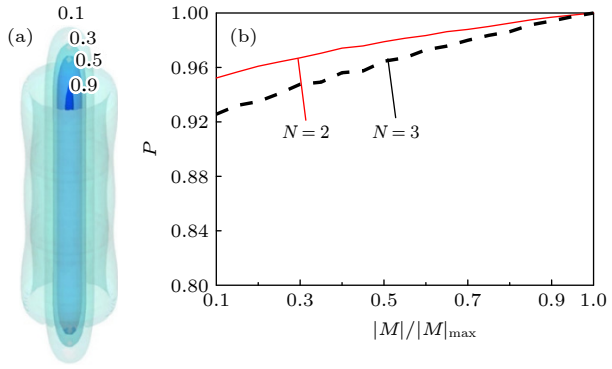


图 6 磁化取向纯度对轮廓表面的依赖关系 (a) 轮廓表面值示意图; (b) 取向纯度与轮廓表面值变化曲线图

Fig. 6. Dependence of the magnetic orientation purity on the contour surface: (a) Schematic diagram of contour surface values; (b) change curve of orientation purity and contour surface value.

下的纯度值 0.928 有所增加, 这可能与 $N = 3$ 时电偶极子参数优化有关. 该结果表明在各向异性介质中能够生成高纯度纵向针形磁化场, 为提高全光磁记录中磁化翻转有效性提供新的实现方法.

4 结 论

研究了单轴晶体中高纯度纵向针形磁化场的生成与调控, 通过收集单轴晶体中电偶极子对及阵列反向辐射场的方法, 理论上推导出了入瞳光场的数学表达式, 再对入瞳光场紧聚焦后获得了纯度大于 95% 的纵向针形磁化场. 逆向的计算方法解决了正向计算方法所面临的挑战和局限性, 并提供了入射光瞳面电场控制与焦场偏振态控制之间的相关性, 简化了磁化场控制. 相对各向同性介质, 单轴晶体中产生的磁化场磁斑 DOF 增加了近 1.4 倍. 在 $N = 2$ 的情况下, 通过经验直接搜索法优化电偶极子和阵列参数, 在单轴晶体中能够获得横向 FWHM 达 0.7688λ 、轴向 DOF 达 7.799λ 和纯度大于 95% 的纵向针形磁化场. 增加电偶极子对数 (如 $N = 3$), 可获得轴向 DOF 达 8.5073λ, 横向 FWHM 仅为 0.63717λ 的针形磁化场. 另外, 磁化取向纯度对轮廓表面的依赖关系也充分表明了在各向异性介质中能够生成高纯度纵向针形磁化场. 因此, 本文的研究结果不仅解决了磁化场调控局限于各向同性介质中的实际问题, 同时也为针形磁化场的调控与性能优化提供了可行方法, 这将在自旋电子学和全光磁记录方面具有潜在的实际应用价值.

参考文献

[1] Majors P D, Minard K R, Ackerman E J, Holtom G R, Hopkins D F, Parkinson C I, Weber T J, Wind R A 2002 *Rev. Sci. Instrum.* **73** 4329

[2] Atutov S N, Calabrese R, Guidi V, Mai B, Rudavets A G, Scansani E, Tomassetti L, Biancalana V, Burchianti A, Marinelli C, Mariotti E, Moi L, Veronesi S 2003 *Phys. Rev. A* **67** 053401

[3] Phelan C F, Hennessy T, Busch T 2013 *Opt. Express* **21** 27093

[4] Grinolds M S, Warner M, De Greve K, Dovzhenko Y, Thiel L, Walsworth R L, Hong S, Maletinsky P, Yacoby A 2014 *Nat. Nanotechnol.* **9** 279

[5] van der Ziel J P, Pershan P S, Malmstrom L D 1965 *Phys. Rev. Lett.* **15** 190

[6] Weller D, Moser A 1999 *IEEE Trans. Magn.* **35** 6

[7] Albrecht M, Rettner C T, Moser A, Best M E, Terris B D 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 2875

[8] Helseth L E 2011 *Opt. Lett.* **36** 987

[9] Yan W, Nie Z, Liu X, Lan G, Zhang X, Wang Y, Song Y 2018 *Opt. Express.* **26** 16824

[10] Stanciu C D, Hansteen F, Kimel A V, Kirilyuk A, Tsukamoto A, Itoh A, Rasing T 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 047601

[11] Zhang Y, Bai J 2008 *Phys. Lett. A* **372** 6294

[12] Jiang Y, Li X, Gu M 2013 *Opt. Lett.* **38** 2957

[13] Wang S, Cao Y, Li X 2017 *Opt. Lett.* **42** 5050

[14] Luo J, Zhang H, Wang S, Shi L, Zhu Z, Gu B, Wang X, Li X 2019 *Opt. Lett.* **44** 727

[15] Kimel A V, Kirilyuk A, Usachev P A, Pisarev R V, Balbashov A M, Rasing T 2005 *Nature* **435** 655

[16] Astakhov G V, Kimel A V, Schott G M, Tsvetkov A A, Kirilyuk A, Yakovlev D R, Karczewski G, Ossau W, Schmidt G, Molenkamp L W, Rasing T 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 152506

[17] Iihama S, Xu Y, Deb M, Malinowski G, Hehn M, Gorchon J, Fullerton E E, Mangin S 2018 *Adv. Mater.* **30** e1804004

[18] Balanis A 2005 *Antenna Theory Analysis and Design* (Wiley-Interscience)

[19] Chen W, Zhan Q 2009 *Opt. Lett.* **34** 2444

[20] Chen W, Zhan Q 2010 *J. Opt.* **12** 045707

[21] Chen W, Zhan Q 2011 *Opt. Commun.* **284** 52

[22] Wang J, Chen W, Zhan Q 2012 *J. Opt.* **14** 055004

[23] Li J, Feng X Y, Wang M J 2017 *Equip. Environ. Eng.* **14** 18 (in Chinese) [李瑾, 冯晓毅, 王明军 2017 装备环境工程 **14** 18]

[24] Stallinga S 2001 *J. Opt. Soc. Am. A* **18** 2846

[25] Volkov P V, Novikov M A 2002 *Crystallogr. Rep.* **47** 824

[26] Aiello A, Lindlein N, Marquardt C, Leuchs G 2009 *Phys. Rev. Lett.* **103** 100401

[27] Zhou Z L, Wang Z Y, Lan G Q, Chai Z J, Nie Z Q, Kong D G 2021 *J. Nat. Sci. Heilongjiang Univ.* **38** 109 (in Chinese) [周志龙, 王朝玉, 兰国强, 柴志军, 聂仲泉, 孔德贵 2021 黑龙江大学自然科学学报 **38** 109]

High-purity longitudinal needle-shaped magnetization fields produced in uniaxial crystals*

Xu Lin-Xi [1)] Zhu Rong-Qi [1)] Zhu Zhu-Qing [1)2)†]

Gong Li-Ping [3)] Gu Bing [4)5)]

1) (*Key Laboratory of Optoelectronic Technology of Jiangsu Province, School of Physical Science and Technology, Nanjing Normal University, Nanjing* 210023, *China*)

2) (*School of Computer and Electronic Information, Nanjing Normal University, Nanjing* 210023, *China*)

3) (*School of Mathematics and Statistics, Shanghai University of Engineering Science, Shanghai* 201620, *China*)

4) (*Advanced Photonics Center, Southeast University, Nanjing* 210096, *China*)

5) (*Collaborative Innovation Center of Light Manipulations and Applications, Shandong Normal University, Jinan* 250358, *China*)

(Received 21 February 2022; revised manuscript received 26 March 2022)

Abstract

Based on the Richard-Wolf vector diffraction theory and the inverse Faraday effect, a method of generating a high-purity longitudinal needle-shaped magnetization field in the uniaxial crystal is proposed. In this method, the inverse radiation of the electric dipole in the uniaxial crystal is used to construct an optimal entry pupil light field through regulating the multi-parameter of the number of electric dipole pairs N and their array, and then the magnetization field of the desired target is obtained by forward tightly focusing. The simulation results show that when $N = 1$, the focal length of the magnetic field generated in the uniaxial crystal increases by 1.4 times and the lateral resolution increases by 5% compared with the counterparts in an isotropic medium. It can be further seen that when $N = 2$ and $N = 3$, with the increase of the number of electric dipole pairs, the focal length of the needle magnetic field generated in the uniaxial crystal increases by 10%, and the lateral resolution increases by 18%. The purity of the needle magnetic field gradually increases to 1 as the magnetization field profile surface value changes from 0.1 to 1. Especially when $N = 2$ and the contour surface value is 0.1, the magnetic field purity is as high as 95%. The results provide a feasible scheme for generating a longitudinal magnetization field with higher purity and longer focal length in an anisotropic medium, and also present the theoretical guidance for selecting optimal pupil beams in practical applications such as all-optical magnetic recording, atom capture and lithography.

Keywords: electric dipole, inverse Faraday effect, tight focus, uniaxial crystal

PACS: 78.20.Ls, 78.20.Bh, 42.25.Fx **DOI:** 10.7498/aps.71.20220316

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 12174196, 12104288).

† Corresponding author. E-mail: zhuqingzhu@njnu.edu.cn

专题: 低维材料的新奇物性

低维石墨烯体系中的离域磁性*

郑玉强[1)] 王世勇[1)2)†]

1) (上海交通大学李政道研究所, 上海 200240)

2) (上海交通大学物理与天文学院, 上海 200240)

(2022 年 5 月 6 日收到; 2022 年 5 月 29 日收到修改稿)

由于量子效应, 低维石墨烯体系中具有离域的 p 壳层磁性, 其性质迥异于局域的 d/f 壳层电子. 该离域特性使精准调控纳米石墨烯的磁基态和磁交换作用变得有可能, 有望精准构筑高质量的磁性石墨烯量子材料. 近年来, 由于表面化学和表面物理的深度结合, 在单原子精度下研究纳米石墨烯的磁性变为可能, 打开了一个研究有机量子磁体的新方向. 本综述首先概述纳米石墨烯磁性的发展过程和研究现状, 然后讨论纳米石墨烯中磁性的产生机制, 接着回顾近年来实验的研究进展, 最后对低维磁性石墨烯未来发展可能遇到的挑战与机遇进行展望.

关键词: 纳米石墨烯, 非局域电子磁性, 表面化学合成, 扫描隧道显微镜

PACS: 81.05.ue, 75.75.–c, 81.16.Be, 07.79.Cz **DOI:** 10.7498/aps.71.20220895

1 引 言

磁性一直以来都是物性研究的重点性质之一, 理论上有很多描述磁性行为的方法, 例如海森伯模型、伊辛模型和量子蒙特卡罗等[1–3]. 低维磁性的研究不但对自旋电子学器件的应用有着重要意义, 而且在未来量子计算与量子器件的发展中有着广阔的应用前景. 如构建自旋逻辑器件[4–6]与基于磁性单分子设计磁性分子开关等[7,8], 而磁性原子链与超导表面结合诱导出马约拉纳准粒子, 可用于自纠错的拓扑量子计算等[9,10]. 化学领域对磁性的研究也产生了许多重要的成果, 如磁性原子与有机分子形成的金属有机框架有着众多的应用[11,12]. 材料科学通过分子束外延、解离、晶体生长等技术制备众多品质优异的磁性材料. 利用二维材料转移技术, 可以制备出堆叠角度可控的几层材料, 其中魔角石墨烯中更是展现了轨道磁性[13–16]. 但是, 如何精准制备只有几个自旋的低维量子磁性系统仍然是材料制备方向的难题.

石墨烯是由两套三角子格构成的蜂窝形格点, 当打破石墨烯两套子格的对称性时, 将引入 π 电子磁性. 追溯到 20 世纪末, Ovchinnikov[17] 和 Lieb[18] 在对蜂窝状格点的研究中发现, 当两套子格的碳原子数目不相等时, 系统的基态会出现净自旋, 自旋数目与子格不配备程度相关. 因此, 通过设计纳米石墨烯的拓扑结构, 引入子格不对称, 可以实现磁基态和磁交换作用的精准调控. 将单个纳米石墨烯视为一个“磁性原子”, 理论上可以构筑任意精准可控的低维量子磁性体系. 与传统过渡金属的 d 轨道和 f 轨道电子磁性相比, 由于碳元素更轻, π 电子磁性会表现出弱自旋-轨道耦合、长自旋相干时间和长相干长度[19–23]等优点, 有望构筑高性能石墨烯量子材料, 解决量子信息技术方面的难点. 这些原因使碳基材料的磁性显得越来越重要, 相关研究成为当前凝聚态物理前沿的重点方向之一.

* 国家重点研发计划 (批准号: 2020YFA0309000) 和国家自然科学基金 (批准号: 11521404, 11634009, 92065201, 11874256, 11874258, 12074247, 11790313, 11861161003) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: shiyong.wang@sjtu.edu.cn

© 2022 中国物理学会 Chinese Physical Society

理论研究表明即使是单原子的缺陷也会极大破坏纳米石墨烯的磁基态, 因此实验研究需要结构原子级精准的样品, 这对样品制备和表征都提出了极高的挑战. 如何制备结构原子级精准的样品成为了该方向需要首先解决的核心科学难题. 化学上, 利用溶液合成方法能够制备分子量低的磁性纳米石墨烯, 但是由于自由基的存在, 相关分子在大气环境下极不稳定, 容易被氧化而失去磁性. 因此研究者们只能通过添加保护性基团合成一些磁性纳米石墨烯的衍生物[24], 通过电子自旋共振 (electron spin resonance, ESR) 测量验证了这些化合物是具有未配对的 π 电子[25,26]. 2007 年, Grill 团队[27]开创了在金属表面利用分子共价组装合成低维纳米结构; 2010 年, Fasel 团队[28]利用“自下而上”的策略, 类似于搭积木发展了一类普适的制备石墨烯纳米带的新方法. 随后这些表面合成的手段成功拓展到纳米石墨烯的合成中来: Fasel 团队首先利用溶液合成制备具有特定官能基团的分子前驱体; 然后借助表面化学合成得到目标低维石墨烯产物[28]. 该“自下而上”的方法理论上可以合成任意的低维石墨烯结构, 具有高度的可调节性和可设计性, 将石墨烯材料的制备能力提升到了单个原子精准上. 结合超高分辨的扫描隧道显微镜技术 (scanning tunneling microscopy, STM) 和非接触原子力显微镜技术 (non-contact atomic force microscopy, nc-AFM), 使得在单原子精度下研究纳米石墨烯的磁性变为可能.

2016 年以来, 陆续报道了不同磁基态的纳米石墨烯单体, 其具有自旋单态、双态、三态等不同磁基态[29–56]. 通过设计磁性纳米石墨烯的自旋密度交叠方式, 其磁交换作用可以被精准地调控. 目前最大的磁交换强度能达到 102 meV[47], 远远超过了室温下依旧保持磁交换所需要的强度阈值, 有望设计出在室温工作的自旋电子器件[57]. 利用纳米石墨烯单元可以构建任意可控的低维量子磁性系统, 实现了在实空间对量子磁性体系的精准表征, 例如实验上首次在实空间验证了 Haldane 量子自旋链的拓扑模型[48,51], 证实了从磁性纳米石墨烯出发构建更为复杂的低维磁性系统的可行性. 这些前期研究工作展现了纳米石墨烯 π 磁性的独特魅力以及未来的发展潜力. 如图 1 所示, 对纳米石墨烯的磁性研究主要聚焦在 3 个方面: 1) 精准的化学合成, 用以制备不同结构的原子级精准的样品; 2) 构筑低维量子自旋系统, 在单原子精度下研究低维量子磁体, 并和凝聚态强关联理论实现有机结合; 3) 构筑磁性纳米石墨烯-超导异质结, 其中具有丰富的拓扑超导效应, 可以用来实现自纠错的拓扑量子计算.

本文综述了近几年有关纳米石墨烯 π 磁性的研究工作. 首先概述了石墨烯 π 磁性的发展历程, 第 2 节将分别从经验公式和理论计算 (平均场近似的 Hubbard (mean-field Hubbard, MFH) 模型、密度泛函理论 (density functional theory, DFT)) 的角度对纳米石墨烯磁性起源进行讨论; 第 3 节从表面化学合成、STM 针尖操纵的方式概述纳米石墨烯的合成方法; 第 4 节从不同磁基态的电学、磁学响应以及磁耦合的角度分析纳米石墨烯的性质; 最后对磁性纳米石墨烯研究领域的发展以及未来可能遇到的挑战提出总结和展望. 本综述主要讨论近年来磁性纳米石墨相关的研究, 旨在系统介绍该方向的发展. 纳米石墨烯相关材料的理论计算[58]、合成与性质[59–61]、表面合成[62–66]、绝缘体表面反应[67]、表面磁性原子与低维磁性系统[68–70], 这些方面都有比较好的综述且侧重点不尽相同, 这里部分列举就不再赘述.

2 π 磁性起源

2.1 计算方法

石墨烯是由 sp^2 杂化的碳原子构成的蜂窝状二维材料, 其原胞内包含两个碳原子, 隶属于 AB 两套子格. 每个碳原子与最近邻的 3 个碳原子形成 3 个 σ 键, 剩余一个电子占据 p_z 轨道参与形成大的共轭 π 键, 即 π 电子. 根据泡利原理可知, AB 格点 π 电子应当占据不同的自旋态. σ 电子的能带远离费米面, 因此石墨烯的基本性质来源于半填充的 π 电子. π 电子的哈密顿量可以写为

$$H = T_{\rm e} + V_{\rm eN} + U_{\rm ee}, \tag{1}$$

其中, $T_{\rm e}$ 表示格点上 π 电子的动能项, $V_{\rm eN}$ 表示电子与格点离子实的势能项, $U_{\rm ee}$ 表示电子-电子之间的相互作用. 为了描绘体系的主要特征, 先忽略电子间的复杂多体过程和高阶的电子跃迁, 只考虑最近邻格点间电子的跃迁和格点上电子的势能, 此为紧束缚模型, 系统哈密顿量可改写为

$$H = -\sum_{\langle ij\rangle}(t_{ij}c_i^{\dagger}c_j + t_{ji}c_j^{\dagger}c_i) + \sum_i V_i c_i^{\dagger}c_i. \tag{2}$$

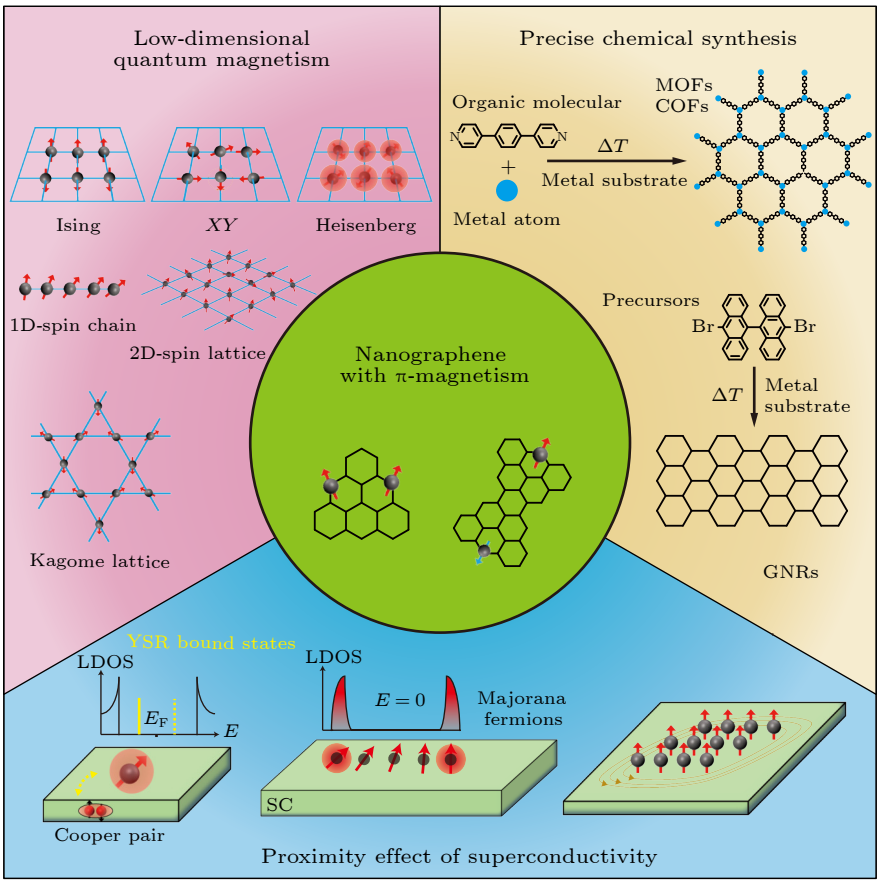


图 1 石墨烯磁性研究的 3 个重点 1) 精准化学合成: 制备不同结构的原子级精确的纳米石墨烯. 2) 低维量子磁性: 基于磁性纳米石墨烯构建低维量子自旋系统. 3) 超导近邻效应: 纳米石墨烯磁性与超导相结合

Fig. 1. Three important directions for studying graphene quantum magnetism. 1) Precise chemical synthesis: preparation of atomically precise nanographenes with different structures. 2) Low-dimensional quantum magnetism: construction of low-dimensional quantum spin system based on π-magnetic nanographene. 3) Proximity effect of superconductivity: combination of π-magnetic nanographene with superconductivity.

这里, $t_{ij}c_i^\dagger c_j$表示电子从 j跃迁至 i, 而$t_{ji}c_j^\dagger c_i$表示电子从 i跃迁至 j, $V_i c_i^\dagger c_i$在格点 i取走一个电子所需要的能量. 考虑到格点数目一旦确定, 势能项就变为常数, 其贡献只是将整体能量做偏移, 相对于能量的绝对值, 费米面的相对位置更具有实际的物理意义, 因此该势能项可以忽略. 所以在紧束缚模型中只考虑最近邻格点间电子的跃迁就可以很好地描述石墨烯体系的电子结构:

$$H_t = -t\sum_{\langle ij\rangle\alpha}(c_{i\alpha}^\dagger c_{j\alpha} + \text{h.c.}), \tag{3}$$

其中, α是格点 i上电子的自旋, h.c.是哈密顿量厄密共轭部分. 对于石墨烯体系 t的取值一般为 2.7 eV[58,71], 该紧束缚模型能够定性地描绘石墨烯能带结构的主要特征.

当二维的石墨烯变成一维的纳米带以及零维的纳米结构时, 维度降低带来量子限域系统地增强, 电子的关联效应变得不可忽视. 因此, 想要进一步描绘石墨烯体系中磁性的起源, 则必须重新考虑电子间的在位库仑相互作用, 即 (1) 式中的第 3 项[72].

$$H_{\text{Coulomb}} = U\sum_i n_{i\uparrow}n_{i\downarrow}, \tag{4}$$

其中, U是格点 i上电子的在位库仑排斥, $n_{i\uparrow(\downarrow)}$表示自旋相关的电子密度. 对于多原子多电子这样的复杂多体系统, 可以通过平均场近似将电子-电子间的多体相互作用简化为单电子与剩余电子平均背景间的单体相互作用, 因此平均场近似下电子间相互作用的哈密顿量可以写为

$$H_{\text{mf}} = U\sum_i(n_{i\uparrow}\langle n_{i\downarrow}\rangle + \langle n_{i\uparrow}\rangle n_{i\downarrow} - \langle n_{i\uparrow}\rangle\langle n_{i\downarrow}\rangle), \tag{5}$$

其中$\langle n_{i\uparrow(\downarrow)}\rangle$表示自旋相关的平均电子密度. 平均场近似忽略了高阶涨落间的作用, 因此系统是处于足够低的温度. 此时总的哈密顿量可以写为

$$H = H_t + H_{\rm mf}. \tag{6}$$

给定$\langle n_{i\uparrow(\downarrow)}\rangle$合适的初始值, 通过迭代运算就可以使系统的能量收敛, 从而求解出格点上自旋分布的本征值. 对于每一个格点的自旋可以得到

$$M_i = \frac{1}{2}(\langle n_{i\uparrow}\rangle - \langle n_{i\downarrow}\rangle). \tag{7}$$

那么, 系统的净余自旋则是:

$$S = \sum\nolimits_i M_i, \tag{8}$$

可以看到纳米石墨烯中磁性的产生与 t 和 U 的取值有着密切联系. 如图 2(c) 所示, 对于磁性纳米石墨烯, 当 $U = 0$ 时, 仅考虑最近邻格点电子跃迁可以得到纳米石墨烯在费米面附近有半填充的零能态, 但无法得到电子实际的占据情况[30]. 当 $U = 3.5$ eV 时 (这里 U 的取值是石墨烯体系的常用参数, 实际计算中 U 可以取任意值), 如图 2(d) 所示, 这些零能态则发生自旋极化, 导致库仑能隙的打开, 原来的零能态劈裂为关于费米面对称的一对单占态, 费米面下的占据态和费米面上的空态具有相反自旋[30]. 如果体系本来具有两个零能态, 就会劈裂为两组单占态, 可以看到对于不同体系, 单占电子的磁基态是不同的, 比如三角烯的磁基态是铁磁[30], 而克拉尔杯 (Clar's goblet) 的磁基态是反铁磁[34].

除紧束缚模型外, DFT 也广泛应用在石墨烯纳米结构的研究中, 相较于 MFH 模型的优势, DFT 可以考虑结构优化、衬底效应和元素掺杂对磁基态的影响等[73]. 后文主要利用 MFH 模型讨论纯碳材料的磁性, 对于元素掺杂的纳米石墨烯体系, DFT 计算更加有效.

2.2 纳米石墨烯的磁性起源

上述 MFH 计算方法在纳米石墨烯磁基态的计算中表现出色, 并且能够很好地描述纳米石墨烯格点上的电荷密度、自旋密度, 体系的轨道能级/能带结构, 以及局域态密度等信息[74]. 近年来关于磁性纳米石墨烯的计算, 其磁性起源主要可以归纳为 4 种: 1) 子格不对称; 2) 拓扑阻挫; 3) 芳香苯环; 4) 拓扑缺陷.

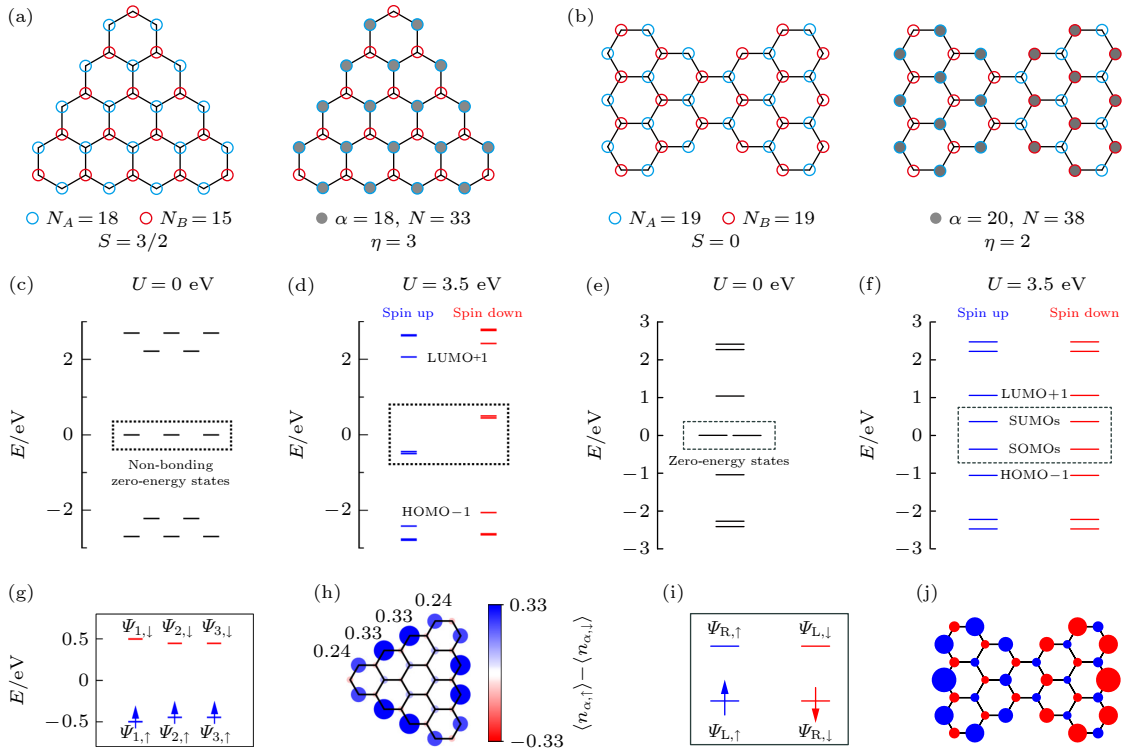


图 2 三角烯[30] 和 Clar's goblet[34] 磁性的理论计算 (a), (b) 结构示意图; (c)—(f) 不考虑 (c), (e) 和考虑 (d), (f) 电子-电子间多体相互作用的平均场近似能级谱; (g), (i) 单占电子在单占轨道的分布; (h), (j) 单占电子自旋密度分布 ((c), (d), (g), (h) 出自文献 [30], 已获得授权)

Fig. 2. Calculation of magnetism in triangulene[30] and Clar's goblet[34]: (a), (b) Molecular structure; (c)–(f) energy spectrum calculated by MFH model considering (c), (e) without and (d), (f) with electron-electron many-body interaction; (g), (i) the distribution of single-occupied electrons in single-occupied molecular orbitals; (h), (j) the distribution of spin density of single-occupied electrons ((c), (d), (g), (h) reproduced with permission from Ref. [30]).

第 1 类 π 磁性起源于子格不对称, 对于石墨烯这样的双子格半填充体系, 子格不对称可以理解为自旋不对称. 如图 2(a) 所示, Lieb[18] 通过 Hubbard 模型计算这种体系基态时发现, 当 AB 子格数目不相等, 系统的基态有净自旋:

$$S = |N_A - N_B|/2, \tag{9}$$

其中, N_A和N_B分别表示 A 和 B 子格碳原子数目. 打破子格对称性可通过引入缺陷 (比如碳空位[75,76]、碳杂环[77–80]、元素掺杂[81–86]) 等手段来人为实现. 相关的方法均可以简化为引入双子格不对称, 从而改变磁基态. 具有代表性的结构为三角烯, 其子格不匹配程度与三角烯分子的大小相关 (见图 2(a)).

第 2 类 π 磁性来源于拓扑阻挫, 即 π 电子网格的拓扑结构无法保证所有的 π 电子都两两配对, 因此出现单占据能级. 与第 1 类不同, 这类结构的 AB 子格数目相等, 根据 Lieb 理论, 其净自旋为 0. Fajtlowicz 等[87] 从图论的角度提出了一种计数规则, 判断 AB 子格二分图本征值的数目, 该数目对应于紧束缚模型中的零能态的数量, 利用零值 η (nullity) 来表示,

$$\eta = 2\alpha - N, \tag{10}$$

其中, α是不相邻格点的最大可能数目, N 是格点的总数目. 如图 2(b) 所示, Clar's goblet 分子 AB 子格数目相等, 其不相邻格点的最大可能数目 $\alpha = 20$, 格点总数 $N = 38$, 因此 $\eta = 2$, 即两个单占据的零能态. 其中, 两个未配对电子分别位于 AB 两套子格, 所以磁基态是开壳 $S = 0$ 的自旋单态 (又称为自旋极化态, 即自旋分别分布在不同的空间), 与平均场近似的计算结果相符. 值得注意的是, Clar's goblet 分子中两个自旋的反铁磁排列似乎与洪特规则相矛盾, 洪特规则要求自旋按铁磁排列, 这里可以解释为两个自旋分别属于 AB 两套子格, 两者之间相互独立, 同时碳-碳键要求最近邻的两个自旋反铁磁排列, 因此 AB 子格上的自旋呈反铁磁满足这个要求. 此外, 从图 2(j) 所示的自旋密度计算结果可以看出两个自旋主要分布在分子两端的两套子格上.

第 3 类 π 电子磁性起源于芳香苯环, 其中分子的子格守恒, 且零值 $\eta = 0$. 如图 3 所示, 对于一个苯环, 每个碳原子都是 sp^2 杂化的, 相邻碳原子通过碳-碳单键和碳-碳双键连接, 这样苯环就有两种单双键交替的结构, 这两种结构能量相等, 因此基态为两种结构的叠加态, 可以用大 π 键的方式表示该芳香苯环 (其中所有键长一样), 这个简并的结构相较于单双键交替的苯环结构具有更低的能量. 在化学中, 分子具有更多芳香苯环, 系统能量就越低, 结构就越稳定. 对于一个纳米石墨烯结构, 如果能够画出具有更多的芳香苯环数目, 那就意味着该结构可能具有更低的能量[88–90], 如图 3(b) 所示, 但在引入额外的芳香苯环过程中, 同样会打破体系的共轭性, 从而在体系中引入更多的未配对电子, 其会增加系统的总能量. 以并苯分子为例, 我们可以画出不同的 π 电子拓扑结构: 1) 具有一个芳香苯环, 0 个未配对电子; 2) 具有两个芳香苯环, 2 个未配对电子; 3) 具有 3 个芳香苯环, 4 个未配对电子. 其基态取决于芳香苯环降低的能量与打破共轭性而增加的能量相竞争. 平均场计算表明, 并苯长度小于 6 个苯环时, 其基态为闭壳结构; 长度大于 6 个时, 基态为开壳结构, 其磁基态为自旋单态[91]. 除了并苯以外, 纳米石墨烯中的超庚烯 (superzethrenes) 也有类似转变. 随着长度 n 的增加, 超庚烯会由闭壳转为开壳, 其中 $n = 5$ 的磁基态为闭壳, 而 $n = 7$ 的其磁基态为自旋单态[33,50,92].

第 4 类 π 磁性起源于拓扑缺陷, 石墨烯结构为蜂窝状结构, 但是可以在其中引入拓扑缺陷, 例如引入碳 4 环、碳 5 环、碳 7 环等[56,77–80]. 引入拓扑缺陷, 打破了石墨烯二分图构型, 在体系中一些碳原子不能简单地划分为 A 子格或 B 子格. 如图 4(a) 所示, 平均场理论计算表明, 在纳米石墨烯中引入两个碳 5 环, 体系仍为闭壳的基态; 当体系结构稍微改变一些, 两个碳 5 环缺陷分别引入一个未配对 π 电子, 体系变为开壳 $S = 0$ 或 $S = 1$ 的基态[93]. 因此, 通过精准地设计拓扑缺陷的排列, 可以在纳米石墨烯中实现具有高自旋的磁基态, 一维铁磁自旋链以及二维铁磁格点等[54](见图 4(b)). 实验上, 虽然陆续制备了多类具有拓扑缺陷的纳米石墨烯, 但是其磁基态受到衬底的影响很大, 无法在金属衬底上观测其本征的磁基态[52,54,94–96]. 因此, 为了研究拓扑缺陷导致的磁性, 需要在绝缘衬底上制备纳米石墨烯结构, 使其与金属衬底脱耦合.

3 纳米石墨烯的精准合成

从第 2 节的理论计算表明, 磁性纳米石墨烯的磁基态与 π 电子的拓扑构型高度相关, 单原子量级

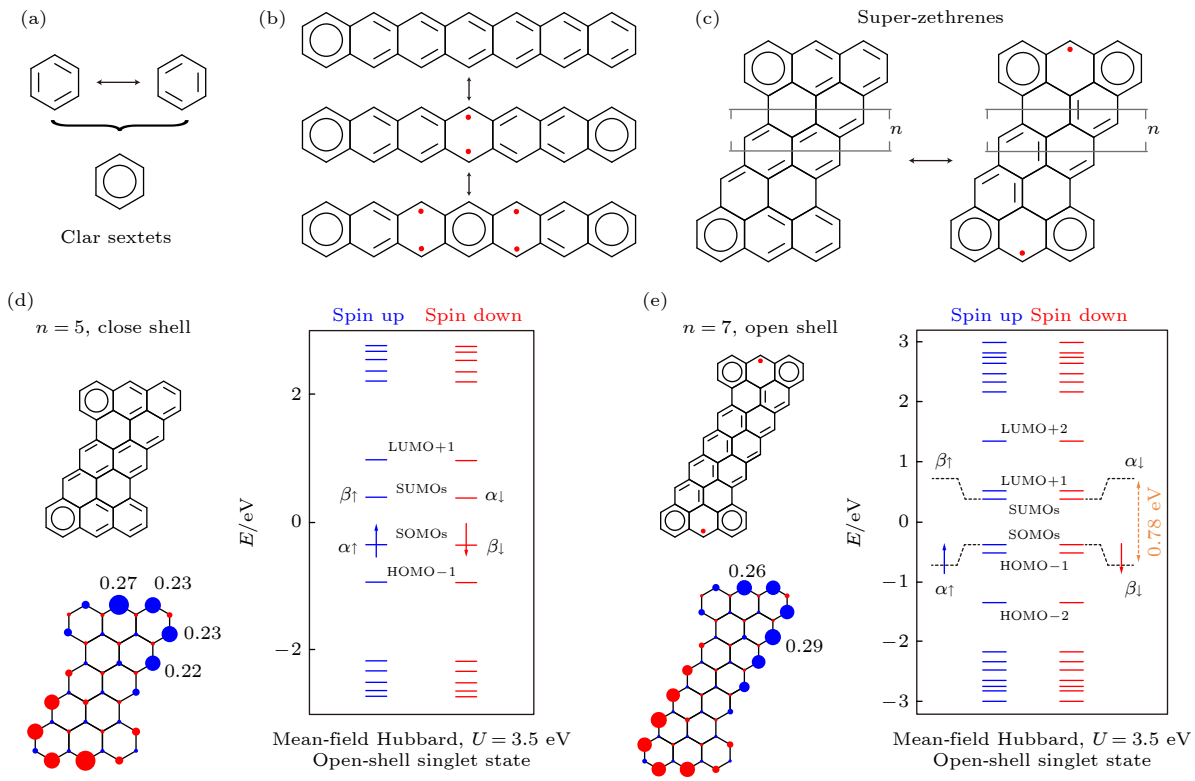


图 3 π电子磁性起源于共振苯环 (a) 共振苯环结构; (b), (c) 分别为并苯和超庚烯的磁性转变; (d) $n = 5$ 超庚烯的分子结构、MFH 模型的能级分布和单占电子的自旋密度分布, 磁基态为闭壳[33]; (e) $n = 7$ 超庚烯的分子结构、MFH 模型的能级分布和单占电子的自旋密度分布, 磁基态为开壳[50] ((d), (e) 出自文献 [33, 50], 已获得授权)

Fig. 3. Clar sextets-induced π-magnetism: (a) Structure of Clar sextets; (b), (c) magnetic transition in acenes and super-zethrenes, respectively; (d) molecular structure, the distribution of energy level and single-occupied electrons spin density of $n = 5$ super-zethrenes, where magnetic ground state is close shell[33]; (e) molecular structure, the distribution of energy level and single-occupied electrons spin density of $n = 7$ super-zethrenes, where magnetic ground state is open shell[50] ((d), (e) reproduced with permission from Ref. [33, 50]).

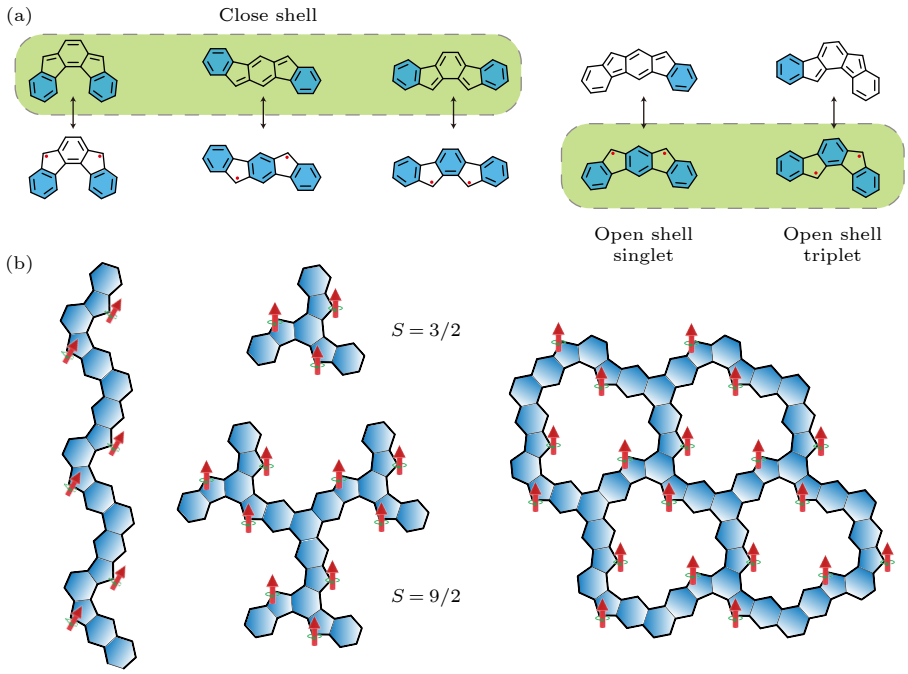


图 4 π电子磁性起源于拓扑缺陷 (a) 双碳五环纳米石墨烯不同构型的磁基态[93]; (b) 基于碳五环可设计的高自旋结构[54]

Fig. 4. Topological defect-induced π-magnetism: (a) Magnetic ground states of nanographenes with double carbon-five-rings in the different configurations[93]; (b) design of high spins structures based on carbon-five-rings[54].

的缺陷就将破坏其磁性, 这对样品制备提出了很高的挑战, 需要精准地制备结构原子级精准的纳米石墨烯样品. 最近表面化学和溶液合成化学的有机结合, 解决了该样品制备的难点问题. 表面化学合成的核心是采用具有一定催化活性的金属固体表面作为化学反应的平台, 而不再是传统的溶液[97]. 这就带来了以下优势: 首先, 固体表面代替有机溶剂, 使得表面化学合成可以在超高真空环境中进行, 能有效避免未配对电子被氧化、溶剂等污染物的影响; 其次, 可以与众多超高真空环境中工作的表面敏感技术相结合, 比如 STM、nc-AFM、X-射线光电子能谱 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)、针尖增强拉曼光谱 (tip-enhanced Raman spectroscopy, TERS) 等[98–100], 对合成产物可以得到超高分辨的空间结构和丰富的物性信息. 最后, 由于化学反应被限制在二维平面, 会导致有机分子的手性以及吸附构型对反应产物具有重要影响, 增加了调控化学反应的自由度, 因此可以合成传统溶液化学中难以得到的一些高分子和纳米结构. 3.1 节和 3.2 节将详细介绍两种不同的合成方法.

3.1 “自下而上”的搭积木合成方法

近 10 年来, 通过深度融合有机化学合成、表面化学以及扫描探针表征技术, 发展了一类普适的精准制备低维石墨烯材料的新方法. 如图 5(a) 所示, 该方法利用“自下而上”的策略, 类似于搭积木, 可以搭建出任意形状的低维石墨烯材料. 首先, 利用溶液合成方法合成具有特定官能基团的分子前驱体; 然后, 借助表面化学合成手段沉积分子前驱体到原子级平整表面, 逐步诱导聚合反应和去环氢等反应, 得到目标产物; 最后, 利用单化学键分辨的新型原子力显微镜技术, 在实空间对目标产物的化学结构进行确认. 该“自下而上”的方法具有诸多优势: 1) 通过改变前驱体分子, 理论上可以合成任意结构的低维石墨烯结构, 具有高度可调节性, 能够实现单化学键精度的结构调控, 为设计具有不同磁基态的石墨烯材料提供了重要支撑; 2) 目标产物完全取决于前驱体分子, 因此其尺寸大小、边缘结构是原子级精准的, 整个结构无任何的缺陷. 表面化学合成具有丰富的调控自由度, 比如采用不同的化学反应方程[101–103]、激活化学反应的方式 (热能、电子、光)[104–106]、衬底的模板效应[107–109] 以及活化温度条件[110]. 从磁性纳米石墨烯结构设计的角度出发, 这些丰富的调控自由度为设计具有更高自旋以及更为复杂的一维、二维磁性结构提供了可能性, 或是将磁性纳米石墨烯与其他具有丰富物性的纳米结构桥接起来, 从而产生更有趣的新的复合体系. 图 5(b)—(s) 系统地总结了近年来利用表面化学合成的方法, 研究制备了具有不同磁基态的纳米石墨烯[30–32,34–40,42,44,45,47–51].

3.2 针尖诱导表面反应

表面化学反应所需要的能量通常是以热能的方式提供, 通过对衬底退火而自发诱导表面反应, 得到目标结构. 除了热退火, 基于 STM 发展出了通过 STM 针尖诱导表面化学反应的方法, 用隧穿电流中非弹性电子的能量损失代替热能作为表面化学反应的能量来源, 可以逐步诱导反应, 制备热反应没办法合成的中间产物. 通常的做法是将针尖移动到分子上端合适的高度, 通过施加一个合适的脉冲偏置电压来控制局部化学键的断裂与形成. 如图 6(a) 所示, 利用 STM 的高空间分辨, 可以实现单个化学键的操纵, 比如早期的工作中可通过针尖诱导实现表面上人工的 Ullmann 反应[111]. 在双层 NaCl 表面通过针尖诱导实现了碳-碳共价键的反应[112]、脱卤素反应[101,113], 以及逐步构建有机共价结构[113]. 针尖诱导表面反应的优势在于局域的精确可控, 另外还可观察到一些表面反应的中间态. 如图 6(b) 所示, 在 NaCl 表面首次通过针尖操纵诱导分子内部的 Glaser 耦合反应, 并且观测到了反应的中间产物[112]. 在绝缘体表面, 针尖操纵实现局域的表面化学反应会变得更加容易, 因为绝缘层将分子与金属衬底解耦合, 隧穿电子在分子上的占据时间变得更长, 有更大概率形成非弹性隧穿. 但是, 大部分有机分子与绝缘衬底的吸附相较于金属衬底更弱, 在针尖操纵过程中很容易改变吸附构型从而偏离针尖前端, 或是直接跳跃吸附到针尖上. 因此针尖操纵在绝缘体表面反应的实际效率反而会变低, 难以用来构建大范围的磁性纳米石墨烯结构.

研究发现 sp^3 杂化的碳原子能抑制纳米石墨烯的磁性[29,37,39], 主要原因是 sp^3 杂化的碳原子改变了体系整体的 π 电子数目[114]. 如图 6(c) 和图 6(d) 所示, 三角烯在溶液合成中有多种副产物, 其中一种是具有两个 sp^3 杂化碳原子. 通过针尖操纵可以将 sp^3 碳原子的碳氢键打断使其恢复到 sp^2 杂化, 从而恢复纳米石墨烯的磁性, 这是首次获得三角烯

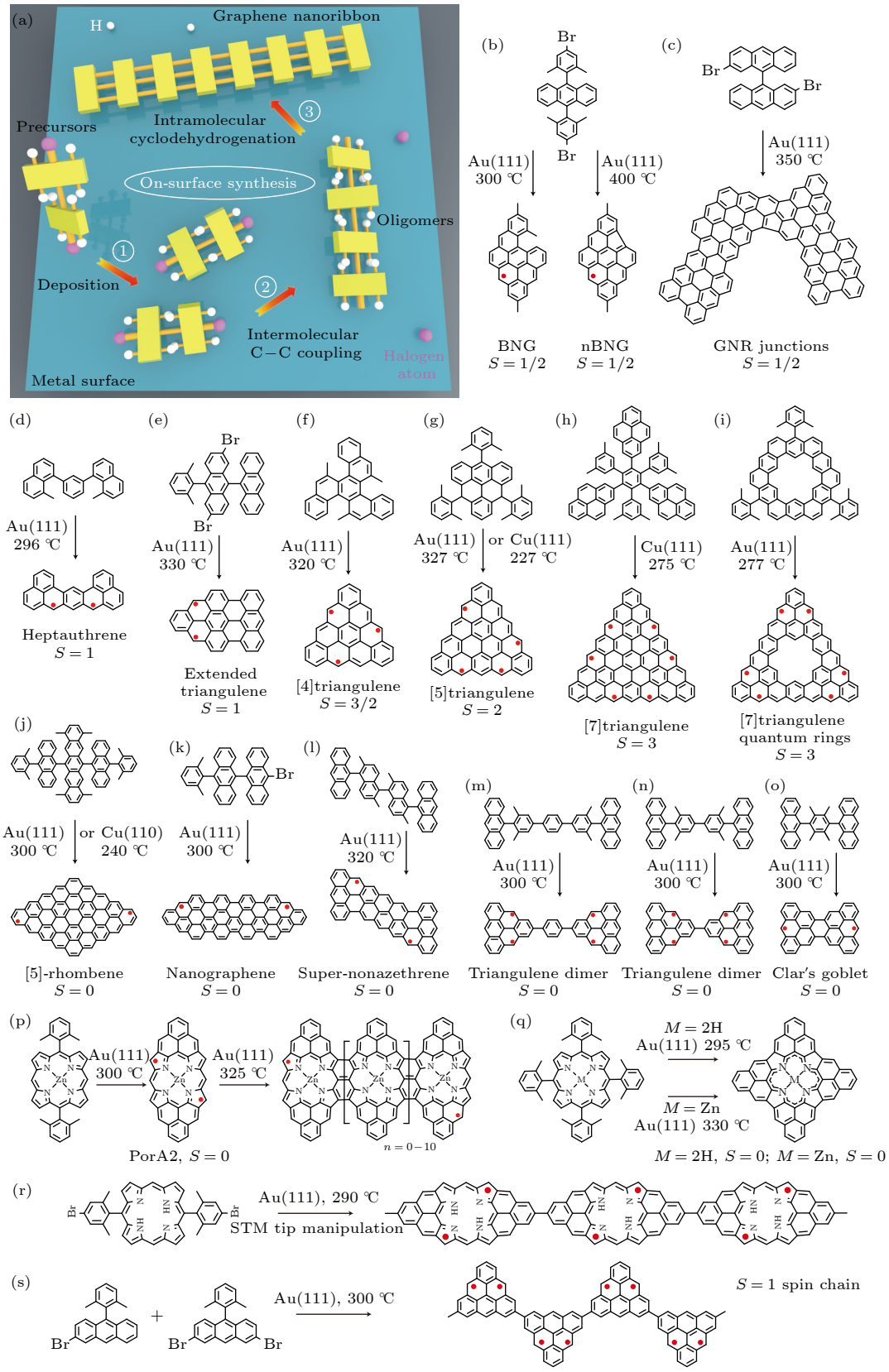


图 5 表面化学合成磁性纳米石墨烯 (a) 原理示意图; (b)—(s) 实验合成的不同磁基态纳米石墨烯[30–32,34–40,42,44,45,47–51] ((b)[36,42], (c)[32], (d)[39], (e)[37], (f)[30], (g)[31], (h)[44], (i)[45], (j)[47], (k)[35], (l)[50], (m)[38], (n)[38], (o)[34], (p)[49], (q)[40], (r)[48], (s)[51])

Fig. 5. On-surface synthesis of magnetic nano graphenes: (a) Schematic illustration of on-surface synthesis; (b)–(s) experimental synthesis results of nanographenes with different magnetic ground states[30–32,34–40,42,44,45,47–51].

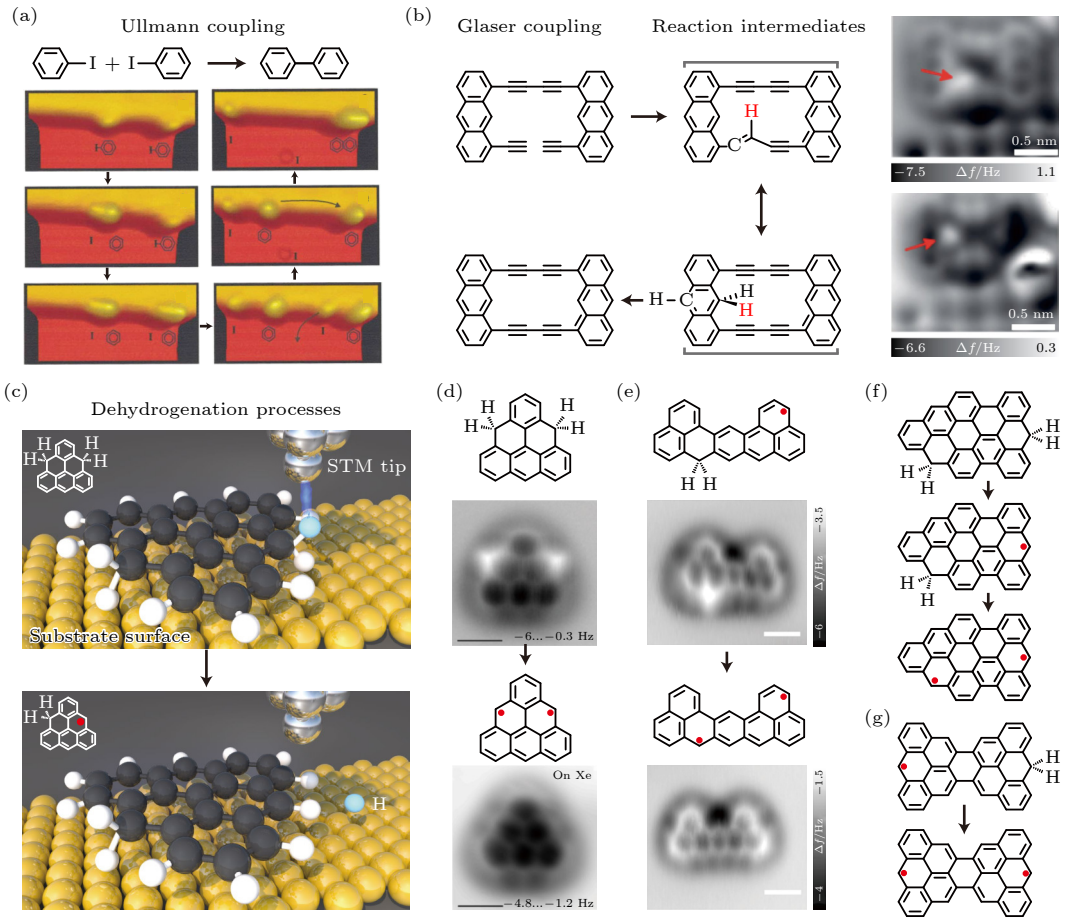


图 6 STM 针尖诱导表面反应 (a) Ullmann 反应[111]; (b) Glaser 耦合的中间态[112]; (c) 针尖诱导去氢反应示意图[29]; (d)—(g) 纳米石墨烯中针尖诱导去氢反应, 并逐步获得高自旋 [29,34,37,39] ((a), (b), (d), (e) 出自文献 [111, 112, 29, 39], 已获得授权)

Fig. 6. STM tip-driven on surface reactions: (a) Ullmann reaction[111]; (b) Glaser coupling and intermediates[112]; (c) schematic illustration of tip-driven on surface dehydrogenation[29]; (d)–(g) tip-driven dehydrogenation in nanographenes and high spins states in the same nanographene are available step by step [29,34,37,39] ((a), (b), (d), (e) reproduced with permission from Ref. [111, 112, 29, 39]).

采用的方法[29]. 图 6(e) 和图 6(f) 显示, 通过针尖操纵去氢过程可实现纳米石墨烯磁基态从 $S = 0, 1/2$ 到 $S = 1$ 的转变. 图 6(g) 是将一端被氢钝化的 Clar's goblet 从 $S = 1/2$ 还原到自旋单态 $S = 0$ 的磁基态. 由此可见, 纳米石墨烯的磁性被 H原子钝化是常见的现象, 而针尖操纵去氢反应在金属衬底也容易实现, 可有效恢复分子的磁性[34,37,39]. 同时, 逐步诱导去氢反应可以逐步控制纳米石墨烯的自旋数目, 这有利于在同一个体系中追踪磁基态的变化.

另外, 针尖操纵还可以移除其他一些保护基团[115]. 例如上述 Ullmann 反应中针尖操纵可以移除卤素原子, 并苯合成中可以移除氧原子和双酮基基团[106,116], 在石墨烯纳米带中, 可以移除 Armchair 边缘修饰的酮基[83], 而 Zigzag 边缘修饰的酮基则难以被针尖操纵移除[84]. 这些丰富的可操纵的基团为磁性纳米石墨烯的设计提供了更多的自由度.

综上所述, 表面化学合成是获得 π 磁性纳米石墨烯的主要手段, 通过合理的前驱体分子设计, 可以在金属表面成功构建基于 π 电子磁性的低维石墨烯结构. 表面化学合成的原子级精确优势, 与表面敏感表征技术的契合, 为研究纳米石墨烯 π 电子磁性提供了良好的平台.

4 表征低维磁性纳米石墨烯系统

利用 STM 技术, 可以精准地测量纳米石墨烯的磁基态. 例如, 纳米石墨烯的净磁矩和金属传导电子相互作用, 将出现近藤效应; 通过非弹性电子遂穿, 可探测到自旋翻转谱; 纳米石墨烯的净磁矩和超导库珀对相互作用, 将出现 Yu-Resinov-Shiba 束缚态; 利用自旋极化隧穿谱, 可以直接测试自旋密度分布等. 以下将从 5 个方面讨论如何利用扫描隧道隧穿谱探测不同的磁性纳米石墨烯系统.

4.1 $S = 1/2$ 纳米石墨烯的近藤效应

如图 7 所示, 多类具有磁基态为 S =1/2 的纳米石墨烯被合成, 均在相关的体系中观测到了近藤效应, 该行为可以很好地被安德森模型描述. 安德森模型[117] 描述了单个磁性杂质的半填充轨道电子与宿主金属连续能带电子之间的自旋相干散射. 如图 7(a) 所示, S =1/2 的纳米石墨烯吸附在衬底金属表面, 衬底金属的巡游电子会对表面上杂质自旋进行近藤散射, 巡游电子与杂质自旋共同形成自旋单态, 结果就是在费米面附近形成近藤共振峰, 表现在 STM 谱学上就是零偏压下尖锐的电导峰. 近藤共振峰反映了纳米石墨烯自旋与金属衬底巡游电子之间的耦合强弱. 共振峰可通过 Frota 函数[118] 拟合来获得半峰宽 (half width at half maximum, HWHM), 通过测量近藤共振峰随温度的响应, 进一步基于费米液体模型[119] 拟合 HWHM 随温度的变化就可以得到纳米石墨烯的近藤温度 $T_{\rm K}$. 研究发现 $S = 1/2$ 纳米石墨烯的近藤温度变化范围很广 (最低 6 K[32], 最高 141 K[35]), 可能是由于

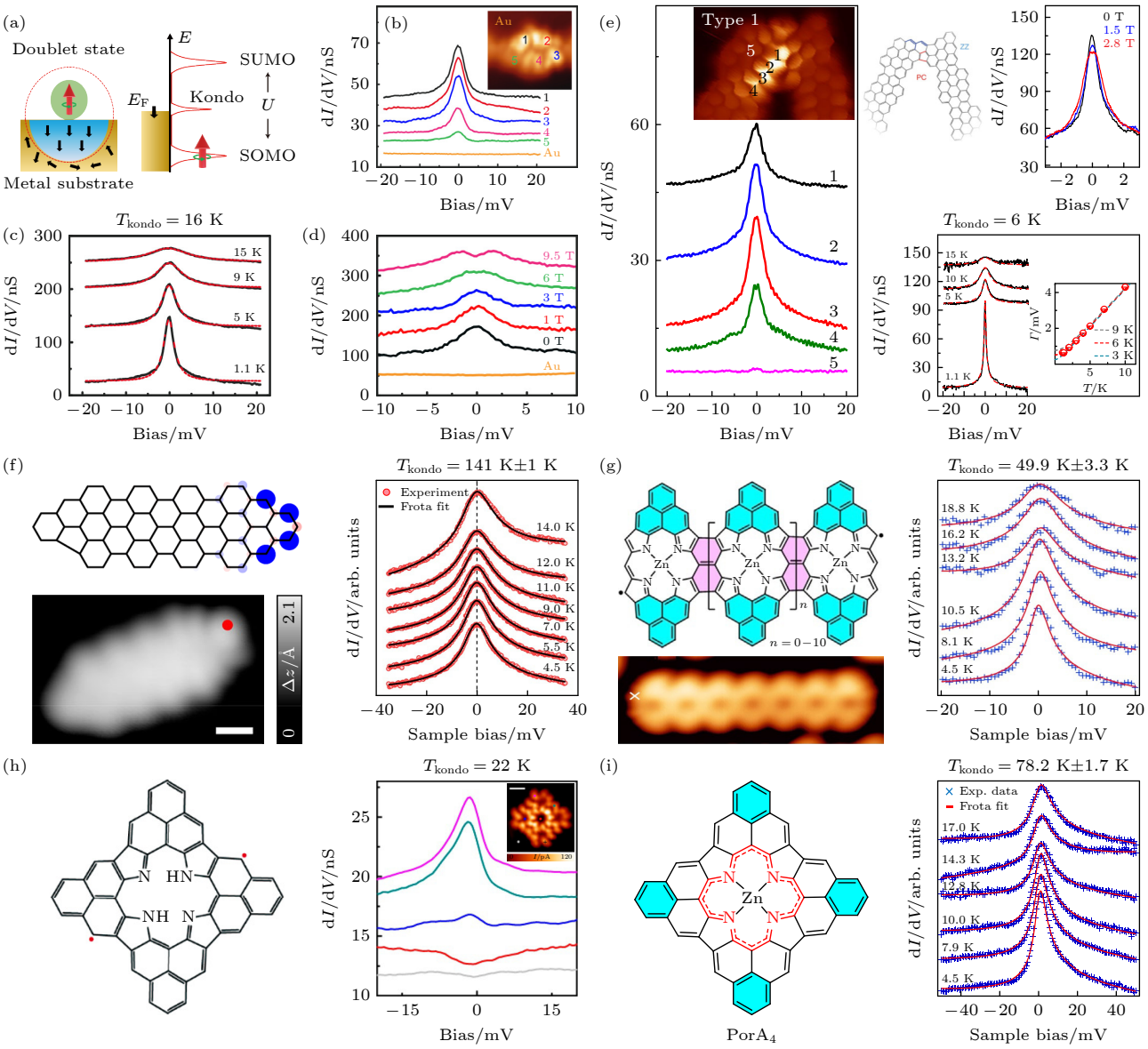


图 7 $S = 1/2$ 纳米石墨烯的近藤效应 (a) $S = 1/2$ 的近藤共振谱示意图; (b) 近藤共振峰的空间分布[36]; (c) 近藤温度[36]; (d) 近藤共振峰的塞曼劈裂[36]; (e)—(i) 多种 $S = 1/2$ 纳米石墨烯的近藤效应[32,35,40,41,49] ((b)—(i) 出自文献 [36, 32, 35, 40, 41, 49], 已获得授权)

Fig. 7. Kondo effect of $S = 1/2$ nanographenes: (a) Schematic illustration of Kondo resonance spectroscopy of $S = 1/2$; (b) spatial distribution of Kondo resonance peak[36]; (c) Kondo temperature[36]; (d) Zeeman splitting of Kondo resonance peak[36]; (e)–(i) Kondo effect of various $S = 1/2$ nanographenes[32,35,40,41,49] ((b)–(i) reproduced with permission from Ref. [36, 32, 35, 40, 41, 49]).

这些 $S=1/2$ 自旋与衬底巡游电子之间的耦合强度存在很大变化, 该耦合强度受分子结构和吸附构型影响. 另外, 通过外加磁场可以打破纳米石墨烯 1/2 自旋的简并度, 当磁场强度克服了近藤能量阈值时 ($k_{\rm B}T_{\rm K}$), 就可以看到近藤共振峰随磁场的塞曼劈裂, 所需临界磁场大小可通过 $B_{\rm c}\geqslant 0.5k_{\rm B}T_{\rm K}/g\mu_{\rm b}$来估算[57].

4.2 高自旋的纳米石墨烯

对于单自旋 $S=1/2$, 其可完全被衬底的传导电子屏蔽掉, 但对于高自旋系统, 需要更多通道的电子来完全屏蔽高自旋磁矩. 因此, 当通道数少于自旋数时, 整个系统将处于欠屏蔽 (underscreened) 区间. 理论计算表明其近藤强度远低于完全屏蔽的单自旋情形, 并且近藤共振态对磁场响应更加敏感[120–122]. 如图 8 所示, 高自旋 $S=1$ 的欠屏蔽现象在纳米石墨烯中被验证. 利用表面化学合成方法制备了含两个 sp^3 碳原子的纳米石墨烯, 进而通过针尖操纵诱导去氢反应, 在同一类纳米石墨烯中逐步实现了 $S=1/2$ 和 $S=1$ 两种磁基态. 利用扫描隧道谱 (scanning tunnel spectrum, STS), Pascual 团队[37] 和于平团队[39] 分别观测到了 $S=1$ 高自旋的近藤屏蔽共振峰, 该近藤峰的强度远低于完全屏蔽的 $S=1/2$ 近藤峰, 和理论预期相符合. 另外, 该近藤峰对外加磁场更加敏感, 其中 $S=1$ 近藤峰只需要较小的磁场就会发生劈裂. 不同于单自旋, 需要多个通道去完全屏蔽高自旋, 这在 Au 衬底表面并不会发生. 根据 Anderson 单个杂质模型, 处于欠屏蔽区间的 $S=1$, 由于屏蔽效应的高度极化性, 在 $B>0$ 时近藤峰就会发生塞曼劈裂; 而 $S=1/2$ 自旋则需要外加磁场产生的塞曼能量超过近藤屏蔽能量 ($k_{\rm B}T_{\rm K}$) 后才能够打开自旋简并度, 也就是需要较大的磁场才能看到 $S=1/2$ 近藤共振峰的劈裂. 除了高自旋 $S=1$, 实验上也合成出了具有更高自旋的磁性纳米石墨烯, 例如 $S=3/2$, 2, 3 等[30,31,44,45]. 在相关系统中, 均没有观测到近藤屏蔽效应, 一个可能原因是 Au 表面没有足够的传导电子的通道去完全屏蔽更高自旋, 导致其近藤强度低于实验检测的精度.

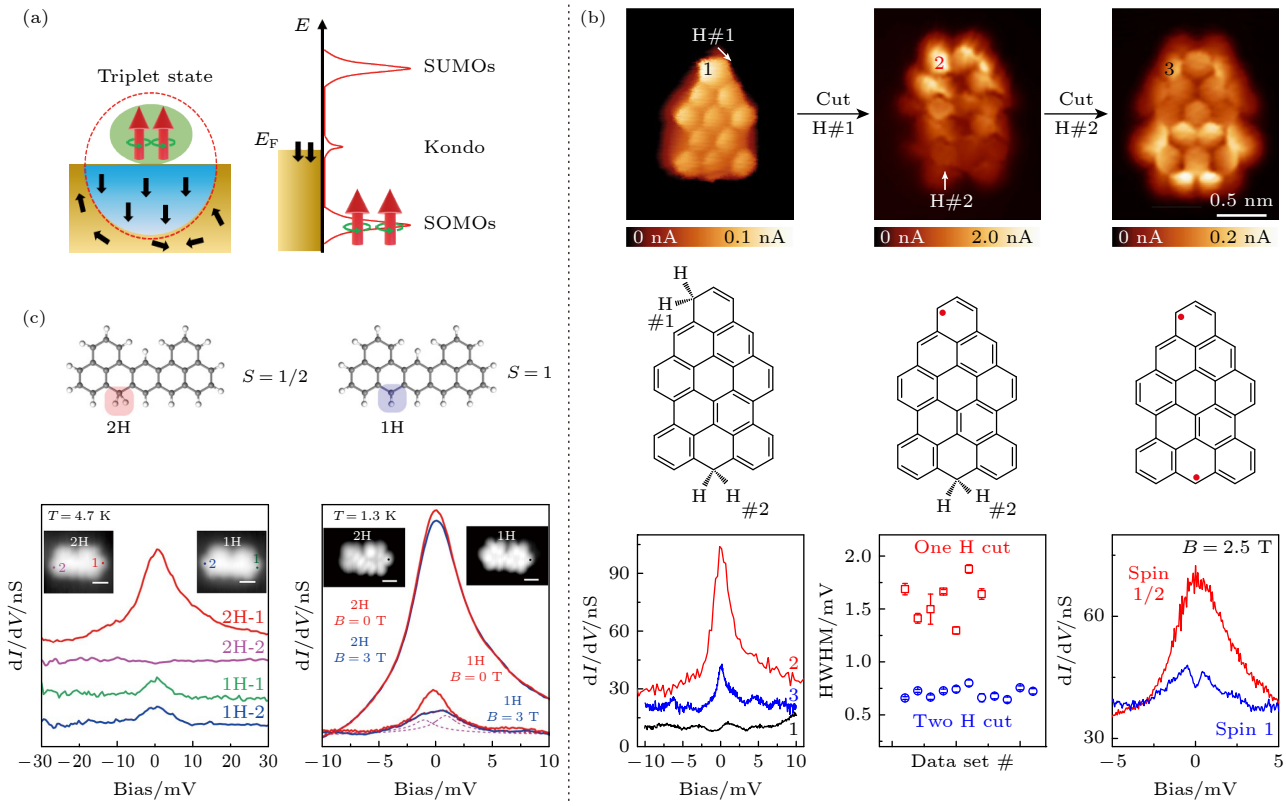


图 8 高自旋纳米石墨烯的近藤效应 (a) $S=1$ 自旋的近藤共振谱示意图; (b), (c) 同一个纳米石墨烯 $S=1/2$ 和 $S=1$ 的近藤效应[37,39] ((b), (c) 出自文献 [37, 39], 已获得授权)

Fig. 8. Kondo effect of high spins nanographenes: (a) Schematic illustration of Kondo resonance spectroscopy of $S=1$; (b), (c) Kondo effect of $S=1/2$ and $S=1$ in the same nanographene[37,39] ((b), (c) reproduced with permission from Ref. [37, 39]).

4.3 自旋单重态 ($S = 0$)

自旋单重态的纳米石墨烯由于没有净磁矩, 金属衬底的巡游电子不会产生近藤屏蔽, 因此在STS 谱学上没有近藤共振峰. 但自旋之间存在磁交换, 交换能量大小可通过非弹性电子隧穿谱 (inelastic electron tunneling spectroscopy, IETS) 进行表征 [69,123,124]. 部分电子在 STM 针尖和样品之间隧穿时初态与末态发生改变, 处于非弹性隧穿区间, 自旋可以被这部分非弹性隧穿电子所翻转. 让针尖位于其中一个自旋上方, 逐渐提高隧穿电子的能量, 当非弹性电子能量足够打破自旋间磁交换时, 自旋状态将被激发从而打开新的隧穿通道, 在STS 谱上表现为电导的阶梯式增加. 自旋翻转只和隧穿电子的能量有关, 在正负偏压下相同能量都会测到, 因此自旋翻转谱通常具有 U 型特征. 如图 9 所示, 实验上成功地合成了多类具有自旋单态的纳米石墨烯结构, 并观测到了自旋翻转谱, 其磁交换强度处于很大的范围 (0—200 mV)[34–36,38,42,47,50].

从 Hubbard 模型分析可得, 自旋交换 J 来自库仑排斥作用, 其强度与两个未配对 π 电子的波函数交叠直接相关[125], 满足:

$$J = 2U \sum_i |\phi_1(i)|^2 |\phi_2(i)|^2, \tag{11}$$

其中, ϕ_1, ϕ_2 表示两个磁性 π 电子的单占据波函数. 通过共价键相连接的纳米石墨烯, 两端的未配对 π 电子可以通过分子间碳-碳键的 π 轨道进行自旋交换, 那么连接处碳原子的自旋密度交叠就确定了磁交换的强弱. 因此, 控制磁性纳米石墨烯单占据波函数的交叠程度, 可以实现不同强度的磁交换

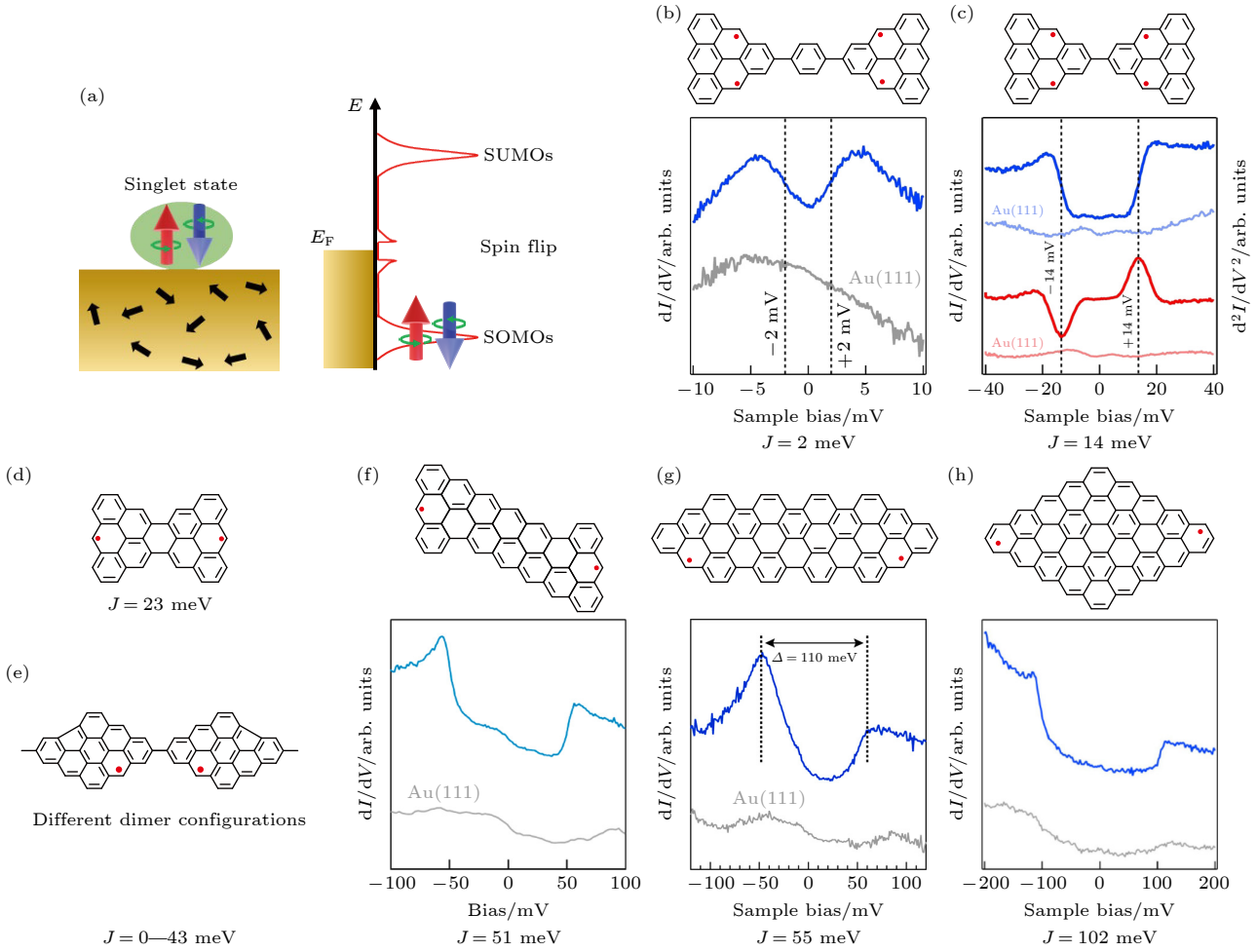


图 9 自旋单重态纳米石墨烯的自旋交换 (a) $S = 0$ 自旋单重态的自旋翻转谱示意图; (b)—(h) 不同纳米石墨烯的自旋交换 J [34–36,38,42,47,50] ((b), (c), (f)—(h) 出自文献 [38, 50, 35, 47], 已获得授权)

Fig. 9. Spin exchange interaction of nanographenes with singlet ground state: (a) Schematic illustration of spin-flip spectroscopy of $S = 0$ singlet state; (b)–(h) spin exchange interaction J of different nanographenes with singlet ground state [34–36,38,42,47,50] ((b), (c), (f)–(h) reproduced with permission from Ref. [38, 50, 35, 47]).

强度. 图 9 中的磁性纳米石墨烯, 自旋交换强度均和 (11) 式描述的波函数交叠图像相吻合.

4.4 磁交换方向调控

磁交换的符号和强度均可以通过设计不同的连接方式来调控, 实现铁磁耦合到反铁磁耦合的可控转变. 对于半填充双子格体系, 占据 A 格点的自旋与占据 B 格点的自旋直接共价连接时, 库仑排斥会要求两个自旋占据相反的自旋态形成反铁磁耦合. 如图 10(a) 所示, 三角烯通过苯环形成二聚体, 与苯环上不同位点的碳原子相连, 二聚体的磁基态具有完全不同的形式: 1) 两个三角烯分别连接在苯环的不同子格位点, 其磁基态为反铁磁耦合; 2) 连接到同一套子格的不同位点, 其磁基态为铁磁耦合[38]. 同样, 将两个 $S = 1/2$ 的三角烯额外通过两个碳原子连接成二聚体, 翻转其中一个三角烯可以分别实现 $S = 1$ 和 $S = 0$ 的磁基态[38,39]. 通过控制分子内部碳碳键的形成, 将属于同一套子格的碳原子连接起来, 可以在不改变整体磁性的情况下局部地改变碳原子的自旋极化状态, 进而在纳米石墨烯的二聚体中实现了铁磁基态和反铁磁基态, 改变了 π 电子自旋交换的符号[42].

4.5 一维量子自旋链

量子自旋系统一直以来是量子关联多体系统中的一个重要领域. 早在 1931 年, Bethe[126] 就研究了一维量子自旋 $S = 1/2$ 反铁磁海森伯链, 开辟了量子自旋链研究的篇章. 对于高维情形下的反铁磁体, Anderson 等[127–129] 在 20 世纪 50 年代发展了自旋波理论, 研究发现自旋 $S = 1/2$ 量子反铁磁海森伯链基态没有长程序. Haldane[130] 在 1983 年提出自旋为 S 的量子反铁磁海森伯模型应分为整数自旋和半奇整数自旋两个不同的普适类, 整数自旋情形下体系具有有限能隙并在末端存在拓扑保护的自旋 $S = 1/2$ 末端态. 从实验的角度来看, 中子散射等实验手段对自旋 $S = 1$ 的准一维磁性材料进行了研究, Haldane 能隙被证实[131–134]. 但是固体材料中的大自旋通常需要 Hund 相互作用产生, 自旋 $S > 2$ 的情形并不多见. 另外, 利用传统的谱学、输运测量, 得到的是平均的信号. 迄今为止, 如何在实空间内制备高精度的研究低维量子磁性系统, 一直是凝聚态实验物理方向的一个难点.

利用表面化学合成的优势, 能够在表面构建一系列高度可调控的低维石墨烯量子自旋系统, 利用超高分辨的表面探针探测技术、自旋极化探针手

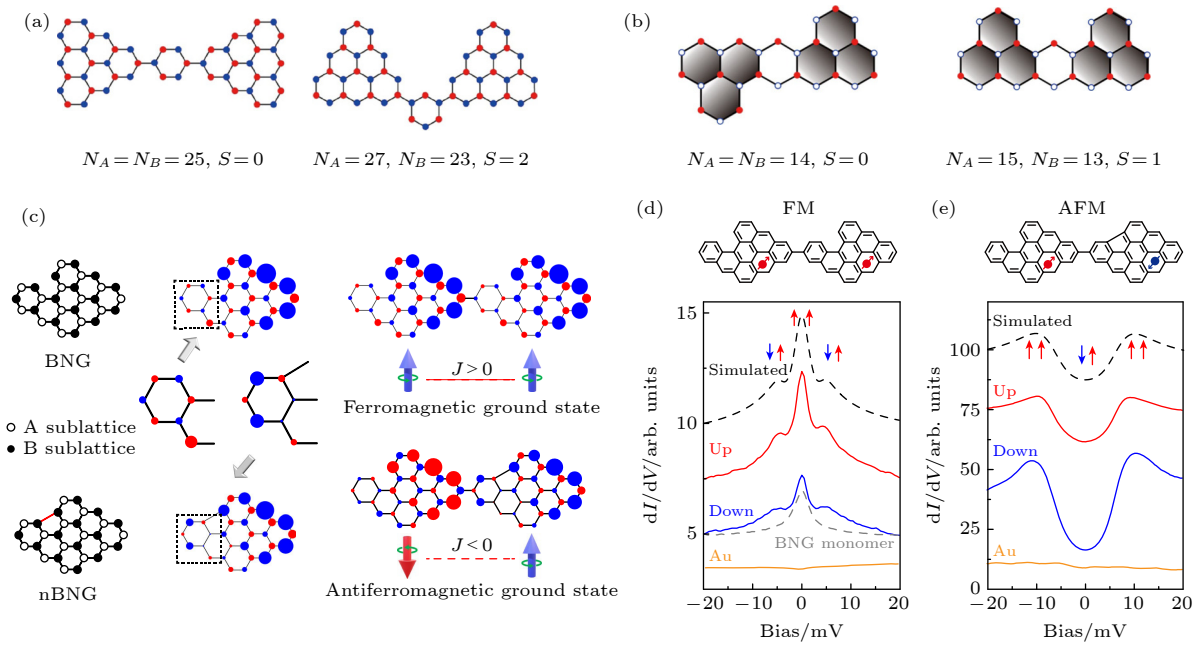


图 10 磁交换方向的调控 (a), (b) 联接方式改变纳米石墨烯磁基态[38,39]; (c)—(e) AB 子格碳原子直联改变磁基态[42] ((a)—(e) 出自文献 [38, 39, 42], 已获得授权)

Fig. 10. Controlling magnetic exchange direction: (a), (b) Change of magnetic ground states by different connecting configurations[38,39]; (c)–(e) change of magnetic ground states by direct connecting two C atoms in AB sublattice respectively[42] ((a)–(e) reproduced with permission from Ref. [38, 39, 42]).

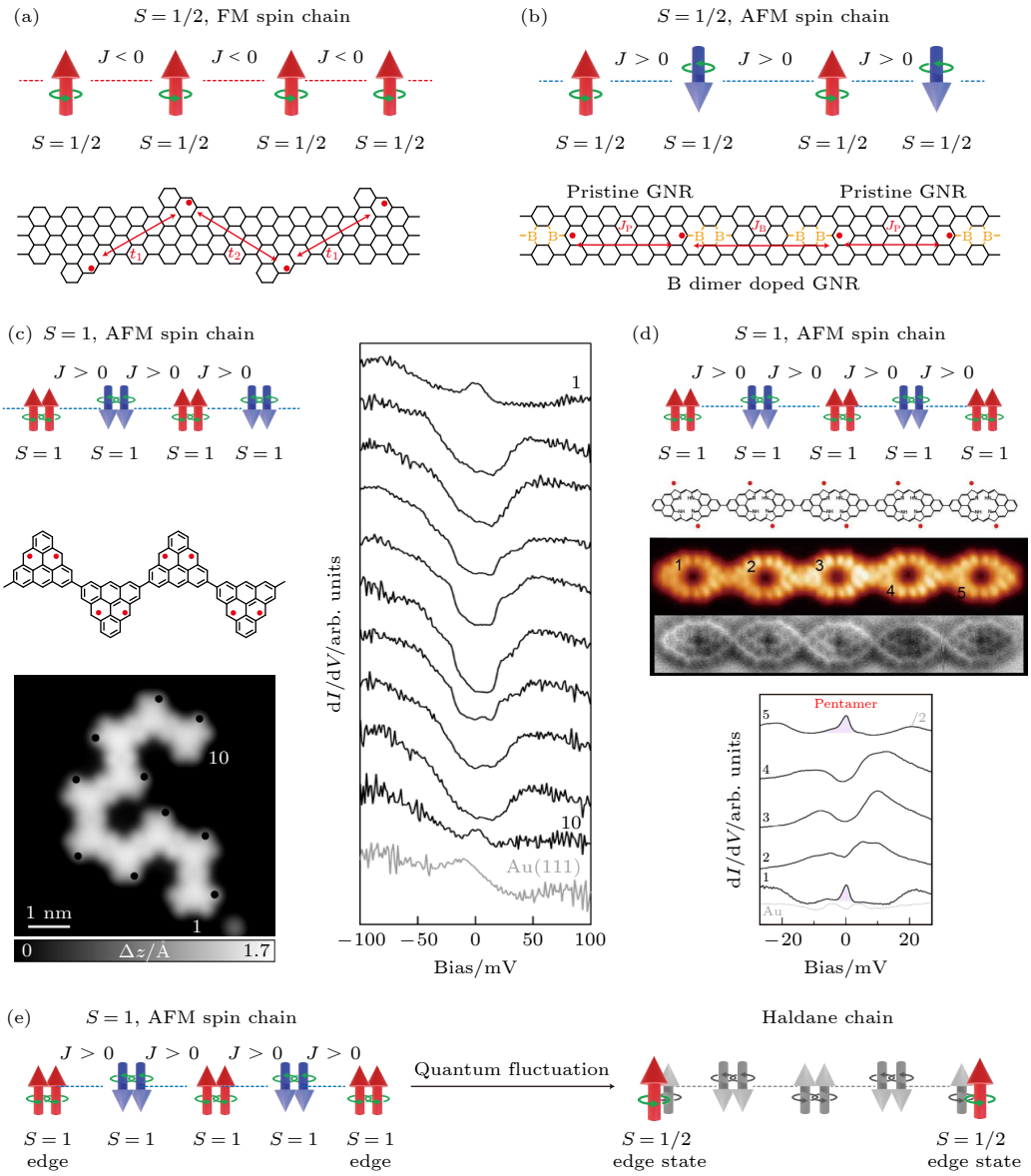


图 11 纳米石墨烯构建一维量子自旋链 (a) $S = 1/2$ 铁磁链[136]; (b) $S = 1/2$ 反铁磁链[138]; (c) 基于三角烯构建 $S = 1$ 反铁磁链[51]; (d) 基于类卟啉纳米石墨烯构建 $S = 1$ 反铁磁链[48]; (e) Haldane 量子自旋链[48,51] ((c), (d) 出自文献 [51, 48], 已获得授权)

Fig. 11. Building 1D quantum spin chains with magnetic nanographenes: (a) $S = 1/2$ ferromagnetic spin chain[136]; (b) $S = 1/2$ antiferromagnetic spin chain[138]; (c) $S = 1$ antiferromagnetic quantum spin chain build with triangulene[51]; (d) $S = 1$ antiferromagnetic quantum spin chain build with porphyrins-based magnetic nanographenes[48]; (e) Haldane quantum spin chain[48,51] ((c), (d) reproduced with permission from Ref. [51, 48]).

段、电子自旋共振技术, 使得在实空间创制和研究低维自旋量子体系变为可能. 如图 11(a) 所示, 理论计算表明可以通过周期性地修饰纳米石墨烯, 在其中周期性引入未配对的电子, 构成一维 $S = 1/2$ 自旋链[135,136]. 如图 11(b) 所示, 周期性地利用 B 元素替换 C 元素进行掺杂, 也可以在石墨烯纳米带中实现了一维量子自旋链[137–139]. 但是, 实验上并未测试到相关系统中的量子自旋链的本征物性, 其主要原因在于相邻自旋间的磁耦合太弱, 超出了扫描遂穿谱的测试精度. 2021 年, 本课题组[48]和 Fasel 团队[51]独立地构建出来了一维 Haldane 量子自旋链, 并且观测到了分数化 $S = 1/2$ 末端态. 在 $S = 1$ 的自旋链末端观测到 $S = 1/2$ 的近藤共振峰 (图 11(c) 中谱线 1 和 10[51], 图 11(d) 中谱线 1 和 5[48]), 而在自旋链内部则能看到两个末端自旋间单重态-三重态的有能隙激发, 和 Haldane 理论预测相符合. 利用相关方法, 理论上可以构筑高度可调的量子磁性系统, 为研究量子多体系统中的新奇物态提供一个新的舞台.

5 总结与展望

本文综述了 π 磁性纳米石墨烯的发展历程. 从平均场近似的 Habbard 模型出发解释了电子的多体相互作用是产生 π 磁性的主要原因, 并对其磁性起源进行了简要的归类. 接着叙述了磁性纳米石墨烯的表面合成、针尖操纵的方法, 以及对磁性表征的主要结果进行了讨论. 这些研究充分展示了 π 磁性纳米石墨烯的人工可控的优势, 这类有机体系的磁性吸引人们去对其本身所具有的独特性质进行研究, 同时也为人们构建丰富多彩的低维磁性系统搭建了良好的平台. 未来有利于验证和构建基础物理研究中有趣的理论模型, 并为新一代量子器件的设计和创造提供新的材料体系.

本文对纳米石墨烯 π 磁性的研究做出以下展望: 1) 现阶段都是通过近藤效应和自旋翻转, 间接证明纳米石墨烯的磁学性质. 下一步需要利用自旋极化分辨技术[140], 直接探测纳米石墨烯的自旋密度分布, 提供更加直接的证据; 2) 现有的磁性纳米石墨烯都是在金属表面合成. 接下来, 在绝缘衬底表面合成磁性纳米石墨烯就显得十分重要[141–143], 并且易于与器件制备相结合, 制备纳米石墨烯器件; 3) 低维磁体和超导近邻作用将产生一系列有趣的现象, 例如马约拉纳零能模[9] 和 Yu-Shiba-Rusinov 束缚态[144–146]. 因此研究纳米石墨烯与超导的相互作用, 将是接下来一个突破点.

参考文献

[1] Yosida K, Mattis D C, Yosida K 1996 *Theory of Magnetism* (Vol. 122) (Springer Science & Business Media)
[2] Spinelli A, Rebergen M P, Otte A F 2015 *J. Phys. Condens. Matter* **27** 243203
[3] Foulkes W M C, Mitas L, Needs R J, Rajagopal G 2001 *Rev. Mod. Phys.* **73** 33
[4] Wolf S A, Awschalom D D, Buhrman R A, Daughton J M, von Molnár S, Roukes M L, Chtchelkanova A Y, Treger D M 2001 *Science* **294** 1488
[5] Han W, Kawakami R K, Gmitra M, Fabian J 2014 *Nat. Nanotechnol.* **9** 794
[6] Khajetoorians A A, Wiebe J, Chilian B, Wiesendanger R 2011 *Science* **332** 1062
[7] Sanvito S 2011 *Chem. Soc. Rev.* **40** 3336
[8] Bogani L, Wernsdorfer W 2008 *Nat. Mater.* **7** 179
[9] Nadj-Perge S, Drozdov I K, Li J, Chen H, Jeon S, Seo J, MacDonald A H, Bernevig B A, Yazdani A 2014 *Science* **346** 602
[10] Sarma S D, Freedman M, Nayak C 2015 *Npj Quantum Inf.* **1** 1
[11] Kurmoo M 2009 *Chem. Soc. Rev.* **38** 1353
[12] Dong L, Liu P N, Lin N 2015 *Acc. Chem. Res.* **48** 2765
[13] Cao Y, Fatemi V, Demir A, et al. 2018 *Nature* **556** 80
[14] Cao Y, Fatemi V, Fang S, Watanabe K, Taniguchi T, Kaxiras E, Jarillo-Herrero P 2018 *Nature* **556** 43
[15] Sharpe A L, Fox E J, Barnard A W, Finney J, Watanabe K, Taniguchi T, Kastner M A 2019 *Science* **365** 605
[16] Chen G, Sharpe A L, Fox E J, et al. 2022 *Nano Lett.* **22** 238
[17] Ovchinnikov A A 1978 *Theor. Chim. Acta* **47** 297
[18] Lieb E H 1989 *Phys. Rev. Lett.* **62** 1201
[19] Tombros N, Jozsa C, Popinciuc M, Jonkman H T, van Wees B J 2007 *Nature* **448** 571
[20] Lombardi F, Lodi A, Ma J, Liu J, Slota M, Narita A, Myers W K, Müllen K, Feng X, Bogani L 2019 *Science* **366** 1107
[21] Min H, Hill J E, Sinitsyn N A, Sahu B R, Kleinman L, MacDonald A H 2006 *Phys. Rev. B* **74** 165310
[22] Yazyev O V, Katsnelson M I 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 047209
[23] Yazyev O V 2008 *Nano Lett.* **8** 1011
[24] Goto K, Kubo T, Yamamoto K, Nakasuji K, Sato K, Shiomi D, Takui T, Kubota M, Kobayashi T, Yakusi K, Ouyang J 1999 *J. Am. Chem. Soc.* **121** 1619
[25] Inoue J, Fukui K, Kubo T, Nakazawa S, Sato K, Shiomi D, Morita Y, Yamamoto K, Takui T, Nakasuji K 2001 *J. Am. Chem. Soc.* **123** 12702
[26] Allinson G, Bushby R J, Paillaud J L, Oduwole D, Sales K 1993 *J. Am. Chem. Soc.* **115** 2062
[27] Grill L, Dyer M, Lafferentz L, Persson M, Peters M V, Hecht S 2007 *Nat. Nanotechnol.* **2** 687
[28] Cai J, Ruffieux P, Jaafar R, Bieri M, Braun T, Blankenburg S, Muoth M, Seitsonen A P, Saleh M, Feng X, Müllen K, Fasel R 2010 *Nature* **466** 470
[29] Pavliček N, Mistry A, Majzik Z, Moll N, Meyer G, Fox D J, Gross L 2017 *Nat. Nanotechnol.* **12** 308
[30] Mishra S, Beyer D, Eimre K, Liu J, Berger R, Gröning O, Pignedoli C A, Müllen K, Fasel R, Feng X, Ruffieux P 2019 *J. Am. Chem. Soc.* **141** 10621
[31] Su J, Telychko M, Hu P, et al. 2019 *Sci. Adv.* **5** eaav7717
[32] Li J, Sanz S, Corso M, Choi D J, Peña D, Frederiksen T, Pascual J I 2019 *Nat. Commun.* **10** 200
[33] Mishra S, Melidonie J, Eimre K, Obermann S, Gröning O, Pignedoli C A, Ruffieux P, Feng X, Fasel R 2020 *Chem. Commun.* **56** 7467
[34] Mishra S, Beyer D, Eimre K, Kezilebieke S, Berger R, Gröning O, Pignedoli C A, Müllen K, Liljeroth P, Ruffieux P, Feng X, Fasel R 2020 *Nat. Nanotechnol.* **15** 22
[35] Mishra S, Beyer D, Berger R, Liu J, Gröning O, Urgel J I, Müllen K, Ruffieux P, Feng X, Fasel R 2020 *J. Am. Chem. Soc.* **142** 1147
[36] Zheng Y, Li C, Zhao Y, Beyer D, Wang G, Xu C, Yue X, Chen Y, Guan D D, Li Y Y, Zheng H, Liu C, Luo W, Feng X, Wang S, Jia J 2020 *Phys. Rev. Lett.* **124** 147206
[37] Li J, Sanz S, Castro-Esteban J, Vilas-Varela M, Friedrich N, Frederiksen T, Peña D, Pascual J I 2020 *Phys. Rev. Lett.* **124** 177201
[38] Mishra S, Beyer D, Eimre K, Ortiz R, Fernández-Rossier J, Berger R, Gröning O, Pignedoli C A, Fasel R, Feng X, Ruffieux P 2020 *Angew. Chem. Int. Ed.* **59** 12041
[39] Su X, Li C, Du Q, Tao K, Wang S, Yu P 2020 *Nano Lett.* **20** 6859
[40] Sun Q, Mateo L M, Robles R, Ruffieux P, Lorente N, Bottari G, Torres T, Fasel R 2020 *J. Am. Chem. Soc.* **142** 18109
[41] Zhao Y, Jiang K, Li C, Liu Y, Xu C, Zheng W, Guan D, Li

Y, Zheng H, Liu C, Luo W, Jia J, Zhuang X, Wang S 2020 *J. Am. Chem. Soc.* **142** 18532
[42] Zheng Y, Li C, Xu C, Beyer D, Yue X, Zhao Y, Wang G, Guan D, Li Y, Zheng H, Liu C, Liu J, Wang X, Luo W, Feng X, Wang S, Jia J 2020 *Nat. Commun.* **11** 6076
[43] Hieulle J, Castro S, Friedrich N, Vegliante A, Lara F R, Sanz S, Rey D, Corso M, Frederiksen T, Pascual J I, Peña D 2021 *Angew. Chem. Int. Ed.* **60** 25224
[44] Mishra S, Xu K, Eimre K, Komber H, Ma J, Pignedoli C A, Fasel R, Feng X, Ruffieux P 2021 *Nanoscale* **13** 1624
[45] Su J, Fan W, Mutombo P, Peng X, Song S, Ondráček M, Golub P, Brabec J, Veis L, Telychko M, Jelínek P, Wu J, Lu J 2021 *Nano Lett.* **21** 861
[46] Telychko M, Li G, Mutombo P, Soler-Polo D, Peng X, Su J, Song S, Koh M J, Edmonds M, Jelínek P, Wu J, Lu J 2021 *Sci. Adv.* **7** eabf0269
[47] Mishra S, Yao X, Chen Q, et al. 2021 *Nat. Chem.* **13** 581
[48] Wang S Y, Zhao Y, Jiang K Y, Li C, Liu Y F, Zhu G C, Guan D D, Li Y Y, Zheng H, Liu C H, Jia J F, Zhuang X D 2021 PREPRINT (Version 1) available at Research Square [https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-579482/v1]
[49] Sun Q, Mateo L M, Robles R, Lorente N, Ruffieux P, Bottari G, Torres T, Fasel R 2021 *Angew. Chem. Int. Ed.* **60** 16208
[50] Turco E, Mishra S, Melidonie J, Eimre K, Obermann S, Pignedoli C A, Fasel R, Feng X, Ruffieux P 2021 *J. Phys. Chem. Lett.* **12** 8314
[51] Mishra S, Catarina G, Wu F, Ortiz R, Jacob D, Eimre K, Ma J, Pignedoli C A, Feng X, Ruffieux P, Fernández-Rossier J, Fasel R 2021 *Nature* **598** 287
[52] Mishra S, Fatayer S, Fernández S, Kaiser K, Peña D, Gross L 2022 *ACS Nano* **16** 3264
[53] Wang T, Berdonces-Layunta A, Friedrich N, Vilas-Varela M, Calupitan J P, Pascual J I, Peña D, Casanova D, Corso M, de Oteyza D G 2022 *J. Am. Chem. Soc.* **144** 4522
[54] Li C, Liu Y, Liu Y, Xue FH, Guan D, Li Y, Zheng H, Liu C, Jia J, Liu P N, Li D Y, Wang S 2022 *CCS Chemistry* **22** 01895
[55] Cheng S, Xue Z, Li C, Liu Y, Xiang L, Ke Y, Yan K, Wang S, Yu P 2022 *Nat. Commun.* **13** 1705
[56] Biswas K, Yang L, Ma J, Sánchez-Grande A, Chen Q, Lauwaet K, Gallego J M, Miranda R, Écija D, Jelínek P, Feng X, Urgel J I 2022 *Nanomaterials* **12** 224
[57] Costi T A 2000 *Phys. Rev. Lett.* **85** 1504
[58] Yazyev O V 2010 *Rep. Prog. Phys.* **73** 056501
[59] Tuček J, Błoński P, Ugolotti J, Swain A K, Enoki T, Zbořil R 2018 *Chem. Soc. Rev.* **47** 3899
[60] Dutta S, Pati S K 2010 *J. Mater. Chem.* **20** 8207
[61] Houtsma R S K, de la Rie J, Stöhr M 2021 *Chem. Soc. Rev.* **50** 6541
[62] Clair S, de Oteyza D G 2019 *Chem. Rev.* **119** 4717
[63] Sun Q, Zhang R, Qiu J, Liu R, Xu W 2018 *Adv. Mater.* **30** 1705630
[64] Liu J, Feng X 2020 *Angew. Chem. Int. Ed.* **59** 23386
[65] Song S, Su J, Telychko M, Li J, Li G, Li Y, Su C, Wu J, Lu J 2021 *Chem. Soc. Rev.* **50** 3238
[66] Su J, Telychko M, Song S, Lu J 2020 *Angew. Chem.* **132** 7730
[67] Sun K, Fang Y, Chi L 2021 *ACS Mater. Lett.* **3** 56
[68] Ternes M, Heinrich A J, Schneider W D 2009 *J. Phys. Condens. Matter* **21** 053001
[69] Ternes M 2015 *New J. Phys.* **17** 063016
[70] Choi D J, Lorente N, Wiebe J, von Bergmann K, Otte A F, Heinrich A J 2019 *Rev. Mod. Phys.* **91** 041001
[71] Castro Neto A H, Guinea F, Peres N M R, Novoselov K S, Geim A K 2009 *Rev. Mod. Phys.* **81** 109
[72] Hubbard J, Flowers B H 1963 *Proc. R. Soc. Lond. Ser. Math. Phys. Sci.* **276** 238
[73] Sherrill C D, Manolopoulos D E, Martínez T J, Michaelides A 2020 *J. Chem. Phys.* **153** 070401
[74] Ortiz R, Fernández-Rossier J 2020 *Prog. Surf. Sci.* **95** 100595
[75] Ugeda M M, Brihuega I, Guinea F, Gómez-Rodríguez J M 2010 *Phys. Rev. Lett.* **104** 096804
[76] González-Herrero H, Gómez-Rodríguez 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
[77] Cui P, Zhang Q, Zhu H, Li X, Wang W, Li Q, Zeng C, Zhang Z 2016 *Phys. Rev. Lett.* **116** 026802
[78] Li D Y, Qiu X, Li S W, Ren Y T, Zhu Y C, Shu C H, Hou X Y, Liu M, Shi X Q, Qiu X, Liu P N 2021 *J. Am. Chem. Soc.* **143** 12955
[79] Mishra S, Lohr T G, Pignedoli C A, Liu J, Berger R, Urgel J I, Müllen K, Feng X, Ruffieux P, Fasel R 2018 *ACS Nano* **12** 11917
[80] Lohr T G, Urgel J I, Eimre K, Liu J, Di Giovannantonio M, Mishra S, Berger R, Ruffieux P, Pignedoli C A, Fasel R, Feng X 2020 *J. Am. Chem. Soc.* **142** 13565
[81] Wang X, Sun G, Routh P, Kim D H, Huang W, Chen P 2014 *Chem. Soc. Rev.* **43** 7067
[82] Piskun I, Blackwell R, Jornet-Somoza J, Zhao F, Rubio A, Louie S G, Fischer F R 2020 *J. Am. Chem. Soc.* **142** 3696
[83] Nguyen G D, Tsai H Z, Omrani A A, et al. 2017 *Nat. Nanotechnol.* **12** 1077
[84] Wang T, Sanz S, Castro-Esteban J, Lawrence J, Berdonces-Layunta A, Mohammed M S G, Vilas-Varela M, Corso M, Peña D, Frederiksen T, de Oteyza D G 2022 *Nano Lett.* **22** 164
[85] Kawai S, Nakatsuka S, Hatakeyama T, Pawlak R, Meier T, Tracey J, Meyer E, Foster A S 2018 *Sci. Adv.* **4** eaar7181
[86] Blackwell R E, Zhao F, Brooks E, Zhu J, Piskun I, Wang S, Delgado A, Lee Y L, Louie S G, Fischer F R 2021 *Nature* **600** 647
[87] Fajtlowicz S, John P E, Sachs H 2005 *Croat. Chem. Acta* **78** 195
[88] Solà M 2013 *Front. Chem.* **1** 22
[89] Sun Z, Lee S, Park K H, Zhu X, Zhang W, Zheng B, Hu P, Zeng Z, Das S, Li Y, Chi C, Li R W, Huang K W, Ding J, Kim D, Wu J 2013 *J. Am. Chem. Soc.* **135** 18229
[90] Trinquier G, Malrieu J P 2018 *J. Phys. Chem. A* **122** 1088
[91] Yang Y, Davidson E R, Yang W 2016 *Proc. Natl. Acad. Sci.* **113** 1993
[92] Zeng W, Sun Z, Herng T S, Gonçalves T P, Gopalakrishna T Y, Huang K W, Ding J, Wu J 2016 *Angew. Chem. Int. Ed.* **55** 8615
[93] Di Giovannantonio M, Eimre K, Yakutovich A V, Chen Q, Mishra S, Urgel J I, Pignedoli C A, Ruffieux P, Müllen K, Narita A, Fasel R 2019 *J. Am. Chem. Soc.* **141** 12346
[94] Majzik Z, Pavliček N, Vilas-Varela M, Pérez D, Moll N, Guitián E, Meyer G, Peña D, Gross L 2018 *Nat. Commun.* **9** 1198
[95] Di Giovannantonio M, Urgel J I, Beser U, Yakutovich A V, Wilhelm J, Pignedoli C A, Ruffieux P, Narita A, Müllen K, Fasel R 2018 *J. Am. Chem. Soc.* **140** 3532
[96] Di Giovannantonio M, Chen Q, Urgel J I, Ruffieux P, Pignedoli C A, Müllen K, Narita A, Fasel R 2020 *J. Am.*

Chem. Soc. **142** 12925
[97] Narita A, Feng X, Hernandez Y, et al. 2014 *Nat. Chem.* **6** 126
[98] Gross L, Schuler B, Pavliček N, Fatayer S, Majzik Z, Moll N, Peña D, Meyer G 2018 *Angew. Chem. Int. Ed.* **57** 3888
[99] Zhang Y, Luo Y, Zhang Y, Yu Y J, Kuang Y M, Zhang L, Meng Q S, Luo Y, Yang J L, Dong Z C, Hou J G 2016 *Nature* **531** 623
[100] Shen Q, Gao H Y, Fuchs H 2017 *Nano Today* **13** 77
[101] Schuler B, Fatayer S, Mohn F, Moll N, Pavliček N, Meyer G, Peña D, Gross L 2016 *Nat. Chem.* **8** 220
[102] Kanuru V K, Kyriakou G, Beaumont S K, Papageorgiou A C, Watson D J, Lambert R M 2010 *J. Am. Chem. Soc.* **132** 8081
[103] Weigelt S, Busse C, Bombis C, et al. 2007 *Angew. Chem. Int. Ed.* **46** 9227
[104] Palmino F, Loppacher C, Chérioux F 2019 *Chem. Phys. Chem.* **20** 2271
[105] Kaiser K, Scriven L M, Schulz F, Gawel P, Gross L, Anderson H L 2019 *Science* **365** 1299
[106] Urgel J I, Mishra S, Hayashi H, et al. 2019 *Nat. Commun.* **10** 861
[107] Zhou X, Bebensee F, Shen Q, Bebensee R, Cheng F, He Y, Su H, Chen W, Xu G Q, Besenbacher F, Linderoth T R, Wu K 2017 *Mater. Chem. Front.* **1** 119
[108] Yuan B, Li C, Zhao Y, et al. 2020 *J. Am. Chem. Soc.* **142** 10034
[109] Sun Q, Cai L, Wang S, Widmer R, Ju H, Zhu J, Li L, He Y, Ruffieux P, Fasel R, Xu W 2016 *J. Am. Chem. Soc.* **138** 1106
[110] Riss A, Paz A P, Wickenburg S, et al. 2016 *Nat. Chem.* **8** 678
[111] Hla S W, Bartels L, Meyer G, Rieder K H 2000 *Phys. Rev. Lett.* **85** 2777
[112] Albrecht F, Rey D, Fatayer S, Schulz F, Pérez D, Peña D, Gross L 2020 *Angew. Chem. Int. Ed.* **59** 22989
[113] Zhong Q, Ihle A, Ahles S, Wegner H A, Schirmeisen A, Ebeling D 2021 *Nat. Chem.* **13** 1133
[114] Talirz L, Söde H, Cai J, Ruffieux P, Blankenburg S, Jafaar R, Berger R, Feng X, Müllen K, Passerone D, Fasel R, Pignedoli C A 2013 *J. Am. Chem. Soc.* **135** 2060
[115] Ko W, Ma C, Nguyen G D, Kolmer M, Li A P 2019 *Adv. Funct. Mater.* **29** 1903770
[116] Eisenhut F, Kühne T, García F, Fernández S, Guitián E, Pérez D, Trinquier G, Cuniberti G, Joachim C, Peña D, Moresco F 2020 *ACS Nano* **14** 1011
[117] Anderson P W 1961 *Phys. Rev.* **124** 41
[118] Frota H O 1992 *Phys. Rev. B* **45** 1096
[119] Nagaoka K, Jamneala T, Grobis M, Crommie M F 2002 *Phys. Rev. Lett.* **88** 077205
[120] Roch N, Florens S, Costi T A, Wernsdorfer W, Balestro F 2009 *Phys. Rev. Lett.* **103** 197202
[121] Parks J J, Champagne A R, Costi T A, et al. 2010 *Science* **328** 1370
[122] Sasaki S, De Franceschi S, Elzerman J M, van der Wiel W G, Eto M, Tarucha S, Kouwenhoven L P 2000 *Nature* **405** 764
[123] Heinrich A J, Gupta J A, Lutz C P, Eigler D M 2004 *Science* **306** 466
[124] Fernández-Rossier J 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 256802
[125] Ortiz R, Boto R A, García-Martínez N, Sancho-García J C, Melle-Franco M, Fernández-Rossier J 2019 *Nano Lett.* **19** 5991
[126] Bethe H 1931 *Z. Für Phys.* **71** 205
[127] Anderson P W 1951 *Phys. Rev.* **83** 1260
[128] Kubo R 1952 *Phys. Rev.* **87** 568
[129] Oguchi T 1960 *Phys. Rev.* **117** 117
[130] Haldane F D M 1983 *Phys. Rev. Lett.* **50** 1153
[131] Flippen R B, Friedberg S A 1963 *J. Chem. Phys.* **38** 2652
[132] Sahling S, Remenyi G, Paulsen C, Monceau P, Saligrama V, Marin C, Revcolevschi A, Regnault L P, Raymond S, Lorenzo J E 2015 *Nat. Phys.* **11** 255
[133] Caneschi A, Gatteschi D, Lalioti N, Sangregorio C, Sessoli R, Venturi G, Vindigni A, Rettori A, Pini M G, Novak M A 2001 *Angew. Chem. Int. Ed.* **40** 1760
[134] Zhang W X, Ishikawa R, Breedlove B, Yamashita M 2013 *RSC Adv.* **3** 3772
[135] Sun Q, Yao X, Gröning O, Eimre K, Pignedoli C A, Müllen K, Narita A, Fasel R, Ruffieux P 2020 *Nano Lett.* **20** 6429
[136] Rizzo D J, Veber G, Jiang J, McCurdy R, Cao T, Bronner C, Chen T, Louie S G, Fischer F R, Crommie M F 2020 *Science* **369** 1597
[137] Carbonell-Sanromà E, Garcia-Lekue A, Corso M, et al. 2018 *J. Phys. Chem. C* **122** 16092
[138] Cao T, Zhao F, Louie S G 2017 *Phys. Rev. Lett.* **119** 076401
[139] Friedrich N, Brandimarte P, Li J, Saito S, Yamaguchi S, Pozo I, Peña D, Frederiksen T, Garcia-Lekue A, Sánchez-Portal D, Pascual J I 2020 *Phys. Rev. Lett.* **125** 146801
[140] Wiesendanger R 2009 *Rev. Mod. Phys.* **81** 1495
[141] Kolmer M, Zuzak R, Steiner A K, Zajac L, Engelund M, Godlewski S, Szymonski M, Amsharov K 2019 *Science* **363** 57
[142] Kolmer M, Steiner A K, Izydorczyk I, Ko W, Engelund M, Szymonski M, Li A P, Amsharov K 2020 *Science* **369** 571
[143] Auwärter W 2019 *Surf. Sci. Rep.* **74** 1
[144] Schneider L, Brinker S, Steinbrecher M, Hermenau J, Posske T, dos Santos Dias M, Lounis S, Wiesendanger R, Wiebe J 2020 *Nat. Commun.* **11** 4707
[145] Schneider L, Beck P, Posske T, Crawford D, Mascot E, Rachel S, Wiesendanger R, Wiebe J 2021 *Nat. Phys.* **17** 943
[146] Schneider L, Beck P, Neuhaus-Steinmetz J, Rózsa L, Posske T, Wiebe J, Wiesendanger R 2022 *Nat. Nanotechnol.* **17** 384

SPECIAL TOPIC—Novel properties of low-dimensional materials

Delocalized magnetism in low-dimensional graphene system*

Zheng Yu-Qiang [1)] Wang Shi-Yong [1)2)†]

1) (*Tsung-Dao Lee Institute*, *Shanghai Jiao Tong University*, *Shanghai* 200240, *China*)

2) (*School of Physics and Astronomy*, *Shanghai Jiao Tong University*, *Shanghai* 200240, *China*)

(Received 6 May 2022; revised manuscript received 29 May 2022)

Abstract

Delocalized p-shell electron magnetism emerging in a low-dimensional graphene system due to quantum effect is distinct from the localized d/f-shell electron's. The delocalization effect allows the precise engineering of the magnetic ground state and magnetic exchange interactions in nanographenes, thus implementing the accurate construction of high-quality graphene-based magnetic quantum materials. In recent years, with the development of surface chemistry and surface physics, it has become feasible to study the magnetism of nanographenes with single-atom precision, thus opening a new research direction for studying purely organic quantum magnetism. This review starts from the summarizing of the research background of nanographene magnetism. Then, the physics nature behind the nanographene magnetism and recent experimental researches are discussed. Finally, the challenges and opportunities for further studying low-dimensional magnetic graphenes are briefly discussed.

Keywords: nanographene, delocalized electron magnetism, on-surface synthesis, scanning tunneling microscope

PACS: 81.05.ue, 75.75.–c, 81.16.Be, 07.79.Cz **DOI:** 10.7498/aps.71.20220895

* Project supported by the National Key R&D Program of China (Grant No. 2020YFA0309000) and the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11521404, 11634009, 92065201, 11874256, 11874258, 12074247, 11790313, 11861161003).

† Corresponding author. E-mail: shiyong.wang@sjtu.edu.cn

物理学报 Acta Physica Sinica
Chinese Physical Society
Institute of Physics, CAS

低维石墨烯体系中的离域磁性

郑玉强　王世勇

Delocalized magnetism in low-dimensional graphene system

Zheng Yu-Qiang　Wang Shi-Yong

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 71, 188101 (2022)　DOI: 10.7498/aps.71.20220895
在线阅读 View online: https://doi.org/10.7498/aps.71.20220895
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

二维拓扑绝缘体的扫描隧道显微镜研究
Scanning tunneling microscopy study on two-dimensional topological insulators
物理学报. 2019, 68(22): 226801　https://doi.org/10.7498/aps.68.20191631

硼烯的实验制备
Experimental synthesis of borophene
物理学报. 2022, 71(10): 108104　https://doi.org/10.7498/aps.71.20220155

超高真空条件下分子束外延生长的单层二维原子晶体材料的研究进展
Research progress of monolayer two-dimensional atomic crystal materials grown by molecular beam epitaxy in ultra-high vacuum conditions
物理学报. 2020, 69(11): 118101　https://doi.org/10.7498/aps.69.20200174

表面单分子量子态的探测和调控研究进展
Advances in detection and regulation of surface-supported molecular quantum states
物理学报. 2022, 71(6): 060701　https://doi.org/10.7498/aps.71.20212324

铁基超导体的扫描隧道显微镜研究进展
Studies of scanning tunneling spectroscopy on iron-based superconductors
物理学报. 2018, 67(20): 207401　https://doi.org/10.7498/aps.67.20181818

基于原子操纵技术的人工量子结构研究
Investigation of artificial quantum structures constructed by atom manipulation
物理学报. 2021, 70(2): 020701　https://doi.org/10.7498/aps.70.20201501

综述

基于 MgO 磁性隧道结的五种隧穿磁电阻线性传感单元性能比较*

韩秀峰[1)†] 张雨[1)] 丰家峰[1)] 陈川[2)] 邓辉[2)] 黄辉[2)]
郭经红[2)] 梁云[2)] 司文荣[3)] 江安烽[3)] 魏红祥[1)]

1) (中国科学院物理研究所, 北京凝聚态物理国家研究中心, 北京 100190)

2) (国网智能电网研究院有限公司, 北京 102209)

3) (国网上海市电力公司, 上海 200437)

(2022 年 6 月 30 日收到; 2022 年 8 月 4 日收到修改稿)

磁性隧道结经过结构优化和性能提升已成功应用于磁存储、磁传感、磁逻辑等多种自旋电子学器件中. 磁传感是利用磁性隧道结的自由层和钉扎层之间特殊的磁结构来实现隧穿磁电阻 (TMR) 随外加磁场变化而呈现的线性输出. 迄今为止, 人们基于 MgO 磁性隧道结已经研发出五种 TMR 线性传感单元, 分别是人工间接双交换耦合型、磁场偏置型、面内/面外垂直型、超顺磁型的 TMR 线性传感单元. 本文梳理了这五种 TMR 线性传感单元并对它们的磁传感性能进行了系统比较, 为人们探索和发现磁敏传感器的相关应用提供了帮助.

关键词: 磁性隧道结, 隧穿磁电阻线性传感单元, 磁敏传感器

PACS: 85.75.Mm, 85.70.Kh, 85.75.Ss **DOI**: 10.7498/aps.71.20221278

1 引 言

自从 1975 年自旋极化的隧穿磁电阻 (tunneling magnetoresistance, TMR) 效应发现以来, 磁性隧道结 (magnetic tunnel junction, MTJ) 的自旋输运研究逐步深入[1−8]. 首先是 1995 年在非晶 AlO_x 势垒的 MTJ 中首次发现了室温 TMR 效应[2,3], 随后 AlO_x 势垒的 MTJ 制备技术被越来越多的课题组掌握, 并且室温 TMR 比值也越做越高[9,10]. 与此同时, 理论预测了单晶势垒的 MTJ 中有更大的 TMR 比值. 如 Oleinik 等[11] 根据第一性原理计算方法研究了 Co(111)/α-Al_2O_3(0001)/Co 三明治型 MTJ 的输运性质, 紧接着 Butler 等[5] 以及 Mathon 和 Umersky[6] 在单晶 Fe(100)/MgO(100)/Fe(100) 的 MTJ 中预言了超过 1000% 的 TMR 比值. 由此可知, 相比于非晶 AlO_x 势垒, 单晶势垒的 MTJ 具有更高的室温 TMR 比值[7,8]. 由此, MTJ 的自旋输运研究进入到单晶 MgO 为势垒的快车道, 在理论预言 7 年后, 日本课题组就在高温退火后的 CoFeB/MgO/CoFeB 这种赝自旋阀型 MTJ 中获得了室温超过 600%(1100%@5 K) 的 TMR 比值[12]. 随后, 具有高 TMR 的单晶 MgO 势垒的 MTJ 被更多的实验室做出来[13]. 紧接着, 在高 TMR 的 MTJ 材料体系中有更多类型的单晶势垒材料 (如 AB_2O_4 型尖晶石氧化物 $MgAl_2O_4$ 等) 被预言[14] 并且被证实.

在利用磁控溅射制备技术制备出的 CoFeB/MgO/CoFeB 类型的 MTJ 中[7,12,13], CoFeB 在制备态是非晶的, 经过高温退火后在 CoFeB/MgO

* 国家电网有限公司总部管理科技项目“新型高灵敏度、高可靠性磁敏传感机理研究及材料制备”(批准号: 5700-202058381A-0-0-00) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: xfhan@iphy.ac.cn

© 2022 中国物理学会 Chinese Physical Society

界面处形成晶化的 CoFe/MgO[15], 从而大幅度提高这类 MTJ 的 TMR 比值[12]. 另外, 在 CoFeB/MgO/CoFeB 的 MTJ 中铁磁性金属电极 CoFeB 随着厚度的降低能够从面内各向异性转变到垂直各向异性 [16]; 在完全垂直的 CoFeB/MgO/CoFeB MTJ 中可以获得超过 120% 的室温 TMR 比值 [17]. 因此, 如果能够制备出 CoFeB(面内各向异性)/MgO/CoFeB(垂直各向异性) 类型的 MTJ, 则可以实现 TMR 线性输出的磁传感功能[18]. 在单个 MgO MTJ 中, 除了上述获得磁传感的方法外, 还可以利用均具有面内各项异性的铁磁性电极和 MgO 势垒组成的 MTJ, 经过二次退火等工艺技术 [19,20] 或利用铁磁性金属电极的形状各向异性 [21] 后, 实现 TMR 线性输出的磁传感功能 [19–22].

MTJ 作为自旋电子学的一个重要研究方向, 在磁传感方面有着巨大的应用潜能 [18–22](我国智能传感器市场分析报告预计 2022 年磁传感器的全球商业市场达到 25 亿美元 [23]). 截至目前, 磁敏传感器已广泛应用于包括工业、生物医学、地球物理、航空航天和汽车等多个领域. 鉴于磁敏传感器的广泛应用以及 MTJ 线性磁传感的重要性 [24], 本文主要针对五种基于单一 MgO MTJ 结构的 TMR 线性传感单元的性能进行了系统比较, 并且探讨了 TMR 线性传感单元的设计优化方向. 与文献 [24] 中的结果相比, 本文专注于五种基于 MgO MTJ 的 TMR 线性传感单元的性能参数比对以及它们各自在应用时的可能表现. 可以发现, TMR 线性传感单元在应用时需要考虑到它的综合性能参数; 另外, 尽管每种类型的 TMR 线性传感单元的性能指标有差异, 但不同 TMR 线性传感单元可适用于不同类型的 TMR 磁敏传感器, 从而满足 TMR 磁敏传感器多样性的应用需求.

2 构成 TMR 线性传感单元的 MTJ 结构

截至目前, 人们研发出的以 MgO MTJ 结构为基础的 TMR 线性传感单元主要有五种, 分别是超顺磁型、面外垂直型、面内垂直型、人工间接双交换耦合型和磁场偏置型的 TMR 线性传感单元, 如图 1 和表 1 所示. 这五种 TMR 线性传感单元的探测层在面内磁场的作用下可输出线性磁传感信号. 下面在介绍这几种 TMR 线性传感单元的同时根据 TMR 磁敏传感器的主要性能参数 (TMR 比值、灵敏度、线性磁场范围、噪声指数、非线性度等) 来对它们的性能进行比较.

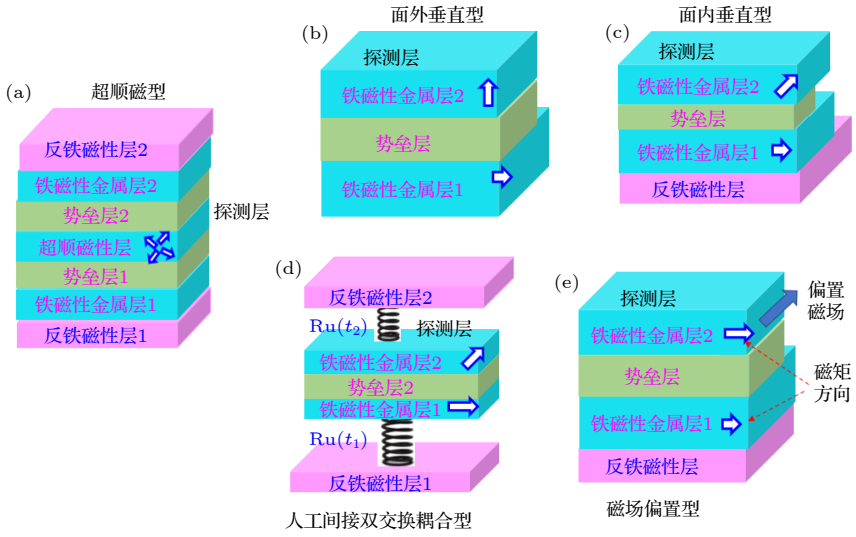


图 1 基于单一 MTJ 结构的五种 TMR 线性传感单元的示意图, 其中反铁磁性层、铁磁性金属层 (超顺磁性层)、势垒层是构成 MTJ 结构的主要材料层, (d) 图中的弹簧结构代表的是人工交换耦合结构的交换相互作用强度, 它决定了人工间接双交换耦合型的 TMR 线性传感单元的诸多性能参数

Fig. 1. Sketch of five TMR linear sensing units based on a single MTJ, the antiferromagnetic layer, ferromagnetic metal layer (superparamagnetic layer) and barrier layer are the main layers of an MTJ structure. The spring structure in Fig.(d) represents the exchange interaction strength of the synthetic exchange-coupling structure, which determines many performance parameters of the synthetic indirect-double-exchange-coupling TMR linear sensing unit.

表 1 基于单一 MgO MTJ 的五种 TMR 线性传感单元的性能参数

Table 1. Performance parameters of five TMR linear sensing units based on a single MTJ.

TMR磁敏传感器	类型名称 (基于单一MTJ)	TMR比值/%	灵敏度/ (%·Oe^{-1})	线性磁场范围/Oe	噪声指数/ (nT@10 Hz)	非线性度	探测层厚度 $t_{CoFe(Si)B}$/nm
种类I	超顺磁型	108	6.08	8	90	—	1[27]
种类II	面外垂直型(含一垂直磁矩)	>52	0.02	600	—	<1%	1.36[18]
种类III	面内垂直型	130	3—4	10	4.6	—	3[21]
种类IV^1	人工间接双交换耦合型	>200	2.6	~60	90	—	3[19]
种类IV^2	人工间接双交换耦合型	~200	3.9	~28	4.5	—	30[26]
种类V	磁场偏置型@H_B=50 Oe	~180	~1.3	~75	15	—	30[26]

第一种超顺磁型 TMR 线性传感单元, 主要结构如图 1(a) 所示, 以超顺磁性材料作为双势垒 MTJ (反铁磁性层 1/铁磁性金属层 1/势垒层 1/超顺磁性层/势垒层 2/铁磁性金属层 2/反铁磁性层 2) 的自由层. 该自由层的磁矩随着外加磁场而改变, 是 TMR 线性传感单元的探测层[25]. 在这类超顺磁型的 TMR 线性传感单元中, 在改变自由层厚度的情况下, 可以实现 TMR 比值、灵敏度、线性磁场范围、噪声指数等性能参数的大范围调控. 因此, 随着自由层厚度的改变, 该类型的 TMR 线性传感单元不仅可以获得高灵敏度和窄线性磁场范围的结果, 也可以得到低灵敏度和宽线性磁场范围的结果.

第二种面外垂直型 TMR 线性传感单元, 主要结构如图 1(b) 所示, 以具有面内和垂直各向异性的铁磁性电极构成的 MTJ (垂直各向异性铁磁性电极/势垒层/面内各向异性铁磁性电极) 为基础的 TMR 线性磁传感结构[18,22], 其中垂直各向异性铁磁性电极作为线性传感单元的探测层. 垂直各向异性的铁磁性电极能够在一定厚度范围内保持其垂直各向异性. 因此, 该类型的 TMR 线性传感单元的性能参数随着垂直各向异性铁磁性电极厚度的改变可实现性能参数大范围的调控. 不过, 由于探测层自身的垂直各向异性, 该类型的 TMR 线性传感单元的最小线性磁场范围依然很大.

第三种面内垂直型 TMR 线性传感单元, 主要结构如图 1(c) 所示, 以利用二次退火工艺技术实现两个面内各向异性铁磁性电极的磁矩相互垂直的 MTJ (反铁磁性层/铁磁性金属层 1/势垒层/铁磁性金属层 2) 作为 TMR 线性传感单元[21], 其中铁磁性金属层 2 作为 TMR 线性传感单元的探测层. 该类型的 TMR 线性传感单元利用探测层的轭形 (Yoke shape) 形状及其尺寸变化来改变探测层的形状各向异性大小, 从而达到调控该类型 TMR 线性传感单元的灵敏度、线性磁场范围、噪声指数等性能参数的目的.

第四种人工间接双交换耦合型 TMR 线性传感单元, 主要结构如图 1(d) 所示, 以人工间接双钉扎磁性耦合结构构成的 MTJ(反铁磁性层 1/非磁性金属层 1/铁磁性金属层 1/势垒层 2/铁磁性金属层 2/非磁性金属层 2/反铁磁性层 2) 作为 TMR 线性传感单元[19,20,26], 其中铁磁性金属层 2 作为 TMR 线性传感单元的探测层. 图 1(d) 中的 Ru(t_1) 和 Ru(t_2) 代表的是人工间接双交换耦合磁性结构中的非磁性金属层 Ru, 其厚度分别是 t_1 和 t_2. 该类型的 TMR 磁敏传感器单元在经过两次退火工艺技术后两个面内各向异性的铁磁性电极 (铁磁性金属层 1 和 2) 的磁矩形成相互垂直的磁结构. 该类型的 TMR 线性传感单元的性能参数也是可以调控的, 主要通过改变非磁性金属层的厚度来实现.

第五种磁场偏置型 TMR 线性传感单元, 主要结构可以是上述第一到第四种 TMR 线性传感单元的任意一种[26], 也可以是正常的 MgO MTJ[27], 如图 1(e) 所示. 该类型的 TMR 线性传感单元的实现条件是在垂直于探测层易轴方向人为地施加一个偏置场 (H_B), 并且可以通过改变 H_B 的大小来实现其性能参数的调控. 除了人为施加 H_B 的方法外, 也可以利用永磁材料来提供一个 H_B[28]. 相比于永磁材料, 人为施加的 H_B 更具有优势, 可以大幅度调控传感器的性能参数. 另外, 磁场偏置型的 TMR 线性传感单元可以有效降低探测层的磁滞现象[26], 这在 TMR 线性传感单元设计、优化中尤为重要.

3 五种 TMR 线性传感单元的性能比较

这五种 TMR 线性传感单元在磁传感性能上各有优缺点, 如表 1 所列. 除磁场偏置型外, 表 1

列出的其余四种 TMR 线性传感单元的性能参数是经过优化后的结果. 这五种 TMR 线性传感单元的 TMR 比值都很高, 除了面外垂直型, 其余四种 TMR 线性传感单元的 TMR 比值均超过 100%. 高的 TMR 比值是信噪比的基础. 而对于灵敏度而言, 超顺磁型、面内垂直型、人工间接双交换耦合型、磁场偏置型的 TMR 线性传感单元的最高灵敏度都比较大, 远远大于面外垂直型的 0.02%/Oe ($1\ \text{Oe}=\frac{10^3}{4\pi}\text{A/m}$). 由于灵敏度和线性磁场范围是一对矛盾体, 因此, 虽然面外垂直型的 TMR 线性传感单元的灵敏度低, 但是其线性磁场范围很大, 可达到 600 Oe, 比其他四种类型的 TMR 线性传感单元的线性磁场范围大几倍; 同时在面外垂直型的传感器单元中非线性度也比较小 (≤1%).

下面讨论一下这几种 TMR 线性传感单元的噪声指数. 如表 1 所列, 这五种 TMR 线性传感单元的噪声指数都不低, 10 Hz 的时候均在 nT 量级以上. 在不使用磁通聚集器[29] 的情况下, 这几乎是单一 MTJ 作为 TMR 线性传感单元所能达到的噪声指数的最好水平 (~10 nT@1 Hz). 需要说明一下, 超顺磁型 TMR 线性传感单元的噪声指数比较高, 达到了 90 nT@10 Hz, 这主要是因为较薄的铁磁性金属材料 CoFeB 的磁噪声增加的缘故. 另外, 表 1 给出了两种人工间接双交换耦合型的 TMR 线性传感单元, 从中可以发现通过优化探测层实现了噪声指数的大幅度降低. CoFeSiB(30 nm)/Ru/CoFeB[26] 作为探测层的噪声指数只有 CoFeB (3 nm)/Ru/IrMn [19] 作为探测层的噪声指数的 1/20, 同时灵敏度提升了约 50%, 尽管线性磁场范围缩小了 1/2 左右. 由此也可以得出一个结论, 以单一的 MTJ 结构为基础的 TMR 线性传感单元的优化有着很长的路可走.

从应用的角度来说, 对于需要满足宽线性磁场范围 (几百 Oe) 同时灵敏度不高的应用场景, 建议采用面外垂直型的 TMR 线性传感单元; 如果需要满足高磁场灵敏度和相对宽线性磁场范围 (上百 Oe), 则建议使用磁场偏置型的 TMR 线性传感单元; 如果需要满足高磁场灵敏度 (约 4%/Oe) 和低噪声指数 (约 10 nT@1 Hz), 则建议使用人工间接双交换耦合型和面内垂直型的 TMR 线性传感单元; 如果需要非线性度小 (约 1%), 则建议以面外垂直型或者人工间接双交换耦合型的 TMR 线性传感单元为主. 因此, 需要根据实际应用场景来选择不同类型的 TMR 线性传感单元. 据了解, 人工间接双交换耦合型和面内/面外垂直型等类型的 TMR 线性传感单元的磁敏传感器均到达了产品应用阶段, 这充分说明 TMR 磁敏传感器存在着多样化的应用需求.

4 TMR 线性传感单元的设计、优化方向建议

从材料结构的角度来说, 构成 TMR 磁敏传感器的基本单元就是 TMR 线性传感单元. 因此, TMR 线性传感单元的性能在一定程度上决定了 TMR 磁敏传感器的性能, 尤其是 TMR 线性传感单元在进行了串并联和桥式结构设计集成之后. 由此可见, 只有选择好的 MTJ 材料结构, 才有可能获得高质量的 TMR 线性传感单元; 同时, 只有选择综合性能良好的 TMR 线性传感单元, 才有可能设计优化出高性能的 TMR 磁敏传感器.

图 2 给出了 MTJ 材料结构, TMR 线性传感单元和 TMR 磁敏传感器的各项性能参数关系图. 从图 2 可以知道, MTJ 材料结构仅关注 TMR 比值和噪声指数, 而 TMR 线性传感单元和 TMR 磁敏传感器还关注更多的性能参数. 另外, 根据图 2, 可以了解 TMR 线性传感单元和 TMR 磁敏传感器设计、优化的方向. 例如, 针对 TMR 磁敏传感器的性能设计、优化, 人们会想办法来提升 TMR 线性传感单元的 TMR 比值、灵敏度、线性磁场范围、噪声指数、非线性度等多项性能参数.

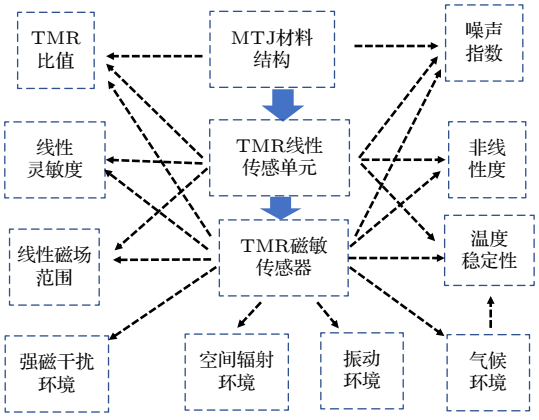


图 2 MTJ 材料结构, TMR 线性传感单元和 TMR 磁敏传感器的性能参数关系图

Fig. 2. Performance parameter diagram of an MTJ, a TMR linear sensing unit, and a TMR magnetoresistive sensor.

TMR 比值是 MTJ 的基本性能参数. 如引言部分所述, 非晶 AlO_x 势垒的 MTJ 的 TMR 比值比单晶 MgO 为势垒的 MTJ 低很多, 在选择势垒材料时会优先选择单晶 MgO 为势垒的 MTJ 作为 TMR 线性传感单元. 另外, 在为 TMR 线性传感单元选择铁磁性金属电极时, 不是自旋极化率越高的铁磁性金属电极就越适合, 而是需要满足矫顽力小、饱和磁化强度低的铁磁性金属材料. 通常情况下, 会在单一铁磁性金属材料的基础上组成复合磁性多层膜结构[25] 作为 TMR 线性传感单元的探测层.

在 TMR 线性传感单元中, 灵敏度、线性磁场范围是一对矛盾体, 有没有破解的方法可循呢? 有, 更多的是在探测层的磁性结构上进行优化. 如在表 1 中, 针对人工双交换耦合型的 TMR 线性传感单元, 这里仔细比较一下 CoFeB(1 nm)/Ru(0.2 nm/CoFeSiB(30 nm)[26] 和CoFeB(2 nm)/Ru(0.3 nm)/IrMn(6 nm) [19] 作为探测层的性能参数. 在 TMR 相近的情况下, 文献 [26] 中的 TMR 线性传感单元的灵敏度、线性磁场范围分别是 3.9%/Oe, ~28 Oe; 而文献 [19] 中的结果分别是 2.6%/Oe, ~60 Oe. 很显然, 软磁性材料作为探测层能够大幅提升灵敏度, 虽然这也是牺牲了一定的线性磁场范围为代价. 因此, 文献 [26] 中的 TMR 线性传感单元不仅灵敏度得到提升, 而且噪声指数也得到大幅抑制, 从而导致以软磁性材料作为探测层的人工间接双交换耦合型的 TMR 线性传感单元几乎完胜. 众所周知, 噪声指数在实际的应用场景中是越低越好, 然而受限于 TMR 线性传感单元的背景噪声, 并不是每一种 TMR 线性传感单元都拥有较低的噪声指数.

一般情况下, 人们对 TMR 线性传感单元的非线性度讨论得较少, 只有针对 TMR 磁敏传感器的应用时, 才会给出非线性度的结果. 这主要是因为铁磁性金属材料本身的磁滞效应导致任何的 TMR 磁敏传感器均无法完全克服非线性度. 而且, 非线性度是随着磁场变化的[18], 这更增加了非线性度的优化难度. 因此, 针对不同类型的 TMR 线性传感单元及磁敏传感器, 非线性度的优化是一个长期的过程. 另外, 由于 TMR 磁敏传感器的应用场景对其性能的严格要求, 温度稳定性是其中一个很重要的参数 (图 2). 尽管温度在实际的应用场景中, 更多时候是作为环境变量存在的. 在考虑温度稳定性的情况下, 人们会发现当作为探测层的铁磁性金属材料较薄时, 如表 1 中的超顺磁型 TMR 线性传感单元, 由于其温度稳定性差, 是不利于在 TMR 磁敏传感器中应用的.

综合而言, TMR 线性传感器无论从自身性能还是从应用角度, 都需要考虑 TMR 线性传感单元在经过桥式设计集成之后的综合性能, 单一的 TMR 线性传感单元的性能指标只能作为初始的参考. 尽管如此, 我们通过对表 1 中五种 TMR 线性传感单元的性能比对, 不难发现哪些类型的 TMR 线性传感单元更有应用价值. 对于有应用价值的 TMR 线性传感单元, 需要结合 TMR 磁敏传感器的应用场景去全力优化其综合性能 (除上述已讨论的诸多性能外, 还包括图 2 所示的抗强磁干扰、空间抗辐射、环境减振等), 这样更有利于 TMR磁敏传感器的实际应用.

5 结 论

本文回顾了基于单一 MgO MTJ 材料结构的五种 (超顺磁型、面外垂直型、面内垂直型、人工间接双交换耦合型、磁场偏置型)TMR 线性传感单元, 并比较了这五种 TMR 线性传感单元的性能, 同时讨论了这五种 TMR 线性传感单元在应用时的可能表现. 发现 TMR 线性传感单元的性能设计优化主要是以 MTJ 材料结构的综合性能为基础, 并根据 TMR 线性传感器的应用场景需要来设计优化的. 这完全不同于 MTJ 材料结构本身的设计优化, 如引言部分所述, 它是以 TMR 比值、噪声指数等为优化依据的.

参考文献

[1] Jullière M 1975 *Phys. Lett. A* **54** 225
[2] Miyazaki T, Tezuka N 1995 *J. Magn. Magn. Mater.* **139** L231
[3] Moodera J S, Kinder L R, Wong T M, Meservey R 1995 *Phys. Rev. Lett.* **74** 3273
[4] Wang D, Nordman C, Daughton J M, Qian Z, Fink J 2004 *IEEE Trans. Magn.* **40** 2269
[5] Butler W H, Zhang X-G, Schulthess T C, MacLaren J M 2001 *Phys. Rev. B* **63** 054416
[6] Mathon J, Umersky A 2001 *Phys. Rev. B* **63** 220403
[7] Parkin S S P, Kaiser C, Panchula A, Rice P M, Hughes B, Samant M, Yang S H 2004 *Nat. Mater.* **3** 862
[8] Yuasa S, Nagahama T, Fukushima A, Suzuki Y, Ando K 2004 *Nat. Mater.* **3** 868
[9] Han X F, Oogane M, Kubota H, Ando Y, Miyazaki T 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 283
[10] Wei H X, Qin Q H, Ma M, Sharif R, Han X F 2007 *J. Appl. Phys.* **101** 09B501

[11] Oleinik I I, Tsymbal E Y, Pettifor D G 2000 *Phys. Rev. B* **62** 3952

[12] Ikeda S, Hayakawa J, Ashizawa Y, Lee Y M, Miura K, Hasegawa H, Tsunoda M, Matsukura F, Ohno H 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 082508

[13] Feng J F, Feng G, Coey J M D, Han X F, Zhan W S 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 102505

[14] Zhang J, Zhang X G, Han X F 2012 *Appl. Phys. Lett.* **100** 222401

[15] Kurt H, Rode K, Oguz K, Boese M, Faulkner C C, Coey J M D 2010 *Appl. Phys. Lett.* **96** 262501

[16] Wang W X, Yang Y, Naganuma H, Ando Y, Yu R C, Han X F 2011 *Appl. Phys. Lett.* **99** 012502

[17] Ikeda S, Miura K, Yamamoto H, Mizunuma K, Gan H. D, Endo M, Kanai S, Hayakawa J, Matsukura F, Ohno H 2010 *Nat. Mater.* **9** 721

[18] Zeng Z M, Amiri P K, Katine J A, Langer J, Wang K L, Jiang H W 2012 *Appl. Phys. Lett.* **101** 062412

[19] Chen J Y, Feng J F, Coey J M D 2012 *Appl. Phys. Lett.* **100** 142407

[20] Yuan Z H, Huang L, Feng J F, Wen Z C, Li D L, Han X F, Nakano T, Yu T, Naganuma H 2015 *J. Appl. Phys.* **118** 053904

[21] Chen J Y, Carroll N, Feng J F, Coey J M D 2012 *Appl. Phys. Lett.* **101** 262402

[22] Wei H X, Qin Q H, Wen Z C, Han X F, Zhang X G 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 172902

[23] Analysis and Countermeasure Research on Smart Sensor Market in China 2021 *Know and Report*(2) p2 (in Chinese) [中国工程科技知识中心 2021知领·报告 (2) 第2页]

[24] Silva A V, Leitao D C, Valadeiro J, Amaral J, Freitas P P, Cardoso S 2015 *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **72** 10601

[25] Yu G Q, Feng J F, Kurt H, Liu H F, Han X F, Coey J M D 2012 *J. Appl. Phys.* **111** 113906

[26] Huang L, Yuan Z H, Tao B S, Wan C H, Guo P, Zhang Q T, Yin L, Feng J F, Nakano T, Naganuma H, Liu H F, Yan Y, Han X F 2017 *J. Appl. Phys.* **122** 113903

[27] Mazumdar D, Shen W F Liu X Y, Schrag B D, Carter M, Xiao G 2008 *J. Appl. Phys.* **103** 113911

[28] Chaves R C, Cardoso S, Ferreira R, Freitas P P 2011 *J. Appl. Phys.* **109** 07E506

[29] Yin X, Yang Y, Liu Y, Hua J, Sokolov A Ewing D, Rego P J D, Gao K, Liou S 2019 *Proc. SPIE* **11090** 110903H

REVIEW

Comparison of performance among five types of tunneling magnetoresistance linear sensing units based on MgO magnetic tunnel junction*

Han Xiu-Feng [1)†] Zhang Yu [1)] Feng Jia-Feng [1)] Chen Chuan [2)] Deng Hui [2)]
Huang Hui [2)] Guo Jing-Hong [2)] Liang Yun [2)] Si Wen-Rong [3)]
Jiang An-Feng [3)] Wei Hong-Xiang [1)]

1) (*Beijing National Laboratory of Condensed Matter Physics, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing* 100190, *China*)

2) (*State Grid Smart Grid Research Institute Co., Ltd., Beijing* 102209, *China*)

3) (*State Grid Shanghai Electric Power Company, Shanghai* 200437, *China*)

(Received 30 June 2022; revised manuscript received 4 August 2022)

Abstract

Magnetic tunnel junction (MTJ) has been successfully used in spintronic devices, such as magnetoresistive random access memory, tunneling magnetoresistance (TMR) sensor, magnetic logic. In the TMR sensor a special magnetic structure is used between the free layer and the pinned layer of an MTJ to realize a linear output. So far, five types of TMR linear sensing units (TMR-LSNs) have been developed based on MgO MTJs, which are artificial-indirect-double-exchange-coupling-, magnetic-field-biased-, in-plane-, perpendicular-, and superparamagnetic-TMR-LSN, respectively. In this paper, the five types of TMR-LSNs are combed and their magnetic sensing performances are systematically compared with each other. First, the five types of TMR-LSNs each have a linear resistance response to the external magnetic field with a changeable sensitivity, a linear field range and a low frequency noise level. Second, in the five types of TMR-LSNs different magnetic structures are used to realize the same aim that is to obtain the optimized performance parameters, which is of significance for putting TMR sensors into practical applications. Third, the five types of TMR-LSNs are suitable for different application scenarios due to their respective performance parameters. Therefore, we believe that our summarized discussion in this paper will help people to explore and find the relevant applications of TMR sensors based on the five types of TMR-LSNs.

Keywords: magnetic tunnel junction, tunneling magnetoresistance linear sensing unit, magnetoresistive sensors

PACS: 85.75.Mm, 85.70.Kh, 85.75.Ss **DOI:** 10.7498/aps.71.20221278

* Project supported by the State Grid Corporation of China (Grant No. 5700-202058381A-0-0-00).

† Corresponding author. E-mail: xfhan@iphy.ac.cn

物理学报 Acta Physica Sinica
Chinese Physical Society
Institute of Physics, CAS

基于MgO磁性隧道结的五种隧穿磁电阻线性传感单元性能比较

韩秀峰 张雨 丰家峰 陈川 邓辉 黄辉 郭经红 梁云 司文荣 江安烽 魏红祥

Comparison of performance among five types of tunneling magnetoresistance linear sensing units based on MgO magnetic tunnel junction

Han Xiu-Feng Zhang Yu Feng Jia-Feng Chen Chuan Deng Hui Huang Hui Guo Jing-Hong Liang Yun Si Wen-Rong Jiang An-Feng Wei Hong-Xiang

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 71, 238502 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20221278
在线阅读 View online: https://doi.org/10.7498/aps.71.20221278
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

基于磁性隧道结的群体编码实现无监督聚类

Implementation of unsupervised clustering based on population coding of magnetic tunnel junctions

物理学报. 2022, 71(14): 148506 https://doi.org/10.7498/aps.71.20220252

MgO基磁性隧道结温度–偏压相图的理论研究

Theoretical study on temperature–bias phase diagram of MgO–based magnetic tunnel junctions

物理学报. 2021, 70(10): 107302 https://doi.org/10.7498/aps.70.20201905

隧穿磁阻传感器研究进展

Research progress of tunneling magnetoresistance sensor

物理学报. 2022, 71(5): 058504 https://doi.org/10.7498/aps.71.20211883

基于工艺偏差的自旋转移矩辅助压控磁各向异性磁隧道结电学模型及其应用研究

Process deviation based electrical model of spin transfer torque assisted voltage controlled magnetic anisotropy magnetic tunnel junction and its application

物理学报. 2022, 71(10): 107501 https://doi.org/10.7498/aps.71.20211700

基于工艺偏差的电压调控磁各向异性磁隧道结电学模型及其在读写电路中的应用

Process deviation based electrical model of voltage controlled magnetic anisotropy magnetic tunnel junction and its application in read/write circuits

物理学报. 2020, 69(19): 198502 https://doi.org/10.7498/aps.69.20200228

三端磁隧道结的稳定性分析

Stability analysis in three–terminal magnetic tunnel junction

物理学报. 2019, 68(20): 207201 https://doi.org/10.7498/aps.68.20190927

物理学报 Acta Physica Sinica

Chinese Physical Society

Institute of Physics, CAS

ZrCuSiAs型锰基化合物ThMnSbN中的化学压力效应

肖宇森 段清晨 李佰卓 柳绍华 祝钦清 谭树刚 景强 任之 梅玉雪 王操 曹光旱

Chemical pressure effects in ZrCuSiAs-type manganese-based compound ThMnSbN

Xiao Yu-Sen Duan Qing-Chen Li Bai-Zhuo Liu Shao-Hua Zhu Qin-Qing Tan Shu-Gang Jing Qiang Ren Zhi Mei Yu-Xue Wang Cao Cao Guang-Han

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 71, 046103 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20211706

在线阅读 View online: https://doi.org/10.7498/aps.71.20211706

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

多组元掺杂提升Cu_3SbSe_4基固溶体的热电性能

Polycomponent doping improved thermoelectric performance of Cu_3SbSe_4-based solid solutions

物理学报. 2021, 70(10): 107303 https://doi.org/10.7498/aps.70.20202094

112型铁基化合物EuFeAs2的单晶生长与表征

Single crystal growth and characterization of the 112-type iron-pnictide EuFeAs2

物理学报. 2018, 67(20): 207403 https://doi.org/10.7498/aps.67.20181393

具有氧空位BixWO6(1.81≤ x≤ 2.01)的第一性原理计算和光催化性能研究

First principle calculation and photocatalytic performance of BixWO6 (1.81 ≤ x ≤ 2.01) with oxygen vacancies

物理学报. 2018, 67(6): 066801 https://doi.org/10.7498/aps.67.20172287

二维过渡金属硫属化合物相变方法的研究进展

Research progress of two-dimensional transition metal dichalcogenide phase transition methods

物理学报. 2020, 69(24): 246101 https://doi.org/10.7498/aps.69.20200965

CuBiI三元化合物晶体结构预测及光电性能第一性原理研究

Structure prediction of CuBiI ternary compound and first-principles study of photoelectric properties

物理学报. 2021, 70(20): 207305 https://doi.org/10.7498/aps.70.20210145

氮化铁薄膜晶相合成热分析及其磁性

Thermal analysis on crystal phase synthesis of iron nitride film and its magnetic properties

物理学报. 2019, 68(11): 118101 https://doi.org/10.7498/aps.68.20182195

ZrCuSiAs 型锰基化合物 ThMnSbN 中的化学压力效应*

肖宇森[1)] 段清晨[1)] 李佰卓[2)] 柳绍华[1)] 祝钦清[3)] 谭树刚[1)]
景强[1)] 任之[3)] 梅玉雪[1)†] 王操[1)‡] 曹光旱[2)]

1) (山东理工大学物理与光电工程学院, 淄博 255000)

2) (浙江大学物理系, 杭州 310027)

3) (西湖大学理学院, 杭州 310024)

(2021 年 9 月 13 日收到; 2021 年 10 月 12 日收到修改稿)

采用固相反应法合成了一种 ZrCuSiAs 型准二维层状锰基化合物 ThMnSbN. 基于 X 射线粉末衍射的结构精修显示, 该化合物属于 $P4/nmm$ 空间群. 其晶胞参数为 $a = 4.1731$ Å, $c = 9.5160$ Å. 电输运测量显示, 该化合物电阻率随温度下降缓慢上升, 且在 16 K 附近出现电阻率异常. 与此同时, 该材料的磁化率在同一温度附近出现异常, 显示出类似磁性相变的行为. 进一步的比热测量中没有观察到磁相变导致的比热异常. 另外, 低温下的比热分析显示, 该材料的电子比热系数为 $\gamma = 19.7$ mJ·mol^{-1}·K^{-2}, 远高于其他同类锰基化合物. 该结果与电输运测量中观察到的低电阻率行为相符, 暗示 ThMnSbN 中费米面附近存在可观的电子态密度. 基于对一系列 ZrCuSiAs 型化合物晶体结构细节的比较, 分析了含有萤石型 Th_2N_2 层的系列化合物中导电层所受化学压力的不同作用形式.

关键词: 锰基化合物, 晶体结构, 物性测量, 化学压力效应

PACS: 61.50.–f, 71.20.Be, 72.20.–i, 75.50.Ee **DOI:** 10.7498/aps.71.20211706

1 引 言

自从准二维 LaFeAsO 材料中的高温超导电性被发现以来, 出于探索新型超导体的需要, 一系列具有类似结构的化合物被合成出来[1,2]. 总结以往的发现不难看出, 包含 LaFeAsO 在内的 ZrCuSiAs 型化合物的晶体结构具备很强的适应性. 晶格中几乎所有的晶体学位置都有若干替代元素可供选择. 例如萤石型 La_2O_2 层中的 La^{3+}离子不仅可以采用其他稀土离子取代[3–5], 整个 La_2O_2 层还能替换成无氧的 Ae_2F_2 层 (Ae 表示碱土金属) 或 Ca_2H_2 层[6–8]. 此外, 晶格中 Fe_2As_2 层的替代结构也能统一写成 T_2Pn_2 形式, 其中 T 和 Pn 分别表示过渡金属元素及磷族元素. 在上述众多 ZrCuSiAs 型化合物中, T_2Pn_2 层的选择决定了材料的大部分物理特性, 包括反铁磁 (antiferromagnetic, AFM) 金属 LnCrAsO(Ln 表示镧系元素)[9], AFM 绝缘体 LnMnPnO[10], 高温超导母体 LnFeAsO[11], 巡游铁磁金属 LnCoPnO[12,13], 以及具有泡利顺磁行为的低温超导体 LaNiPnO[14,15].

在上述一系列 ZrCuSiA 型化合物中, 基于 Mn_2Pn_2 层的锰基化合物 LnMnPnO 属 AFM 型绝缘体, 类似于铜氧化物高温超导体的母体特性, 因此受到广

* 国家重点研究发展计划 (批准号: 2017YFA0303002) 和山东省自然科学基金 (批准号: ZR2019MA036, ZR2016AQ08) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: meiyuxue@sdut.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: wangcao@sdut.edu.cn

© 2022 中国物理学会 Chinese Physical Society

泛关注. 根据现有的报道, LnMnPnO 系类化合物中 Mn^{2+}离子的 3d 轨道处于半满状态. 强烈的洪特耦合导致其局域磁矩处于 3.2—4.2 μ_B 之间[10]. 基于中子衍射和磁性测量的分析显示 LnMnPnO 系类化合物的 AFM 转变温度 (Néel 温度, T_N) 介于 230—360 K 之间, 显著高于同构的铁基化合物[10]. 在 T_N 以下, Mn 离子的磁矩倾向于沿着 c 轴方向排列[16]. 在部分 LnMnAsO 化合物中, 受到稀土离子低温磁有序的影响, Mn 离子的磁矩在更低的温度下重新定向到 a-b 面内, 暗示该体系中 3d 电子存在不稳定性[17–19]. 值得注意的是, 有报道显示 LaMnPO 中的 Mn 离子 AFM 序在物理压力作用下被逐渐压制, 但在可及的测量温区及物理压力范围内没有发现超导电性[20].

最近, 我们合成了一系列同属 ZrCuSiAs 结构的过渡金属磷族化合物 ThTPnN (T = Fe, Ni, Mn; Pn = P, As)[21–23]. 该体系可以看作萤石型 Th_2N_2 层与反萤石型 T_2Pn_2 层沿 c 轴方向交替堆砌而成. 物性测量显示, 与含有 La_2O_2 层的对应化合物相比, ThTPnN 系列化合物都表现出反常的物理性质. 其中 ThFeAsN 无需元素替代即可表现出 30 K 的超导电性[21]; ThNiAsN 相较 LaNiAsO 超导转变温度及临界磁场都明显提高[22,24]; 锰基化合物 ThMnPnN (Pn = P, As) 中, 尽管中子衍射表明 AFM 序在室温时已经建立, 但低温磁化率依然显示出类似顺磁 (PM)-AFM 磁相变的尖峰信号. 与此同时, 比热测量显示低温下费米面附近的态密度明显大于零, 显示出 Mn 离子 3d 轨道电子存在部分巡游的特性[23]. 总之, 上述包含萤石型 Th_2N_2 的系列材料中总是表现出对 3d 电子局域性及 AFM 有序的压制, 同时增强了电子的巡游行, 并促进超导电性的形成. 我们将之归因于 Th_2N_2 层引入的化学压力效应[21–23].

本文报道了一种 ZrCuSiAs 型锰基化合物 ThMnSbN. 磁化率测量显示, 该材料中也存在低温下磁性相变的行为, 且其转变温度较 ThMnAsN 和 ThMnPN 更低. 在 150—300 K 温度区间, 材料的本征磁化率符合居里-外斯定律描述的顺磁行为. 电输运测量显示, 材料的电阻率整体上随温度下降而缓慢上升. 其中高温段 ρ-T 曲线近似符合阿伦尼乌斯方程, 但低温下显著偏离. 尝试采用变程跳跃 (variable-range hopping, VRH) 模型分析材料的低温电阻率, 但并不奏效. 比热测量显示该材料低温下出现较大的电子比热系数, 暗示其导电机制可能属于不良金属范畴. 为了分析含有萤石型 Th_2N_2 层的系列化合物中化学压力效应的晶体结构起源, 将该系列化合物中导电层的结构细节与含有其他载流子库层的相应化合物进行对比, 分析了化学压力效应在不同导电块层中的作用特点.

2 实验方法

ThMnSbN 多晶样品采用固相反应法合成. 使用的原料包括 Th 粉, Th_3N_4 粉, Mn 粉 (99.9%) 和 Sb(99.99%) 颗粒. 其中金属 Th 及 Th_3N_4 的制备方法参见早先的工作[21]. 为了检测金属 Th 中可能的氧杂质含量, 采用热重分析方法对金属 Th 进行标定. 实验结果表明, Th 粉中氧杂质摩尔含量小于 0.5%. 之后将 Th, Th_3N_4, Mn 和 Sb 按照元素计量比混合, 经过研钵手动研磨, 模具压制成直径 8 mm 圆片. 上述所有操作都在氩气保护手套箱中完成. 之后将样品圆片放入氧化铝坩埚, 并封入真空石英管中. 封管过程中管内气压小于 5×10^{-4} Pa. 密封完成的石英管在空气中加热到 1000 ℃ 并保持 50 h. 之后样品在手套箱中重新研磨、压片后重复上述烧结过程. 烧结得到的样品呈黑色, 在干燥空气中保持稳定.

样品的X射线粉末衍射 (XRD) 采用PANalytical型 X 射线衍射仪 (制造商 EMPYREAN) 在室温下进行. X 射线光源为 Cu 靶 $K_{\alpha1}$ 谱线. 扫描过程采用步进扫描方法, 角度范围为 20°—120°. 衍射谱的精修拟合采用 Fullprof 软件进行[25]. 磁性测量采用 MPMS-5 型磁性测量系统 (Quantum Design). 电阻率测量在 Mini-CFM 型无液氦低温测量系统上进行 (Cryogenic). 样品连接方式采用传统的四电极法, 测量仪表采用吉时利 (Keithley)2400 型电流源和吉时利 2182 型纳伏表. 比热测量采用热弛豫法, 使用设备为 PPMS-9 型综合物性测量系统 Quantum Design).

3 结构表征及物性测量结果

图 1 显示了 ThMnSbN 多晶样品的 X 射线衍射谱及结构精修的拟合情况. 从图中可以看出, 除来自主相的衍射峰以外, 存在 ThO_2 杂相导致的衍射峰. 根据结构精修的结果, ThO_2 杂相含量约为

2.23%. 表 1 列出了精修得到的详细参数. 一般意义上, 当晶格中的某个离子被替换成半径更大的离子时, 晶胞参数在各个维度上都会变大. 以 ThMnPnN 系列化合物为例, 其中 ThMnPN 的晶胞参数为 a = 4.0301 Å, c = 8.6841 Å[23]. 当将其中的 P^{3-} 离子分别替换成 As^{3-} 和 Sb^{3-} 时, 晶胞参数分别增大为 a = 4.0818 Å, c = 8.947 Å (ThMnAsN)[23] 和 a = 4.1731 Å, c = 9.5160 Å (ThMnSbN). 但仔细分析上述数据就不难发现, 这种同价元素替代导致的晶胞参数演变并不是各向同性的. 以 ThMnPN 的晶胞参数为基准, ThMnAsN 和 ThMnSbN 的 a 轴分别增长 1.28% 和 3.55%, 而二者的 c 轴则分别增大了 3.02% 和 9.58%. 这表明导电层内同价元素替代导致的晶格膨胀受到了 Th_2N_2 层的制约, 导致沿 a-b 面方向的膨胀比例小于 c 轴方向. 因此, 推测 ThMnSbN 中存在更大的沿 a-b 面方向的化学压力. 将在后面部分继续讨论这一话题.

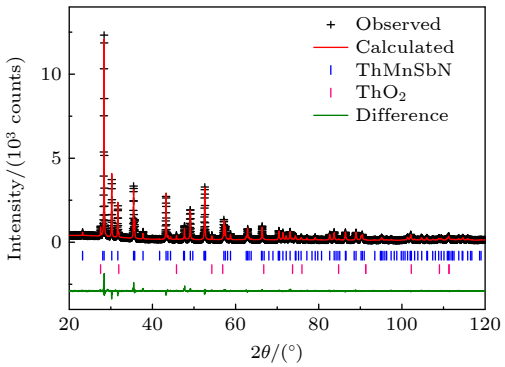


图 1 ThMnSbN 多晶样品的 X 射线衍射谱精修结果.

Fig. 1. Rietveld refinement of X-ray powder diffraction data.

表 1 室温下 ThMnSbN 多晶 X 射线衍射谱的 Rietveld 精修结果. 其中 H_{Sb} 表示 Sb 原子与 Fe 平面的垂直间距

Table 1. Structural data for ThMnSbN at room-temperature, where H_{Sb} represents the distance from Sb atom to the Fe plane.

Compounds				ThMnSbN		
Space group				$P4/nmm$		
a/Å				4.1731		
c/Å				9.5160		
R_p/%				5.71		
R_{wp}/%				7.48		
R_e/%				6.16		
χ^2				1.475		
H_{Sb}/Å				1.7467		
Sb-Mn-Sb angle				100.13°		
Atoms	Wyckoff	x	y	z	B_{iso}	Occupancy
Th	2c	0.25	0.25	0.11692	0.17287	1.0054
Mn	2b	0.75	0.25	0.5	0.82783	0.9946
Sb	2c	0.25	0.25	0.68356	0.22882	0.9921
N	2a	0.75	0.25	0	1.0 (fixed)	1.0 (fixed)

图 2 显示了 ThMnSbN 多晶样品的电阻率测量结果. 材料在室温下的电阻率为 0.069 Ω·cm, 小于绝大部分基于 Mn_2Sb_2 导电层的化合物. 随着温度的下降, 样品的电阻率缓慢上升, 呈现出类似半导体或不良金属的导电行为. 冷却到低温段时, ThMnSbN 电阻率出现类似肩膀形状的异常. 之后随着温度的下降, 电阻率继续上升. 为了更清晰地显示低温下电阻率的异常, 以图 2(a) 的右轴为纵坐标绘制了 $\mathrm{d}\rho/\mathrm{d}T$ 随温度变化的曲线, 可以看到电阻率的微分 $\mathrm{d}\rho/\mathrm{d}T$ 在 T^* = 16 K 附近出现极小值, 标记了电阻率发生异常的确切温度. 鉴于早先 ThMnPN 中存在类似的测量结果, 我们将这一电阻异常归因于 3d 轨道的局域磁矩相关的相变.

为了进一步理解 ThMnSbN 的电导机制, 在图 2(b) 中尝试阿伦尼乌斯方程 $\rho=\rho_0\exp(E_a/k_BT)$ 拟合材料的电阻率, 发现在 220 K 以上温度区间, ρ-T 曲线近似符合阿伦尼乌斯关系. 通过拟合得出的激活能为 E_a = 20.6 meV, 明显小于同样基于 Mn_2Sb_2 层的 EuMnSbF (110 meV) 和 $BaMn_2Sb_2$ (160 meV)[26,27]. 注意到, 即便是 Mn-Sb 家族中 ρ-T 曲线呈现金属行为的 PrMnSbO (4f 电子参与导电所致), 其室温电阻率也达到了 1.1 Ω·cm, 较 ThMnSbN 超出接近两个数量级[28,29]. 在 200 K 以下的温度区间, 材料电阻率明显低于阿伦尼乌斯关系的预测值, 因此, 在较低温度的区域尝试采用变程跳跃 (variable-range hopping, VRH) 电导模型拟合电阻率-温度曲线. 如图 2(c) 所示, 依据三维 VRH 机制 $\rho = \rho_0\exp(T_0/T)^{1/4}$ 绘制了 $\ln\rho$-$T^{-1/4}$ 关系图. 图 2(c) 中可以看出, 当温度下降到约 5.6 K 以下时, $\ln\rho$ 值与 $T^{-1/4}$ 之间呈现近似的线性关系. 据此可以得到 $T_0 = 2.2\times10^{-3}$ K. 该 T_0 值比通常的半导体至少小 5 个数量级, 其对应的能量尺度 (约 10^{-7} eV) 在一般凝聚态物理体系中可认为忽略不计. 这表明 VRH 机制也不能描述 ThMnSbN 中的低温电阻率. 产生这一现象的可能原因有二: 其一是多晶样品中的杂相及晶界可能对电阻率测量产

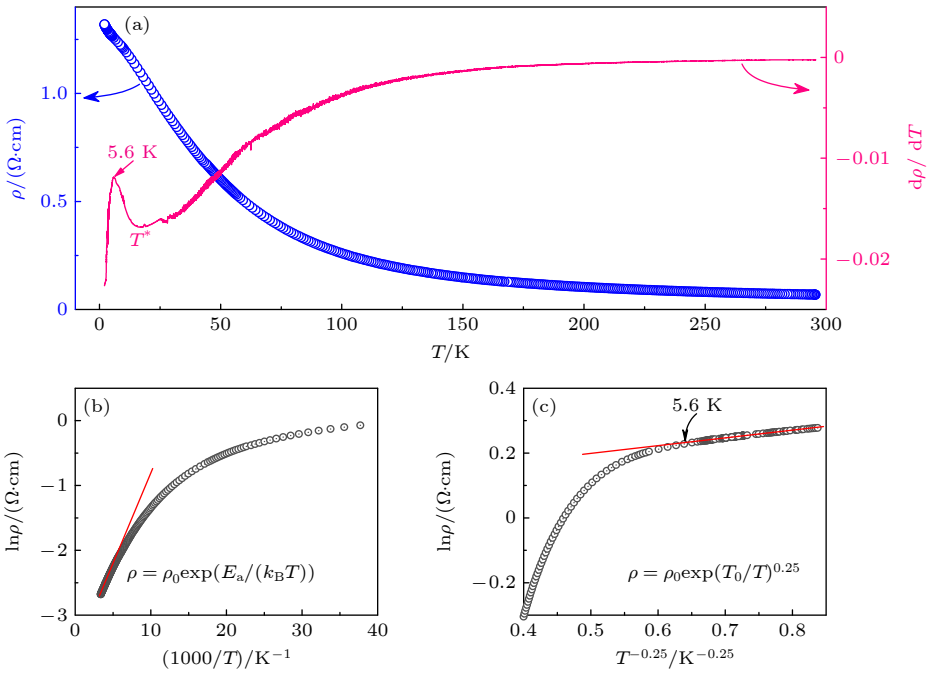


图 2 (a) ThMnSbN 样品的电阻率随温度变化曲线. 其中右坐标表示电阻率对温度微分后的结果, T^*表示电阻率异常的温度点; (b) 按照阿伦尼乌斯方程绘制的 $\ln\rho$-T 曲线; (c) 按照变程跳跃模型绘制的 $\ln\rho$-$T^{-1/4}$ 曲线

Fig. 2. (a) Electronic resistivity for ThMnSbN polycrystalline sample. The right axis shows the plot of $\mathrm{d}\rho/\mathrm{d}T$ versus T, where T^* marks the resistivity anomaly; (b) Arrhenius plot of the $\ln\rho$-T data; (c) the plot of $\ln\rho$ versus $T^{-0.25}$ according to the three-dimensional Mott variable-range hopping (VRH) mechanism.

生影响, 其二是样品本征的低温电阻率受费米面附近态密度增大的影响而显著减小. 将在后面的比热测量中继续讨论这一点.

图 3 显示了 ThMnSbN 样品在恒定磁场 (0.1 T) 下的磁化率随温度变化关系. 300 K 附近, 样品的摩尔磁化率达到约 0.32 emu/mol, 明显大于其同类化合物 PrMnSbO 和 EuMnSbF[26,28]. 随着温度的下降, 磁化率迅速上升并在 200 K 以下出现类似饱和的行为. 另外仔细观察可以发现, 在整个温区中零场冷 (ZFC) 和场冷 (FC) 曲线都不重合, 显示磁化率中含有居里温度大于 300 K 的铁磁信号贡献. 注意到, 对于不同批次的样品, 该处铁磁信号的强度存在差别, 因此推测其来源为某种含锰的杂相. 假定杂相为铁磁性的 MnSb(约 95 emu/g)[30], 同时考虑到 300 K 时样品的饱和磁化强度为 M = 1.16 emu/g (图 3 插图), 则可以估算出样品中 MnSb 杂相的质量百分比约为 1.2%. 这一杂相比例接近 XRD 的最小分辨能力, 因此无法被探测. 当温度进一步下降到 T^*=16 K 时, ZFC 磁化率出现一个尖峰, 显示该温度点发生磁性相变, 与电阻率测量结果相符. 但注意到, FC 测量曲线在 T^*处并没有出现尖峰, 而是形成了一个类似肩膀型的异常. 这一特性与 ThMnPN 和 ThMnAsN 中典型的反铁磁相变信号形成鲜明对比[23]. 如果假定 ThMnSbN 与 ThMnAsN 和 ThMnPN 拥有类似的磁性行为, 则此处的 FC 曲线的异常可以理解为一个反铁磁转变信号与杂质背景信号叠加的结果. 另一种可能是该处异常可能来自铁磁性相变. 确切的低温磁结

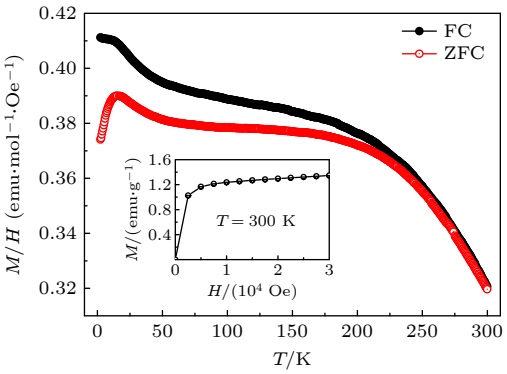


图 3 ThMnSbN 样品摩尔磁化率随温度的变化曲线. 测量中采用零场冷 (ZFC) 和场冷 (FC) 两种测量方式, 施加外磁场的磁感应强度为 B = 0.1 T. 插图显示样品在 300 K 时的磁化曲线

Fig. 3. Temperature dependence of magnetic susceptibility for ThMnSbN sample. Both zero-field cooling (ZFC) and field cooling (FC) were performed in a static field of B = 0.1 T. The inset shows the magnetization curve of the sample at 300 K.

构需要中子衍射实验进行确认. 无论如何, 考虑到 Th^{4+}离子形成稳定闭壳层而不产生明显的局域磁矩, 该低温磁相变应归因于 Mn 离子 3 d 轨道电子贡献. 事实上, 类似结构的锰基化合物 $LaMnAsO_{1-x}H_x$ 中通过氧位掺氢引入电子型载流子的确可以压制母体中 Mn 离子的反铁磁序, 并引发铁磁转变[31]. 但在同构的锰基母体化合物中, 目前还没有铁磁相报道[10].

为了扣除高温段铁磁杂质背景对 χ-T 曲线的影响, 采用定温扫场的方法测量了一系列磁化曲线, 通过线性拟合 3×10^4—5×10^4 Oe 之间 M–H 曲线的斜率计算本征的顺磁磁化率 $\chi=\mathrm{d}M/\mathrm{d}H$. 如图 4 所示, 该样品 300 K 下的本征磁化率为 2.02×10^{-3} emu/mol, 与 ThMnPN (1.66×10^{-3} emu/mol) 和 ThMnAsN(2.69×10^{-3} emu/mol)[23] 非常接近. 随着温度的下降, 本征磁化率呈现类似局域磁矩的顺磁行为. 我们采用居里-外斯公式 $\chi=\chi_0+C/(T-\theta)$ 对 300 K 以下的本征磁化率进行数值拟合, 发现当拟合温度下限为 150 K 时可以获得最高拟合优度 $R^2=0.9994$. 此时得到的拟合参数为 $\chi_0=1.37\times10^{-3}$ emu/mol, $C=0.147$ emu·K/mol, $\theta=67$ K. 由此可以得出, 参与顺磁行为的有效磁矩为 1.08 μ_B/f.u. 该有效磁矩显著小于同类材料 PrMnSbO 中的拟合结果 (3.47 μ_B/f.u.)[19,23]. 与同体系的 ThMnPN (1.36 μ_B/f.u.) 和 ThMnAsN(1.99 μ_B/f.u.) 相比也明显更小[23]. 注意到, 先前的中子衍射实验显示, ThMnPN 和 ThMnAsN 中 300 K 温度的 Mn 离子有序磁矩分别为 2.69 μ_B(ThMnPN) 和 2.30 μ_B(ThMnAsN)[23]. 这些现象暗示在室温下 ThMnPN 和 ThMnAsN 中仅有部分局域 3 d 电子参与了反铁磁有序, 而随后的居里-外斯行为则可以看作另一部分局域 3d 的电子的贡献. 考虑到 ThMnSbN 与 ThMnAsN 及 ThMnPN 的化学及结构相似性, 推测 ThMnSbN 也可能存在类似的行为. 事实上, 这种 3 d 电子分步有序化的现象在空穴掺杂的 $Nd_{1-x}Sr_xMnAsO$ 中也曾经观测到[32]. 不同的是在 $Nd_{1-x}Sr_xMnAsO$ 中 Mn 离子的第二次有序化被认为是 Nd 离子磁有序诱导的结果. 有趣的是, 这种现象在 NdMnAsO 母体及电子掺杂的 $NdMnAsO_{1-x}F_x$ 中则不存在[16,17,33]. 此外, 居里-外斯拟合中得到外斯常数 θ 为正, 说明高温段的顺磁态磁矩间存在铁磁关联, 与 ThMnAsN 及 ThMnPN 结果类似. 中子衍射显示 ThMnAsN 与 ThMnPN 中的 Mn 离子在 300 K 以下都保持 c 方向铁磁关联, 形成 C 型反铁磁结构[23]. 假定 ThMnSbN 中 Mn 离子磁结构与之类似, 则此处 θ 值大于零可以解释为 3d 电子中处于局域顺磁状态的部分在降温过程中倾向于先建立 c 方向的铁磁关联. 这种行为与准一维体系 $Ca_3Co_2O_6$ 及 Ca_3CoRhO_6 中的部分无序的反铁磁态 (partially disordered antiferromagnetism, PDA) 的建立过程类似[34–36]. 我们将在比热测量部分继续讨论这一问题.

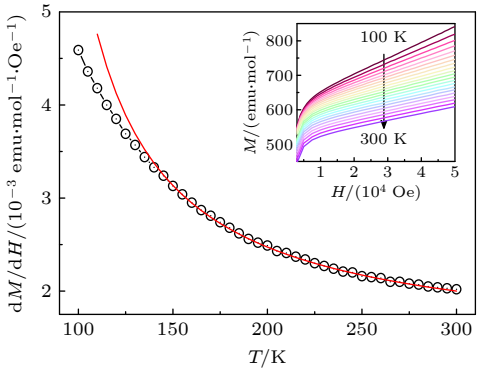


图 4 扣除杂相铁磁信号背景后的磁化率随温度变化规律. 其中红色实线为采用居里-外斯公式 $\chi=\chi_0+C/(T-\theta)$ 拟合 150—300 K 之间磁化率的结果. 插图显示了样品在不同温度下测量得到的磁化曲线. 通过线性拟合 3×10^4—5×10^4 Oe 之间的磁化强度得到了本征磁化率 $\chi=\mathrm{d}M/\mathrm{d}H$

Fig. 4. The magnetic susceptibility ($\chi=\mathrm{d}M/\mathrm{d}H$) after deducting the ferromagnetic background of the impurities by linearly fitting the M-H curve between 3×10^4 and 5×10^4 Oe. The solid red line fits the data between 150 and 300 K using the Curie-Weiss relation $\chi=\chi_0+C/(T-\theta)$. The inset shows the original magnetization curves.

图 5 显示了 ThMnSbN 样品的比热测量结果. 从图 5 可以看出, 其 300 K 的比热接近杜隆-珀替定律预测的 $3NR$. 随着温度降低, 比热单调下降, 但在 T^*温度附近没有观察到相应的比热异常. 注意到, 这种磁相变无法被比热探测到的现象同样存在于处于 PDA 状态的准一维材料 Ca_3CoRhO_3 中. 该体系温度降低到 T_N 附近时, 其中部分铁磁自旋链发生相干, 形成链间反铁磁有序, 而另一部分自旋链则处于净磁矩为零的非相干状态[36]. 这一行为导致原本集中在 T_N 附近的熵变弥散到较宽的温度区间, 从而使比热测量无法探测相变信号[37]. 与此同时, 这种渐进磁有序效应并不会妨碍磁化率测量中相变异常的探测[36,37]. 这种行为与 ThMnPnN 体系非常类似[23]. 在更低的温度下 (低于 T^*, 同时远低于晶体材料的德拜温度), 材料的比热一般可以表示为 $C=\gamma T+\beta T^3$, 其中 γ 和 β 分别表示电

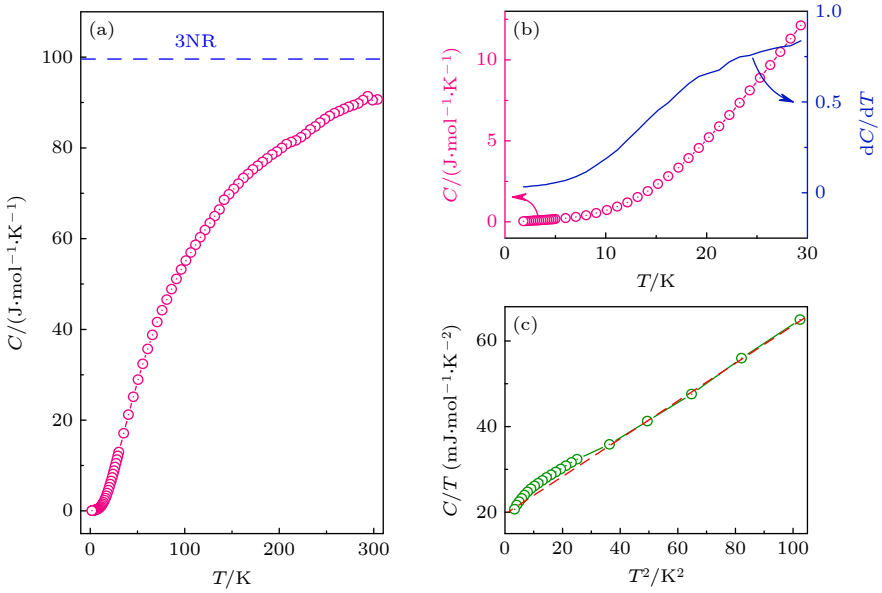


图 5 (a) ThMnAsN 样品的比热随温度的变化曲线; (b) ThMnAsN 的比热-温度曲线在 30 K 以下部分的放大图, 其中右纵轴显示了比热对温度的微分随温度的变化曲线; (c) C/T–T^2 曲线, 其中红色的直线为参照

Fig. 5. (a) The data of specific heat for the ThMnSbN sample; (b) an enlarged view of the C–T curve below 30 K, in which the right vertical axis shows the differential of specific heat as a function of temperature; (c) C/T–T^2 curve, where the red straight line fits the data in the range of 6 K$<T<$15 K.

子和声子部分的比热系数. 为了描述低温比热, 在图 5(c) 中绘制了 C/T-T^2 关系图. 从图 5(c) 中可以看出, 当温度降低到 10 K 附近时, C/T–T^2 关系图呈现较为明显的线性行为. 但在 6 K 以下, 测量数据偏离了上述线性关系, 推测是由于低温下的肖特基异常引起的. 为了避开肖特基异常的影响, 采用上述比热公式拟合了 6—15 K 之间的比热数据, 得到的参数值为 $\gamma = 19.7$ mJ·mol^{-1}·K^{-2} 和 $\beta = 0.437$ mJ·mol^{-1}·K^{-4}. 在绝大部分同类结构的锰基化合物中, 由于 Mn^{2+}离子的 3 d 轨道处于半满状态, 洪特耦合作用导致 3 d 电子处于局域状态, 从而使费米面附近的态密度 N_{EF} 很小. 考虑到 N_{EF} 与 γ 之间的关系可以表示为 $\gamma = \pi^2 N_A k_B^2 N_{EF}/3$, 因此比热测量一般只能观测到很小的电子比热系数 (例如NdMnAsO 中, γ=1.2 mJ·mol^{-1}·K^2)[17]. ThMnSbN 中异常增大的电子比热系数表明材料的 N_{EF} 明显大于其他同构的锰基化合物. 在先前报道的 ThMnPN 和 ThMnAsN 中, 电子比特系数也分别达到了 8.11 mJ·mol^{-1}·K^{-2} 和 9.62 mJ·mol^{-1}·K^{-2}. 由此可见, 这种异常增大的电子比热系数成为基于 Th_2N_2 层的锰基化合物的共同特征. 此外还应注意到, 电子比热系数 γ 与材料磁化率中的泡利顺磁贡献 χ_P 可以通过下列两个公式联系起来: $\gamma = \pi^2 N_A k_B^2 N_{EF}/3$, $\chi_P = \mu_B^2 N_A N_{EF}$. 因此, 依据比热测量得到的 γ 值可以推出自由电子在磁化率测量中的贡献 χ_P. 表 2 列出了 ThMnPnN 系列样品的 γ 值及推算出的 χ_P, 并与各自体系中居里-外斯拟合得到的与温度无关的磁化率项 χ_0 进行了对比. 尽管通过比热计算出的 χ_P 都小于 χ_0, 但二者基本处在同一数量级, 且 χ_P 在 ThMnPnN 系列化合物中的演变规律与 χ_0 基本一致. χ_P 与 χ_0 差异的产生原因可能是磁化率测量更容易受到某些杂相的干扰.

表 2 ThMnPnN 系列化合物中电子比热系数 γ、泡利顺磁磁化率 χ_P 以及居里-外斯拟合所得磁化率中的温度无关项 χ_0 的对比

Table 2. Comparison of the Sommerfeld coefficient γ, Pauli paramagnetic susceptibility χ_P and the temperature-independent term χ_0 in the magnetic susceptibility obtained by the Curie-Weiss fitting in ThMnPnN compounds.

Compounds	γ/(mJ·mol^{-1}·K^{-2})	χ_P/(10^{-4} emu·mol^{-1})	χ_0/(10^{-4} emu·mol^{-1})
ThMnPN[23]	8.11	1.11	3.3
ThMnAsN[23]	9.62	1.32	5.2
ThMnSbN	19.7	2.70	13.7

4 讨 论

到目前为止, 已知的包含 Th_2N_2 层的 ZrCuSiAs 型化合物包括 ThFeAsN[21], ThMnPnN(Pn = P,

As, Sb)[23] 以及 ThNiAsN[22]. 注意到, 上述所有化合物在其各自的家族体系 (具有相同导电层) 中都体现出较为反常的物理特性. 例如, ThFeAsN 无需掺杂即可达到 30 K 超导, 且其中不存在 *Ln*FeAsO 体系常见的 AFM 基态; ThMn*Pn*N 中异常增加的费米面附近态密度; ThNiAsN 相对于 LaNiAsO 显著提高的超导 T_c 及上临界磁场等. 上述实验结果表明, Th_2N_2 层的引入对材料的物性产生了系统性影响. 为了进一步理清 Th_2N_2 层在不同体系中对物性产生影响的机制, 选取结构类似的 La_2O_2 层和 Eu_2F_2 层作为参照, 对比了一系列 ZrCuSiAs 型化合物晶体结构的相关参数. 图 6(a) 和图 6(b) 显示了以 Eu_2F_2, La_2O_2 和 Th_2N_2 层为载流子库层的锰基磷族化合物晶胞参数的变化趋势. 为了对比方便, 将晶胞参数按照各自体系中晶胞最小的 Mn-P 化合物进行归一化. 从图 6(a) 和图 6(b) 中可以看出, 随着晶格中 *Pn* 位离子半径的增加 (P→As→Sb), 晶胞的 *a* 轴和 *c* 轴都单调增加. 但仔细对比后不难发现, 不同的载流子库层显著影响晶胞的择优膨胀方向. 对于含有 Th_2N_2 层的化合物, 晶胞沿 *a*-*b* 面膨胀的比例显著小于 *c* 轴方向. 而对含有 Eu_2F_2 层的化合物, 其膨胀趋势则恰恰相反. 这种由载流子库层决定的晶胞演化各向异性与载流子库层内的阴阳离子之间的库仑作用强度有关. 较强的库仑作用 (较大的离子电量) 显然会阻碍晶胞沿 *a*-*b* 面方向的膨胀, 相当于对导电层施加了更多的沿 *a*-*b* 面方向的化学压力. 于此同时, 对比图 6(a) 和图 6(b) 可以看出, 当体系沿 *a*-*b* 面方向的膨胀受到限制时, 其 *c* 轴方向随 *Pn* 离子替换的晶格膨胀将更加明显.

为了进一步分析晶格中导电层在不同结构中的形变趋势, 在图 6(c) 中总结了一系列 ZrCuSiAs 型化合物中 *Pn* 离子到过渡金属平面的垂直间距 (H_{Pn}) 与晶胞 *a* 轴长度之间的关系. 其中半透明粗实线连接了拥有同一种载流子库层的不同化合物, 虚线表示晶胞中导电层所占体积 ($V_{\rm layer} = 2a^2{\cdot}H_{Pn}$) 保持不变时, H_{Pn} 与 *a* 之间的函数关系. 从图 6(c) 中可以看出以下特点: 1) 对于所有的导电层, H_{Pn} 的减小 (*c* 方向压力增大) 都伴随着 *a* 轴的增大, 呈现出类似宏观材料中的泊松效应行为. 不同的是随着 H_{Pn} 的减小, 导电层所占体积逐渐增大, 尤以 Mn_2Sb_2 层最为明显. 这显示化学压力在改变导电层内键角的同时显著影响了 d-p 轨道杂化情况, 从总体上拉长了 Mn-Sb 之间键长. 2) 在 Mn-Sb 系列化合物中, ThMnSbN 的 *a* 轴长度接近 NdMnSbO. 但在 Mn-As 系列中 ThMnAsN 的 *a* 轴长度相对增大, 并开始向 CeMnAsO 靠拢. 这一趋势在 Mn-P 系列化合物中则更加显著 (尽管 CeMnPO 的数据

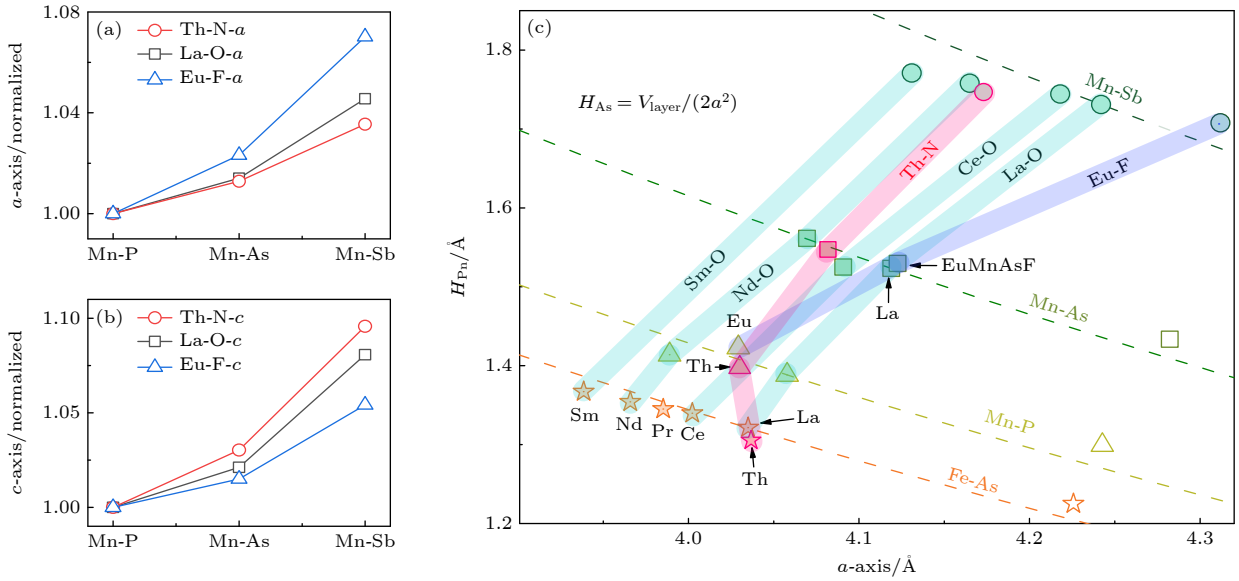


图 6 (a), (b) 含有不同载流子库层的 ZrCuSiAs 型锰基化合物归一化晶胞参数; (c) 不同导电层的 ZrCuSiAs 型系列化合物中 *Pn* 原子的高度 (H_{Pn}) 与晶胞 *a* 轴的关系. 其中 $V_{\rm layer}$ 表示一个惯用晶胞中导电层所占据的体积[20,21,23,26,28,38–43]

Fig. 6. (a), (b) The normalized cell parameters of ZrCuSiAs-type manganese-based compounds with different conducting layers; (c) the relationship between the height of the *Pn* atom (H_{Pn}) and the *a*-axis for ZrCuSiAs-type compounds, where $V_{\rm layer}$ represents the volume of the conducting layer in a conventional cell[20,21,23,26,28,38–43].

缺失). 这表明 Th_2N_2 层对不同的 Mn_2Pn_2 导电层施加的沿 a-b 面方向的应力作用强度不同. 当 a 轴长度较大时, Th_2N_2 层倾向于对 Mn_2Sb_2 导电层施加更多 a-b 面内的压力. 这种趋势与 EuMnPnF 系列化合物刚好相反, 显示出 Th_2N_2 层在 a-b 面方向更加缺乏“弹性”. 3) 对含有同种稀土元素的 LnFeAsO 和 LnMnPO 可以看出, 前者的晶胞 a 轴普遍小于后者, 导致图 6(c) 中代表同种稀土元素的半透明粗实线呈现近似的线性. 有趣的是上述规律并不适用于含有 Th_2N_2 层的系列化合物, 尤其是 ThFeAsN 和 ThMnPN 的 a 轴长度几乎相等. 如果将 Th_2N_2 层看作一种缺乏“弹性”的载流子库层, 这可能暗示 ThFeAsN 中的 Fe_2As_2 层受到了与 a-b 面平行方向的张力作用, 而早先依据晶体结构判断的 c 方向化学压力可能是这一面内张力的附带效应.

5 结 论

综上所述, 我们合成了一种 ZrCuSiAs 型锰基化合物 ThMnSbN, 并分析了该化合物的晶体结构. 基于对其电阻率、磁化率、等温磁化曲线及比热等物性的表征, 发现与其他基于 Mn_2Sb_2 层的化合物相比, ThMnSbN 呈现出明显的物性差异, 包括低温下 3 d 电子的磁性相变, 以及显著增大的电导率和电子比热系数. 这些反常行为与我们早先合成的 ThMnPN 及 ThMnAsN 类似, 表明该体系中的 3 d 轨道电子比其他同构的锰基化合物具有更强的不稳定性, 显示了作为载流子库的 Th_2N_2 层对导电层产生的独特影响. 通过对比一系列相关化合物中导电层晶体结构的细节参数, 推测 Th_2N_2 层在 ThMnPnN 和 ThFeAsN 中可能产生了不同的作用效果, 暗示 Th_2N_2 层作为一种独特的载流子库在材料探索中的作用. 该体系值得从理论和实验上进行更深入的研究, 以最终理解相关体系中化学压力的作用原理.

参考文献

[1] Tegel M, Schellenberg I, Pöttgen R, Johrendt D 2008 *Z. Naturforsch. , B:Chem. Sci.* **63** 1057

[2] Ozawa T C, Kauzlarich S M 2008 *Sci. Technol. Adv. Mater.* **9** 033003

[3] Chen X H, Wu T, Wu G, Liu R H, Chen H, Fang D F 2008 *Nature* **453** 761

[4] Wang C, Li L, Chi S, Zhu Z, Ren Z, Li Y, Wang Y, Lin X, Luo Y, Jiang S, Xu X, Cao G, Xu Z A 2008 *Europhys. Lett.* **83** 67006

[5] Ren Z A, Che G C, Dong X L, Yang J, Lu W, Yi W, Shen X L, Li Z C, Sun L L, Zhou F, Zhao Z X 2008 *Europhys. Lett.* **83** 17002

[6] Tegel M, Johansson S, Weiß V, Schellenberg I, Hermes W, Pöttgen R, Johrendt D 2008 *Europhys. Lett.* **84** 67007

[7] Cheng P, Shen B, Mu G, Zhu X, Han F, Zeng B, Wen H H 2009 *Europhys. Lett.* **85** 67003

[8] Muraba Y, Matsuishi S, Hosono H 2014 *J. Phys. Soc. Jpn.* **83** 033705

[9] Park S W, Mizoguchi H, Kodama K, Shamoto S, Otomo T, Matsuishi S, Kamiya T, Hosono H 2013 *Inorg. Chem.* **52** 13363

[10] McGuire M A, Garlea V O 2016 *Phys. Rev. B* **93** 054404

[11] Kamihara Y, Watanabe T, Hirano M, Hosono H 2008 *J. Am. Chem. Soc.* **130** 3296

[12] Yanagi H, Kawamura R, Kamiya T, Kamihara Y, Hirano M, Nakamura T, Osawa H, Hosono H 2008 *Phys. Rev. B* **77** 224431

[13] Ohta H, Yoshimura K 2009 *Phys. Rev. B* **80** 184409

[14] Watanabe T, Yanagi H, Kamiya T, Kamihara Y, Hiramatsu H, Hirano M, Hosono H 2007 *Inorg. Chem.* **46** 7719

[15] Watanabe T, Yanagi H, Kamihara Y, Kamiya T, Hirano M, Hosono H 2008 *J. Solid State Chem.* **181** 2117

[16] Emery N, Wildman E J, Skakle J M S, McLaughlin A C, Smith R I, Fitch A N 2011 *Phys. Rev. B* **83** 144429

[17] Marcinkova A, Hansen T C, Curfs C, Margadonna S, Bos J W G 2010 *Phys. Rev. B* **82** 174438

[18] Corkett A J, Free D G, Clarke S J 2015 *Inorg. Chem.* **54** 1178

[19] Kimber S A J, Hill A H, Zhang Y Z, et al. 2010 *Phys. Rev. B* **82** 100412

[20] Simonson J W, Yin Z P, Pezzoli M, et al. 2012 *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **109** E1815

[21] Wang C, Wang Z C, Mei Y X, Li Y K, Li L, Tang Z T, Liu Y, Zhang P, Zhai H F, Xu Z A, Cao G H 2016 *J. Am. Chem. Soc.* **138** 2170

[22] Wang Z C, Shao Y T, Wang C, Wang Z, Xu Z A, Cao G H 2017 *Europhys. Lett.* **118** 57004

[23] Zhang F, Li B, Ren Q, et al. 2020 *Inorg. Chem.* **59** 2937

[24] Zheng L, Chen G, Jing D, Gang L, Luo J 2008 *Phys. Rev. B* **78** 060504

[25] Rodríguez-Carvajal J 1993 *Phys. B* **192** 55

[26] Plokhikh I V, Charkin D O, Verchenko V Y, Kuznetsov A N, Tsirlin A A, Kazakov S M, Shevelkov A V 2018 *J. Solid State Chem.* **258** 682

[27] Sangeetha N S, Smetana V, Mudring A V, Johnston D C 2018 *Phys. Rev. B* **97** 014402

[28] Kimber S, Hill A H, Zhang Y Z, Jeschke H O, Valenti R, Ritter C, Schellenberg I, Hermes W, Poettgen R, Argyriou D N 2010 *Physical Review B* **82** 100412

[29] Gurgul J, Rinke M T, Schellenberg I, Pöttgen R 2013 *Solid State Sci.* **17** 122

[30] Okita T, Makino Y 1968 *J. Phys. Soc. Jpn.* **25** 120

[31] Hanna T, Matsuishi S, Kodama K, Otomo T, Shamoto S I, Hosono H 2013 *Phys. Rev. B* **87** 020401

[32] Wildman E J, Emery N, McLaughlin A C 2014 *Phys. Rev. B* **90** 224413

[33] Wildman E J, Skakle J M S, Emery N, McLaughlin A C 2012 *J. Am. Chem. Soc.* **134** 8766

[34] Kageyama H, Yoshimura K, Kosuge K, Mitamura H, Goto T 1997 *J. Phys. Soc. Jpn.* **66** 1607

[35] Niitaka S, Kageyama H, Yoshimura K, Kosuge K, Kawano S, Aso N, Mitsuda A, Mitamura H, Goto T 2001 *J. Phys. Soc. Jpn.* **70** 1222
[36] Niitaka S, Yoshimura K, Kosuge K, Nishi M, Kakurai K 2001 *Phys. Rev. Lett.* **87** 177202
[37] Hardy V, Lees M R, Maignan A, H bert S, Flahaut D, Martin C, Paul D M 2003 *J. Phys. Condens. Matter* **15** 5737
[38] de la Cruz C, Huang Q, Lynn J W, Li J, Ratcliff W, 2 nd, Zarestky J L, Mook H A, Chen G F, Luo J L, Wang N L, Dai P 2008 *Nature* **453** 899
[39] Zhigadlo N D, Katrych S, Weyeneth S, Puzniak P, Moll P W, Bukowski Z, Karpinski J, Keller H, Batlogg B 2010 *Phys. Rev. B* **82** 064517
[40] Nitsche F, Jesche A, Hieckmann E, Doert T, Ruck M 2010 *Phys. Rev. B* **82** 134514
[41] Nientiedt A T, Jeitschko W, Pollmeier P G, Brylak M 1997 *Z. Naturforsch. , B:Chem. Sci.* **52** 560
[42] Muir S, Subramanian M A 2012 *Prog. Solid State Chem.* **40** 41
[43] Schellenberg I, Nilges T, Pöttgen R 2008 *Z. Naturforsch. , B:Chem. Sci.* **63** 834

Chemical pressure effects in ZrCuSiAs-type manganese-based compound ThMnSbN*

Xiao Yu-Sen [1)] Duan Qing-Chen [1)] Li Bai-Zhuo [2)] Liu Shao-Hua [1)]
Zhu Qin-Qing [3)] Tan Shu-Gang [1)] Jing Qiang [1)] Ren Zhi [3)]
Mei Yu-Xue [1)†] Wang Cao [1)‡] Cao Guang-Han [2)]

1) (*Shool of Physics and Optoelectronics*, *Shandong University of Technology*, *Zibo* 255000, *China*)

2) (*Department of Physics*, *Zhejiang University*, *Hangzhou* 310027, *China*)

3) (*School of Science*, *Westlake University*, *Hangzhou* 310024, *China*)

(Received 13 September 2021; revised manuscript received 12 October 2021)

Abstract

A quasi-two-dimensional manganese-based compound ThMnSbN is synthesized by the solid-state reaction method. Structural refinement based on X-ray powder diffraction shows that the compound structure belongs to the $P4/nmm$ space group. The lattice parameters are a = 4.1731 Å and c = 9.5160 Å. Electrical transport measurements show that the resistivity of the compound is the lowest in the Mn-based family. When cooling it, its resistivity rises slowly and shows a shoulder-like anomaly at 16 K. Also, the magnetic susceptibility exhibits an anomaly at the very same temperature. Though the specific heat data indicate the inexistence of transition-induced anomaly, the electron specific heat coefficient of γ = 19.7 mJ·mol^{-1}·K^{-2} is derived by fitting the low-temperature C-T curve. This γ value is much higher than those of the isostructural manganese-based compounds. Thus, the specific heat is consistent with the low resistivity, implying a considerable electronic density of states near the Fermi surface for ThMnSbN. By comparing the crystal structure for a group of ZrCuSiAs-type compounds, various chemical pressure effects of the fluorite-type Th_2N_2 layer on the conducting layer in different compounds are discussed.

Keywords: Mn-based compounds, crystal structure, physical property measurement, chemical pressure effects

PACS: 61.50.–f, 71.20.Be, 72.20.–i, 75.50.Ee **DOI:** 10.7498/aps.71.20211706

* Project supported by the National Key Research and Development Program of China (Grant No. 2017YFA0303002) and the Natural Science Foundation of Shandong Province, China (Grant Nos. ZR2019MA036, ZR2016AQ08).

† Corresponding author. E-mail: meiyuxue@sdut.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: wangcao@sdut.edu.cn

物理学报 Acta Physica Sinica
Chinese Physical Society
Institute of Physics, CAS

隧穿磁阻传感器研究进展

周子童 闫韶华 赵巍胜 冷群文

Research progress of tunneling magnetoresistance sensor

Zhou Zi-Tong Yan Shao-Hua Zhao Wei-Sheng Leng Qun-Wen

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 71, 058504 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20211883
在线阅读 View online: https://doi.org/10.7498/aps.71.20211883
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

蚕丝基可穿戴传感器的研究进展
Recent advances in silk–based wearable sensors
物理学报. 2020, 69(17): 178703 https://doi.org/10.7498/aps.69.20200818

自驱动柔性生物医学传感器的研究进展
Research progress of self–powered flexible biomedical sensors
物理学报. 2020, 69(17): 178704 https://doi.org/10.7498/aps.69.20201012

柔性压阻式压力传感器的研究进展
Advances in flexible piezoresistive pressure sensor
物理学报. 2021, 70(10): 100703 https://doi.org/10.7498/aps.70.20210023

柔性压力传感器的原理及应用
Sensing mechanisms and applications of flexible pressure sensors
物理学报. 2020, 69(17): 178102 https://doi.org/10.7498/aps.69.20200987

基于流体模型的碳纳米管电离式传感器的结构优化方法
Structure optimization of carbon nanotube ionization sensor based on fluid model
物理学报. 2021, 70(9): 090701 https://doi.org/10.7498/aps.70.20201828

二维材料在生物传感器中的应用
Applications of two–dimensional materials in bio–sensors
物理学报. 2021, 70(6): 064701 https://doi.org/10.7498/aps.70.20201613

综述

隧穿磁阻传感器研究进展*

周子童[1)2)] 闫韶华[1)2)] 赵巍胜[1)†] 冷群文[2)‡]

1) (北京航空航天大学集成电路科学与工程学院, 北京 100191)

2) (北京航空航天大学青岛研究院, 北航歌尔微电子研究院, 青岛 266000)

(2021 年 10 月 11 日收到; 2021 年 11 月 15 日收到修改稿)

传感器作为物联网技术的基石, 在人们的生产生活中发挥着重大作用. 其中, 基于隧穿磁阻效应 (tunneling magnetoresistance, TMR) 的磁传感器具有灵敏度高、尺寸小、功耗低等优点, 在导航定位、生物医学、电流检测和无损检测等领域具有极大的应用前景. 本综述以 TMR 传感器技术路线的发展为核心, 囊括了从基本传感单元到三维空间磁场检测, 再到实际应用的多个研究重点. 首先, 介绍了 TMR 传感器发展历程并阐明其基本工作原理, 讨论了提高单个传感单元磁隧道结输出线性度的方法. 接下来, 详细介绍了传感器的重要电路结构——惠斯通电桥, 以及制备 TMR 全桥结构的多种工艺方法. 进一步, 从三维空间磁场检测这一市场需求入手, 深入讨论了基于 TMR 传感器的三维传感结构的设计和制备方法. 同时, 以传感器灵敏度和噪声水平这两大基本性能为切入点, 列举了 TMR 传感器性能的优化方案. 最后, 本文对 TMR 传感器的应用展开了详细介绍, 以自旋麦克风, 生物传感器两个新兴应用为例, 对 TMR 传感器未来在物联网中的发展和应用进行了展望.

关键词: 隧穿磁阻传感器, 线性化方法, 磁传感器噪声, 智能应用

PACS: 85.75.Ss, 73.43.Qt, 75.47.Gk, 85.70.–w **DOI:** 10.7498/aps.71.20211883

1 引 言

近年来, 受物联网 (internet of things, IoT) 产业驱动, 传感器迎来了飞速发展. 传感器种类繁多, 从不同类型的应用场景中收集数据, 提高生产生活效率, 为万物互联赋能. 其中, 磁传感器占据了物联网各类智能传感器约 10% 的份额[1,2], 从检测地磁场用于导航交通, 到检测神经元活动产生的极微弱磁场用于医疗诊断, 磁传感器的应用无处不在.

随着人们对传感器高灵敏度、低功耗、小型化等性能需求的提高, 集成电路中微型磁传感器所使用的技术也在不断更新, 目前主要包括霍尔效应 (Hall effect)、各向异性磁阻 (anisotropic magnetoresistance, AMR) 效应、巨磁阻 (giant magnetoresistance, GMR) 效应以及隧穿磁阻 (tunneling magnetoresistance, TMR) 效应四种. 其中, 霍尔传感器是发展最为成熟的商业产品, 原理简单, 制备成本低, 但是霍尔传感器需要集成聚磁环结构来提高灵敏度[3], 器件尺寸较大, 同时霍尔元件又有功耗高, 线性度差等缺点. 因此, 基于磁阻效应的磁传感器得益于其低功耗、高灵敏度、易集成等优点, 开始受到关注.

早在 1857 年人们就发现和验证了 AMR 效应[4], 然而受限于薄膜技术的发展, 直到约百年后 AMR 效应才真正应用到传感器中. AMR 效应产生的磁阻率较低, 因此在弱磁探测方面的能力不足, 但胜在制备成本低, 在磁传感器市场中仍有一席.

* 山东省重点研发项目 (批准号: 2021CXGC010109)、北京市科技委项目 (批准号: Z201100004220002) 和国际合作项目 (批准号: B16001) 资助的课题.

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

‡ 通信作者. E-mail: lengqw@bhqditi.com

© 2022 中国物理学会 Chinese Physical Society

表 1 不同磁传感器技术性能对比[14]

Table 1. Performance comparison of different magnetic sensor technologies[14].

	HALL	AMR	GMR	TMR
物理效应	霍尔效应	各向异性磁阻效应	巨磁阻效应	隧穿磁阻效应
感应方向	垂直	面内	面内	面内/垂直
最大磁阻率/%	—	2.0[23]	24[24]	604[10,11]
磁场探测范围/T	10^{-3}—10	10^{-9}—10^{-3}	10^{-5}—10^{4}	10^{-12}—10
退火温度/℃	—	—	220—280	280—340
磁场灵敏度/(mV·V^{-1}·Oe^{-1})	~0.05	~1	~3	~100
噪声指数/(nT·Hz$^{-1/2}$)@1 Hz	>100	0.1—10	1—10	0.01~10
功耗/mA	5—10	1—10	1—10	0.001—0.1
芯片尺寸/mm^2	~1×1	~1×1	~0.5×0.5	~0.5×0.5

GMR 效应自 1988 年被首次发现之后[5,6]很快便得到了商业化应用, 应用于硬盘驱动器的数据读取磁头, 极大提高了硬盘的面记录密度, 更重要的是与互补金属氧化物半导体 (complementary metal oxide semiconductor, CMOS) 技术的高兼容性使之获得广泛研究和应用. TMR 效应的发现早于 GMR 效应[7], 但直到 1995 年, 室温下可重复的隧穿磁阻效应被报道后[8,9], 才唤起人们的研究热潮. TMR 效应理论上能产生极高的磁阻率, 基于单晶 MgO 势垒的 TMR 磁阻率实验值不断提高, 一度达到 604%[10,11], 时至今日, 其薄膜结构和性能参数仍在不断优化[12,13]. 表 1 对比了各类磁传感器之间的主要性能[14]. 显然, TMR 传感器相对于其他几类磁传感器, 有更高的灵敏度、更低的功耗和更宽的线性范围, 被认为是构建磁传感器的理想器件, 并且在多个领域有广阔的应有前景.

例如, 在生物医学检测以及辅助诊疗领域, 实现人体心磁图 (magnetocardiography, MCG) 和脑磁图 (magnetoencephalography, MEG) 信号的提取, 可以帮助人类加深对自身行为的认知[15,16], 提高医疗健康服务水平. 然而, 心脏产生的磁场量级约在 10^{-12} T, 脑部神经元产生的磁场约在 10^{-15} T, 对传感器的探测能力要求极高. 相对于目前测量心、脑磁场常用的超导量子干涉仪 (superconducting quantum interference device, SQUID), TMR 传感器具有尺寸小、成本低、空间分辨率高等优点, 同时其检测灵敏度也可与 SQUID 相比拟, 在人体磁场探测方面具有非常大的潜力[17]. 在导航定位及车辆监控方面, 通过检测车辆通过路面指定位置带来的地磁场扰动, 可以对车辆进行测速、分类, 得到如车速、车辆位置、流量、占用率等动态交通信息, 利用这些信息可以进一步规划交通灯控制、堵塞预警、事故预估、限速、停车位管理等工作, 可用于建立大规模交通监控和管理系统, 进而发展防碰撞、无人驾驶等应用, 极大方便了智能交通网络的构建[18,19]. 在电流检测方面, TMR 传感器可支撑频率高达 10 MHz 的交流电流以及直流电流的测试[20], 适用于无接触式的多线电缆中的电流检测, 相较于传统的电流钳, 使用方便且无需过多维护, 因此常被应用于智能电网监测或智能制造中的功耗监测[21]. 除此之外, 由于 TMR 传感器在高频交变磁场中表现出来的高灵敏度以及其可以实现非接触检测, 因此这类传感器也常用于导电材料中的无损检测[22].

本文首先介绍 TMR 传感器的基本单元——磁隧道结 (magnetic tunnel junction, MTJ), 阐述其对磁场进行线性感应的原理, 介绍基于磁隧道结的磁阻传感器结构设计以及工艺制备的关键技术, 并重点从灵敏度及噪声水平两方面探讨总结传感器性能优化的方法, 最后从自旋麦克风、生物医疗等新兴领域介绍 TMR 传感器应用情况, 对传感器的发展前景和应用潜力进行展望.

2 传感器的工作原理

图 1(a) 为 TMR 传感器基本单元磁隧道结的结构原理图. 隧道结的核心部分是由两个铁磁金属层夹着一个隧穿势垒层 (barrier layer) 而形成的“三明治”结构, 其中一个铁磁层为自由层 (free layer), 另一个为参考层 (reference layer), 参考层的磁化方向由下方的钉扎层 (pinning layer) 固定, 在一定大小的磁场下保持不变, 而自由层的磁化方

向可在外磁场作用下转动. 如图 1(b) 所示, 隧道结的电阻随着自由层与参考层之间相对磁化方向的夹角改变, 电阻值可以通过 (1) 式 计算,

$$R(\theta) = R_{\rm p} + (R_{\rm ap} - R_{\rm p})(1 - \cos\theta)/2, \qquad (1)$$

其中, $R_{\rm p}$ 与 $R_{\rm ap}$ 分别表示两个铁磁层相对磁化方向为平行和反平行时隧道结的电阻, θ 为相对磁化方向的夹角, 当自由层和参考层磁化方向反平行时, 阻值最大, 磁化方向平行时阻值最小. 在最大值和最小值中间, 电阻随磁场变化的线性区即为传感器的工作区间.

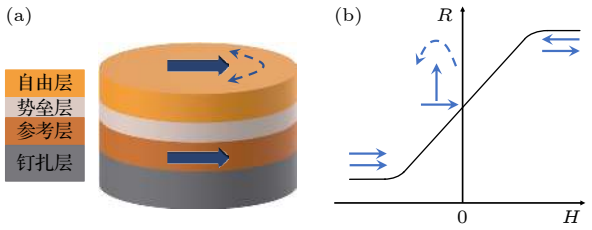


图 1 磁隧道结 (a) 膜层示意图; (b) R-H 曲线图

Fig. 1. Magnetic tunnel junction: (a) Schematic diagram of the MTJ stacks; (b) R-H loop curve.

2.1 传感器的制备工艺

通过微纳加工方法对 TMR 多层膜进行图形化工艺, 制作相关功能性器件以及电路是 TMR 传感器制备过程中极为重要的部分. 图 2 为 TMR 传感器的图形化工艺流程图, 包括光刻、刻蚀、去胶、回填等加工步骤. 图形化的主要目的是将所设计的图形转移到硅片表面. 制备串联或并联的传感单元磁隧道结, 一般需要 4 次光刻. 光刻是通过特定光源将设计好的器件结构从掩模板转移到薄膜表面光刻胶上从而实现图形转移的工艺. 刻蚀是通过物理或者化学手段将没有被光刻胶保护的薄膜区域去除的步骤, 从而得到与掩模板完全对应的图案.

在图 2 中, 第 1 步光刻的目的是形成底电极 (bottom electrode, BE) 的图形结构, 首先通过光刻显影将图形复制到光刻胶上, 再通过刻蚀工艺将图形转移到底电极上并去胶. 第 2 步光刻是为了形成多个磁隧道结的图形结构. 需要注意的是, 在这一步刻蚀得到磁隧道结后需要回填 SiO_2 或者 Si_3N_4, 以此来保护磁隧道结不会在后续工艺中受

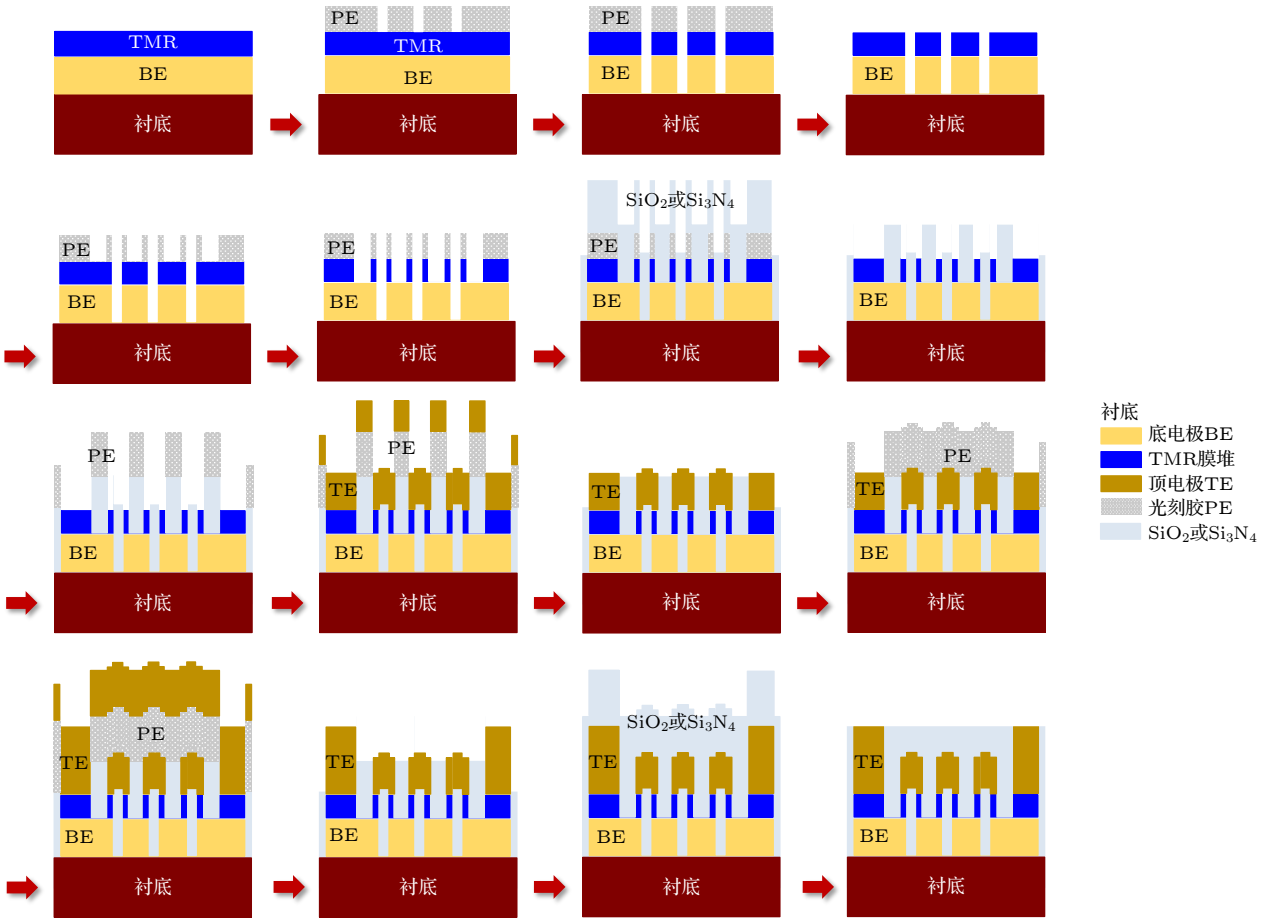


图 2 TMR 传感器的图形化工艺流程图

Fig. 2. Flow chart of pattern process of TMR sensors.

到损伤而导致磁阻率降低. 去胶后进行第 3 次光刻来定义顶电极 (top electrode, TE) 图形, 再通过电子束蒸发沉积顶电极, 完成多个磁隧道结单元的互联. 最后一次光刻目的是保护磁隧道结之间的互连线, 进行第 2 次电极蒸镀增加焊盘的厚度. 随后, 回填 SiO_2 或者 Si_3N_4 保护整个 TMR 传感器的器件结构, 最后, 通过化学机械抛光将焊盘从 SiO_2 或者 Si_3N_4 保护层中曝露出来以确保器件测试的可行性.

对于更加复杂的图形结构, 其光刻和刻蚀次数也会相应增加. 然而, 随着光刻以及刻蚀次数的增加, 工艺难度和风险也随之增大. 因此, 简化工艺步骤也是提高 TMR 传感器性能的重要研究方向. 在实际应用中, 可以通过改变图形以及电路结构设计或者调整工艺参数和工艺流程实现传感器性能优化.

2.2 传感器的线性化

如图 1(b) 所示, 在理想情况下, 隧道结的电阻在一定范围内随外磁场呈线性变化, 同时没有磁滞, 即矫顽场 (coercivity field) $H_c = 0$; 没有偏置, 即 R_{ap} 与 R_p 的中间值正好处于零磁场位置. 实现无磁滞的线性化输出一般有以下几种方案. 1) 通过直接施加与传感器感应方向相垂直的外偏置场[25]或在隧道结周围集成如 CoCrPt 的永磁体产生偏置场[26], 实现线性化的输出, 如图 3(a) 所示. 这种方法可以稳定自由层的磁化状态, 减少输出曲线中的跳点, 但是会增加器件制备的复杂性和成本, 不利于小型化. 2) 利用形状各向异性, 通过调节磁隧道结宽长比 W/L, 产生强于各向异性场的退磁场来实现线性化输出[27], 如图 3(b) 所示. 3) 通过减小自由层厚度使材料表现出类似超顺磁的性质, 进而使隧道结电阻随外场产生线性变化[28]. 然而该方法会极大地降低隧道结的磁阻率并同时增大噪声水平. 4) 在自由层上再额外生长一层钉扎层, 如图 3(c) 所示. 由于自由层的钉扎层和参考层的钉扎层具有不同阻挡温度 (blocking temperature), 通过两次磁场退火处理, 产生相垂直的钉扎方向, 从而达到线性化的目的[29].

以上方式大多仅适用于具有面内各向异性 (inplane magnetic anisotropy, IMA) 的隧道结. 对于感应垂直方向磁场的隧道结, 可以通过结合具有垂直各向异性 (perpendicular magnetic anisotropy, PMA) 的参考层和具有面内各向异性的自由层实现[30,31]. 由于参考层的磁化方向在垂直各向异性能的作用下垂直于平面, 因此自由层的磁化方向将随外磁场实现由面内向面外的翻转, 如图 3(d) 所示. 这样交叉易磁化轴的设计, 可根据应用需求, 通过选取合适的钉扎层材料和改变自由层厚度来调节线性范围和灵敏度[32], 例如可以使用 $[Co/Pd]_n$ 多层膜构成合成反铁磁 (synthetic antiferromagnetism, SAF) 结构, 可产生高达±2.5 kOe 的线性区, 来满足电流测试的需求[12].

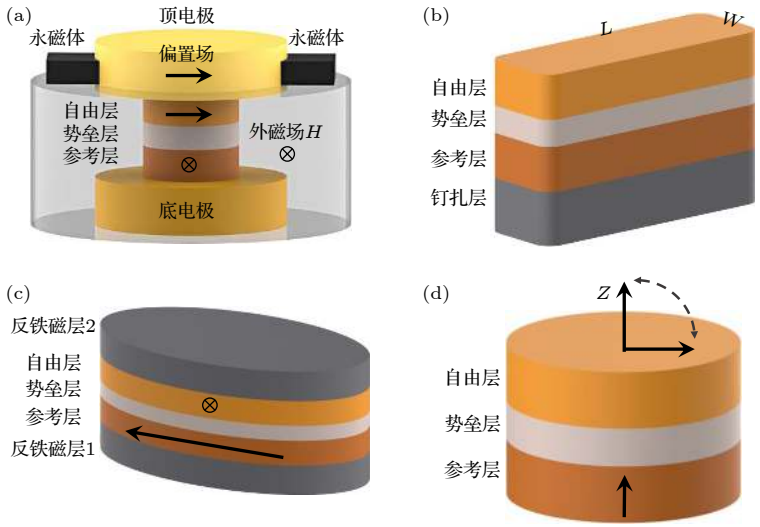


图 3 线性化方案图示 (a) 外加偏置场结构; (b) 强形状各向异性结构; (c) 双钉扎结构; (d) 交叉易磁化轴结构

Fig. 3. Linearization scheme diagram: (a) MTJ junction with bias field; (b) MTJ junction with strong shape anisotropic; (c) MTJ junction of double pinning; (d) MTJ junction with linear perpendicular magnetic anisotropy.

2.3 惠斯通电桥结构

磁隧道结的温度特性也影响其在传感器中的应用, 即其高阻态电阻 $R_{\rm ap}$ 会随着温度的升高而降低, 从而导致整体磁阻率降低[33]. 为了抑制温度漂移, 提高传感器在不同温度环境下的稳定性, 通常将隧道结连接成惠斯通电桥结构, 当 4 个桥臂的电阻值随温度一致变化时, 电桥没有输出. 电桥结构中根据活跃电阻的数目可分为单桥 (unique bridge)、半桥 (half bridge) 和全桥 (full bridge)3 种[34]. 在单桥和半桥结构中, 不活跃的桥臂电阻通常使用 NiFe 等软磁材料进行屏蔽. 如图 4 所示, 图中 R 为单个磁隧道结的电阻值, V_0 表示差分输出电压, $V_{\rm b}$ 表示偏置电压. 全桥式结构的灵敏度最高, 且输出完全线性. 所以实际应用中常选用惠斯通全桥式结构. 值得注意的是, 在全桥式传感器中, 相邻两个桥臂上的磁电阻随外磁场的变化相反, 也即构成桥臂的磁隧道结要具有相反的磁钉扎方向, 而在同一晶圆上沉积的薄膜, 其钉扎方向一致, 因此如何简单高效地制备全桥式传感器也是学术和工业界的重要研究热点之一.

$R_1=R_2=R_3=R$ $R_4=R+\Delta R$	$R_1=R_3$ $R_2=R_4=R+\Delta R$	$R_1=R_3=R+\Delta R$ $R_2=R_4=R-\Delta R$
$V_0=V_{\rm b}\dfrac{\Delta R/R}{2(2+\Delta R/R)}$	$V_0=V_{\rm b}\dfrac{\Delta R/R}{2+\Delta R/R}$	$V_0=V_{\rm b}\dfrac{\Delta R}{R}$

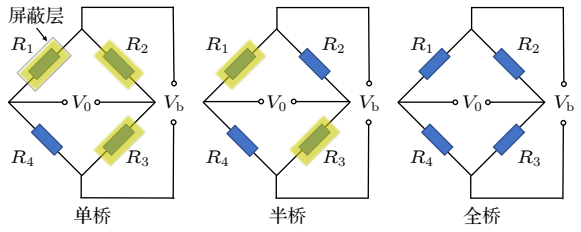


图 4 惠斯通电桥结构示意图

Fig. 4. Schematic diagram of the Wheatstone-bridge structure.

通常有以下几种方法制备惠斯通全桥磁阻传感器. 第 1 种是将制备完成的单个隧道结器件按照相反的磁钉扎方向排列, 如图 5(a) 所示, 通过外部绑线的方式连接成全桥式结构. 这样机械组装式的方法会引入较大的对准误差, 且显然不适用于大规模生产, 因此在同片晶圆上实现全桥式传感器结构制备更为重要.

第 2 种是通过局部退火的方式改变电桥中两个桥臂上磁隧道结的钉扎方向. 具体做法是, 先将整个晶圆加热至接近但小于反铁磁钉扎层的阻挡温度, 之后在需要改变方向的桥臂上通入脉冲电流, 如图 5(b) 中的 $\rm MTJ_1$, $\rm MTJ_3$, 同时施加与原退火方向相反的外磁场. 在脉冲电流的作用下, 局部温度将上升至阻挡温度之上, 磁钉扎方向被改变, 未通电流的另外两个桥臂则不受影响[35]. 然而, 达到阻挡温度所需要的电流较大, 容易造成隧道结的击穿. 类似地, 也可用激光辐射实现局部加热进行退火[36]. 这种方法同样比较低效, 不适用于大规模生产.

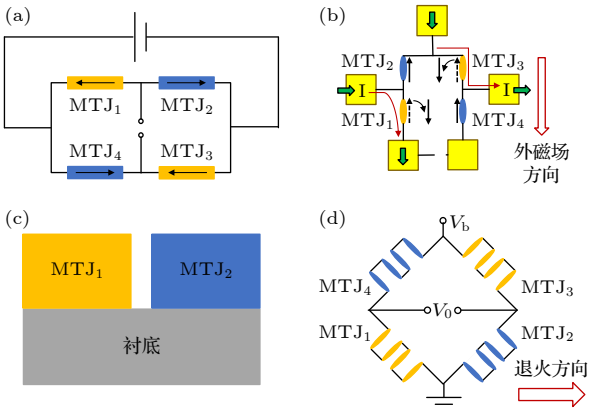


图 5 惠斯通全桥制备方法 (a) 机械组装式; (b) 局部退火式; (c) 分区域光刻式; (d) 后退火式

Fig. 5. Wheatstone bridge manufacturing method: (a) Mechanical assembly; (b) local annealing; (c) divide different areas for photolithography; (d) annealing after pattern process.

第 3 种方法是在同片晶圆上, 先通过光刻定义出不同的区域, 再分两次沉积不同结构的薄膜, 如图 5(c) 所示. 例如可以在常用的合成反铁磁结构 CoFe/Ru/CoFe 中额外添加一层, 形成 CoFe/Ru/CoFe/Ru/CoFeB 的结构[37]. 经过退火处理后, 由于反铁磁耦合作用的存在, 两种结构的薄膜将会形成相反的参考层方向, 从而在同一晶圆上按照既定区域直接加工成惠斯通全桥式器件[39]. 这种方法虽然简化了器件加工步骤, 但是却使薄膜沉积工艺变得极其复杂, 同时沉积两种薄膜结构需要精确设计, 保证其具有大致相同的磁阻率、电阻面积乘积 (RA) 等参数, 以避免桥式传感器的输出偏置.

第 4 种方法是利用形状各向异性和后退火工艺来设定桥臂中不同的钉扎方向[40,41]. 例如, 在薄膜制备完成后, 不进行退火工艺, 直接加工成如图 5(d) 所示的桥式器件. 桥臂中磁阻单元的长轴沿着 45°方向, 并且相邻桥臂中磁阻单元的长轴相互垂直. 经过加磁场的热退火处理, 由于退火过程中形

状各向异性产生的退磁场、感生各向异性场和来自反铁磁结构中的交换偏置场等相互作用, 使得参考层的易磁化轴趋向于每个单元的短轴方向, 如图 5(d) 所示. 同时, 自由层的易磁化轴则受退磁场影响停留在长轴方向. 通过这样的方式, 可以得到具有线性化输出的全桥式传感器, 也是目前较为高效的方法, 适用于大规模生产.

除此之外, 通过磁通聚集器 (magnetic flux concentrators, MFC) 改变相邻桥臂上的感应磁场方向实现全桥式输出也是常用方法之一.

2.4 传感器的三维集成

在实际生活中, 磁场不仅仅存在于单一方向, 因此需要磁阻传感器具有探测三维空间磁场的能力. 最简单的实现方法是将 3 个面内单轴的磁传感器分别沿 x, y, z 传感方向相互垂直排列[44], 如图 6(a) 所示. 同时, 为了降低这类传感器的噪声水平, 可以在传感器外设置用铜线缠绕成的软磁管[38], 通入交流电流产生交变磁场, 将传感器感应磁场频率调制到高频, 以降低 $1/f$ 噪声, 如图 6(b) 所示, 这种降低磁噪声方法的作用机制将在第 4 节详细阐述. 此类三维磁传感器虽然结构简单, 但是体积大, 集成难度高, 会引入较大的角度误差. 而为了降低噪声, 矫正误差需要集成复杂的外部电路, 这又会导致功耗增大, 难以得到广泛应用.

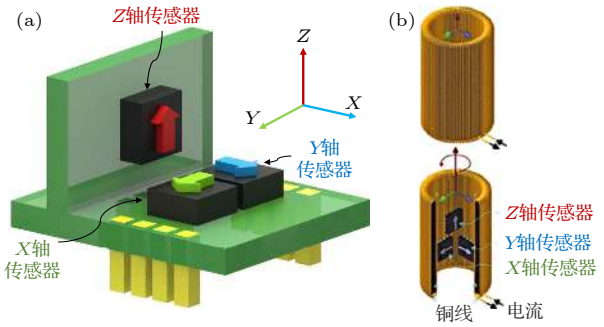


图 6 组装式三维 TMR 传感器 (a) 传感器结构示意图; (b) 带软磁管降噪的三维结构[38]

Fig. 6. Assembled three-dimensional TMR sensor: (a) Schematic diagram of sensor structure; (b) three-dimensional structure with soft magnetic tube for noise reduction[38].

如图 7(a) 所示, 为了改善拼接的角度误差, 可以集成磁通控制器来诱导磁场方向发生变化, 也就是利用其使垂直方向的磁通量转向面内, 再通过面内的磁传感器进行探测[42,45,46]. 如图 7(b). 然而, 用这种结构进行三维检测需要采用电压场矩阵进行线性标定, 提取 3 个传感器的正交传感方向来消除直流偏移和角度误差, 会造成大量冗余计算[47], 增大传感器功耗.

以上两种三轴传感结构, 容易受实验设置和环境因素的限制, 在实际制备过程中, 无法保证传感方向的正交性. 因此研发制备三轴磁阻传感器的新工艺方案是基于磁阻效应的三维空间磁场传感技术继续发展必须要克服的难题.

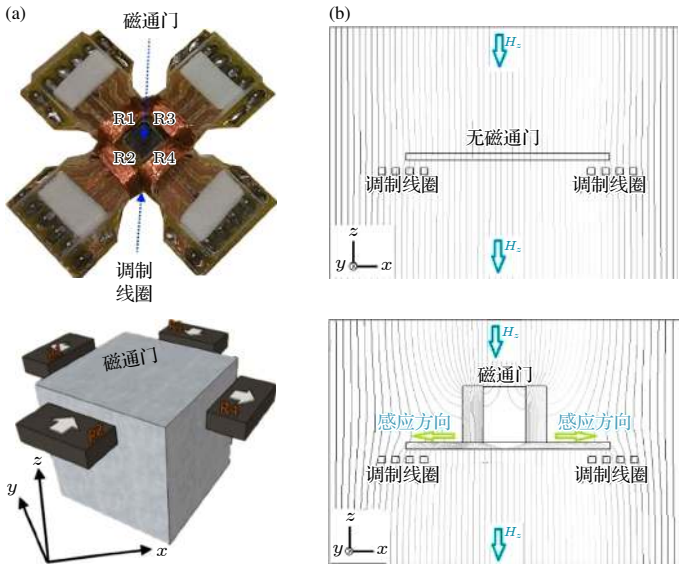


图 7 带磁通控制器的三维磁阻式传感器 (a) 传感器结构示意图[42]; (b) 磁通控制器对于 Z 轴磁场磁通量的影响[43]

Fig. 7. Three-dimensional TMR sensor with flux guides: (a) Schematic diagram of sensor structure[42]; (b) effect of flux guides on magnetic flux of Z-axis magnetic field[43].

与 GMR 传感器只能感应面内磁场不同, TMR 传感器可以用于探测垂直于面内的磁场, 因为调整膜层结构可以得到具有垂直磁各向异性的磁隧道结[48]. 集成具有垂直磁各向异性的 TMR 传感器, 将是未来三轴 TMR 传感器的发展方向之一.

除此之外, Li 等[49] 提出了一种由 Ta/CoFeB/MgO 异质结构组成的单个自旋轨道矩器件. 该器件在原理上可以作为三维磁传感器, 通过磁畴壁运动, 得到反常霍尔效应电阻与面内/垂直磁场的线性变化关系, 以检测 X, Y, Z 三轴方向的磁场. 同时研究也预测了该传感原理可以在磁隧道结的结构中实现, 并且得到更高的灵敏度.

2.5 后端电路

虽然 TMR 传感器灵敏度高, 惠斯通电桥结构也为传感器提供了良好的温度稳定性, 但是在实际应用中, 为了提高传感器在复杂环境下的稳定性, 需要根据器件结构设计相应的专用集成电路 (application specific integrated circuit, ASIC). 如图 8 所示, 以 2020 年东京电气化学工业株式会社 (TDK) 发布的具有模拟和数字输出的高精度 TMR 角度传感器为例[50], 为了匹配后端电路首先需要进行阻抗变换, 然后对多个桥式传感器的信号进行滤波放大处理, 再经过模数转换器将模拟信号转换为可供数字系统传送及运算的数字信号. 数字信号处理器中主要进行初始化、补偿、校正等操作, 包括在芯片内部集成温度传感器, 进行温度测量并补偿计算; 对传感器本身的输出偏差和环境干扰等带来的误差进行校正, 最后输出修正后信号.

3 传感器的性能指标

3.1 灵敏度

灵敏度是磁阻传感器的重要性能指标之一, 在传感器传递曲线的线性范围内, 将灵敏度定义为

$$S = \frac{MR}{2\mu_0 H_{\rm k}}, \tag{2}$$

其中 MR 与 $H_{\rm k}$ 表示传感器的磁阻比率和自由层各向异性场, μ_0 是真空磁导率. 很显然, 通过提高磁阻率和降低各向异性场均可以优化传感器的灵敏度.

磁隧道结的材料选择会影响其磁阻率. 经过多年的理论及实验探索, 发现采用单晶 MgO 代替无定形的 Al_2O_3 作为隧穿层, 隧道结磁阻率可以提升数个量级, 原因是 MgO 晶格对称性对隧穿电子的波函数具有筛选作用, 因而对 TMR 产生了额外的贡献[26]. 同时, 常用的铁磁层材料 CoFeB 合金中各元素组分及厚度会影响其退火过程中的结晶度, 进而影响磁阻率[51].

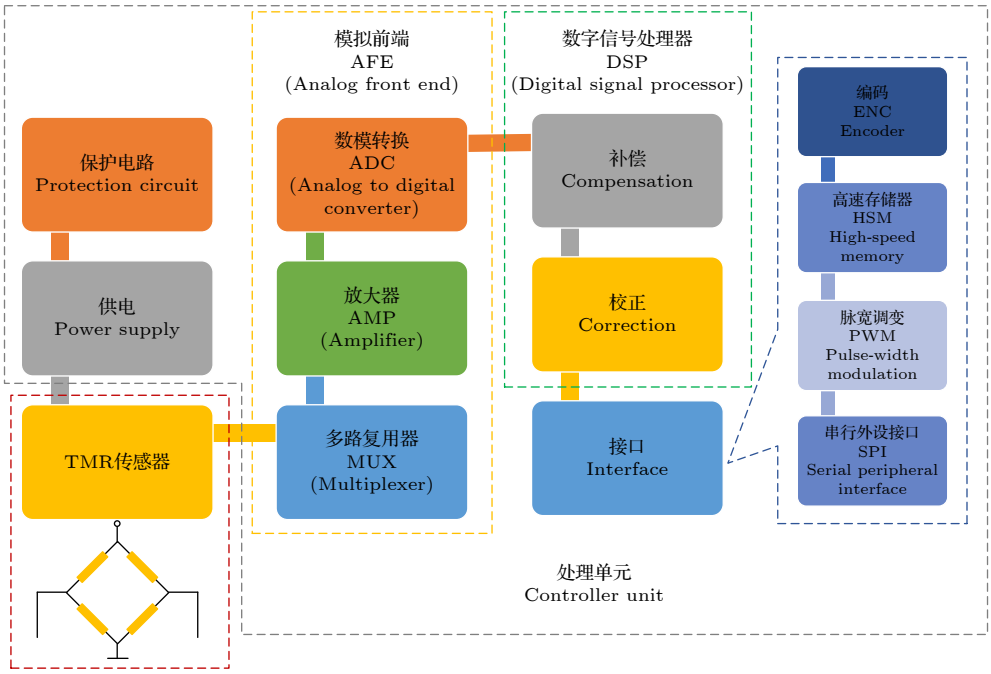


图 8 传感器后端基本电路结构图

Fig. 8. Basic back-end circuit diagram of sensor.

此外, 赫斯勒合金 (Heusler alloy) 作为一种半金属材料, 理论上自旋极化率可以高达 100%, 但是由于极少量的无序原子就会破坏赫斯勒合金的半金属性质, 并在费米能级附近产生少数自旋态[53], 而在赫斯勒合金薄膜的制备过程中不可避免地会引入缺陷或杂质, 因此在实际应用中赫斯勒合金的自旋极化率很难达到理论值, 尽管如此, 也远高于其他铁磁材料, 因此将其用作隧道结的铁磁层材料, 能够有效提高磁阻率[53,54].

隧道结的几何形状和加工工艺也会影响器件性能. 对于双钉扎的膜层结构, 理想情况下器件长宽比越大, 线性度越好. 然而在实际制备中器件线宽过小对光刻工艺的要求极高, 加工带来的工艺损伤无法避免. 损伤会导致隧道结边缘呈现不均匀的磁化状态, 降低器件灵敏度[55].

如图 9 所示, 在隧道结周围引入磁通聚集器也是一种能有效提高传感器灵敏度的方法[52], 磁通聚集器的主要作用是将待测磁场放大, 一般由高磁导率的材料, 如 CoZrNb, NiFe 等, 通过物理气相沉积的方式制备而成. 磁通聚集器对磁场的放大效果与其形状和与传感器的间距有关.

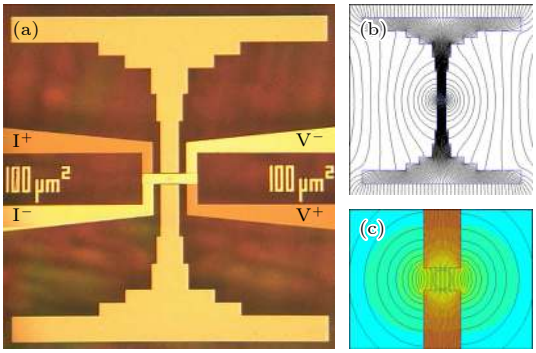


图 9 磁通聚集器的结构图以及周围磁通量分布情况[52] (a) 光学显微镜下磁通聚集器和磁隧道结; (b) 磁通聚集器两端的模拟磁通量浓度; (c) 模拟磁通量浓度区域放大图

Fig. 9. The structure diagram of the magnetic flux concentrator and the surrounding magnetic flux distribution[52]: (a) Magnetic flux concentrator and magnetic tunnel junction under light microscope; (b) simulated magnetic flux concentrations at both ends of the flux concentrator; (c) enlarged image of simulated magnetic flux concentration area.

3.2 探测精度

除了灵敏度, 探测精度也是磁阻传感器的重要性能指标之一, 探测精度与传感器的灵敏度以及噪声性能相关, 表明磁阻传感器可探测的磁场最小值, 因此探测精度定义为

$$D^2 = \frac{S_{\rm v}}{(\Delta V/\Delta H)^2}, \tag{3}$$

其中 $S_{\rm v}$ 表示传感器的电压噪声功率谱密度, $\Delta V/\Delta H$ 表示磁阻传感器的电压灵敏度. 可以看出, 提高传感器的灵敏度以及降低传感器的本征噪声都可以提高探测精度.

4 传感器的噪声

对于探测微弱磁场信号的 TMR 传感器来说, 除了提高灵敏度外, 降低噪声水平至关重要. TMR 传感器中的噪声有多种来源[56], 根据与频率的相关性, 可以将其分为白噪声和与频率相关噪声. 白噪声指的是与频率无关的噪声, 包括热噪声和散粒噪声. 与频率相关的噪声主要包括 $1/f$ 噪声和随机电报噪声 (random telegraph noise, RTN). 根据作用机制不同, 磁阻传感器中的噪声也可以分为磁噪声和电噪声. 电噪声存在于所有电学材料和器件中, 而磁噪声则是磁性材料中特有的噪声, 也是对 TMR 传感器影响最大的噪声. 除了磁隧道结的本征噪声, 外部电路的噪声也会对探测精度产生影响. 这些噪声源互不相干, 总噪声可以看作是各噪声分量的叠加.

4.1 噪声来源

1) 在 TMR 传感器中, 白噪声存在于磁阻传感器工作的整个频段, 主要由两种噪声构成, 即热噪声和散粒噪声. 其中热噪声根据来源不同又可以分为热电噪声和热磁噪声. 热电噪声, 也称为 Johnson-Nyquist 噪声, 主要起源于载流子受温度影响在费米面附近发生的随机运动[57,58]. 热磁噪声主要来源于磁场和热激发引起的磁矩运动, 也有研究认为热磁噪声来源于磁性薄膜中层间的畴壁跳跃[59], 且随着自由层体积的增大而减小[60]. 热电噪声的功率谱密度可以表示为

$$S_{\rm therm} = 4k_{\rm B}RT, \tag{4}$$

其中, $S_{\rm therm}$ 表示噪声的功率谱密度, $k_{\rm B}$ 为玻尔兹曼常数, R 为电阻值, T 为环境温度. 由此看出, 对于传感器器件, 热电噪声仅受电阻值和环境温度的影响.

Egelhoff 等[61] 提出了一种基于涨落耗散定律的计算热磁噪声功率谱密度的方法, 热磁噪声的功率谱密度可以表示为

$$S_V^{\text{therm - mag}} = \frac{4k_{\text{B}}T\mu_0\alpha_{\text{G}}}{\Omega\gamma M_{\text{S}}}, \tag{5}$$

其中, α_{G} 是吉尔伯特阻尼系数, γ 是单个电子的旋磁比, Ω 是自由层的体积.

散粒噪声来源于载流子的微粒特性, 与电子离散性和电子发射随机性有关. 隧道结中的绝缘势垒层可以视为导电介质的不连续处[62], 因此 TMR 传感器中的散粒噪声远高于 GMR 传感器中的散粒噪声. 散粒噪声是白噪声的一种, 但不同的是散粒噪声与通入电流相关, 常出现于非平衡系统中, 属于非平衡本征噪声, 散粒噪声的功率谱密度表示为

$$S_{\text{shot}} = 2eIR^2, \tag{6}$$

其中, e 表示元电荷的大小, I 为通过隧道结的电流. 在磁隧道结中, 散粒噪声和热电噪声通常交织在一起[63], 并且热能也会引起一部分电流波动, 为了同时考虑热能对噪声的影响, 可以将热-散粒噪声表示为

$$S_V^{\text{therm-shot}} = 2eIR^2 \coth\left(\frac{eV}{2k_{\text{B}}T}\right), \tag{7}$$

其中 V 是施加在磁隧道结上的偏置电压, 根据 (7) 式可知, 当偏置电压 V 低至使 $eV \ll k_{\text{B}}T$ 时, 热噪声成为白噪声的主要噪声源. 相反, 当偏压较高或者在低温环境的影响下, 令 $eV \gg k_{\text{B}}T$ 时, (7) 式近似等于 (6) 式, 此时散粒噪声成为主要噪声源, 因此环境温度和偏置电压是影响热-散粒噪声功率谱密度的重要因素.

2) $1/f$噪声与白噪声不同, $1/f$噪声与频率呈 $1/f^{\beta}$ 的变化关系, 通常 $\beta = 1$, 如图 10(a) 所示. 在磁性薄膜中, $1/f$噪声根据不同作用机制分为电 $1/f$噪声和磁 $1/f$噪声. 研究表明, 电 $1/f$噪声主要来源于隧道结中隧穿势垒层的缺陷以及其与铁磁层界面上电荷捕获带来的扰动[62], 其功率谱密度表示为

$$S_V^{\text{elec-}1/f} = \alpha_{\text{elec}}\frac{V^2}{Af}, \tag{8}$$

其中 V 为施加在 MTJ 两端的电压, A 为隧道结感应面积, f 为频率, α_{elec} 是电胡格常数, 其大小依赖于隧道结的 RA、磁阻率、磁化状态和施加偏压等性质[56,64].

磁 $1/f$噪声也是低频噪声的一种, 这种磁噪声来源于磁畴在亚稳态间的跃动, 即自由层和钉扎层界面之间的磁矩转动, 这种膜层结构内部的磁化扰动会带来较大的磁噪声[65]. Egelhoff 等[61] 给出了磁 $1/f$噪声的功率谱密度,

$$S_V^{\text{mag-}1/f} = \frac{2B_{\text{sat}}\alpha_{\text{mag}}}{\Omega f}, \tag{9}$$

其中 B_{sat} 表示自由层的饱和磁场大小, α_{mag} 是磁胡格常数. 降低饱和场可以相应降低磁 $1/f$噪声的大小, 帮助提高传感器对微弱磁场的检测能力.

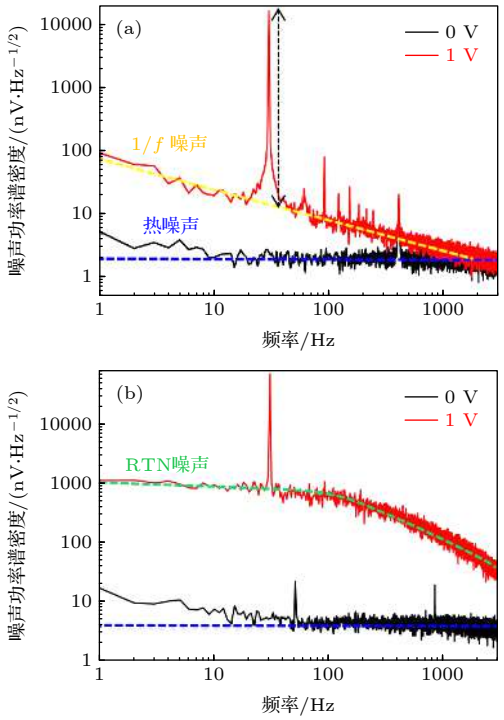


图 10 噪声功率谱密度曲线 (a) 热噪声和 $1/f$噪声功率谱密度曲线; (b) RTN 噪声功率谱密度曲线[69]

Fig. 10. Noise power spectral density curve: (a) Power spectral density curves of thermal noise and $1/f$ noise; (b) RTN noise power spectral density curve[69].

3) 随机电报噪声 (RTN) 是 Kandiah 和 Whiting[66] 在场效应晶体管的相关研究中发现并提出的, 他们认为 RTN 由缺陷中心的充放电过程造成, 最终表现为信号在两个状态之间的波动. 对于隧道结来说, RTN 可以解释为随机的单个电子被单个陷阱捕获又释放的重复过程, 因此当 TMR 传感器的尺寸较小, 个别缺陷占主导时, RTN 会比较明显. 也有研究认为自由层中的磁矩波动也是 RTN 的来源之一[67], 因此通过改善退火工艺进而减少膜层晶格缺陷也能有效抑制该噪声. 其功率谱密度可以表示为

$$S_V^{\text{RTN}} = 1 + \frac{S_0}{1 + (f/f_0)^2}, \tag{10}$$

其中 S_0 表示功率谱密度中与频率无关的分量, f_0 为特征衰减频率, $f_0 = (2\pi\tau)^{-1}$, τ 为洛伦兹涨落弛豫时间, 其噪声功率谱密度曲线如图 10(b) 所示. 通常情况下, RTN 在低频频段是低于 $1/f$ 噪声的, 但是当施加在传感器两端的偏压逐渐增大时, RTN 会明显增大[68].

对于 TMR 磁传感器来说, 总噪声等于以上各种噪声的叠加, 在进行噪声测试和分析的过程中, 可以通过消除某种噪声, 反向计算这种噪声的量级大小, 实现不同类噪声分离.

4.2 降低噪声的方法

4.2.1 降低白噪声项

从 (7) 式可以看出, 通过增大施加在隧道结两端的电压, 可以相应地降低热-散粒噪声项[70]. 然而, 隧道结的磁阻率会随着施加电压的增大而减小[9], 因此需要在二者之间寻求折中以避免影响传感器的性能.

此外, 散粒噪声常出现于非平衡态系统. 因此, 使用惠斯通桥电路结构可以有效地减小输出的直流偏置和温度漂移, 使传感单元接近平衡态, 能起到抑制散粒噪声的效果[71].

4.2.2 降低磁噪声项

热磁噪声和磁 $1/f$ 噪声都与隧道结的材料特性相关. 从 (5) 式和 (9) 式可以看出, 增大自由层体积可以同时降低热磁噪声和磁 $1/f$ 噪声, 即增大自由层的厚度[72] 或面积. 另外, 根据 (9) 式, 降低自由层饱和场可以达到降低磁 $1/f$ 噪声的目的[73], 这可以通过减小自由层厚度实现, 但同时会导致自由层体积减小, 继而导致热磁噪声增大以及磁 $1/f$ 噪声降幅低于计算值, 更严重的是会降低磁隧道结的磁阻率. 因此在优化噪声时平衡不同来源的磁噪声大小并同时保证传感器的高灵敏度是非常重要的. 例如, 减小自由层厚度使之成为超顺磁状态, 同时集成磁通聚集器以补偿厚度降低带来传感器灵敏度的损失[52]. 磁性薄膜的多畴态也是磁性噪声的重要来源, 可以通过改变磁隧道结的形状以及沿难轴方向施加外磁场等方式使磁隧道结自由层实现单畴状态[74,75]. 此外, 使用具有低阻尼系数的赫斯勒合金材料 Co_2FeAl[76] 等, 或对自由层进行弱钉扎以稳定磁化状态[77] 等手段亦能达到降低磁噪声的效果.

4.2.3 降低电 $1/f$ 噪声项

目前降低电 $1/f$ 噪声主要有两种方法: 增加串并联隧道结的个数和集成磁通聚集器.

串并联多个 MTJ 单元: 在低频段内, 传感器的噪声以 $1/f$ 噪声为主. 根据 (8) 式, 增大自由层面积也可以减小电 $1/f$ 噪声[78]. 但是单个结面积的增大使其形状各向异性发生改变, 会影响传感器的线性化输出. 因此, 通过对隧道结进行串并联来增大总感应面积可以有效提高传感器的信噪比. 如图 11 所示, 将 N 个 MTJ 串联后再并联 M 排, $1/f$ 噪声项理论上能降低到原来的 $1/(MN)$, 同时通过调节 N/M 的值来改变总电阻保持热噪声项稳定[79].

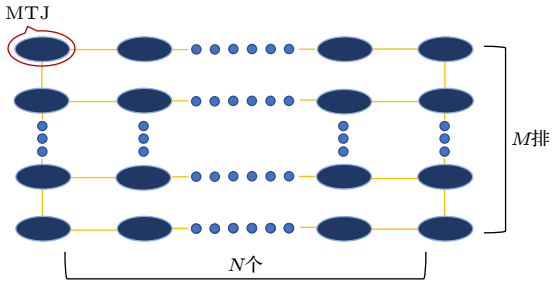


图 11 通过串并联 MTJ 来降低噪声的方法

Fig. 11. Noise is reduced by series and parallel MTJ.

引入磁通聚集器: 由 (7) 式可知, $1/f$ 噪声随着频率增大而减小, 将待测信号从低频段调制成高频段可以大幅度减小 $1/f$ 噪声对传感器输出信号的影响. 2002 年, Edelstein 等[80] 提出了一种基于微机电系统(micro-electro-mechanical system, MEMS)的水平运动磁通聚集器, 这种聚集器由磁传感器和磁通聚集器组成, 如图 12 所示. 传统的磁通聚集器工作原理是将具有高磁导率的软铁磁体制作成特定的形状, 可以将固定位置的磁场放大 10—100 倍. 不同于常见固定的磁通聚集器, Edelstein 等将磁通聚集器制作在 MEMS 结构的弹簧片上, 通过驱动弹簧片周期性水平振动, 驱动频率选择弹簧片的共振频率 f_m, 令外磁场的频率被调制到 $2f_m$. 将 TMR 传感器放置于磁通聚集中心, 可以将待测磁场由低频调制到高频, 高频磁场通过磁电阻效应转化为交流电阻输出信号, 从而抑制 $1/f$ 噪声. 在 2006 年, Edelstein 等[81] 实现了 MEMS 磁通聚集器和磁传感器的同片集成, 这种结构可以通过微瓦级的功率驱动 kHz 谐振频率, 从而将磁传感器的 $1/f$ 噪声水平降低 3 个数量级.

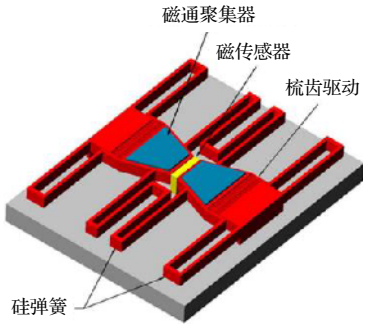


图 12 水平运动磁通聚集器原理图[81]

Fig. 12. Schematic diagram of horizontal motion flux concentrator[81].

然而, 使用 MEMS 弹簧片作为主动调制器的磁通聚集器的场调制效率只有 0.11%. 为了进一步提高调制效率, Guedes 等[82] 提出了一种新型混合磁通聚集器, 利用带磁导的 MEMS 谐振器对外部直流磁场进行高频调制, 场调制效率可以达到 11%, 使得磁阻传感器的探测精度达到了皮特斯拉 (pT), 为磁阻传感器在生物探测领域的应用提供了可能性.

混合磁通聚集器虽然有较高的调制效率, 但是其结构复杂, 制造成本较高, 难以量产.

为了降低成本同时提高场调制效率, Hu 等[83,84] 提出了一种基于悬臂梁结构的 MEMS 垂直运动磁通聚集器 (vertical motion flux modulation, VMFM). 将软磁材料作为磁通调制膜 (flux modulation film, FMF). 同时, 使用两个磁通聚集器在磁阻传感器两端形成两组磁通结构. 如图 13 所示, 通过改变磁通调制膜和两个磁通聚集器间隙的距离来改变磁通量, 当磁通调制膜远离间隙时, 空气间隙中磁通量变多, 磁场增强; 当磁通调制膜靠近间隙时, 磁通量减少, 磁场减弱. 保持磁通调制膜上下振动, 从而实现磁场的周期性变化, 达到降低传感器 $1/f$ 噪声的目的. VMFM 的场调制效率达到了 18.8%, 同时可将噪声水平降低至 10 nT/Hz$^{1/2}$ 左右. 然而 VMFM 需要高电压驱动悬臂梁振动, 会产生较大的功耗, 并且虽然 MEMS 悬臂梁的调制效率有所提高, 但仍有很大的提升空间.

2019 年, Du 等[85,86] 基于垂直运动磁通聚集器的基础上提出了一种带振幅反馈的压电驱动磁通调制结构, 当交流电压作用于压电材料时, 调制膜会产生垂直方向的振动, 进而实现磁场调制. 同时, 这种结构具有两个检测电极, 可通过输出波形来判断调制膜是否接触到 TMR 传感器, 又可作为控制膜振动稳定的反馈单元, 其场调制效率可以达到 68.7%. 这一突破将有助于推动磁通聚集器向实际应用方向发展, 同时也有望使 TMR 传感器实现 pT 级别的低频检测. 然而, 这种调制结构振动产生的最大幅值漂移会导致传感器输出不稳定, 为了提高调制结构的幅值稳定性, Du 等[87] 提出一种基于被调制信号一、二次谐波分量幅值比的幅值控制方法. 这种方法通过调制信号的谐波分量来反映信号的幅值特性, 利用被调信号的一次和二次谐波分量建立幅值控制回路, 并且不需要独立的幅度转换电路, 具有结构简单、控制效率高、抗干扰能力强的优点, 能够显著抑制调制结构的幅值漂移和温度漂移, 对于提高 TMR 传感器的应用环境适应性具有重要意义. 同年, Liu 等[88] 也提出了一种基于待测信号多次谐波预测压电悬臂梁顶端位移和谐振频率的新模型, 有限元仿真以及实验结果证实该模型顶端位移误差不超过 6%, 可为 TMR 传感器的磁通聚集器降噪设计提供重要参数验证.

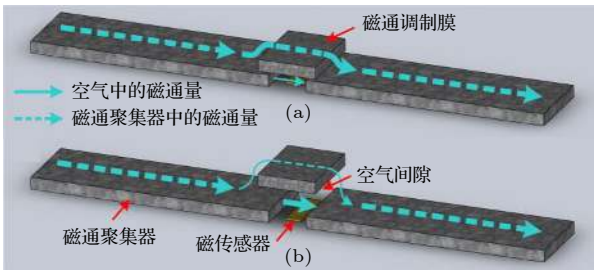


图 13 垂直运动磁通聚集器原理图[83] (a) 磁通调制膜靠近间隙; (b) 远离间隙

Fig. 13. Schematic diagram of vertical motion flux concentrator[83]: (a) The state of flux modulated film close to the air gap; (b) the state of flux modulated film far away from the air gap.

尽管基于压电共振的垂直磁通调制方法使调制效率得到了极大的提高, 但是由于机械振动产生的共振极大限制了磁场可调制的频率范围, 难以将频率调制到 $1/f$ 噪声最低的高频段 (>10 kHz). 为了避免机械共振对调制频率的限制, Pan 等[89] 提出了磁通电调制 (magnetic flux electric modulation, MFEM) 的新调制概念. 这种调制方法是通过改变磁通调制膜的磁导率 ($\mu_{\rm F}$) 来调制被测磁场, 以此使传感器周围的磁通量周期性改变. 这种模型可以通过铁电/铁磁 (ferroelectric/ferromagnetic, FE/FM) 多铁异质结构的电磁耦合实现磁通调制膜磁导率的改变. 如图 14(a) 所示, 该模型包括 TMR 传感

器、磁通集中器 (FC) 和由 FE 衬底和磁通调制膜组成的调制结构. 磁通集中器由传感器两侧的两个软磁薄膜组成, 用于增强 TMR 传感器的灵敏度. 磁通调制膜位于磁通集中器的上方, 间隔一个空气间隙. 不同于 MEMS 驱动器中制备的 VMFM 结构, 该模型中的磁通调制膜是在 FE 衬底中制备的人工 FE/FM 多铁异质结构. 由于电磁耦合, 当电场作用于 FE 衬底时, 将会调节磁通调制膜的磁导率. 在 FE/FM 多铁异质结构上加载驱动电压 V_{cc}, 在 FE 层中产生强各向异性应变并使其作用到 FM 中, 进而通过磁致伸缩效应影响 FM 层的磁导率. 在这种情况下, MFEM 结构空气间隙的磁通量 (Φ) 也会发生相应的变化, 如图 14(b) 中细箭头所示. 当 $V_{cc}=0$ 时, 由于磁通调制膜的磁导率高, 磁通主要通过磁通调制膜, 而通过空气间隙的磁通较少; 而当 V_{cc} 增加到 V_i 时, 磁通调制膜的磁化率由于较大的应变耦合引起的磁各向异性而降低, 从而通过空气间隙的磁通量增大, 如图 14(c) 所示. 磁通调制膜的磁导率和通过气隙的磁通量将随着交流驱动电压 V_{cc} 发生周期性变化从而使传感器检测到交变磁场, 如图 14(d) 所示. 并且由于气隙中交变磁场信号的频率与驱动电压 V_{cc} 具有相同频率, 很容易通过锁相技术精确测量磁场信号并且可以不受振膜共振频率的影响将磁场信号调制到高频, 从而极大提高了 TMR 传感器的低频检测能力.

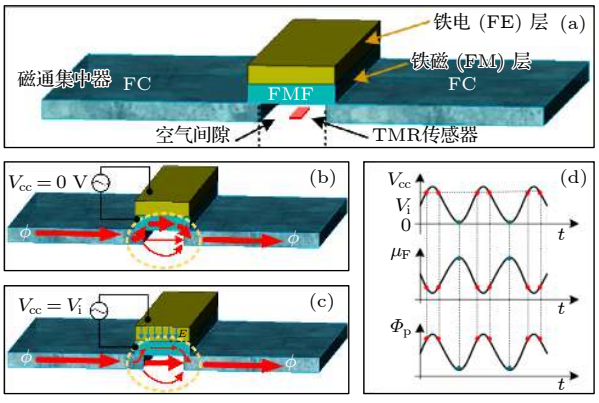


图 14 电调制磁通聚集器原理图[89] (a) 电调制磁通聚集器结构图; (b) 电压为 0 时的磁通分布; (c) 电压为 V_i 时的磁通分布; (d) 磁通调制膜的磁导率和空气间隙中的磁通量随着电压发生周期性变化

Fig. 14. Schematic diagram of magnetic flux electric modulation[89]: (a) Structure diagram of MFEM; (b) the magnetic flux distribution at voltage = 0; (c) the magnetic flux distribution at voltage = V_i; (d) the permeability of the FXF and the magnetic flux in the air gap change periodically with the voltage.

在 2020 年, Che 等[90] 通过在 $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})_{0.7}O_3$-$PbTi_{0.3}O_3$ 衬底上制备 FeGaB 薄膜得到 MFEM 结构, 并且把调制结构集成到 TMR 传感器中, 建立了 MFEM 结构调制效率测试系统. 这一系统将调制频率提高到了 10010 Hz, 证明了提高驱动电压幅值和减小铁电层厚度可以进一步提高调制效率.

4.2.4 抑制外接放大电路噪声

使用低噪放大器, 并且将干电池或蓄电池作为电源为放大器和传感器供电可以消除电源带来的谐波信号, 有效地抑制放大器和电源噪声. 更进一步, 同时使用两台放大器进行互相关测试也可以有效抑制放大器噪声. 如果需要探测微弱磁场, 需要尽可能减小外接连接线长度. 在屏蔽室或者屏蔽筒内测试, 可以有效地抑制外界磁场环境对测试的影响.

需要强调的是, 目前对于一些噪声来源还存在不同的理论, 并且大部分抑制噪声的方法都会带来负面效果, 例如降低传感器灵敏度, 降低 TMR 值, 增大功耗等问题. 使用磁通聚集器是一种较为有效降低噪声的手段, 有望将噪声降低至 pT 量级, 但工艺难度和器件尺寸的增加限制了其进一步应用.

5 TMR 传感器的应用

近年来, TMR 传感器已经得到了广泛应用[91]. 根据应用场景, 现有的 TMR 传感器可以分为以下几大类: 读取磁头[92,93]、开关[94–96]、矢量传感器[97,98]、转速测量[99,100]、无损检测[101]、电流检测[102]、微弱磁场探测[15,103] 和自旋-MEMS 传感器, 其中最重要的应用之一是硬盘驱动器中用于磁记录的读取磁头. TMR 读取磁头的应用是实现硬盘高面记录密度的重要里程碑. 除了读取磁头外, TMR 传感器还可以在空调等家用电器中作为开关传感器使用. 另一个实现大量商业生产是 TMR 矢量传感器, 特别是角度传感器和地磁传感器, 通过磁场强度间接检测位置、角度等物理参数, 广泛应用于导航定位等领域. 和矢量传感器类似, TMR 电流传感器也是通过磁场间接实现电流变化的检测. 同时由于 TMR 传感器可实现极低转速检测和远距离检测, 对应用环境的要求低, 常用于汽车中的转速检测和工业中的无损检测.

事实上, 基于磁阻效应的传感领域一直处于快速发展阶段, TMR 传感器的高操作性和高灵敏度为其开辟了许多新型应用, 例如, 与 MEMS 结合

用于麦克风, 与生物医学结合用于心、脑磁检测或人体动态捕捉等. 本节将重点围绕这两个 TMR 传感器的新型应用展开详细介绍.

5.1 自旋-MEMS 麦克风

目前现有的麦克风 (microphone, MIC) 种类主要包括电容式麦克风、压电式麦克风、巨压阻式麦克风、磁悬浮式麦克风、自旋-MEMS 麦克风[104]. 其中, 市场占有量最大的麦克风种类是电容式麦克风, 这种 MIC 通过振膜振动, 实现电容充放电, 进而将声音信号转化为电信号. 电容式麦克风也分为驻极体麦克风 (electret condenser microphone, ECM MIC) 和微机电系统麦克风 (MEMS MIC), MEMS MIC 以体积小、产品稳定性高等优势, 被广泛应用在手机等电子产品中, 具有巨大的市场. 2017 年, 日本东芝公司发布了一种基于磁隧道结自旋应变传感器 (spintronic strain-gauge sensors, Spin-SGSs) 的 MEMS 麦克风[105]. 这种麦克风将自旋材料和 MEMS 结构组合起来, 利用 TMR 传感器的高灵敏度, 极大地提高了传统 MEMS MIC 的信噪比.

这种新型自旋麦克风是用磁致伸缩材料作为磁隧道结的自由层, 并将 TMR 传感器用作应变传感器. 如图 15(a) 所示, 将磁隧道结制备在振膜上, 通过由声波产生的振膜形变, 令隧道结产生相应的拉伸或者压缩的形变, 导致自由层的磁化方向发生改变, 使隧道结的结电阻发生变化, 从而将声音信号转化为电信号, 实现麦克风功能[107]. 更进一步地, 由于外加固定方向的恒定磁场可以初始化自由层和钉扎层的磁化夹角, 通过改变外加磁场的大小, 可以实现应变系数的调制, 如图 15(b) 所示. 目前东芝公司制备的 TMR 应变传感器具有极高的灵敏度, 其应变系数高达 5000[106].

自旋材料和 MEMS 结构相结合可以显著提高传统 MEMS 传感器的灵敏度和探测精度, 同时这种结构也可以拓展应用到更多领域, 具有可观的商业价值和发展前景.

5.2 TMR 生物传感器

在智能医疗领域, TMR 传感器常用于可穿戴式设备中, 监测残疾人士或老年人的活动状态, 例如电子皮肤、电子隐形眼镜等[108]. 目前常用的追踪肢体活动状态的方法仍是基于摄像机或红外深度传感器的三维追踪, 但是这种追踪方式经常需要多台设备以确保连续观测, 并且需要计算机处理大量数据来建立模型分析. 结合微小的永磁体, 使用 TMR 传感器对固定磁场进行跟踪, 可在异常情况下立即得到反馈, 及时为需要的人提供协助. 2020 年, Tanwear 等[109] 利用可穿戴技术通过 TMR 传感器跟踪人体眼球转动, 可以提高行动障碍者和身体障碍者的生活质量. 如图 16 所示, 在眼镜框架上集成 3 个 TMR 传感器, 用于检测传感器和嵌入隐形眼镜中的微小磁铁之间的相对运动. 采用灵敏度为 11 mV/(V·Oe) 的 TMR 传感器, 形成一个眼动追踪系统. 通过阈值分类器, 可以分辨出参与者向上、向右或向左看时的眼部动向.

得益于较强的微弱磁场探测能力, TMR 传感器可以应用于心脏磁场和脑磁场的检测[110], 如图 17(a), (b) 所示. 将 TMR 传感器放置于图中体表几毫米处, 通过信号放大, 多次平均等数据处理, 可以得到与传统心、脑电图相近的结果. 但是由于

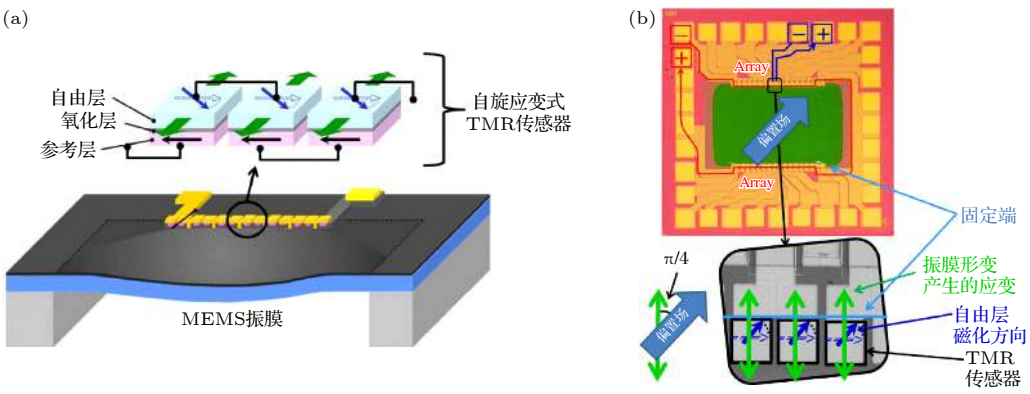


图 15 自旋-MEMS 麦克风[106] (a) 原理图; (b) 版图结构

Fig. 15. Spin-MEMS microphone[106]: (a) Schematic diagram; (b) physical structure.

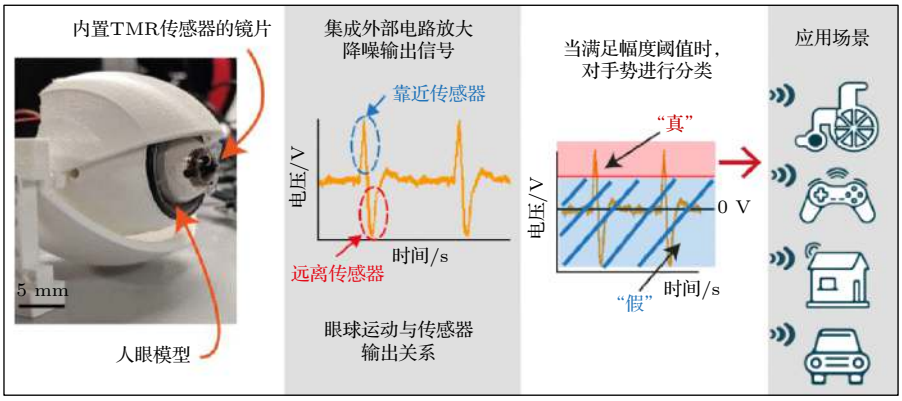


图 16 集成 TMR 传感器的可穿戴眼动仪工作原理[109]

Fig. 16. Working principle diagram of wearable eye tracker integrated with TMR sensor[109].

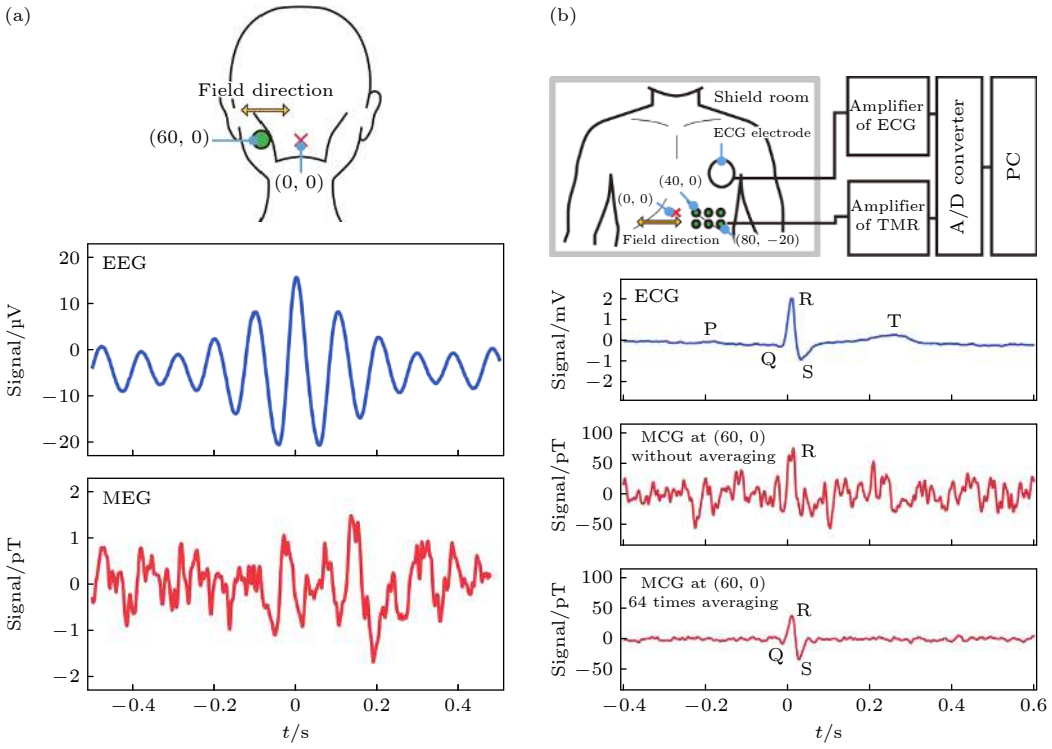


图 17 TMR 传感器在心磁图和脑磁图测试中的应用[110] (a) 心磁场测试原理图; (b) 脑磁场测试原理图

Fig. 17. Application of TMR sensor in magnetocardiogram and magnetoencephalography testing[110]: (a) Schematic diagram of magnetocardiogram testing; (b) schematic diagram of magnetoencephalography testing.

脑磁场非常微弱, 因此用同样方法测试到的脑磁图不太理想, 这需要对 TMR 传感器的探测精度进行更深的优化. 同时, 开发基于此的可穿戴设备用于患有心脏病或其他脑部疾病的病人身上, 借助物联网和云平台, 可及时将异常情况报告至相应的服务器以得到及时的医疗援助. 此外, 基于 TMR 传感器的 DNA 检测、细胞检测[111−113]等可集成于精准医疗设备中, 分布在医院、家庭或户外区域, 有利于这些设备完成医疗诊断, 记录到的医疗数据经分析评估以便提供即时医疗服务.

6 总结与展望

基于磁阻效应的磁传感器在解决下一代高精度传感问题上起着至关重要的作用, 相对于 AMR 和 GMR 传感器, TMR 传感器在灵敏度、尺寸、功耗等方面都具有明显优势. 如今, 通过膜层材料的进一步改善、集成磁通聚集器、合理的结构和电路设计优化, TMR 传感器的性能仍在不断提升. 本文首先对 TMR 传感器的发展历史进行介绍, 通过

对比不同原理磁传感器的性能指标, 表明了 TMR 传感器的性能优势. 接下来介绍了 TMR 传感器基本单元磁隧道结的结构, 并对实现传感器感应区域线性化的方法展开了详细的阐述. 为了提升传感器在不同温度环境下的稳定性, 通常使用惠斯通电桥结构以降低输出信号的温度漂移, 结合三维集成方法以满足空间磁场的探测需求. 探测精度是 TMR 传感器的重要性能指标, 决定了传感器对于微弱磁场探测的能力, 其主要受传感器灵敏度以及噪声影响. 本综述从理论出发, 总结了灵敏度和噪声的优化方法. 最后, 给出了 TMR 传感器在智能医疗以及自旋-MEMS 学科交叉领域的新型应用实例.

近年来, TMR 传感器依靠其巨大的性能优势取得了快速发展, 多家国内外电子企业都在研发和销售基于 TMR 效应的磁阻传感器, 例如美国的 NVE 科技, 日本的 TDK, 德国的英飞凌, 中国的多维科技等公司. 然而, 作为下一代磁阻传感器发展的重点, TMR 传感器仍存在许多亟需攻克的技术难点, 虽然其具有高灵敏度, 但远高于 AMR, GMR 传感器的低频噪声极大地影响了器件的信噪比, 限制了其探测微弱磁场的能力. 因此降低 TMR 传感器的输出噪声仍是研究热点之一. 与此同时, 实现高稳定性的惠斯通电桥结构和磁场三维检测, 仍需要对制备工艺进行一定优化, 以达到降低成本、提高检测精度的目的.

参考文献

[1] Liu X, Lam K H, Zhu K, Zheng C, Li X, Du Y, Liu C, Pong P W T 2019 *IEEE Trans. Magn.* **55** 1

[2] Mohsen A, Al-Mahdawi M, Fouda M M, Oogane M, Ando Y, Fadlullah Z M 2020 *ICC 2020-2020 IEEE International Conference on Communications (ICC)* Dublin Ireland, 27 July 2020 pp1–6

[3] Leroy P, Coillot C, Mosser V, Roux A, Chanteur G 2007 *Sens. Lett.* **5** 162

[4] Thomson W 1857 *Proc. R. Soc. London* **8** 546

[5] Baibich M N, Broto J M, Fert A, Van Dau F N, Petroff F, Etienne P, Creuzet G, Friederich A, Chazelas J 1988 *Phys. Rev. Lett.* **61** 2472

[6] Binasch G, Grünberg P, Saurenbach F, Zinn W 1989 *Phys. Rev. B* **39** 4828

[7] Julliere M 1975 *Phys. Lett. A* **54** 225

[8] Miyazaki T, Tezuka N 1995 *J. Magn. Magn. Mater.* **139** L231

[9] Moodera J S, Kinder L R, Wong T M, Meservey R 1995 *Phys. Rev. Lett.* **74** 3273

[10] Parkin S S, Kaiser C, Panchula A, Rice P M, Hughes B, Samant M, Yang S H 2004 *Nat. Mater.* **3** 862

[11] Ikeda S, Hayakawa J, Ashizawa Y, Lee Y, Miura K, Hasegawa H, Tsunoda M, Matsukura F, Ohno H 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 082508

[12] Cao Z, Chen W, Lu S, Yan S, Zhang Y, Zhou Z, Yang Y, Li Z, Zhao W, Leng Q 2021 *Appl. Phys. Lett.* **118** 122402

[13] Chen W, Yan S, Yang Y, Cao Z, Lin Y, Zhou Z, Yan S, Leng Q 2021 *2021 5th IEEE Electron Devices Technology & Manufacturing Conference (EDTM)* Chengdu China, 8–11 April 2021 pp1–3

[14] Tumanski S 2016 *Handbook of Magnetic Measurements* (CRC Press) pp159–256

[15] Su D, Wu K, Saha R, Peng C, Wang J P 2020 *Micromachines* **11** 34

[16] Wang M, Wang Y, Peng L, Ye C 2019 *IEEE Sens. J.* **19** 9610

[17] Ichkitidze L, Bazaev N, Telyshev D, Preobrazhensky R, Gavrushina M 2015 *Biomed. Eng.* **48** 305

[18] Markevicius V, Navikas D, Zilys M, Andriukaitis D, Valinevicius A, Cepenas M 2016 *Sensors* **16** 78

[19] Zhou X 2013 *2013 IEEE Sensors Applications Symposium Proceedings* Galveston TX USA, 19–21 February 2013 pp80–83

[20] Rosado L S, Cardoso F A, Cardoso S, Ramos P M, Freitas P P, Piedade M S 2014 *Sens. Actuators, A* **212** 58

[21] Sun X, Huang Q, Hou Y, Jiang L, Pong P W 2013 *IEEE Trans. Power Delivery* **28** 2145

[22] Jin Z, Mohd Noor Sam M A I, Oogane M, Ando Y 2021 *Sensors* **21** 668

[23] Wang C, Su W, Hu Z, Pu J, Guan M, Peng B, Li L, Ren W, Zhou Z, Jiang Z 2018 *IEEE Trans. Magn.* **54** 1

[24] Diao Z, Zheng Y, Kaiser C, Jiang X, Chen L, Roy A, Chien C, Wang M, Gider S, Mauri D 2015 *2015 IEEE International Magnetics Conference (INTERMAG)* Beijing China, 11–15 May 2015 p1

[25] Liu X, Ren C, Xiao G 2002 *J. Appl. Phys.* **92** 4722

[26] Chaves R, Cardoso S, Ferreira R, Freitas P 2011 *J. Appl. Phys.* **109** 07E506

[27] Silva A V, Leitao D C, Valadeiro J, Amaral J, Freitas P P, Cardoso S 2015 *Eur. Phys. J. :Appl. Phys.* **72** 10601

[28] Wiśniowski P, Almeida J, Cardoso S, Barradas N, Freitas P 2008 *J. Appl. Phys.* **103** 07A910

[29] Van Driel J, De Boer F, Lenssen K M, Coehoorn R 2000 *J. Appl. Phys.* **88** 975

[30] van Dijken S, Coey J 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 022504

[31] Wei H, Qin Q, Wen Z, Han X, Zhang XG 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 172902

[32] Nakano T, Oogane M, Furuichi T, Ando Y 2017 *Appl. Phys. Lett.* **110** 012401

[33] Yuan L, Liou SH, Wang D 2006 *Phys. Rev. B* **73** 134403

[34] Reig C, Cardoso S, Mukhopadhyay S C 2013 *Smart Sensors, Measurement and Instrumentation* (Springer) pp103–131

[35] Cao J, Freitas P 2010 *J. Appl. Phys.* **107** 09E712

[36] Berthold I, Müller M, Klötzer S, Ebert R, Thomas S, Matthes P, Albrecht M, Exner H 2014 *Appl. Surf. Sci.* **302** 159

[37] Franco F, Silva M, Cardoso S, Freitas P P 2021 *Appl. Phys. Lett.* **118** 072401

[38] Luong V, Jeng J, Lai B, Lu C 2015 *2015 IEEE International Magnetics Conference (INTERMAG)* Beijing China, 11–15 May 2015 p1

[39] Freitas P P, Ferreira R, Cardoso S 2016 *Proc. IEEE* **104** 1894

[40] Yan S, Cao Z, Guo Z, Zheng Z, Cao A, Qi Y, Leng Q, Zhao W 2018 *Sensors* **18** 1832

[41] Cao Z, Wei Y, Chen W, Yan S, Lin L, Li Z, Wang L, Yang H, Leng Q, Zhao W 2021 *Sci. China: Inf. Sci.* **64** 1

[42] Luong V S, Jeng J T, Lai B L, Hsu J H, Chang C R, Lu C

C 2015 *IEEE Trans. Magn.* **51** 4004504
[43] Lu C C, Huang J 2015 *Sensors* **15** 14727
[44] Cerro G, Ferrigno L, Laracca M, Milano F, Bellitti P, Serpelloni M, Piedrafita O C 2020 *2020 IEEE International Instrumentation and Measurement Technology Conference* (I2*MTC*) Dubrovnik Croatia, 25–28 May 2020 pp1–6
[45] Deak Z J 2015 *Association for Sensors and Measurement* (*AMA*) *Conferences* Nürnberg Germany, 19 –21 May 2015 pp245–250
[46] Chiang C Y, Jeng J T, Lai B L, Luong V S, Lu C C 2015 *J. Appl. Phys.* **117** 17A321
[47] Su Y H, Lu C C, Jeng J T, Hsu J H, Liao M H, Wu J C, Lai M H, Chang C R 2017 *IEEE Trans. Nanotechnol.* **17** 11
[48] Yan S, Zhou Z, Cao Z, Yang Y, Li Z, Chen W, Leng Q, Zhao W 2021 *2021 5th IEEE Electron Devices Technology & Manufacturing Conference* (*EDTM*) Chengdu China, 8 –11 April 2021 pp1–3
[49] Li R, Zhang S, Luo S, Guo Z, Xu Y, Ouyang J, Song M, Zou Q, Xi L, Yang X 2021 *Nat. Electron.* **4** 179
[50] TDK 2020 *TDK Product Catalog* [EB/OL]
[51] Lee Y, Hayakawa J, Ikeda S, Matsukura F, Ohno H 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 212507
[52] Almeida J, Freitas P 2009 *J. Appl. Phys.* **105** 07E722
[53] Orgassa D, Fujiwara H, Schulthess T, Butler W 1999 *Phys. Rev. B* **60** 13237
[54] Tezuka N, Ikeda N, Mitsuhashi F, Sugimoto S 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 162504
[55] Fujiwara K, Oogane M, Yokota S, Nishikawa T, Naganuma H, Ando Y 2012 *J. Appl. Phys.* **111** 07C710
[56] Lei Z, Li G, Egelhoff W F, Lai P, Pong P W 2011 *IEEE Trans. Magn.* **47** 602
[57] Nyquist H 1928 *Phys. Rev.* **32** 110
[58] Johnson J B 1928 *Phys. Rev.* **32** 97
[59] Ingvarsson S, Xiao G, Parkin S, Gallagher W, Grinstein G, Koch R 2000 *Phys. Rev. Lett.* **85** 3289
[60] Smith N, Arnett P 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 1448
[61] Egelhoff Jr W, Pong P, Unguris J, McMichael R, Nowak E, Edelstein A, Burnette J, Fischer G 2009 *Sens. Actuators, A* **155** 217
[62] Freitas P, Ferreira R, Cardoso S, Cardoso F 2007 *J. Phys.: Condens. Matter* **19** 165221
[63] Nowak E, Weissman M, Parkin S 1999 *Appl. Phys. Lett.* **74** 600
[64] Almeida J, Wisniowski P, Freitas P 2008 *IEEE Trans. Magn.* **44** 2569
[65] Liou S H, Zhang R, Russek S E, Yuan L, Halloran S T, Pappas D P 2008 *J. Appl. Phys.* **103** 07E920
[66] Kandiah K, Whiting F 1978 *Solid·State Electron.* **21** 1079
[67] Xi H, Loven J, Netzer R, Guzman J I, Franzen S, Mao S 2006 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **39** 2024
[68] Polovy H, Guerrero R, Scola J, Pannetier-Lecoeur M, Fermon C, Feng G, Fahy K, Cardoso S, Almeida J, Freitas P 2010 *J. Magn. Magn. Mater.* **322** 1624
[69] Torrejon J, Solignac A, Chopin C, Moulin J, Doll A, Paul E, Fermon C, Pannetier-Lecoeur M 2020 *Phys. Rev. Appl.* **13** 034031
[70] Garzon S, Chen Y, Webb R A 2007 *Physica E* (*Amsterdam, Neth.*) **40** 133
[71] Fermon C, Pannetier-Lecoeur M 2013 *Giant Magnetoresistance* (*GMR*) *Sensors* (Springer) pp47–70
[72] Wisniowski P, Almeida J M, Freitas P P 2008 *IEEE Trans. Magn.* **44** 2551
[73] Deak J G, Zhou Z, Shen W 2017 *AIP Adv.* **7** 056676
[74] Moulin J, Doll A, Paul E, Pannetier-Lecoeur M, Fermon C, Sergeeva-Chollet N, Solignac A 2019 *Appl. Phys. Lett.* **115** 122406
[75] Huang L, Yuan Z, Tao B, Wan C, Guo P, Zhang Q, Yin L, Feng J, Nakano T, Naganuma H 2017 *J. Appl. Phys.* **122** 113903
[76] Cui Y, Khodadadi B, Schäfer S, Mewes T, Lu J, Wolf S A 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 162403
[77] Valadeiro J P, Amaral J, Leitao D C, Ferreira R, Cardoso S F, Freitas P J 2015 *IEEE Trans. Magn.* **51** 4400204
[78] Tondra M, Daughton J M, Wang D, Beech R S, Fink A, Taylor J A 1998 *J. Appl. Phys.* **83** 6688
[79] Guerrero R, Pannetier-Lecoeur M, Fermon C, Cardoso S, Ferreira R, Freitas P 2009 *J. Appl. Phys.* **105** 113922
[80] Edelstein A S, Fischer G A 2002 *J. Appl. Phys.* **91** 7795
[81] Edelstein A, Fischer G, Pedersen M, Nowak E, Cheng S F, Nordman C 2006 *J. Appl. Phys.* **99** 08B317
[82] Guedes A, Jaramillo G, Buffa C, Vigevani G, Cardoso S, Leitao D, Freitas P, Horsley D 2012 *IEEE Trans. Magn.* **48** 4115
[83] Hu J, Pan M, Tian W, Chen D, Zhao J, Luo F 2012 *Appl. Phys. Lett.* **100** 244102
[84] Hu J, Pan M, Tian W, Chen D, Zhao J 2012 *Rev. Sci. Instrum.* **83** 055009
[85] Du Q, Hu J, Sun K, Chen D, Pan L, Che Y, Zhang X, Li P, Zhang B, Peng J 2019 *IEEE Electron Device Lett.* **40** 1824
[86] Hu J, Du Q, Pan M, Li P, Sun K, Wang W, Zhang J, Peng J, Qiu W, Chen D 2020 *2020 IEEE Sensors* Rotterdam Netherlands, October 25–28, 2020 pp1–4
[87] Zhang J, Pan M, Du Q, Hu J, Sun K, Yu Y, Zhang X, Luo H 2021 *Micromachines* **12** 722
[88] Liu Z, Chen J, Zou X 2021 *Sensors* **21** 87
[89] Pan L, Pan M, Hu J, Hu Y, Che Y, Yu Y, Wang N, Qiu W, Li P, Peng J 2020 *Sensors* **20** 1440
[90] Che Y, Hu J, Pan L, Li P, Pan M, Chen D, Sun K, Zhang X, Du Q, Yu Y 2020 *AIP Adv.* **10** 105032
[91] Zheng C, Zhu K, De Freitas S C, Chang J Y, Davies J E, Eames P, Freitas P P, Kazakova O, Kim C, Leung C W 2019 *IEEE Trans. Magn.* **55** 0800130
[92] Song D, Nowak J, Larson R, Kolbo P, Chellew R 2000 *IEEE Trans. Magn.* **36** 2545
[93] Vopsaroiu M, Blackburn J, Cain M G 2007 *J. Phys. D:Appl. Phys.* **40** 5027
[94] Hayakawa J, Ikeda S, Lee Y M, Sasaki R, Meguro T, Matsukura F, Takahashi H, Ohno H 2005 *Jpn. J. Appl. Phys.* **44** L1267
[95] Diao Z, Apalkov D, Pakala M, Ding Y, Panchula A, Huai Y 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 232502
[96] Aurelio D, Torres L, Finocchio G 2009 *J. Magn. Magn. Mater.* **321** 3913
[97] Jeng J T, Lu C C, Hsu H Y 2017 *Measurement* **109** 297
[98] Deak J, Jin I 2019 *IEEE Trans. Magn.* **55** 6700104
[99] Hainz S, de la Torre E, Guettinger J 2021 *AmE 2021-Automotive Meets Electronics; 12th GMM-Symposium* online, March 10–11, 2021 pp1–4
[100] Rohrmann K, Sandner M, Meier P, Prochaska M 2018 *IEEE International Instrumentation and Measurement Technology Conference* (I2MTC) Houston TX USA, May 14 –17, 2018 pp1–6
[101] Guo D, Cardoso F, Ferreira R, Paz E, Cardoso S, Freitas P 2014 *J. Appl. Phys.* **115** 17E513
[102] Lawrence D, Donnal J S, Leeb S 2016 *IEEE Sens. J.* **16** 6095
[103] Simmons L P, Welsh J S 2013 *5th International Conference on Computational Intelligence, Modelling and Simulation* Seoul Korea (South), September 24–25, 2013 pp69–74
[104] Sedaghat S B, Ganji B A 2019 *Microsyst. Technol.* **25** 217
[105] Fuji Y, Hara M, Higashi Y, Kaji S, Masunishi K, Nagata T,

Yuzawa A, Otsu K, Okamoto K, Baba S 2017 *19th International Conference on Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems (TRANSDUCERS)* Kaohsiung Taiwan, June 18–22, 2017 pp63–66

[106] Higashi Y, Fuji Y, Kaji S, Masunishi K, Nagata T, Yuzawa A, Otsu K, Okamoto K, Baba S, Ono T 2018 *IEEE Micro Electro Mechanical Systems (MEMS)* Belfast UK, January 21–25, 2018 pp1060–1063

[107] Fuji Y, Higashi Y, Kaji S, Masunishi K, Yuzawa A, Nagata T, Okamoto K, Baba S, Ono T, Hara M 2018 *IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM)* San Francisco CA USA, December 1–5, 2018 pp4.2.1–4.2. 4

[108] Bermúdez G S C, Fuchs H, Bischoff L, Fassbender J r, Makarov D 2018 *Nat. Electron.* **1** 589

[109] Tanwear A, Liang X, Liu Y, Vuckovic A, Ghannam R, Böhnert T, Paz E, Freitas P P, Ferreira R, Heidari H 2020 *IEEE Trans. Biomed. Circuits Syst.* **14** 1299

[110] Fujiwara K, Oogane M, Kanno A, Imada M, Jono J, Terauchi T, Okuno T, Aritomi Y, Morikawa M, Tsuchida M 2018 *Appl. Phys. Express* **11** 023001

[111] Hajba L, Guttman A 2016 *Biotechnol. Adv.* **34** 354

[112] Liu W J, Ou S L, Chang Y H, Chen Y T, Liang Y C, Chang C Y, Chu C L, Wu T H 2021 *Surf. Eng.* **37** 429

[113] Kim K, Hall D A, Yao C, Lee J R, Ooi C C, Bechstein D J, Guo Y, Wang S X 2018 *Sci. Rep.* **8** 1

REVIEW

Research progress of tunneling magnetoresistance sensor*

Zhou Zi-Tong [1)2)] Yan Shao-Hua [1)2)] Zhao Wei-Sheng [1)†] Leng Qun-Wen [2)‡]

1) (*School of Integrated Circuit Science and Engineering, Beihang University, Beijing* 100191, *China*)

2) (*Institute of Beihang-Goertek Microelectronics, Qingdao Research Institute, Beihang University, Qingdao* 266000, *China*)

(Received 11 October 2021; revised manuscript received 15 November 2021)

Abstract

Sensors play an important role in Internet of Things (IoT) industry and account for a rapidly growing market share. Among them, the magnetic sensor based on tunneling magnetoresistance (TMR) effect possesses great potential applications in the fields of biomedical, navigation, positioning, current detection, and non-destructive testing due to its extremely high sensitivity, small device size and low power consumption. In this paper, we focus on the development of TMR sensor technology routes, covering a series of research advances from a sensor transducer to three-dimensional magnetic field detection, and then to the applications. Firstly, we recall the development history of TMR sensors, explain its working principle, and discuss the method to improve the output linearity of single magnetic tunnel junction. Next, we state the Wheatstone-bridge structure, which can inhibit temperature drift in detail and review several methods of fabricating the full bridge of TMR sensors. Furthermore, for the market demand of three-dimensional magnetic field detection, we summarize the methods of designing and fabricating three-dimensional sensing structure of the TMR sensor. At the same time, we list several optimization schemes of TMR sensor performance in terms of sensitivity and noise level. Finally, we discuss two types of emerging applications of TMR sensors in recent years. The TMR sensors can also be used in intelligence healthcare due to their ultra-high sensitivity. In addition, devices from the combination of spin materials and MEMS structure have attracted wide attention, especially, because of the large commercial market of microphones, spin-MEMS microphones utilized TMR techniques will be the next research hotspot in this interdisciplinary field.

Keywords: tunneling magnetoresistance sensors, linearization methods, sensor noise, intelligent applications

PACS: 85.75.Ss, 73.43.Qt, 75.47.Gk, 85.70.–w **DOI:** 10.7498/aps.71.20211883

* Project supported by the Key Research and Development Program of Shandong Province, China (Grant No. 2021CXGC010109), the Beijing Municipal Science and Technology Project, China (Grant No. Z201100004220002), and the International Collaboration Project, China (Grnat No. B16001).

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

‡ Corresponding author. E-mail: lengqw@bhqditi.com

物理学报 Acta Physica Sinica
Chinese Physical Society
Institute of Physics, CAS

有机自旋电子器件中的自旋界面研究进展

李婧　丁帅帅　胡文平

Research of spinterface in organic spintronic devices

Li Jing　Ding Shuai-Shuai　Hu Wen-Ping

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 71, 067201 (2022)　DOI: 10.7498/aps.71.20211786
在线阅读 View online: https://doi.org/10.7498/aps.71.20211786
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

二维有机拓扑绝缘体的研究进展
Research progress of two-dimensional organic topological insulators
物理学报. 2018, 67(23): 238101　https://doi.org/10.7498/aps.67.20181711

基于光子晶体的有机太阳能电池研究进展
Research progress of organic solar cells based on photonic crystals
物理学报. 2021, 70(12): 128804　https://doi.org/10.7498/aps.70.20201805

自旋电子太赫兹源研究进展
Research advances in spintronic terahertz sources
物理学报. 2020, 69(20): 200703　https://doi.org/10.7498/aps.69.20200623

有机分子吸附和衬底调控锗烯的电子结构
Effects of organic molecule adsorption and substrate on electronic structure of germanene
物理学报. 2021, 70(6): 063101　https://doi.org/10.7498/aps.70.20201657

基于超薄发光层及双极性混合间隔层的白光有机发光器件研究
White organic light emitting devices based on ultrathin emitting layer and bipolar hybrid interlayer
物理学报. 2019, 68(1): 017202　https://doi.org/10.7498/aps.68.20181803

非周期微纳结构增强有机发光二极管光耦合输出的研究进展
Research progress of light out-coupling in organic light-emitting diodes with non-period micro/nanostructures
物理学报. 2018, 67(20): 207801　https://doi.org/10.7498/aps.67.20181209

专题: 固态单量子体系的调控与应用

有机自旋电子器件中的自旋界面研究进展*

李婧[1)] 丁帅帅[1)†] 胡文平[1)2)‡]

1) (天津大学理学院, 天津市分子光电科学重点实验室, 天津 300072)

2) (天津大学福州联合学院, 福州 350207)

(2021 年 9 月 25 日收到; 2021 年 10 月 28 日收到修改稿)

自旋器件有望实现量子信息存储、传感和计算, 是下一代数据存储和通信的理想器件. 与无机自旋器件相比, 有机自旋器件不仅可以实现传统无机自旋器件的功能, 而且在同一有机自旋阀器件中会同时测到正负磁电阻信号, 这是因为有机分子与铁磁电极在界面会发生自旋杂化而产生独特的自旋界面. 通过控制自旋界面, 可以改变界面处分子能级展宽和偏移程度, 从而实现对磁电阻信号的可控调制. 有机自旋阀器件发展迅速, 但仍有一些问题亟待研究, 如对自旋界面进行识别和表征, 以及利用自旋界面对有机自旋阀信号进行操控等. 针对上述问题, 本文首先综述了有机自旋阀的基本原理, 通过对比无机有机材料能级结构的差异解释了有机自旋阀中自旋界面形成的原因, 对于有机自旋阀中磁电阻信号的增强和反转现象, 利用自旋界面模型中能级展宽和偏移进行了解释; 接着列举了自旋界面的实验识别案例, 如利用对表面敏感的表征技术对自旋界面进行识别以及设计新颖的器件结构验证自旋界面的存在等; 然后汇总了利用自旋界面调制自旋信号的相关工作, 自旋界面的调制可以通过电场调节铁电层的铁电极化、诱导铁磁电极相变、界面化学工程和磁交换相互作用等方式实现; 最后总结了有机自旋界面中仍需解决的问题, 并对有机自旋界面的识别和可控利用进行了展望.

关键词: 有机自旋阀, 自旋界面, 有机自旋电子学, 磁电阻

PACS: 72.25.Mk, 96.60.Hv, 73.43.Qt, 85.75.–d **DOI:** 10.7498/aps.71.20211786

1 引 言

人们一度认为有机物是绝缘体, 直到 1977 年 Heeger, MacDiarmid 和 Shirakawa 等[1] 发现一定程度的掺杂可使有机物展现出半导体的性质. 这一发现打开了有机半导体的新局面, 为有机电子学的迅速发展奠定了基础. 1974 年, Aviram 和 Ratner[2] 提出利用单分子制备整流器, 建立了分子结构和电学行为之间的联系. 这预示着未来电子器件中的电子组件有望被分子器件取代, 实现微型化的终端. 对于分子器件的探索一直是微型化器件领域的研究热点, 尤其是利用分子自旋自由度的自旋电子器件, 在量子计算和存储领域有着巨大的潜力[3–8]. 自旋电子器件可以调控器件中的自旋电子, 一种典型的自旋电子器件就是自旋阀[9–12]. 如图 1(a) 所示, 其器件结构为一种类似三明治的结构, 即在两层铁磁 (ferromagnetic, FM) 电极之间夹入一层非磁 (non-ferromagnetic, NM) 材料[13,14]. 通常情况下, 在外加磁场的作用下, 当两端的铁磁电极磁化方向平行时器件应呈现低电阻状态; 反之, 当两个电极磁化方向反平行时, 器件应呈现高电阻状态 (图 1(b)), 但在有机自旋阀器件中会出现反常的情况, 在这里先借用典型自旋阀器件中电阻的变化对

* 国家自然科学基金 (批准号: 52003190, 21875158, 91833306, 51633006, 51733004) 和国家重点研发计划 (批准号: 2017YFA0204503) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: dingshuaishuai@tju.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: huwp@tju.edu.cn

© 2022 中国物理学会 Chinese Physical Society

其进行简单介绍, 有机自旋阀器件中出现的反常现象在后文详细展开. 当两个电极之间的非磁材料为有机半导体 (organic semiconductor, OSC) 时, 这种器件便称为有机自旋阀 (organic spin valve, OSV), 相关研究领域也被称为有机自旋电子学或分子自旋电子学. 2004 年 Shi 课题组[15] 首次在垂直有机自旋阀器件 ($La_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$)LSMO/Tris (8-hydroxyquinolinato) aluminum molecule (Alq_3, 130 nm)/Co 中观察到了磁电阻 (magnetoresistance, MR) 现象, 在大约 11 K 下测得了高达 40% 负磁电阻. 得益于有机材料的独特优势及特殊的界面效应, 有机自旋阀近年来受到了广泛关注.

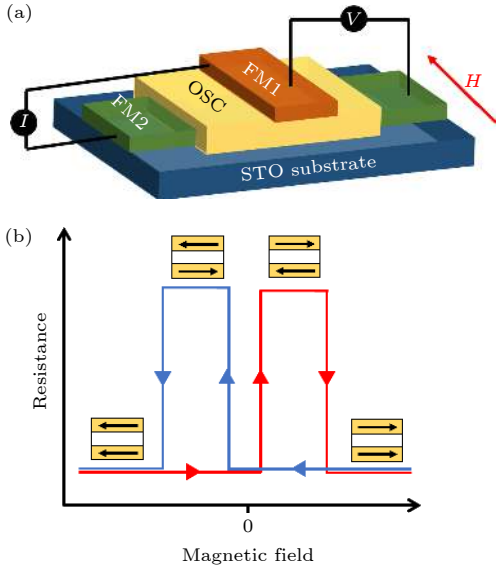


图 1 (a) 有机自旋阀器件示意图; (b) 有机自旋阀器件中随着施加磁场变化的理想磁电阻曲线

Fig. 1. (a) Schematic of organic spin valve device; (b) ideal MR curve when sweeping the applied magnetic field on organic spin valve devices.

在自旋阀中测得磁阻信号的重要条件之一就是需要材料在两铁磁电极之间维持良好的自旋传输, 因而具有长自旋载流子寿命的材料在自旋阀器件中颇有优势, 这一特性为保持和操控自旋信号提供了有利条件. 相比于无机材料, 有机材料具柔性、可大面积制备、成本低、光电特性丰富[16] 等优点, 有希望用于制备大面积阵列化柔性电子器件[8,17–21]. 更为重要的是, 有机材料受到的自旋散射作用相对较弱, 并且具有长的自旋载流子寿命[22]. 有机材料受到自旋-轨道耦合作用[23] 及超精细相互作用较弱, 相比无机材料具有更长的自旋寿命[24,25]. 具体来讲, 自旋-轨道耦合的强度与原子序数的 4 次方 (Z^4) 成正比, 而通常组成有机物的原子如碳、氢等的相对质量更小, 因而受到的自旋-轨道耦合影响较弱; 不仅如此, 因为 C^{12} 核自旋量子数为零, 自旋载流子受到的超精细相互作用的影响也较小[26]. 从能级结构上看, 无机材料中电子在能带中离域, 而有机材料会分裂为不同的能级. 相对而言, 在有机材料中电荷自旋载流子寿命更长, 可以保持至微秒, 远大于无机半导体的寿命 (皮秒-纳秒量级), 但有机材料较低的迁移率限制了载流子的自旋扩散长度, 约为纳米级[5,14,27]. 尽管如此, 有机材料具有在分子结构上十分多变的独特优势, 可以通过分子工程来改变有机物的结构, 以实现广泛的功能和特性, 如分子自旋光伏器件 (molecular spin photovoltaic, MSP) 和自旋极化有机发光二极管 (spin-polarized organic light-emitting diode, spin-OLED) 等[16,28]. 总的来说有机材料具有优异性质, 有望通过优化自旋载流子传输、分子结构修饰来实现多功能有机自旋阀器件[4,29–31].

有机自旋阀器件的相关研究在飞速发展, 在提升铁磁电极到有机半导体界面的自旋注入效率、增加应用和功能、开发室温条件下的有机自旋阀器件及对界面效应的研究涌现出了很多优秀的研究工作[32–39]. 其中在提升自旋注入效率方面, Prezioso 等[34,38] 提出 MR 信号弱的部分原因是注入效率过低, 当使用 AlO_x 代替 Al_2O_3 后在 100 K 条件下 MR 值增大至 22%. 在 Hueso 课题组[10] 的报道中, 在电极和有机材料浴铜灵 (bathocuproine, BCP) 之间插入各种厚度的 AlO_x 以研究传输机理. 相对厚度较薄的 AlO_x 层允许自旋电子向有机层有效注入, 器件的磁电阻对温度有强的依赖性, 证明在有机层中发生了电荷传输; 而厚 AlO_x 层阻碍了自旋电子从底电极向有机层的注入, AlO_x 层在器件中形成了无机隧穿层, 器件的电阻值非常高, 并且对温度依赖性较弱, 这种情况下只能在薄 BCP 层测得隧穿传输的 MR 信号. Zhang 课题组[40] 发现将聚合物半导体与惰性半导体共混会显著影响载流子传输和自旋扩散行为, 使得自旋传输长度显著增大. 在探索分子自旋阀功能方面, Hueso 课题组[33] 将具有光响应性质的材料 $F_{16}CuPc$ (fluorinated copper phthalocyanine, $F_{16}CuPc$) 引入自旋阀中, 在室温和光激发下器件可以呈现出 4 种不同的电阻态, 成功构筑了一种光响应分子自旋阀器件. 在实现室温自旋器件的研究中, 通常情况下自旋阀的

磁电阻会随着温度的升高而减小, 在室温条件下磁电阻信号迅速减弱. 如向有机自旋阀器件的铁磁电极/有机物界面加入氧化物势垒, 可以更好地保持器件磁电阻. Dediu 等[13,41] 报道了 LSMO/Alq_3/Al_2O_3/Co 自旋器件, 在室温下实现了 0.15% 的磁电阻, 氧化物的插入一定程度上也避免了器件短路. 在有机电子器件中对极性层进行修饰可以降低阳极功函改变注入势垒, 增强在有机半导体中的电子或空穴注入[42,43]. 在众多优化有机自旋阀器件性能的探索中, 越来越多的研究指出界面起到了关键作用, 因而关注有机自旋阀器件中界面问题变得十分迫切.

在有机自旋阀中, 有机分子会与电极发生自旋杂化, 形成独特的自旋界面[44–46], 在测试中会出现非常特殊的实验现象: 相同材料和结构组成的器件, 其磁电阻变化并不稳定, 有时呈现正磁电阻, 有时呈现负磁电阻[14,44,46–48]. 2010 年, Barraud 等[44] 构筑了 LSMO/Alq_3/Co 磁性隧道结 (magnetic tunnel junction, MTJ), 磁电阻率超过了 300% 并表现出了负磁响应. 针对这一特殊的实验现象, 他们认为这是由于铁磁电极和有机分子在界面处发生了轨道杂化, 出现了一个新界面即自旋界面, 并提出了相关模型来描述自旋依赖的金属电极和有机分子之间的杂化. 在自旋界面处, 杂化会使得有机分子的态密度 (density of states, DOS) 发生展宽和偏移, 也就意味着界面起到了自旋过滤作用, 从而显著影响有机自旋器件中的自旋信号. 后续针对自旋界面的研究涌现了更多的研究工作, 如 Hueso 课题组[49] 在有机层上方或者下方引入 LiF 实现了磁电阻的正负响应. Zhang 课题组[23] 最近的研究发现在 Co/H_2Pc/Co 器件结构中, 对 MR 响应产生的影响主要是 Co/H_2Pc 界面发生杂化, 显著降低了 Co 电极的磁化强度. Mi 课题组[50] 通过第一性原理计算了 LSMO/T_4/LSMO 和 Co/T_4/LSMO 自旋阀器件的自旋依赖传输特性, 表明具有大空间自旋极化的自旋界面可以帮助实现大的隧穿磁电阻 (tunnelling magnetoresistance, TMR) 信号. Lu 课题组[51] 构筑了基于 $La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$/poly(vinylidene fluoride)(PVDF)/Co 磁性隧道结, 研究发现通过电学切换 PVDF 势垒的铁电极化程度可以改变隧穿磁电阻信号, 实现对自旋界面的操控. 可以预见, 未来对分子自旋态进行的研究会更为深入, 如果能够通过改变自旋界面或操控电极对有机自旋阀中的自旋电子进行调控, 那么就有望实现量子信息存储、计算并发展下一代数据存储和通信设备.

本综述首先简要介绍了有机自旋阀的工作原理及性能参数; 对比了无机和有机材料的能级结构差别并解释了有机自旋阀中独特的自旋界面效应, 详细介绍了自旋界面模型, 并分析了自旋界面处不同程度的能级展宽和偏移对输出磁电阻信号的影响; 然后介绍了自旋界面的直接表征识别和在器件中存在的证明; 最后详细介绍了近年来利用有机自旋阀器件中自旋界面进行调控和应用的工作及最新研究进展.

2 有机自旋阀与自旋界面

有机自旋阀中出现反常的负磁电阻的现象, 与有机自旋阀中独特的有机/铁磁电极界面分不开. 首先介绍了有机自旋阀的基本原理, 包括磁性隧道结及巨磁阻器件 (giant magnetoresistance, GMR) 的工作原理, 还比较了有机和无机物能级结构的区别, 并解释了铁磁电极与有机物界面发生杂化后磁电阻信号反转的原因, 引入了有机自旋界面模型, 讨论了模型中能级展宽和偏移程度不同而对应得到不同自旋信号的原因.

2.1 有机自旋阀中的基本概念及工作原理

2.1.1 铁磁电极的自旋极化

根据过渡金属铁磁体费米能级处态密度的不同, 电子可以分为自旋向上、自旋向下两个方向. 比如过渡金属 Fe, Co 和 Ni 的 d 带很接近费米能级且能带宽度比离域的 s 带更小, 所以在费米能级处 d 带态密度占主导地位. 离域的 s 带轨道传输电子, d 轨道使得电子呈现铁磁性. 但事实上在费米能级附近 s-d 轨道会发生耦合, 从而 s 电子也可以进行自旋极化传输. 基于过渡金属铁磁体 d 带分裂出的自旋向上和自旋向下的电子不会发生自旋翻转散射的假设, 可以对电极自旋极化程度进行计算, Mott 提出在铁磁体中总的自旋极化程度取决于自旋多子与自旋少子的差, 铁磁电极的净自旋极化值 P 定义为

$$P = \frac{N_\uparrow - N_\downarrow}{N_\uparrow + N_\downarrow}, \tag{1}$$

其中 $N_\uparrow$ 和 $N_\downarrow$ 分别代表自旋向上和自旋向下电子在费米能级处的态密度.

一般来说对于典型的 3d 铁磁过渡金属其自旋极化值分别为 35% (Co), 40% (Fe) 和 23% (Ni), 此外理论上半金属铁磁电极 LSMO 在居里温度以下可以实现 100% 的自旋极化[5].

2.1.2 有机自旋阀的工作原理

有机自旋阀器件的测试过程通常为: 先在两端的铁磁电极上施加一个大的正向磁场, 驱使铁磁电极具有相同的磁化方向, 此时体系呈现一个低电阻状态; 随后, 当继续施加磁场到磁场强度小于零后, 具有较小矫顽力的电极将先行扭转磁化方向, 两个电极磁化方向反平行, 此时器件呈现高电阻状态, 当磁场强度继续减小后器件又会呈现低电阻状态; 接下来同样的过程在磁场由正向负扫描方向上重复进行. 在铁磁电极相对磁化方向平行和反平行时器件电阻的相对变化称之为磁电阻[5,30]:

$$\mathrm{MR} = (R_{\mathrm{AP}} - R_{\mathrm{P}})/R_{\mathrm{P}}, \tag{2}$$

式中, R_{AP} 和 R_{P} 分别代表器件中两铁磁电极处于磁化方向反平行和平行状态的电阻.

2.1.3 磁性隧道结和巨磁阻器件

根据非磁层的不同, 可以分别定义为磁性隧道结和巨磁阻器件.

磁性隧道结: 当两个电极之间为一个薄绝缘层时, 这样的器件称之为磁性隧道结[50]. 在该类器件中, 自旋电流并不在非磁层传输, 而是在两个电极之间直接隧穿通过绝缘层. Jullière 定义的隧穿磁电阻的计算公式为[52,53]

$$\mathrm{TMR} = \frac{R_{\mathrm{AP}} - R_{\mathrm{P}}}{R_{\mathrm{P}}} = \frac{2P_{\mathrm{R}}P_{\mathrm{L}}}{1 - P_{\mathrm{R}}P_{\mathrm{L}}}, \tag{3}$$

其中 $P_{\mathrm{L(R)}} = \dfrac{N^{\uparrow}_{\mathrm{L(R)}} - N^{\downarrow}_{\mathrm{L(R)}}}{N^{\uparrow}_{\mathrm{L(R)}} + N^{\downarrow}_{\mathrm{L(R)}}}$是左 (L) 和右 (R) 电极的自旋极化率.

隧穿磁电阻效应主要取决于两个电极之间的自旋极化, 在这种器件中, 自旋极化率一般只依赖于铁磁金属. 自旋电子传输机理如图 2 所示, 图 2(a) 和图 2(b) 分别为铁磁电极/绝缘层/铁磁电极器件的平行和反平行磁化状态. 图 2(c) 和图 2(d) 分别是电极在平行和反平行状态下的能带结构, 虚线是电子隧穿路径. 当两个铁磁层的自旋电子的子能带平行时, 自旋电子隧穿概率更高, 器件体现出更小的磁阻; 反之, 当电极反平行时, 自旋电子隧穿概率降低, 器件的磁阻更大. 根据 Mott 二流体模型, 器件总电阻可以描述为一个简单的电阻网络模型. 如图 2(e) 和图 2(f) 所示, 在假设自旋向上和自旋向下的电子具有独立传输路径的前提下, 两个铁磁层磁化方向平行时器件呈现较低电阻值, 反平行时器件总电阻值较高[54,55].

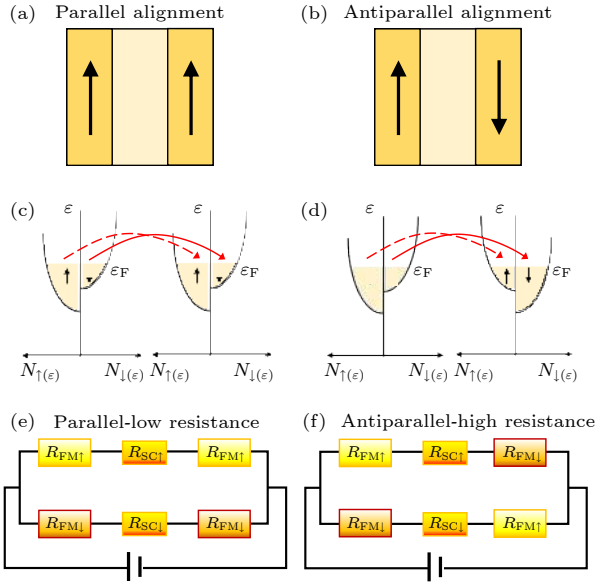


图 2 (a) 和 (b) 磁性隧道结中铁磁电极在平行和反平行磁化状态的结构示意图; (c) 和 (d) 在平行和反平行磁化状态下铁磁层的能带结构; (e) 和 (f) 在磁化方向平行和反平行状态下的双电阻网络模型[54]

Fig. 2. (a) and (b) Schematics shows different states of ferromagnetic electrode with parallel and antiparallel magnetization in MTJ; (c) and (d) band structure of ferromagnetic layer for parallel and antiparallel magnetization; (e) and (f) two-resistor network model for magnetization of parallel and antiparallel alignment[54].

巨磁阻器件: 当两个电极之间是非磁导体或半导体, 并且中间层厚度足够厚以至于电子不能通过隧穿传导到另一个电极时, 对应的器件称为自旋阀器件, 测得的信号称为巨磁阻. 自旋电子从一个铁磁电极经由非磁导体或半导体层向另一个铁磁电极传输的过程中, 经过自旋相关散射使得自旋极化率降低, 自旋极化以指数形式衰减, 并且衰减速度与自旋扩散长度相关. 巨磁阻可描述为[15,54]

$$\mathrm{GMR} = \frac{\Delta R}{R_{\mathrm{P}}} = \frac{2P_1P_2\exp(-d/\lambda_{\mathrm{s}})}{1 - P_1P_2\exp(-d/\lambda_{\mathrm{s}})}, \tag{4}$$

其中 λ_{s} 为自旋扩散长度, d 代表中间层的厚度.

虽然在巨磁阻中引入了很多其他参数, 在假设非磁层中自旋向上和自旋向下的电子独立传输的前提下, 仍可以将其简单描述为一个电阻网络模型.

2.2 自旋界面模型

2.2.1 有机分子的特性

如图 3 所示, 有机材料与无机材料有着完全不同的能级结构, 无机材料具有价带和导带, 电子在其中离域, 而有机材料能级分立, 具有最高占据分子轨道 (highest occupied molecular orbital, HOMO) 和最低未占分子轨道 (lowest unoccupied molecular orbital, LUMO)[56]. 有机分子间通过范德瓦耳斯力相互吸引, 根据分子排布的不同可以形成非晶、多晶或单晶. 因为范德瓦耳斯力比共价键和离子键的作用力更弱, 因而有机材料会表现出比无机材料更为柔软的性质[57]. 但有机分子间的轨道重叠通常较小, 阻碍了电子的离域, 因而有机材料导电性较差. 根据轨道的重叠程度不同, 在有机材料中通常有带状传输和跳跃传输两种传输模式[58,59]. 当 π 轨道具有较大重叠时, 电子在能级中离域, 形成准连续态, 此时电子可以通过带状传输输运, 如 TTF-TCNQ 是带状传输模式[60]. 当重叠程度较弱时, 电子会从一个分子的局域态跳跃到另一个分子上, 即跳跃传输, 这也是大部分有机分子的电荷输运方式, 如 Alq_3 在局域态之间的电子跳跃也可以描述为声子辅助隧穿[57,61].

当有机物靠近电极时, 分子能级会相应发生变化. 以有机物的 LUMO 能级为例, 当有机分子为孤立分子时, LUMO 能级寿命是无限的, 且能级能量是确定的, 与金属电极接触后, 分子能级与金属发生杂化和耦合, 造成能级展宽和偏移. 因为分子能级寿命有限, 并且电荷有一定概率会逃离金属, 这就导致能量 E 不确定, 而引发有限能级展宽 $\Gamma \approx \hbar/\tau$, 其中 Γ 为分子能级展宽值, τ 为分子能级的寿命, $\hbar$ 代表约化普朗克常数. 根据一级近似, 能级展宽宽度与金属的态密度有关. 由于有机分子和电极之间相互作用和杂化程度不同, 能级展宽的范围从毫电子伏特到电子伏特不等[62]. 此外, 由于与金属的相互作用, 分子能级的能量会从单个分子起始位置 ε_0 偏移到 $\varepsilon_{\rm eff}$. 这一偏移取决于金属的态密度, 也受到界面偶极或镜像力的影响[63].

2.2.2 自旋界面

考虑到有机分子在靠近铁磁电极分子能级会发生偏移和展宽, Barraud 等[44] 首次定义了有效电极, 并给出了相应的公式和推导. 这一有效电极应包含铁磁金属和第一层分子层, 界面处有机分子的能级、过渡金属的 3d 能带结构、s 和 d 带以及各向异性等因素都需要考虑在内[46]. 如图 4 所示, 对于铁磁电极来说, 自旋向上和自旋向下的态密度不同 ($D^{\uparrow}_{\rm FM}(E) \neq D^{\downarrow}_{\rm FM}(E)$). 因而自旋向上和自旋向下的分子能级将会退简并为两种能量 ($\varepsilon^{\uparrow}_{\rm eff} \neq \varepsilon^{\downarrow}_{\rm eff}$), 对应两种不同的展宽宽度 ($\Gamma^{\uparrow} \neq \Gamma^{\downarrow}$). 铁磁金属和分子的耦合会对能级展宽和偏移进行加权, 自旋展宽的加权态密度可以表示为

$$\Gamma^{\uparrow(\downarrow)}(E) = 2\pi \sum_{i\uparrow(\downarrow)} \left|V_{i\uparrow(\downarrow)}\right|^2 \delta\left(E_i - E\right), \qquad (5)$$

其中 $V_{i\uparrow(\downarrow)}$ 是离散分子态和金属电极的自旋依赖态 $i^{\uparrow(\downarrow)}$ 之间的耦合, $\sum_{i\uparrow(\downarrow)} \delta(E_i - E)$ 是所有态的总和, 并且可以将 $V_{i\uparrow(\downarrow)}$ 看作恒定值 $V_{i\uparrow(\downarrow)} \approx V$, 其展宽程度与铁磁电极的态密度 $\Gamma^{\uparrow(\downarrow)}(E) \propto D^{\uparrow(\downarrow)}_{FM}(E)$ 直接相关. 铁磁金属和分子杂化诱导了分子轨道的自旋极化, 发生自旋依赖的展宽和偏移, 展宽和偏移程度取决于铁磁金属和分子之间耦合的特性.

因为金属电极和有机分子之间的相互作用, 需要引入自旋界面来重新定义有效电极, 也就是说新的有效电极由铁磁电极和自旋杂化分子层共同构成. 分子能级的展宽和偏移可以用态密度的洛伦兹分布来描述, 新有效电极的态密度 ($D^{\uparrow(\downarrow)}_{\rm int}$) 与自旋

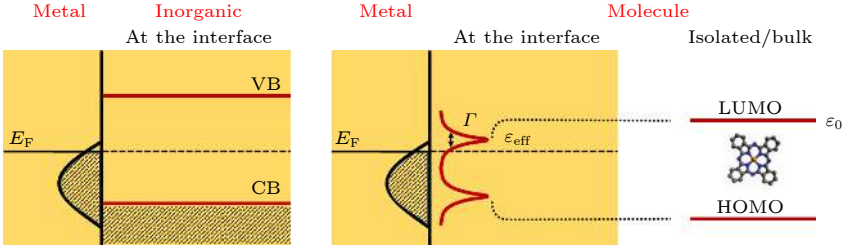


图 3 无机材料和有机物材料分子的能级结构示意图, 以及无机和有机材料在接近铁磁电极后能级发生的不同变化的示意图[46]

Fig. 3. Schematic diagram of the band structure of inorganic materials and organic materials, and the schematic diagram of the energy difference between inorganic and organic molecule closed to a ferromagnetic electrode[46].

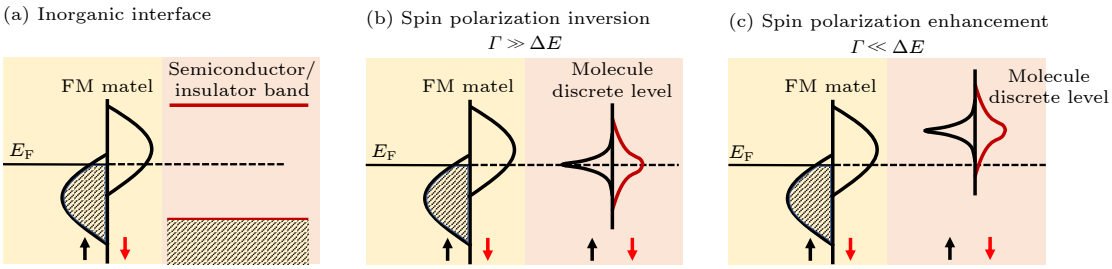


图 4 自旋界面的示意图 (a) 无机物和铁磁电极接触界面的导带和价带示意图; (b) 自旋界面处当 $\Gamma \gg \Delta E$ 时会诱导自旋极化的反转; (c) $\Gamma \ll \Delta E$ 时会造成自旋极化增强[46]

Fig. 4. Schematics of spinterface[46]: (a) Schematics of conduction and valence band structure at inorganic/FM interface; (b) inversed spin-polarization case of $\Gamma \gg \Delta E$ at the spinterface; (c) enhanced spin-polarization case of $\Gamma \ll \Delta E$ at the interface[46].

依赖展宽 $\Gamma^{\uparrow(\downarrow)}$ 和偏移程度 $\varepsilon_{\rm eff}^{\uparrow(\downarrow)}$ 相关:

$$D_{\rm int}^{\uparrow(\downarrow)}(E)=\frac{\Gamma^{\uparrow(\downarrow)}/2\pi}{\left(E-\varepsilon_{\rm eff}^{\uparrow(\downarrow)}\right)^2+\left(\Gamma^{\uparrow(\downarrow)}/2\right)^2}, \tag{6}$$

其中 $\Gamma^{\uparrow(\downarrow)}$ 和 $\varepsilon_{\rm eff}^{\uparrow(\downarrow)}$ 是每一个自旋界面的参数, 可以通过计算或者从输运测试中提取. 自旋极化的计算与铁磁电极相似, 不同的是铁磁金属的自旋依赖态密度由有效电极的态密度计算所得, 此时将界面处的自旋极化定义为

$$P_{\rm int}=\frac{D_{\rm int}^{\uparrow}-D_{\rm int}^{\downarrow}}{D_{\rm int}^{\uparrow}+D_{\rm int}^{\downarrow}}. \tag{7}$$

分子能级的展宽和偏移程度会显著影响输出的磁电阻信号, 需要分两种情况考虑, 即分子能级的展宽远大于偏移 ($D_{\rm int}^{\uparrow(\downarrow)}:\Gamma\gg\Delta E$) 和分子能级的偏移远大于展宽 ($D_{\rm int}^{\uparrow(\downarrow)}:\Gamma\ll\Delta E$), 其中 $\Delta E=E_{\rm F}-\varepsilon_{\rm eff}^{\uparrow(\downarrow)}$.

当 $\Gamma\gg\Delta E$ 时, 如图 4(b) 所示, 对应于较大的能级展宽 Γ, 即在界面处产生了强烈的耦合; 亦或 Γ 很弱, 但由于镜像力或偶极效应使得 $\varepsilon_{\rm eff}^{\uparrow(\downarrow)}$ 趋近于 $E_{\rm F}$, 则 ΔE 趋近于 0. 此时对应的自旋界面的态密度应改写为 $D_{\rm int}^{\uparrow(\downarrow)}\approx\dfrac{1}{\Gamma^{\uparrow(\downarrow)}}$, 那么 $D_{\rm int}^{\uparrow(\downarrow)}\propto\dfrac{1}{D_{\rm FM}^{\uparrow(\downarrow)}}$. 由 (7) 式可知, 这将会导致有效的自旋界面态密度与原始的铁磁电极成比例的反转:

$$P_{\rm int}=-\frac{\Gamma^{\uparrow}-\Gamma^{\downarrow}}{\Gamma^{\uparrow}+\Gamma^{\downarrow}}\approx-\frac{D_{\rm FM}^{\uparrow}-D_{\rm FM}^{\downarrow}}{D_{\rm FM}^{\uparrow}+D_{\rm FM}^{\downarrow}}=-P_{\rm FM}. \tag{8}$$

当 $\Gamma\ll\Delta E$ 时, 对应于分子能级只发生轻微偏移, 展宽值 Γ 相比于 ΔE 小到可以忽略. 这种情况可认为是在分子和金属之间产生了弱耦合, 其中展宽值相比于能量偏移值 $\Delta E=E_{\rm F}-\varepsilon_{\rm eff}^{\uparrow(\downarrow)}$ 来说很小. 此时 $D_{\rm int}^{\uparrow(\downarrow)}\approx\dfrac{\Gamma^{\uparrow(\downarrow)}}{\left(\Delta E^{\uparrow(\downarrow)}\right)^2}$, $D_{\rm int}^{\uparrow(\downarrow)}\propto\dfrac{D_{\rm FM}^{\uparrow(\downarrow)}}{\left(\Delta E^{\uparrow(\downarrow)}\right)^2}$, 有效自旋界面态密度会维持与原始电极相同的自旋极化方向, 并且态密度大小与 $\left(\Delta E^{\uparrow(\downarrow)}\right)^2$ 相关. 向 (7) 式中代入近似的 $D_{\rm int}^{\uparrow(\downarrow)}$, 可以得到

$$P_{\rm int}=\frac{\Gamma^{\uparrow}/\Delta E^{\uparrow 2}-\Gamma^{\downarrow}/\Delta E^{\downarrow 2}}{\Gamma^{\uparrow}/\Delta E^{\uparrow 2}+\Gamma^{\downarrow}/\Delta E^{\downarrow 2}}>P_{\rm FM}. \tag{9}$$

因而相比于原始铁磁电极, 自旋依赖的偏移 $\varepsilon_{\rm eff}^{\uparrow(\downarrow)}$ 起自旋过滤作用, 使得自旋极化增强. 如图 4(c) 所示, 当展宽更小且距金属费米能级更远, 或者展宽更大且距金属费米能级更近时, 可以获得自旋增强效应. 总之通过建立一个简单的模型证明了可以利用界面处的自旋依赖杂化态调制自旋信号.

3 自旋界面的实验研究

铁磁电极和有机分子的界面在自旋器件中至关重要, 研究自旋界面处电子结构和磁学性质对优化自旋极化率和自旋注入势垒有着重要意义. 自旋界面处发生的变化可以通过自旋界面模型来进行理论预测, 也可以从实验上直接观察, 利用对表面敏感的表征可以对界面分子的电导等进行直接表征, 而在器件中可以更有力地证明自旋界面的存在和作用, 如通过改变铁磁电极和分子界面来影响磁电阻信号.

有很多实验手段可以用于表征自旋界面, 比如自旋极化扫描隧道显微镜/光谱 (spinpolarized-scanning tunneling microscopy/spectroscopy, SP-STM/STS)、X 射线磁圆二色谱 (X-ray magnetic circular dichroism, XMCD) 和 X 射线近边吸收精细结构 (near edge X-ray absorption fine structure, NEXAFS) 等. 因为酞菁小分子、富勒烯和 Alq_3 等结构较为简单, 所以常被用以研究自旋界面. 如

图 5(a) 所示, 在实验中可以直接观察到自旋极化反转, 他们通过 SP-STM 技术探测了吸附在 Fe 表面的 H_2Pc 分子: H_2Pc 分子是非磁性的, 但当它吸附在 Fe 表面就可以在分子上观察到自旋极化, 且自旋极化的方向与 Fe 电极相反[64]. 如图 5(b) 所示, 通过 SP-STM 可以直接测量到沉积在 Cr 表面的 C_{60} 分子的自旋依赖的能量偏移, 从光谱计算提取的 TMR 值高达 100%. 在该体系中出现如此大的磁电阻可归因于自旋依赖的展宽和分子轨道的偏移导致自旋极化增强[65].

如图 5(c)—(h) 所示, Fahlman 课题组[66] 使用 X 射线光电子能谱 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)、紫外光电子能谱 (ultroviolet photoelectron spectrometer, UPS)、NEXAFS 和 XMCD 对Co/TNAP (11, 11, 12, 12-tetracyanonaptho-2, 6-quinodimethane, TNAP) 界面及 Co/TNAP/OSCs 进行了研究. 通过 UPS 谱 (图 5(c)—(e)) 证明了 TNAP 层有效降低了空穴注入势垒, 并在器件中发现空穴注入增强, 这为通过改变 TNAP 界面层厚度来改变势垒提供了可能性. 通过比较 UPS 峰的变化证明了在 Co 和 TNAP 之间存在杂化界面态 (hybridized interface states, HIS). XMCD (图 5(f)) 可以定量地描述 TNAP 吸附对表面 Co 原子磁矩的影响. 不仅如此, 他们使用 NEXAFS 表征 (图 5(g)) 得到了与 UPS 测试一致的结论, 在 TNAP/Co 界面通过 N 原子产生了强相互作用, 并且 TNAP 和 Co 之间发生了电荷转移, 前线轨道发生了弱杂化[66].

在器件中也有非常多的例子表明自旋界面对磁电阻信号存在影响, 比如有在 Co/CoPc/Co 磁性隧道结器件中测得磁电阻信号的反转: 当在磁性隧道结中使用两个对称的 Co 电极时, 根据 Jullière 模型本应为正 MR 值, 但在器件中却可以看到负 TMR 信号输出, 说明只在一个界面处发生了自旋反转. 因此即使是在使用同样电极的器件中, Co/CoPc 和 CoPc/Co 的自旋界面也是完全不同的[57,64,67]. 还有研究记录了在 LSMO/Alq_3/Co 磁性隧道结器件中观察到了高达 300% 的 TMR

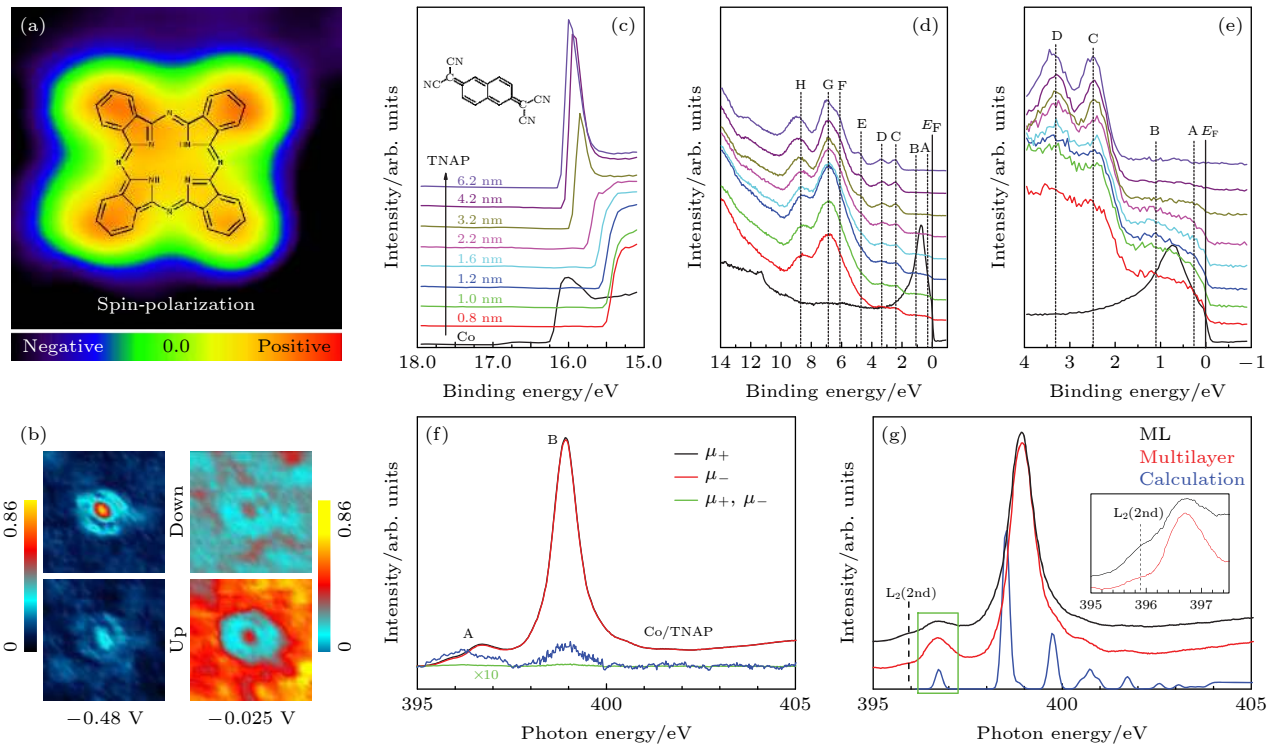


图 5 (a) H_2Pc 吸附在 Fe 上的 SP-STM 图[64]; (b) 两个吸附在 Cr (001) 表面的 C_{60} 分子上的电导图[65]; 吸附于 Co 基底上不同厚度 TNAP 的 UPS 图, 其中 (c)—(e) 分别对应 (c) 二次电子截止边、(d) 价带边、(e) 价带的细节谱图; (f) 在 Co 上 TNAP 吸附前后 Co 的 L 边 XMCD 图; (g) 单层和多层 TNAP 在 Co 上 N 元素的 K 边 NEXAFS 图[66]

Fig. 5. (a) SP-STM image of H_2Pc absorbed on Fe[64]. (b) conductance maps measured over two C_{60} molecules absorbed on Cr (001) surface[65]. UPS spectra of TNAP with different thickness deposited on Co substrate: (c) Secondary electron cutoff; (d) valence band; (e) detail spectral features of valence band. (f) Co L-edge XMCD results before and after adsorption of TNAP on Co; (g) NEXAFS N K-edge spectra of monolayer and multilayer TNAP on Co[66].

值. 如果用 Jullière 模型进行预测, 以 LSMO 电极 100% 的自旋极化计算, 在 Alq_3/Co 界面最大自旋极化值约为 60%; 由此推断因为 Alq_3/Co 电极自旋界面的存在, 使得磁电阻信号实现了 300% 的增强[44]. 文献 [68] 报道了在一端使用非磁电极的 Co (8 nm)/ZMP (40 nm)/Cu(12 nm) 结构中, 自旋依赖的分子轨道发生移动, 自旋界面起自旋过滤作用.

关于自旋界面的影响研究中, 本课题组构筑了结构为 LSMO/P3HT/AlO_x/Co 的垂直自旋阀器件, 并在同一批器件中观察到了正负磁电阻. 通过分析证明这种磁电阻反转是由 Co 电极和第一个 P3HT 分子层之间的 Co 渗透诱导的自旋相关杂化界面态引起. 如图 6(a) 所示, 即使使用同样的加工工艺, 器件界面处由于 Co 渗透形成的界面态是不可控的. 当引入一个完好的 AlO_x 阻挡层时, 其可以避免 P3HT 与 Co 电极直接接触, 此时 P3HT 层有机分子具有无限寿命和准确的能量离散能级. 与这种情况相对应的是, 当 Co 原子渗透到第一层 P3HT 分子中产生相互作用, 导致 P3HT 分子与 Co 电极耦合形成自旋杂化分子轨道, 从而诱导出具有有限寿命的杂化界面态并发生能级展宽 (图 6(b)). 这一能级变化具有强自旋依赖并且是由分子轨道和铁磁电极 d 轨道的相互作用强度决定的. 当两铁磁电极的磁化方向平行时, 杂化态的有效自旋极化

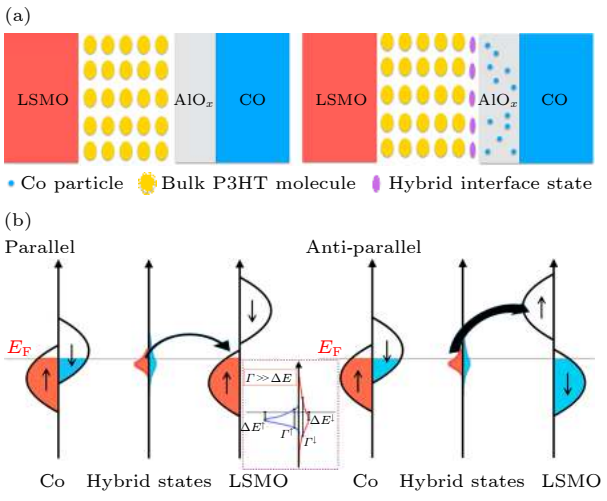


图 6 (a) AlO_x 绝缘层对 Co 渗透的阻挡作用及渗透的 Co 和 P3HT 间形成自旋界面的示意图; (b) LSMO/P3HT/AlO_x/Co 器件中自旋依赖电子隧穿过程示意图[48]

Fig. 6. (a) Schematic drawing of blocking effect for the insulated AlO_x to penetrated Co, and the formation of spin-terface between penetrated Co and P3HT molecular; (b) schematics of spin-dependent electron tunneling in LSMO/P3HT/AlO_x/Co junction[48].

与 Co 电极相反, 阻碍了自旋多子 (majority spin) 从杂化态注入 LSMO 电极. 反之在反平行的情况下, 会形成更有效的注入, 表现出更低的电阻, 即由于金属/分子界面上的自旋依赖杂化产生负磁电阻现象[48]. 后续为了避免这种渗透的影响, 本课题组开发了机械转移电极法用以制备自旋阀器件的顶电极, 不仅实现了自旋相关磁电阻信号的可信检测, 而且还可以评估中间层的有效厚度, 避免了由于死层 (dead layer) 和热辐射带来的影响[69].

在有机电子器件中常用界面极化层来降低阳极功函, 以此增强有机半导体的电子注入. 2014 年 Hueso 课题组[49] 发现通过在有机层上方或者下方引入 LiF 改变器件结构, 可实现 MR 的正负响应. 他们通过简单改变 LiF 层的沉积顺序, 通过构筑 A 器件 Co(8)/Al_2O_3(1)/BPhen(10)/LiF(0.9)/$Ni_{80}Fe_{20}$(12) (图 7(a)) 和 B 器件 Co(8)/LiF(0.9)/BPhen(10)/Al_2O_3(1)/$Ni_{80}Fe_{20}$(12) (图 7(b)), 发现在 A 器件中测得正 MR, 而在 B 器件中测得负 MR 值. 如图 7 所示, 他们对比了 Co(8)/Al_2O_3(1)/LiF(0.7)/$Ni_{80}Fe_{20}$(10), Co(8)/LiF(0.7)/Al_2O_3(1)/$Ni_{80}Fe_{20}$(10),Co/Al_2O_3/$Ni_{80}Fe_{20}$,Co/CoF_2/Al_2O_3/$Ni_{80}Fe_{20}$ 和 Co/Al_2O_3/LiF/$Ni_{80}Fe_{20}$ 等器件, 证明在蒸镀 LiF 的过程中发生了化学反应生成了双氟层. 如图 7(c) 所示, 只有在 LiF 与 Co 直接接触时, 双氟层与底电极之间的磁化会形成反铁磁耦合层, 造成 MR 信号的反转; 并且通过对比实验发现, 在 Co 表面不引入 LiF 或使用 Al_2O_3 将两者隔开时 MR 仍测得正信号. 当顶电极和底电极磁化至饱和, 双氟层与顶电极是磁化反平行的, 而反铁磁材料与顶电极是磁化平行的, 此时器件的电阻最小. 这一研究在器件中观测到了 MR 信号的反转并通过自旋界面解释了其原因, 这一成果为自旋界面的证明和利用提供了新方案[49].

有关电极相变在有机自旋阀中的作用逐渐受到关注. 其中 Fe_3O_4 电极有着独特的 Verwey 转变温度 (Verwey transition temperature, T_v), 最近本课题组在有机自旋阀 Fe_3O_4/P3HT/Co 结构 (图 8(a)) 中发现, 当器件温度为 T_v 时, MR 信号呈现极大值 (图 8(b)). 磁电阻变化与 Fe_3O_4 电极本身的磁响应行为是一致的. 这一发现为 Verwey 转变影响磁响应行为提供了有力的证明, 并为有机自旋阀的发展注入了新的活力. 通过对 Fe_3O_4 电极本身性质的表征发现, 从高温立方相到低温单斜相

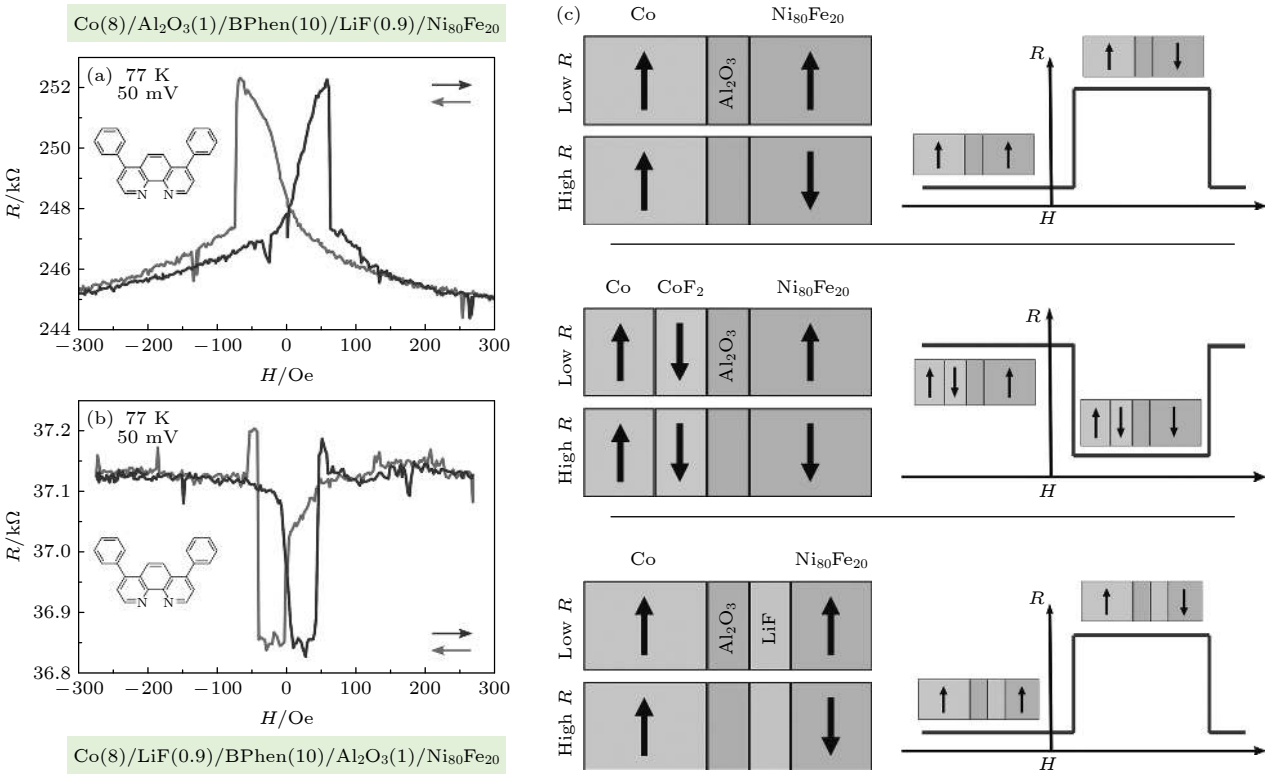


图 7 (a) 和 (b) 分别为器件 A 和器件 B 的磁输运测试; (c) 无 LiF 层、具有反铁磁双氟层和 LiF 沉积在氧化铝上的器件结构以及对应的磁电阻信号示意图[49]

Fig. 7. (a) and (b) Magnetotransport measurements of device A and device B, respectively; (c) schematics of devices with no LiF layer, an anti-ferromagnetic difluoride layer and LiF deposited on an alumina and their respective MR curves [49].

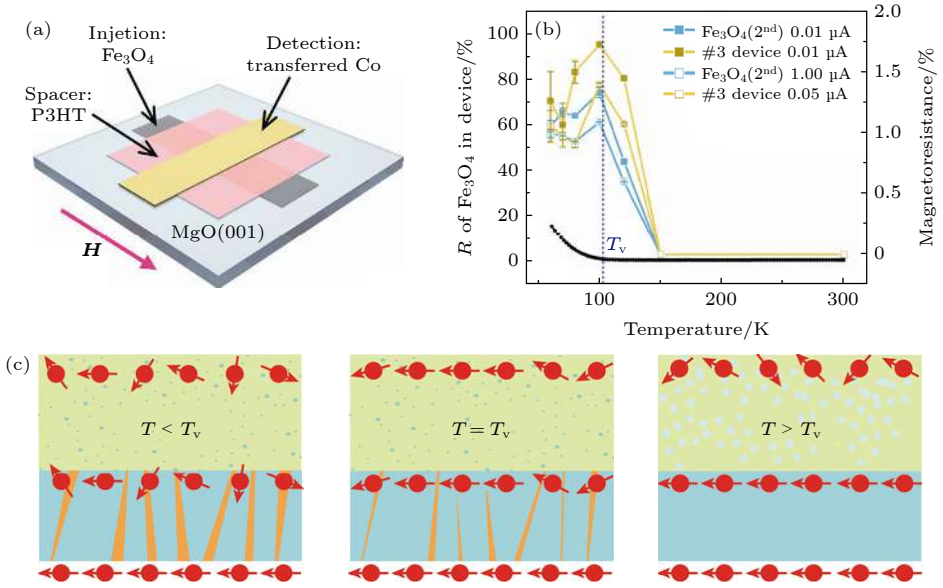


图 8 (a) Fe_3O_4/P3HT/Co 有机自旋阀器件示意图; (b) 不同电流下 Fe_3O_4/P3HT/Co 有机自旋阀器件和 Fe_3O_4 电极 MR 值与温度的关系; (c) 不同温度下孪晶界对自旋注入调制过程的模型图[70]

Fig. 8. (a) Schematic of organic spin valve device of Fe_3O_4/P3HT/Co; (b) relationship between MR ratio and temperature for Fe_3O_4/P3HT/Co OSV device and Fe_3O_4 electrode at different bias current; (c) model of twin boundary-modulated spin injection at different temperature[70].

的结构转变过程致使磁致伸缩常数和磁晶各向异性增大, T_v 附近矫顽力和磁滞回线发生显著变化. 并通过对比实验发现在 Verwey 转变处的自旋极化增强有利于在 T_v 处 MR 值的最大化. MR 受到

很多因素影响, 首先在有机半导体中温度升高自旋散射会增强, MR 响应会降低; 其次在这一体系中 T_v 以下的孪晶界的存在也会对自旋信号进行散射, 从而影响 MR 信号. 综合以上两种因素, 结合示意图 8(c), 推测 MR 在 T_v 附近可以测到最大值是由较高的自旋电流以及较低的孪晶界诱导的自旋散射共同决定. 这一研究成果为通过控制孪晶界来调控自旋注入提供了新证据[70].

4 自旋界面相关的应用研究

近年来, 有机自旋器件研究取得了一些重要进展, 在有机自旋阀中不仅可以观测到 MR 信号反转及增强, 并且越来越多的研究发现, 通过调控自旋界面或者通过改变电极的相组成可以实现对有机自旋阀信号的直接操控.

如图 9(a) 所示, 2016 年, Lu 课题组[51] 构筑了基于 $La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$(LSMO)/PVDF/Co 的有机多铁材料隧道结 (multiferroic tunnel junctions, MFTJ), 其中作为隧穿层的 PVDF 是通过旋涂法制备的. 研究发现隧穿磁电阻信号可以通过电学切换 PVDF 势垒的铁电极化来改变隧穿磁电阻信号. PVDF 势垒的铁电特性可以通过压电响应力显微镜 (piezoresponse force microscopy, PFM) 来表征 (图 9(b)), 先在 PVDF 表面 20 μm × 20 μm 范围施加了一个+4 V 的电压, 随后在 10 μm × 10 μm 范围施加了–4 V 的电压, 在 PFM 图中施加负偏压后可以明显看到极化转变. 研究发现 PVDF 磁化来自永久偶极和由短程范德瓦耳斯相互作用协同的分子链长程旋转. 如图 9(c), 当 PVDF 被极化为

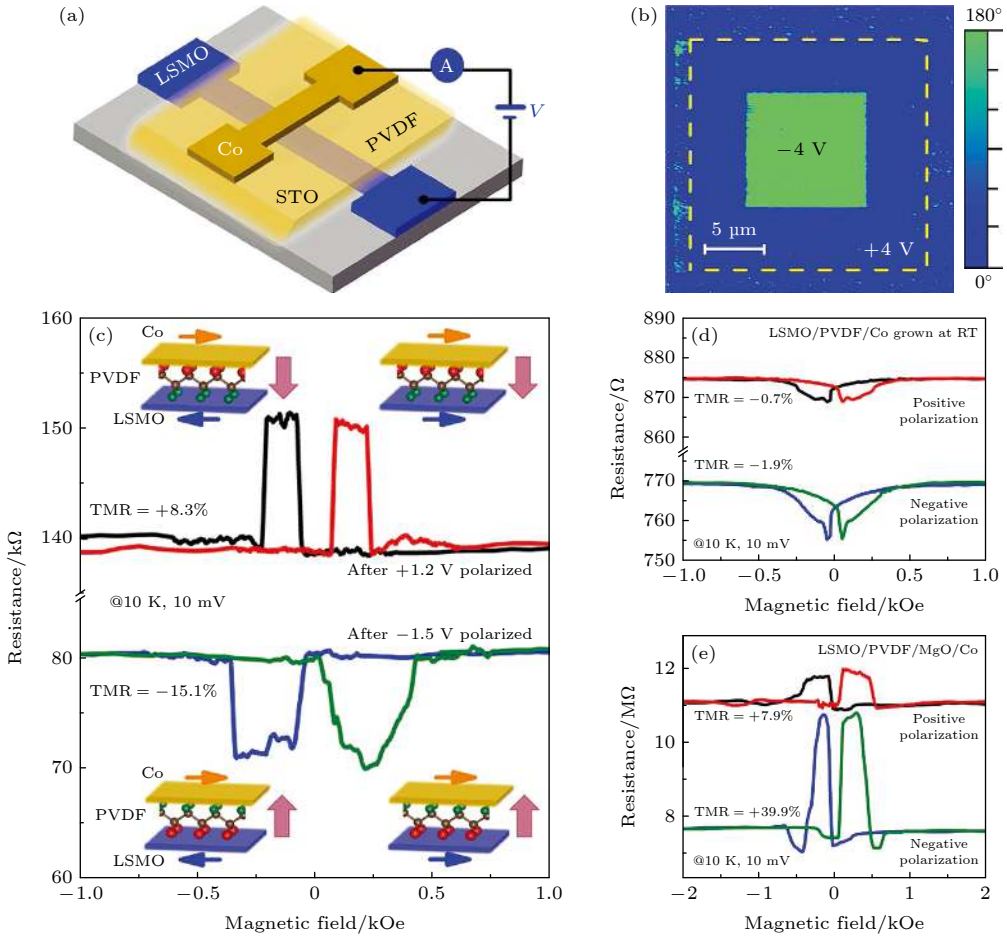


图 9 (a) LSMO/PVDF/Co 器件示意图; (b) 在 PVDF 表面测得的 PFM 相图; (c) 极化后器件所测得的隧穿磁电阻信号; (d) 在 10 mV, 10 K 条件下测得 LSMO/PVDF/Co 器件的隧穿磁电阻; (e) 在 10 mV, 10 K 条件下测得 LSMO/PVDF/MgO/Co 器件的隧穿磁电阻[51]

Fig. 9. (a) Schematic of LSMO/PVDF/Co device; (b) PFM phase image measured on the PVDF surface; (c) tunneling magnetoresistance measured after polarizing the device; (d) tunneling magneto resistance of a LSMO/PVDF/Co device measured under 10 mV at 10 K; (e) tunneling magneto resistance of a LSMO/PVDF/MgO/Co device measured under 10 mV at 10 K[51].

向下或者向上状态时, 在同样的偏压下, 可以观测到正 TMR 响应 (+8.3%) 或者负 TMR 响应 (–15.1%), 并且可以明显看出, 器件经过两种不同的电压极化后在平行状态下的电阻显著不同, 且达到了 75% 的隧穿电阻 (tunneling electroresistance, TER) 信号, 也就意味着在不同的磁性或铁电状态可以实现 4 种不同的电阻状态. 即当 PVDF 自旋极化反转时 TMR 信号会随之改变, 证明在 PVDF/Co 界面的自旋极化可以通过 PVDF 的铁电极化实现控制. 这项工作还在不同的极化电压、偏压和温度下验证了 PVDF 极化对 TMR 的调控, 说明可以通过控制 PVDF 势垒的铁电极化来影响和调控 TMR. 因为 Co 层的矫顽力总是大于 LSMO 层, 因而反平行平台宽度主要受到 PVDF/Co 界面层矫顽力的影响, 所以可以证明是通过 PVDF/Co 界面来控制 TMR 信号. 为了说明自旋界面的影响, Lu 课题组还对比了 LSMO/PVDF/Co (图 9(d)) 和 LSMO/PVDF/MgO/Co (图 9(e)) 两种器件结构, 发现加入 MgO 层后不再存在 PVDF/Co 自旋界面, 无法操控 TMR 信号的正负, 进一步证明了 PVDF/Co 自旋界面的存在和作用. 通过使用铁电有机势垒实现的 MFTJ 功能, 有望用于发展多级数据存储器件[51].

Shen 课题组[71] 在铁磁电极和有机物之间加入了薄层铁电界面层 $PbZr_{0.2}Ti_{0.8}O_3$ (PZT) 来调控有机自旋阀的电阻, PZT 层可以诱导强的界面偶极并在有机层和铁磁电极之间诱导内建电场, 器件结构如图 10(a) 所示. 自旋阀的磁电阻强烈依赖于偏压的变化, 偏压与铁电层的极性相关, 当铁电层的电极化反转时, 磁电阻信号也会发生改变. 如图 10(b) 和图 10(c) 所示, 当施加一个正预设电压 (initial voltage, V_{MAX}) 会导致 MR 向负偏移, 而施加负预设电压会使 MR 向正偏移, 偏移值为 ΔV. 偏移程度与 PZT 层的电致回滞行为紧密相关, 并随预设电压的增大而增大. 通过与不加 PZT 层的器件 LSMO/Alq_3/Co, LSMO/STO/Alq_3/Co 相比, 确认了电致回滞行为是由于 PZT 层的存在. 如图 10(d) 为出现正负 MR 响应对应电极方向的

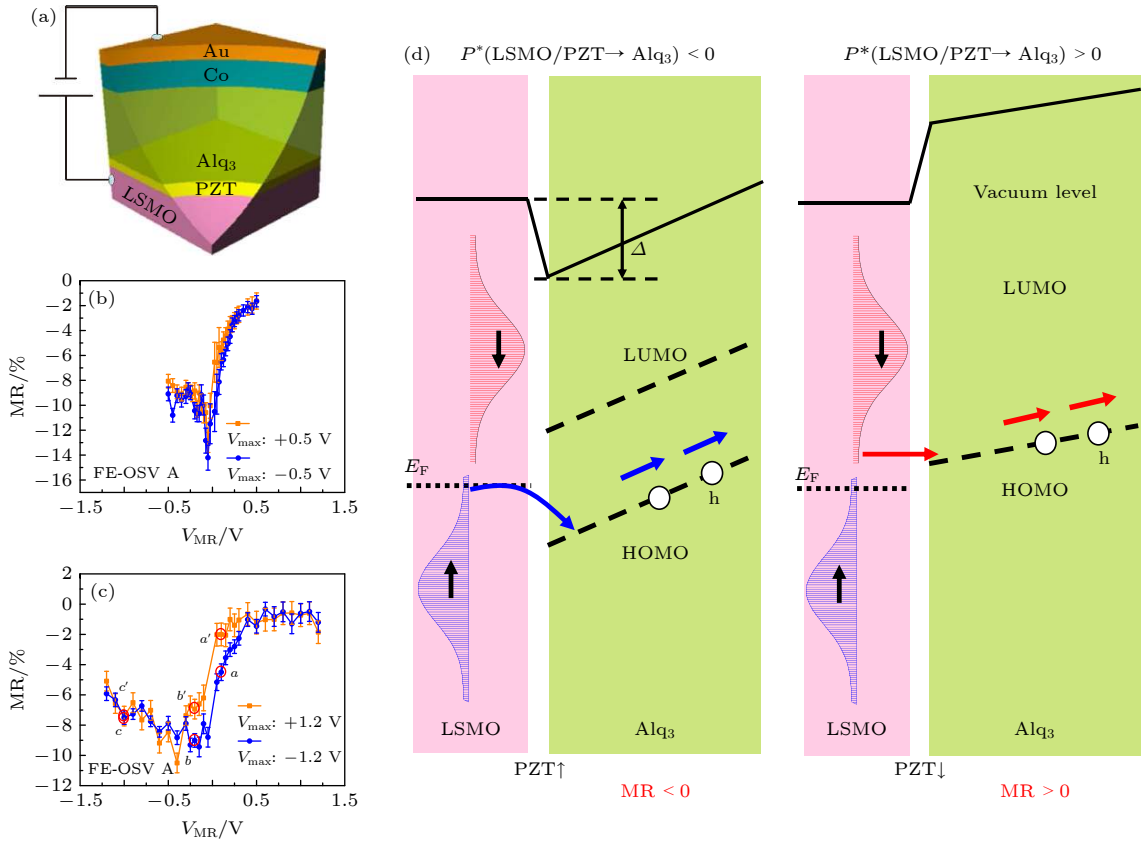


图 10 (a) Au/Co/Alq_3/PZT/LSMO 有机自旋阀的器件示意图; (b) 和 (c) 施加不同预设电压后 MR 的偏移; (d) 当 PZT 的电极化向上和向下时器件的能级关系示意图[71]

Fig. 10. (a) Schematic of a Au/Co/Alq_3/PZT/LSMO organic spin valve device; (b) and (c) MR shift after applying different ramping voltage; (d) the energy relationship schematic of device when the electric polarization of the PZT is "up" and "down"[71].

示意图, MR 信号反转可从 Alq_3 和 LSMO 之间的相对能级位置进行分析. 因为 PZT 电极化产生了偶极矩, 所以施加于 Alq_3 层的有效电压等效于 $V_{MR}+\Delta$, 其中 Δ 是由 PZT 剩余偶极矩造成的真空能级偏移. 由于 Alq_3 的 HOMO 和 LSMO 与 Co 电极之间的能量差更小, 因而主要需要考虑空穴传输. 当 PZT 层的极化层方向指向上或为零, 空穴从 LSMO 一端注入到 Alq_3, 也就是说 P^*(LSMO/PZT→Alq_3) < 0 对应于负的 MR 响应; 当 PZT 层的极化指向下, Alq_3 的 HOMO 会因 PZT 层的偶极矩而向上漂移, 此时具有相反自旋态的 LSMO 可以进行自旋注入, 所以 P^*(LSMO/PZT→Alq_3) > 0, 即 P^*改变了方向并呈现正 MR 响应[71].

改变铁磁电极和优化界面可以提高自旋载流子的注入效率, 但实现高注入效率的同时对磁电阻进行操控是比较困难的. 最近, Yang 等[72] 使用了一种具有显著电子相分离 (electronic phase separation, EPS) 的钙钛矿电极 LPCMO 薄膜 ($(La_{2/3}Pr_{1/3})_{5/8}Ca_{3/8}MnO_3$, LPCMO), 并将其用于 Alq_3 基有机自旋阀的底电极制备中 (图 11(a)), 在 10 K 条件下实现了 440% 磁电阻响应 (图 11(c)). 电子相分离锰氧化物薄膜是一种特殊的材料, 薄膜中铁磁金属相 (ferromagnetic metallic, FMM) 和反铁磁电荷有序绝缘相 (antiferromagnetic charge ordered insulating, COI) 共存, 这两种相之间可通过改变预设磁场和温度来进行 EPS 调制. 对器件施加预设磁场, 随着预设磁场 (pre-set magnetic, B_{pre}) 的增大, LPCMO 薄膜的导电性也会逐渐增大, 也就是说 FMM 相会逐渐渗透并使器件整体电阻减小. LPCMO-OSV 器件 MR 信号可以调制的原理是: B_{pre} 可以改变 LPCMO 薄膜的相组成, 而不同比例的 FMM, COI 相边界处会对自旋翻转散射造成不同的影响; 并且在分子/氧化物自旋界面处有大的自旋过滤作用, 因而可以测得不同的 MR 信号. 这一实验证明了可以通过控制磁电极的 EPS 态来改变有机自旋器件中的 MR 响应[72].

在量子信息存储和计算领域, 利用分子自旋态计算和存储一直是理想的下一代数据存储技术. 目前已经有将单分子磁体、有金属离子的分子用做局域化自旋输运中心载流子来实现存储或逻辑操作的研究. 然而这些分子自旋中心间的电子自旋耦合非常弱, 因而实现量子记忆存储器仍然具有挑战性. Raman 等[73] 用一种无净自旋的分子 ZMP (zinc methyl phenalenyl) 构筑了一种分子器件. 分子在铁磁电极表面发生杂化形成的有机金属超分子磁性层和铁磁表面的磁交换相互作用改变了界面自旋传输, 在室温下实现了超过 20% 的界面磁电阻 (interface magnetoresistance, IMR). 如图 12所示, 当器件 (Co/ZMP/Cu) 使用一个铁磁电极 Co 作为磁电极, 另一端为非磁电极 Cu 时, 测得一个小回滞环; 当器件结构为 Cu/ZMP/Cu, 即将底电极也换为 Cu 时就没有磁电阻信号, 这就证明了磁电阻效应是由 Co 电极与一个硬磁层间的切换而产生的, 也就证明是界面效应引起的界面磁电阻效应. 通过理论计算进一步分析了自旋界面的电子结构和磁学性质, 发现铁磁电极和 ZMP 分子界面发生了电荷转移, 并且铁磁电极 d 轨道和分子 p 轨道之间发生了杂化, 生成了新的杂化金属-有机界面态, 这一界面态实现了自旋过滤效应[68].

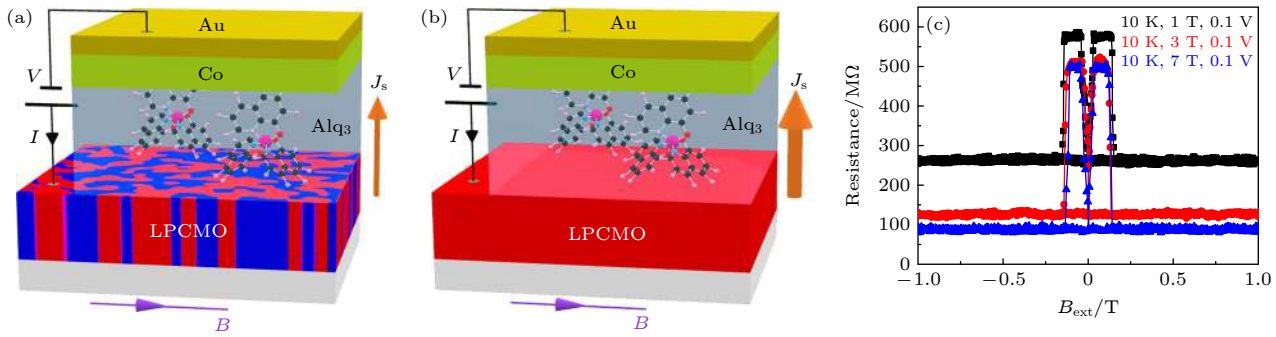


图 11 在 LPCMO 有机自旋阀中 (a) FMM 和 COI 相共存和 (b) 全 FE 相时的 EPS 调制自旋注入示意图; (c) 在 LPCMO 有机自旋阀中不同预设磁场强度下的 MR 信号[72]

Fig. 11. Illustration of EPS-modulated spin current injection in the LPCMO-OSVs under the co-existed FM/COI phase (a) and fully FM phase (b) of the LPCMO thin film; (c) MR loops of the LPCMO-OSV device under different pre-set magnetic field strength[72].

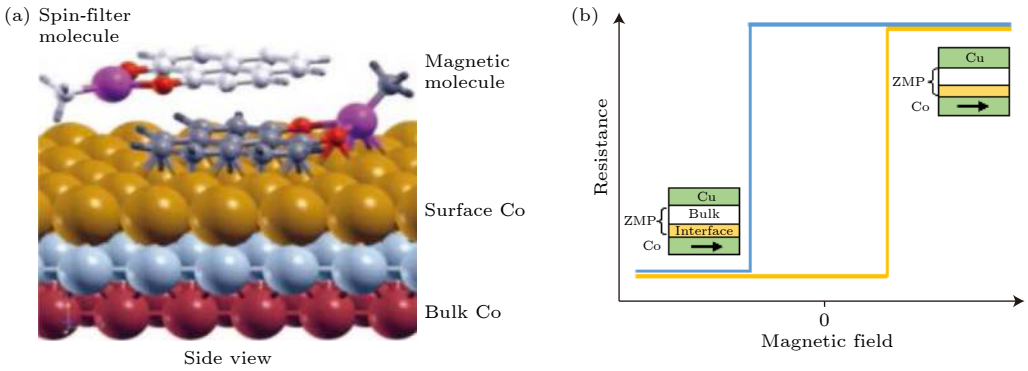


图 12 (a) ZMP 分子化学吸附于 Co 电极的示意图[4]; (b) 单铁磁电极器件所测得的磁电阻信号[4]

Fig. 12. (a) Schematic of ZMP molecular chemisorbed on Co ferromagnetic electrode[4]; (b) magnetoresistance of device with a single ferromagnetic[4].

5 结 论

本文简述了有机自旋阀的工作原理, 对有机自旋阀中独特的自旋界面影响正负 MR 信号这一特殊实验现象进行了详细的文献总结, 展开讨论了有机材料和无机材料能级结构的差异, 详述了有机材料与铁磁电极之间由于自旋杂化形成的独特的自旋界面, 介绍了自旋界面模型, 并分情况讨论了杂化后能级展宽和偏移的相对程度不同对 MR 信号的影响, 总结了自旋界面相关的实验证明以及在器件中的验证工作, 最后重点介绍了近年来利用有机自旋界面操控自旋信号的研究成果.

总结来说, 有机自旋阀器件中特殊的自旋界面为自旋信号的调控增大了新的维度, 可以通过电极的铁电极化、界面的化学工程、界面插入铁电层、磁交换相互作用等途径改变有机铁磁电极自旋界面的自旋极化, 进而有望实现对 MR 信号的操控. 关于自旋界面涌现越来越多的成功研究, 这些研究逐渐拨开了有机自旋电子学中的层层迷雾, 同时也极大地鼓舞了分子科学和自旋电子学的研究. 但在这一领域中仍有一些问题亟待解决, 如开发室温条件下高效自旋注入的电极材料, 提高自旋注入效率, 延长自旋载流子寿命, 对接触界面的修饰, 以及在应用上通过热激发、光场或者电场来调控器件性能等. 利用新颖的表征手段和方法、设计新颖的器件结构以及结合有机分子结构多变的性质, 可以加深对分子和自旋界面现有的理解, 实现丰富的功能, 有利于提升有机自旋器件的相关性能. 虽然这一领域取得了非常多的研究成果, 但仍有一些科学问题值得继续研究, 如在薄膜界面处的自旋散射对自旋弛豫测量会产生怎样影响; 是否可以使用一些对界面敏感的二维金属有机框架材料, 通过捕获和释放客体分子实现具有多重刺激响应的自旋阀器件; 此外, 金属和有机分子之间的自旋依赖杂化态其偏移和展宽程度的调节是否可以通过有机分子的分子工程来实现等. 希望通过本综述对自旋界面近年优秀工作的总结能够使读者进一步了解有机自旋阀器件中自旋界面的独特性质, 激发对于有机自旋阀及有机自旋电子学的研究兴趣, 对这一领域起到促进作用. 最后, 期待利用有机自旋阀器件的优异特性发展下一代量子信息计算、处理和存储技术.

参考文献

[1] Chiang C K, Fincher C R, Park Y W, Heeger A J, Shirakawa H, Louis E J, Gau S C, MacDiarmid A G 1977 *Phys. Rev. Lett.* **39** 1098
[2] Aviram A, Ratner M A 1974 *Chem. Phys. Lett.* **29** 277
[3] Aragonès A C, Aravena D, Cerdá J I, Acís-Castillo Z, Li H, Real J A, Sanz F, Hihath J, Ruiz E, Díez-Pérez I 2016 *Nano Lett.* **16** 218
[4] Guo L, Gu X, Zhu X, Sun X 2019 *Adv. Mater.* **31** 1805355
[5] Devkota J, Geng R G, Subedi R C, Nguyen T D 2016 *Adv. Funct. Mater.* **26** 3881
[6] Xin N, Guan J X, Zhou C G, Chen X J N, Gu C H, Li Y, Ratner M A, Nitzan A, Stoddart J F, Guo X F 2019 *Nat. Rev. Phys.* **1** 211
[7] Gehring P, Thijssen J M, van der Zant H S J 2019 *Nat. Rev. Phys.* **1** 381
[8] Ding S S, Tian Y, Li Y, Zhang H T, Zhou K, Liu J Y, Qin L, Zhang X X, Qiu X H, Dong H L, Zhu D B, Hu W P 2019 *ACS Nano* **13** 9491
[9] Sun D, Ehrenfreund E, Valy Vardeny Z 2014 *Chem. Commun.* **50** 1781
[10] Sun X, Gobbi M, Bedoya-Pinto A, Txoperena O, Golmar F, Llopis R, Chuvilin A, Casanova F, Hueso L E 2013 *Nat. Commun.* **4** 2794
[11] Gobbi M, Golmar F, Llopis R, Casanova F, Hueso L E 2011 *Adv. Mater.* **23** 1609

[12] Tran T L A, Le T Q, Sanderink J G M, van der Wiel W G, de Jong M P 2012 *Adv. Funct. Mater.* **22** 1180
[13] Dediu V A, Hueso L E, Bergenti I, Taliani C 2009 *Nat. Mater.* **8** 707
[14] Ding S, Tian Y, Hu W 2021 *Nano Res.* **14** 3653
[15] Xiong Z H, Wu D, Valy Vardeny Z, Shi J 2004 *Nature* **427** 821
[16] Nguyen T D, Ehrenfreund E, Vardeny Z V 2012 *Science* **337** 204
[17] Wang C, Fu B, Zhang X, Li R, Dong H, Hu W 2020 *ACS. Central. Sci.* **6** 636
[18] Zhou K, Dai K, Liu C, Shen C 2020 *SmartMat* **1** e1010
[19] Yao Y, Chen Y, Wang H, Samorì P 2020 *SmartMat* **1** e1009
[20] Huang Y, Gong X, Meng Y, Wang Z, Chen X, Li J, Ji D, Wei Z, Li L, Hu W 2021 *Nat. Commun.* **12** 21
[21] Chow P C Y, Someya T 2020 *Adv. Mater.* **32** 1902045
[22] Krinichnyi V I, Chemerisov S D, Lebedev Y S 1997 *Phy. Rev. B* **55** 16233
[23] Zhang X, Tong J, Ruan L, Yao X, Zhou L, Tian F, Qin G 2020 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **22** 11663
[24] Boehme C, Lupton J M 2013 *Nat. Nanotechnol.* **8** 612
[25] Tsurumi J, Matsui H, Kubo T, Häusermann R, Mitsui C, Okamoto T, Watanabe S, Takeya J 2017 *Nat. Phys.* **13** 994
[26] Sanvito S 2011 *Chem. Soc. Rev.* **40** 3336
[27] Žutić I, Fabian J, Das Sarma S 2004 *Rev. Mod. Phys.* **76** 323
[28] Sun X N, Velez S, Atxabal A, Bedoya-Pinto A, Parui S, Zhu X W, Llopis R, Casanova F, Hueso L E 2017 *Science* **357** 677
[29] Koplovitz G, Primc D, Ben Dor O, Yochelis S, Rotem D, Porath D, Paltiel Y 2017 *Adv. Mater.* **29** 1606748
[30] Jang H J, Richter C A 2017 *Adv. Mater.* **29** 1602739
[31] Wang Y, Yao J, Ding S, Guo S, Cui D, Wang X, Yang S, Zhang L, Tian X, Wu D, Jin C, Li R, Hu W 2021 *Sci. China Mater.* **64** 2795
[32] Kang J, Sangwan V K, Wood J D, Hersam M C 2017 *Accounts. Chem. Res.* **50** 943
[33] Sun X, Bedoya-Pinto A, Mao Z, Gobbi M, Yan W, Guo Y, Atxabal A, Llopis R, Yu G, Liu Y, Chuvilin A, Casanova F, Hueso L E 2016 *Adv. Mater.* **28** 2609
[34] Prezioso M, Riminucci A, Graziosi P, Bergenti I, Rakshit R, Cecchini R, Vianelli A, Borgatti F, Haag N, Willis M, Drew A J, Gillin W P, Dediu V A 2013 *Adv. Mater.* **25** 534
[35] Drew A J, Hoppler J, Schulz L, et al. 2009 *Nat. Mater.* **8** 109
[36] Cinchetti M, Heimer K, Wüstenberg J P, Andreyev O, Bauer M, Lach S, Ziegler C, Gao Y, Aeschlimann M 2009 *Nat. Mater.* **8** 115
[37] Lach S, Altenhof A, Tarafder K, Schmitt F, Ali M E, Vogel M, Sauther J, Oppeneer P M, Ziegler C 2012 *Adv. Funct. Mater.* **22** 989
[38] Prezioso M, Riminucci A, Bergenti I, Graziosi P, Brunel D, Dediu V A 2011 *Adv. Mater.* **23** 1371
[39] Hu B, Wu Y 2007 *Nat. Mater.* **6** 985
[40] Li T, Xu L, Xiao X, Chen F, Cao L, Wu W, Tong W, Zhang F 2020 *ACS Appl. Mater. Interf.* **12** 2708
[41] Dediu V, Hueso L E, Bergenti I, Riminucci A, Borgatti F, Graziosi P, Newby C, Casoli F, De Jong M P, Taliani C, Zhan Y 2008 *Phys. Rev. B* **78** 115203
[42] Heimel G, Romaner L, Zojer E, Bredas J-L 2008 *Accounts. Chem. Res.* **41** 721
[43] Liu C, Xu Y, Noh Y Y 2015 *Mater. Today* **18** 79
[44] Barraud C, Seneor P, Mattana R, Fusil S, Bouzehouane K, Deranlot C, Graziosi P, Hueso L, Bergenti I, Dediu V, Petroff F, Fert A 2010 *Nat. Phys.* **6** 615
[45] Bergenti I, Dediu V 2019 *Nano Mater. Sci.* **1** 149
[46] Galbiati M, Tatay S, Barraud C, Dediu A V, Petroff F, Mattana R, Seneor P 2014 *MRS Bull.* **39** 602
[47] Brede J, Wiesendanger R 2012 *Phys. Rev. B* **86** 184423
[48] Ding S, Tian Y, Li Y, Mi W, Dong H, Zhang X, Hu W, Zhu D 2017 *ACS Appl. Mater. Inter.* **9** 15644
[49] Ciudad D, Gobbi M, Kinane C J, Eich M, Moodera J S, Hueso L E 2014 *Adv. Mater.* **26** 7561
[50] Han X, Mi W, Wang X 2019 *J. Mater. Chem. C* **7** 4079
[51] Liang S, Yang H, Yang H, et al. 2016 *Adv. Mater.* **28** 10204
[52] Naber W J M, Faez S, van der Wiel W G 2007 *J. Phys. D. Appl. Phys.* **40** R205
[53] Julliere M 1975 *Phys. Lett. A* **54** 225
[54] Vardeny Z V 2010 *Organic Spintronics* (CRC Press) pp112, 140
[55] Schmidt G, Molenkamp L W 2002 *Semicond. Sci. Tech.* **17** 310
[56] Köhler A, Bässler H 2015 *Electronic Processes in Organic Semiconductors* (Wiley-VCH) p117
[57] Marta G 2016 *Molecular Spintronics* (Cham: Springer) pp7–9, 20–21, 32–36
[58] Ji D Y, Li T, Liu J, Amirjalayer S, Zhong M Z, Zhang Z Y, Huang X H, Wei Z M, Dong H L, Hu W P, Fuchs H 2019 *Nat. Commun.* **10** 1
[59] Fratini S, Nikolka M, Salleo A, Schweicher G, Sirringhaus H 2020 *Nat. Mater.* **19** 491
[60] Cohen M J, Coleman L B, Garito A F, Heeger A J 1974 *Phys. Rev. B* **10** 1298
[61] Berleb S, Brütting W 2002 *Phys. Rev. Lett.* **89** 286601
[62] Vázquez H, Oszwaldowski R, Pou P, Ortega J, Pérez R, Flores F, Kahn A 2004 *Europhys. Lett.* **65** 802
[63] Perrin M L, Verzijl C J O, Martin C A, Shaikh A J, Eelkema R, van Esch J H, van Ruitenbeek J M, Thijssen J M, van der Zant H S J, Dulić D 2013 *Nat. Nanotechnol.* **8** 282
[64] Atodiresei N, Brede J, Lazić P, Caciuc V, Hoffmann G, Wiesendanger R, Blügel S 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 066601
[65] Kawahara S L, Lagoute J, Repain V, Chacon C, Girard Y, Rousset S, Smogunov A, Barreteau C 2012 *Nano Lett.* **12** 4558
[66] Shi S, Sun Z, Bedoya-Pinto A, Graziosi P, Li X, Liu X, Hueso L, Dediu V A, Luo Y, Fahlman M 2014 *Adv. Funct. Mater.* **24** 4812
[67] Iacovita C, Rastei M V, Heinrich B W, Brumme T, Kortus J, Limot L, Bucher J P 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 116602
[68] Raman K V, Kamerbeek A M, Mukherjee A, Atodiresei N, Sen T K, Lazić P, Caciuc V, Michel R, Stalke D, Mandal S K, Blügel S, Münzenberg M, Moodera J S 2013 *Nature* **493** 509
[69] Ding S S, Tian Y, Wang H L, Zhou Z, Mi W B, Ni Z J, Zou Y, Dong H L, Gao H J, Zhu D B, Hu W P 2018 *ACS Nano* **12** 12657
[70] Ding S S, Tian Y, Liu X, Zou Y, Dong H L, Mi W B, Hu W P 2021 *Nano Res.* **14** 304
[71] Sun D, Fang M, Xu X, Jiang L, Guo H, Wang Y, Yang W, Yin L, Snijders P C, Ward T Z, Gai Z, Zhang X G, Lee H N, Shen J 2014 *Nat. Commun.* **5** 4396
[72] Yang W, Shi Q, Miao T, Li Q, Cai P, Liu H, Lin H, Bai Y, Zhu Y, Yu Y, Deng L, Wang W, Yin L, Sun D, Zhang X G, Shen J 2019 *Nat. Commun.* **10** 3877
[73] Raman K V 2014 *Appl. Phys. Rev.* **1** 031101

SPECIAL TOPIC—Manipulation and applications of solid-state single quantum systems

Research of spinterface in organic spintronic devices*

Li Jing [1)] Ding Shuai-Shuai [1)†] Hu Wen-Ping [1)2)‡]

1) (*Tianjin Key Laboratory of Molecular Optoelectronic Sciences, School of Science, Tianjin University, Tianjin* 300072, *China*)

2) (*Joint School in Fuzhou, Tianjin University, Fuzhou* 350207, *China*)

(Received 25 September 2021; revised manuscript received 28 October 2021)

Abstract

Spintronics are attractive to the utilization in next-generation quantum-computing and memory. Compared with inorganic spintronics, organic spintronics not only controls the spin degree-of-freedom but also possesses advantages such as chemical tailorability, flexibility, and low-cost fabrication process. Besides, the organic spin valve with a sandwich configuration that is composed of two ferromagnetic electrodes and an organic space layer is one of the classical devices in organic spintronics. Greatly enhanced or inversed magnetoresistance (MR) sign appearing in organic spin valve is induced by the unique interfacial effect an organic semiconductor/ferromagnetic interface. The significant enhancement or inversion of MR is later proved to be caused by the spin-dependent hybridization between molecular and ferromagnetic interface, *i.e.*, the spinterface. The hybridization is ascribed to spin-dependent broadening and shifting of molecular orbitals. The spinterface takes place at one molecular layer when attaching to the surface of ferromagnetic metal. It indicates that the MR response can be modulated artificially in a specific device by converting the nature of spinterface. Despite lots of researches aiming at exploring the mechanism of spinterface, several questions need urgently to be resolved. For instance, the spin polarization, which is difficult to identify and observe with the surface sensitive technique and the inversion or enhancement of MR signal, which is also hard to explain accurately. The solid evidence of spinterface existing in real spintronic device also needs to be further testified. Besides, the precise manipulation of the MR sign by changing the nature of spinterface is quite difficult. According to the above background, this review summarizes the advance in spinterface and prospects future controllable utilization of spinterface. In Section 2, we introduce the basic principle of spintronic device and spinterface. The formation of unique spinterface in organic spin valve is clarified by using the difference in energy level alignment between inorganic and organic materials. Enhancement and inversion of MR sign are related to the broadening and shifting of the molecular level. In Section 3, several examples about identification of spinterface are listed, containing characterization by surface sensitive techniques and identification in real working devices. In Section 4 some methods about the manipulation of spinterface are exhibited, including modulation of ferroelectric organic barrier, interface engineering, regulation of electronic phase separation in ferromagnetic electrodes, etc. Finally, in this review some unresolved questions in spintronics are given, such as multi-functional and room-temperature organic spin valve and improvement of the spin injection efficiency. Spinterface is of great importance for both scientific research and future industrial interest in organic spintronics. The present study paves the way for the further development of novel excellent organic spin valves.

Keywords: organic spin valve, spinterface, organic spintronics, magnetoresistance

PACS: 72.25.Mk, 96.60.Hv, 73.43.Qt, 85.75.–d **DOI:** 10.7498/aps.71.20211786

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 52003190, 21875158, 91833306, 51633006, 51733004) and the National Key R&D Program of China (Grant No. 2017YFA0204503).

† Corresponding author. E-mail: dingshuaishuai@tju.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: huwp@tju.edu.cn

物理学报 Acta Physica Sinica

Chinese Physical Society

Institute of Physics, CAS

石墨烯中选择性增强Kane-Mele型自旋-轨道相互作用

白占斌 王锐 周亚洲 吴天如 葛建雷 李晶 秦宇远 费付聪 曹路 王学锋 王欣然 张帅 孙力玲 宋友 宋凤麒

Selective enhancement of Kane Mele–type spin–orbit interaction in graphene

Bai Zhan-Bin Wang Rui Zhou Ya-Zhou Wu Tian-Ru Ge Jian-Lei Li Jing Qin Yu-Yuan Fei Fu-Cong Cao Lu Wang Xue-Feng Wang Xin-Ran Zhang Shuai Sun Li-Ling Song You Song Feng-Qi

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 71, 067202 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20211815

在线阅读 View online: https://doi.org/10.7498/aps.71.20211815

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

纳米尺度硼烯与石墨烯的相互作用

Interaction between borophene and graphene on a nanoscale

物理学报. 2019, 68(18): 186801 https://doi.org/10.7498/aps.68.20190692

凹槽铜基底表面与单层石墨烯的相互作用特性研究

Characteristics of interaction between single–layer graphene on copper substrate and groove

物理学报. 2018, 67(3): 033101 https://doi.org/10.7498/aps.67.20172249

光束正入射至界面时的自旋–轨道相互作用及其增强

Spin–orbit interaction of a light beam under normal incidence at a sharp interface and its enhancement

物理学报. 2020, 69(3): 034202 https://doi.org/10.7498/aps.69.20191218

两体相互作用费米系统在自旋轨道耦合和塞曼场中的基态转变

Ground energy level transition for two–body interacting Fermionic system with spin–orbit coupling and Zeeman interaction

物理学报. 2021, 70(8): 083401 https://doi.org/10.7498/aps.70.20201456

变形及电场作用对石墨烯电学特性影响的第一性原理计算

First–principles calculation of effects of deformation and electric field action on electrical properties of Graphene

物理学报. 2018, 67(7): 076301 https://doi.org/10.7498/aps.67.20172491

石墨烯等离激元增强红外光谱

Graphene plasmon enhanced infrared spectroscopy

物理学报. 2019, 68(14): 148103 https://doi.org/10.7498/aps.68.20190903

专题: 固态单量子体系的调控与应用

石墨烯中选择性增强 Kane-Mele 型自旋-轨道相互作用*

白占斌[1)#] 王锐[1)#] 周亚洲[2)#] 吴天如[3)#] 葛建雷[1)] 李晶[4)]
秦宇远[1)] 费付聪[1)] 曹路[1)] 王学锋[5)] 王欣然[5)] 张帅[1)]
孙力玲[2)†] 宋友[4)‡] 宋凤麒[1)††]

1) (南京大学物理学院, 固体微结构国家重点实验室, 人工微结构科学与技术协同创新中心, 南京 210093)

2) (中国科学院物理研究所, 北京凝聚态物理国家研究中心, 北京 100190)

3) (中国科学院上海微系统与信息技术研究所, 信息功能材料国家重点实验室, 上海 200050)

4) (南京大学化学化工学院, 配位化学国家重点实验室, 人工微结构科学与技术协同创新中心, 南京 210093)

5) (南京大学电子科学与工程学院, 固体微结构国家重点实验室, 人工微结构科学与技术协同创新中心, 南京 210093)

(2021 年 9 月 29 日收到; 2021 年 11 月 6 日收到修改稿)

增强石墨烯中的自旋-轨道相互作用可能实现无耗散的量子自旋霍尔器件, 这需要在石墨烯样品中引入独特的 Kane-Mele 型自旋-轨道相互作用, 并保持较高的迁移率. 然而, 对石墨烯的外在修饰往往会引入“外禀型”Rashba 自旋-轨道相互作用, 会破坏可能存在的拓扑态, 并带来一定程度的杂质散射, 降低样品迁移率. 在石墨烯表面修饰 EDTA-Dy 分子后, 载流子迁移率得到了提高, 并且可以看到显著的量子霍尔电导平台. 其弱局域化效应相比被修饰之前得到了抑制, 这意味石墨烯中可能引入了内禀的 Kane-Mele 型自旋-轨道相互作用, 增强了 Elliot-Yafet型电子自旋弛豫机制. 进一步通过矢量磁体磁阻测量, 发现该分子覆盖在石墨烯上后造成了石墨烯微弱的涟漪, 这种涟漪引起的弯曲声子效应模拟了 Kane-Mele 型自旋-轨道相互作用.

关键词: 石墨烯, 自旋-轨道相互作用, 弯曲声子, 弱局域化

PACS: 72.80.Vp, 73.22.Pr, 71.70.Ej, 73.20.Fz **DOI:** 10.7498/aps.71.20211815

1 引 言

量子自旋霍尔效应[1−4]最早在石墨烯体系中提出, 随后在 HgTe/CdTe 量子阱[3]、InAs/GaSb 异质结[4]、单层 FeSe[5]、单层 WTe_2[6,7] 等系统中实现. 在石墨烯中实现量子自旋霍尔效应的关键在于将石墨烯的化学势调控到狄拉克锥处由自旋-轨道相互作用打开的带隙中. 然而石墨烯中内禀的自旋-轨道相互作用十分微小, 所打开的能隙仅有 10^{-5}—10^{-6} eV[8,9]. 因此尽管目前做出了大量的尝试去打开石墨烯狄拉克点的能隙, 却依然没有突破性的进展. 目前提出的增强自旋-轨道相互作用的方案主要有: 用氢原子功能化石墨烯 (氢化石墨烯[10]、

* 国家重点研发计划 (批准号: 2018YFA0306004) 和国家自然科学基金 (批准号: U1732273, U1732159, 12025404, 11904166, 11904165, 61822403, 11874203, 11834006, 91622115, 11522432, 11574217, 21571097) 资助的课题.

同等贡献作者.

† 通信作者. E-mail: llsun@iphy.ac.cn

‡ 通信作者. E-mail: yousong@nju.edu.cn

†† 通信作者. E-mail: songfengqi@nju.edu.cn

© 2022 中国物理学会 Chinese Physical Society

氟化石墨烯[11]), 用 In[12], Au[13,14], Ir[15] 等金属原子[16] 修饰石墨烯表面, 以及将石墨烯与强自旋-轨道耦合材料结合形成异质结, 如 Bi_2Te_2Se, Bi_2Se_3 等拓扑绝缘体[17] 和一些过渡金属硫族化物[18,19], 可以将石墨烯中的自旋-轨道相互作用提高到 10^{-2} eV 的量级[10,13,14,16,17].

但要想获得可靠的量子自旋霍尔态, 石墨烯中所引入的自旋-轨道相互作用须是 Kane-Mele(KM) 型, 其哈密顿量为 $\sim\tau_z\sigma_z s_z$, 而 Bychkov-Rashba (BR) 型自旋-轨道相互作用 $(\sim(\boldsymbol{s}\times\boldsymbol{\sigma})_z)$ 会使能带中空穴分支发生劈裂, 抬高价带使能隙变小, 甚至于使不同的电子和空穴分支接触到一起, 从而破坏量子自旋霍尔态的输运[8]. 这里 $\boldsymbol{\tau},\boldsymbol{\sigma},\boldsymbol{s}$ 都是 Pauli 矩阵, $\tau_z=\pm1$ 对应于动量空间 $K(K')$ 点, $\sigma_z=\pm1$ 对应于 A(B) 两套子晶格, s_z 对应于电子的自旋. 考虑到 KM 型自旋-轨道相互作用源于石墨烯六角蜂窝状晶格的对称性, 实现这种有选择性的自旋-轨道相互作用增强存在困难也在情理之中, 因为在修饰石墨烯的时候必然会给这种周期性的晶格结构带来额外的杂质原子. 因此, 即使能够引入微弱的 KM 型自旋-轨道相互作用, 往往会伴随着更大的非对称 Rashba 型自旋-轨道相互作用, 且其引入的杂质也可能影响到石墨烯的迁移率并破坏脆弱的量子自旋霍尔边缘态.

本文以 $Na[Dy(EDTA)(H_2O)_3]\cdot5H_2O$ (EDTA-Dy 分子) 修饰石墨烯, 不仅提高了石墨烯器件的输运性能, 并且提出一种耦合机制, 即电子自旋与弯曲的声子相互耦合, 从而在石墨烯中引入了类似于 KM 型的自旋-轨道相互作用. 按照 Elliot-Yafet (EY) 机制[20,21], 由电子自旋弛豫时间可以得到所引入的自旋-轨道耦合强度. 修饰后的石墨烯中量子霍尔效应也得到提升.

2 实验方法

石墨烯器件是在用化学气相沉积法生长的单晶石墨烯基础上加工而成的 (如图 1(a) 所示). 将单晶石墨烯转移到表面为 300 nm 厚的二氧化硅绝缘层的硅片上. 通过标准电子束曝光工艺和电子束蒸发沉积金属电极形成 Hall-bar 器件. EDTA-Dy 分子是根据已有文献报道合成[22]. 将 10 mL EDTA-Na_2 (7.44 g, 0.02 mol) 的水溶液搅拌加入

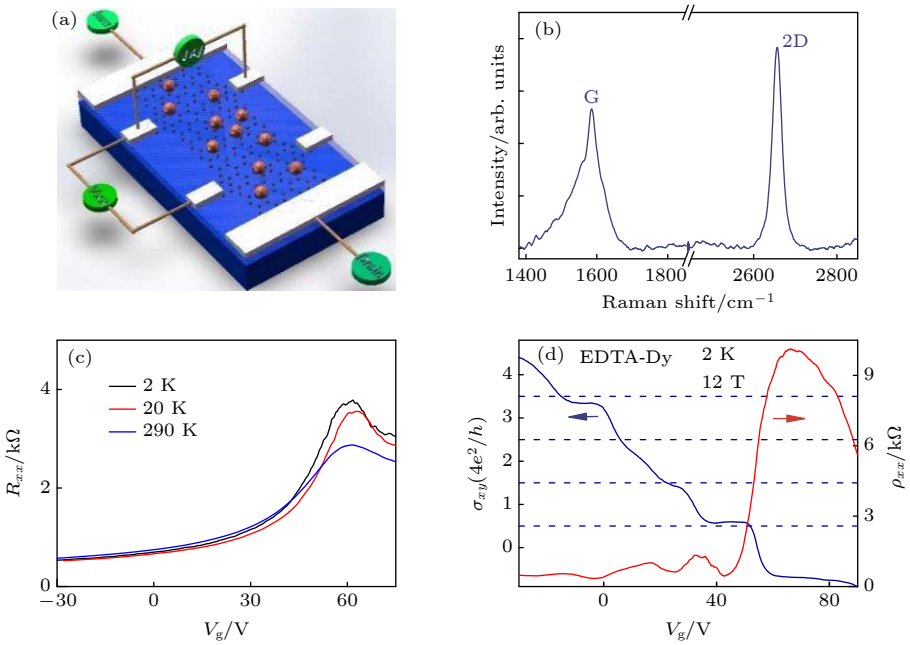


图 1 EDTA-Dy 修饰的石墨烯器件及其输运特性 (a) 石墨烯介观输运结构图, 用橘色小球代表 EDTA-Dy 分子修饰在石墨烯上面; (b) EDTA-Dy 分子修饰的石墨烯的拉曼光谱; (c) 在 2, 20 和 290 K 温度下, EDTA-Dy 修饰石墨烯的电阻随门电压的变化; (d) 在温度 2 K 和磁场 12 T 的条件下, 分子修饰后的石墨烯的纵向电阻 ρ_{xx} 和霍尔电导 σ_{xy} 随门电压的变化

Fig. 1. The EDTA-Dy dressed graphene and its device transport: (a) Schematic configuration of the device, where the EDTA-Dy (orange balls) coats the graphene sheet; (b) Raman spectrum of EDTA-Dy dressed graphene, indicating that the sample is a single layer graphene sheet; (c) resistance as a function of back gate voltage (V_g) for EDTA-Dy dressed graphene at 2, 20 and 290 K; (d) V_g dependence of the longitudinal resistivity ρ_{xx} and the Hall conductivity σ_{xy} measured in a magnetic field of 12 T at a temperature of 2 K, where the Hall conductivity goes quantized and the longitudinal resistivity approaches zero.

到 10 mL $Dy(NO_3)_3{\cdot}5H_2O$ (8.77 g, 0.02 mol) 水溶液中, 然后利用 1 mol/L 的 NaOH 水溶液将其 pH 值调为 6.5. 通过拉曼光谱、原子力显微镜和电学输运测量可以研究 EDTA-Dy 修饰对石墨烯的影响. 电输运测量是利用标准的锁相技术, 在 Cryo-magnetics 公司的 C-Mag 系统中进行. 首先测量纯石墨烯, 然后将 0.1 mL EDTA-Dy 分子溶液滴在器件表面, 置于通风橱中几分钟使水分挥发, 之后再次测量. 面内磁场的测量是在矢量磁体中进行的. 一些电学输运的参数包括: 载流子浓度 $n=1/(qR_{\rm H})$, 其中 q 为载流子电荷, $R_{\rm H}$ 为霍尔系数, 可通过低磁场下霍尔电阻线性拟合得到; 载流子迁移率可以通过 $\mu=\sigma/(nq)$ 得到, 其中 σ 是石墨烯电导; 平均自由程和扩散系数分别为 $l_{\rm e}=h\sigma/\left(2q^2\sqrt{\pi n}\right)$ 和 $D=v_{\rm F}l_{\rm e}/2$, 其中费米速度 $v_{\rm F}\approx 10^6{\rm m/s}$.

3 实验结果与讨论

3.1 EDTA-Dy 分子修饰石墨烯的输运性能

图 1(b) 是 EDTA-Dy 修饰的石墨烯的拉曼光谱, 2D 峰与 G 峰的峰高比为 1.44, 2D 峰半高宽 25.01 $\rm cm^{-1}$, 这表明样品是单层石墨烯. 图 1(c) 是 EDTA-Dy 修饰的石墨烯在不同温度 (2, 20, 290 K) 下纵向电阻 R_{xx} 随栅压 $V_{\rm g}$ 的变化. 经过 EDTA-Dy 修饰后, 原本 p 型的石墨烯中空穴载流子浓度降低, 这意味着有电子从分子转移到了石墨烯. 这可从分子本身的结构来理解. EDTA-Dy 复合体的 EDTA 配体中有 4 个—COO⁻ 官能团螯合着中心的 $Dy^{\rm III}$ 离子. —COO⁻ 官能团中自由 O^{2-} 电子密度很高, 其与石墨烯中 π 电子有强烈的相互作用趋势.

石墨烯被修饰之后, 其输运性能得到了提高, 这与之前报道的 Pt-porphyrins 修饰石墨烯的情况类似 [23]. 修饰后石墨烯的载流子迁移率从 1919 $\rm cm^2/(V{\cdot}s)$ 提高到 3626 $\rm cm^2/(V{\cdot}s)$, 并表现出量子霍尔效应 (图 1(d)). 在低温 2 K 和强磁场 12 T 下, 霍尔电导 σ_{xy} 和纵向电阻 ρ_{xx} 随栅压 $V_{\rm g}$ 变化, σ_{xy} 会量子化到 $4(n+1/2)e^2/h$ 的平台, 同时 ρ_{xx} 接近 0. $4(n+1/2)e^2/h$ 的霍尔电导平台体现了单层石墨烯狄拉克费米子的量子霍尔效应的特性.

3.2 受抑制的弱局域化效应和选择性增强的 KM 型自旋-轨道相互作用

电子的自旋-轨道相互作用会改变一对沿时间反演路径运行的电子的干涉, 而造成电子波函数相位的改变以及低场下磁电阻曲线的量子修正 [24]. 对于石墨烯, McCann 等 [25] 的弱局域化理论描述了在低场下电导的弱局域化修正:

$$\Delta\sigma(B)=\frac{{\rm e}^2}{\pi h}\left[F\left(\frac{B}{B_\phi}\right)-F\left(\frac{B}{B_\phi+2B_i}\right)-2F\left(\frac{B}{B_\phi+B_*}\right)\right],$$

$$F(z)=\ln z+\psi\left(\frac{1}{2}+\frac{1}{z}\right),\ B_{\phi,i,*}=\frac{\hbar c}{4De}\tau_{\phi,i,*}^{-1},\quad (1)$$

其中, ψ 是 Digamma 函数; D 是扩散系数; τ_ϕ^{-1} 是电子退相干速率; τ_*^{-1} 是谷内对称性破缺散射速率, τ_i^{-1} 是谷间散射速率, 可以从低场磁电阻曲线拟合得到. 相应的弛豫长度与弛豫时间的关系为 $L_{\phi,i,*}=\sqrt{D\tau_{\phi,i,*}}$. McCann 和 Fal'ko[26,27] 进一步提出, 通过分析石墨烯弱局域化特征和自旋弛豫机制, 可以推测出自旋-轨道相互作用的类型. 当较强的自旋-轨道相互作用被引入石墨烯当中, 弱反局域化增强的输运特征意味着 Rashba 型自旋-轨道相互作用占主导作用, 而被抑制的弱局域化现象表明 KM 型自旋-轨道相互作用占主导地位.

在低温 2 K 下 EDTA-Dy 分子修饰前后石墨烯的低磁场输运性能如图 2(a) 和图 2(b) 所示. 器件电导在零场附近迅速降低, 这正是石墨烯中电子的弱局域化效应. 通过调控门电压, 可以分别将修饰前后的石墨烯器件中的载流子浓度调至基本相同, 这样可以在相同的费米能级处来比较修饰前后石墨烯中的电子轨道相互作用的强度. 在相同载流子浓度下修饰后石墨烯并没有发生弱反局域化转变, 而且在扩散系数 D 增大的情况下, 弱局域化特征稍弱于修饰前, 这说明 EDTA-Dy 分子覆盖在石墨烯上后弱局域化效应被抑制, 这种特征恰恰与 McCann 理论中 KM 型自旋-轨道相互作用占主导地位的情形相吻合 [26,27]. 因此, 可认为分子修饰后的石墨烯中引入了新的电子自旋弛豫机制 $\tau_{\rm KM}^{-1}$ ($\tau_{\rm KM}^{-1}$ 是本征的 Kane-Mele 自旋弛豫速率), 导致修饰后的石墨烯退相干速率 τ_ϕ^{-1} 由原来的 $\tau_{\phi{\rm pris}}^{-1}$ 增强为 $\tau_{\phi{\rm edta}}^{-1}=\tau_{\phi{\rm pris}}^{-1}+\tau_{\rm KM}^{-1}$ ($\tau_{\phi{\rm pris}}^{-1}$ 和 $\tau_{\phi{\rm edta}}^{-1}$ 分别为修饰前后的电子退相干速率). 通过拟合分子修饰前后石墨烯的弱局域化曲线可以得到各自的电子退相干速率随门电压调控的变化. 对比石墨烯被修饰前后退相干速率的差异, 可以获得相应温度下 EY 机制

所对应的自旋-轨道耦合强度: $\Delta_{\rm EY}^2=\varepsilon_{\rm F}^2\tau_{\rm p}\tau_{\rm KM}^{-1}=\varepsilon_{\rm F}^2\tau_{\rm p}\tau_{\phi{\rm edta}}^{-1}-\varepsilon_{\rm F}^2\tau_{\rm p}\tau_{\phi{\rm pris}}^{-1}$. 图 2(c) 所示为 2 K 温度下, 分子修饰前后 $\varepsilon_{\rm F}^2\tau_{\rm p}\tau_{\phi}^{-1}$ 与 $\varepsilon_{\rm F}^2\tau_{\rm p}$ 的关系, 其中 $\tau_{\rm p}=h\sigma/\left(2e^2\upsilon_{\rm F}\sqrt{\pi n}\right)$ 为电子动量弛豫时间 (弹性散射时间), 实线和虚线分别是它们的拟合曲线. 在本实验的载流子浓度范围内, 两条拟合曲线的间距几乎不变, 也就是说 $\tau_{\rm p}\tau_{\rm KM}^{-1}$ 几乎保持为常数, 这也验证了 EY 型电子自旋弛豫机制. 由两条拟合曲线外延截距的差值, 可得 EY 机制自旋耦合强度 $\Delta_{\rm EY}$ 约为 5.2 meV.

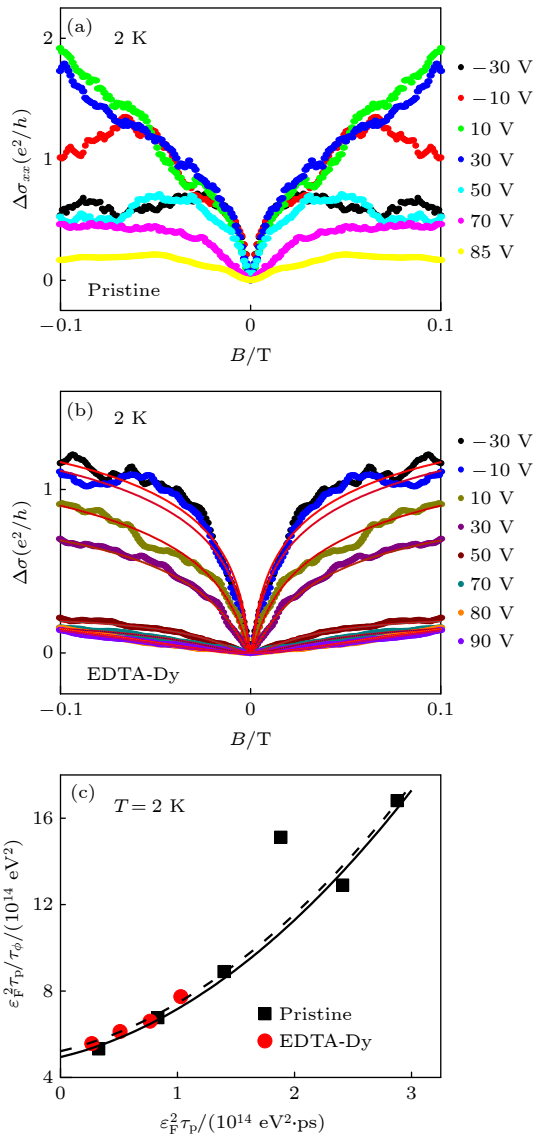


图 2 EDTA-Dy 修饰石墨烯引起的被抑制的弱局域化现象及 EY 机制拟合 (a), (b) 2 K 时石墨烯被修饰前后的弱局域化随门电压的调控; (c) 修饰前后石墨烯中 $\varepsilon_{\rm F}^2\tau_{\rm p}\tau_{\phi}^{-1}$ 与 $\varepsilon_{\rm F}^2\tau_{\rm p}$ 的关系, 实线和虚线是各自的二项式拟合

Fig. 2. Suppressed weak-localization in the EDTA-Dy decorated graphene device and EY plot: (a), (b) Weak localization of pristine and EDTA-Dy dressed graphene at different $V_{\rm g}$ while fixing the temperature of 2 K; (c) $\varepsilon_{\rm F}^2\tau_{\rm p}\tau_{\phi}^{-1}$ as a function of $\varepsilon_{\rm F}^2\tau_{\rm p}$ for the pristine and EDTA-Dy dressed graphene, where solid and dashed line are the fit for them, respectively.

3.3 分子修饰后石墨烯在矢量磁场下的输运

3.2 节阐述的受抑制的弱局域化现象和 EY 机制拟合结果均说明石墨烯被修饰后, 其 KM 型自旋-轨道相互作用被选择性地增强. 这种对石墨烯表面的修饰本该引入更多的电子散射, 但研究发现器件的量子输运性能得到提高, 分析认为, EDTA-Dy 分子覆盖区域的涟漪增强了石墨烯中的弯曲声子效应, 并选择性增强了 EY 机制的电子自旋弛豫效应.

首先通过室温下的原子力显微镜观察石墨烯的形貌. 如图 3(a) 所示, 未修饰的本征石墨烯粗糙度的均方根约为 0.66 nm, 而修饰并完成磁电阻的测量后, 将器件表面的分子覆盖层去除, 再次用原子力显微镜测量发现表面粗糙度均方根值提高到 1.64 nm. 这种褶皱增强现象也有其他类似的文献报道 [28]. 这是由于石墨烯和有机分子层随温度伸缩具有不同的依赖关系. 这种涟漪可能将某些区域的石墨烯从衬底上分离开, 从而减小了硅片衬底对石墨烯载流子的散射, 提高了迁移率 [29,30].

考虑去除分子覆盖层可能会造成石墨烯表面的界面效应, 我们通过矢量磁体测量磁电阻的方法来获得石墨烯修饰前后的粗糙度. 根据 Lundeberg 和 Folk [31] 提出的理论, 石墨烯表面的涟漪会诱导随机的矢量势场产生, 进而改变面内磁场下磁电阻的响应. 对于普遍的高斯型涟漪, 这种随机矢量势调节的磁电阻 $\Delta\rho\left(B_{//}\right)$ 可以通过玻尔兹曼方法计算:

$$\Delta\rho\left(n,\theta,B_{//}\right)=\frac{\sin^2\theta+3\cos^2\theta}{4}\frac{1}{\hbar|n|^{3/2}}\frac{Z^2}{R}B_{//}^2, \quad (2)$$

其中 θ 是电流方向与面内磁场方向的夹角, Z 为粗糙度均方根, R 为石墨烯涟漪起伏的关联长度. 在该器件中 EDTA-Dy 分子覆盖前后 θ 约为 10°和 80°. 施加面内磁场后, 通过方程 (2) 拟合得到修饰前后 Z^2/R 约为 0.14 nm 和 0.67 nm (见图 3(b)).

处于面内平行磁场下, 石墨烯的涟漪外形不仅会造成磁电阻的响应, 还会对垂直磁场下的弱局域化现象造成影响. 这是由于当平行磁场穿过涟漪时, 产生的磁通量会对电子的传导施加轨道效应,

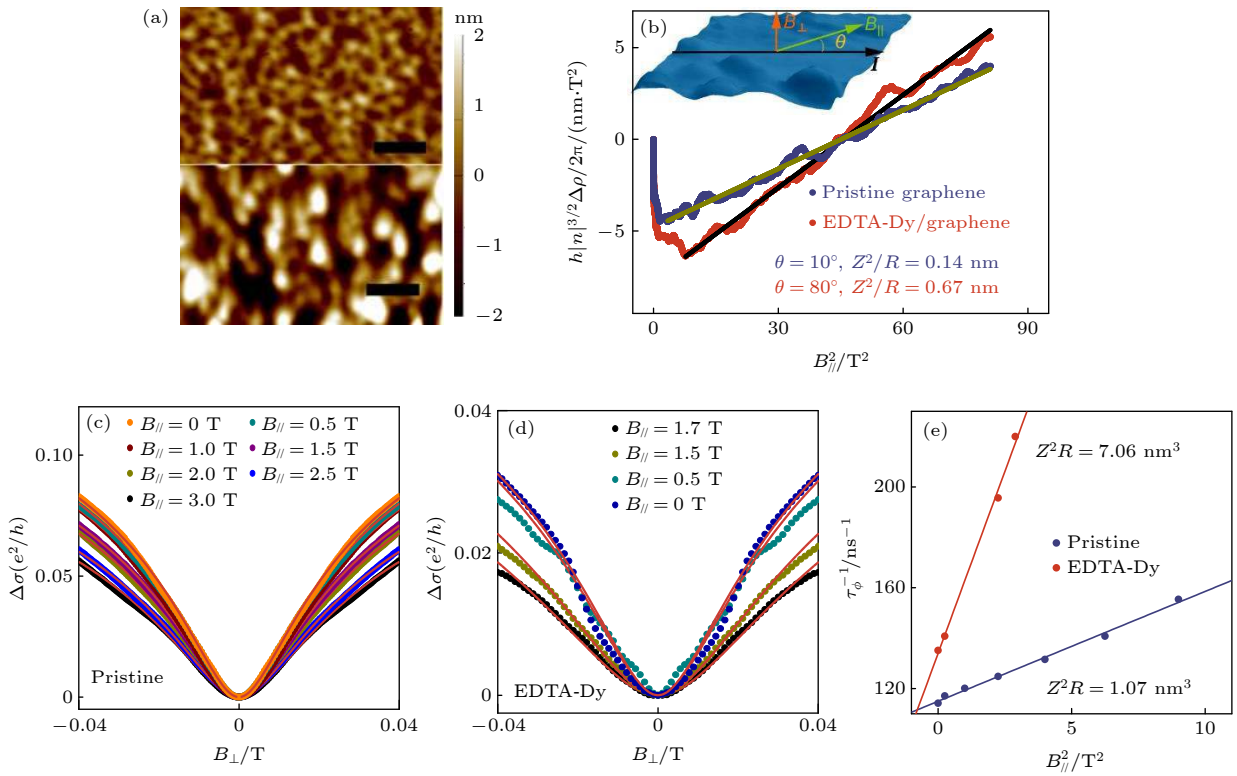


图 3 原子力显微镜表征和矢量磁体测量的石墨烯涟漪结构 (a) 未修饰的的本征石墨烯 (上) 和分子修饰石墨烯 (下) 的原子力显微镜形貌图, 图中比例尺为 100 nm; (b) 在水平磁场下, 分子修饰前后石墨烯的磁电阻随磁场强度的变化, 其中实线由 (2) 式拟合得到, 拟合参数分别为 $n = 6.44 \times 10^{12}$ cm^{-2} 和 4.27×10^{12} cm^{-2}, 插图是矢量磁体测量示意图; (c), (d) 在一系列特定平行磁场 $B_{//}$下, 修饰前后石墨烯的磁电阻对垂直磁场 ($B_\perp$<0.04 T) 的弱局域化响应; (e) 拟合得到修饰前后石墨烯的退相干速率 τ_ϕ^{-1} 与平行磁场 $B_{//}^2$的关系, 其斜率与 Z^2R 相关

Fig. 3. Atomic force microscope characterization and ripple configuration revealed by the vector magnet measurement. (a) Atomic force microscope images of pristine graphene (upper) and EDTA-Dy dressed graphene (down). The scale bar is 100 nm. (b) Resistivity of pristine graphene and EDTA-Dy dressed graphene dependent on $B_{//}^2$. The solid lines are the fitting according to Eq. (2) using $n = 6.44 \times 10^{12}$ cm^{-2} and 4.27×10^{12} cm^{-2}. The inset is the measurement configuration. (c), (d) $B_\perp$–dependent magnetoconductivity ($B_\perp$<0.04 T), at a series of fixed $B_{//}$. Dashed lines are the fitting according to Eq. (3). Panel (c) and (d) correspond to the graphene before and after EDTA-Dy dressing, respectively. (e) Extracted values of τ_ϕ^{-1} plotted against $B_{//}^2$, the slope is related to Z^2R.

因此电子相位相干导致的弱局域化会被抑制. 所以我们选择在一系列特定的平行磁场下, 分别测量修饰前后由垂直磁场造成的弱局域化效应, 结果如图 3(c) 和图 3(d) 所示. Lundeberg 和 Folk [31] 提出具有涟漪的石墨烯处于平行磁场下, 其磁电阻弱局域化曲线方程中的 τ_ϕ^{-1} 与平行磁场强度 $B_{//}^2$ 具有如下相关性: $\tau_\phi^{-1} \to \tau_\phi^{-1} + \sqrt{\pi}\left(e^2/\hbar^2\right)\upsilon Z^2 R B_{//}^2$. 拟合弱局域化曲线可得到修饰前后的石墨烯器件中, Z^2R 分别为 1.07 nm^3 和 7.06 nm^3, 如图 3(e) 所示.

3.4 结果讨论

利用矢量磁体测量得到的 Z^2/R 和 Z^2R 数据, 可以得到未修饰的石墨烯高斯型涟漪的粗糙度 $Z = 0.62$ nm 和关联程度 $R = 2.7$ nm, 而修饰后的石墨烯 $Z = 1.48$ nm 和 $R = 3.2$ nm. 这表明石墨烯被 EDTA-Dy 修饰后确实产生了具有显著效果的涟漪. 可认为这种涟漪的石墨烯具有的弯曲声子协助了 EY 型的自旋弛豫. 根据之前关于全对称性适应的自旋-声子耦合研究 [32], 与 B_2 不可约表示相关的声子振动会引入一个电子运动的哈密顿量 $H_{\mathrm{ph}} = g\sigma_z s_z h(r)^2$, 其中 $h(r)$ 是碳原子的垂直位移, $\boldsymbol{\sigma}$ 和 $\boldsymbol{s}$ 分别是根据晶格和自旋定义的泡利矩阵. 考虑到整个布里渊区的热平均, 这个声子振动会导出一个局域项 $H_{\mathrm{KM}} = \Delta(r)\sigma_z s_z$, 其中 $\Delta(r)$ 是弯曲声子对于 Kane-Mele 耦合的贡献, 它正比于 $\langle h^2 \rangle$. 所以, 石墨烯狄拉克点附近的电子低能量的等效哈密顿模型为

$$H_{\mathrm{eff}} = -\mathrm{i}\hbar v_{\mathrm{F}}\sigma \cdot \nabla + \Delta(r)\sigma_z s_z. \tag{3}$$

(3) 式 KM 型的有效哈密顿量可以解释本实验中出现的 KM 型自旋-轨道相互作用.

由此模型可合理地预见, 自旋的 z 分量守恒. 石墨烯中只有面内的自旋有可能在散射过程中经历翻转. $\Delta(r)$可按照由高斯型 δ 函数表示的无序来处理, 即 $\langle\Delta(r)\rangle=0$ 和 $\langle\Delta(r)\Delta(r')\rangle=\bar{\Delta}\delta(r-r')$, 其中 $\bar{\Delta}$表示无序关联的强度. 无序系统配分函数 $Z=\int D\psi^{\dagger}D\psi \mathrm{e}^{S}$, 式中 D 是泛函积分; ψ 是费米子产生算符; $S=S_0+S_1$, 其中 S_0是无质量狄拉克费米子项, S_1是无序项,

$$S_1=\int \mathrm{d}\tau \sum_r \Delta(r)\,\psi_r^{\dagger}\sigma_z s_z \psi_r. \tag{4}$$

我们假设 S_1 是很小的能量修正, 进行微扰展开. 之后通过无序平均[33] 的处理, 得到 $Z=\int D\psi^{\dagger}D\psi \mathrm{e}^{S}$, 式中 $S=S_0+S'$, 其中,

$$S'=\frac{\bar{\Delta}}{2}\int \mathrm{d}\tau \sum_r \psi_r^{\dagger}\sigma_z s_z \psi_r \psi_r^{\dagger}\sigma_z s_z \psi_r. \tag{5}$$

以平均场的方法处理得到

$$S=\int \mathrm{d}\tau \sum_k \psi_k^{\dagger}\left[\left(-\partial_\tau+\tau_z k_x\sigma_x-k_y\sigma_y\right)s^0 + \bar{\Delta}\sigma_z s_z\right]\psi_k, \tag{6}$$

式中, 第一项描述的是本征石墨烯电子在动量空间狄拉克点附近的展开; 第二项是修饰后的石墨烯随机矢量势场诱导的类似 KM 型的自旋-轨道耦合, 其耦合强度正比于 $\bar{\Delta}$. 这样, 就出现了一个全局的等效的 KM 型自旋-轨道耦合. 由 (3) 式这个等效哈密顿量对应的薛定谔方程, 可以得到自旋翻转的概率为 $\alpha=\bar{\Delta}^2/(4\varepsilon_{\mathrm{F}}^2)$, 符合 EY 型自旋弛豫机制.

4 结 论

修饰石墨烯可能会引入可观的 Rashba 型自旋-轨道相互作用, 而通过 EDTA-Dy 分子修饰石墨烯可能选择性地增强了 KM 型的自旋-轨道相互作用, 本文研究发现其受抑制的弱局域化效应证明了这一点. 同时石墨烯的量子输运性能得到了提高, 其狄拉克费米子的量子霍尔效应得以实现. 石墨烯修饰后造成的界面拉伸和局域的涟漪导致了内禀自旋-轨道相互作用的增强和量子输运性能的提高, 并以此提出了自旋-弯曲声子耦合的模型. 希望本实验能够推进石墨烯中拓扑态的研究.

参考文献

[1] Kane C L, Mele E J 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 146802
[2] Kane C L, Mele E J 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 226801
[3] König M, Wiedmann S, Brüne C, Roth A, Buhmann H, Molenkamp Laurens W, Qi X L, Zhang S C 2007 *Science* **318** 766
[4] Knez I, Rettner C T, Yang S H, Parkin S S P, Du L, Du R R, Sullivan G 2014 *Phys. Rev. Lett.* **112** 026602
[5] Wang Z F, Zhang H, Liu D, et al. 2016 *Nat. Mater.* **15** 968
[6] Fei Z, Palomaki T, Wu S, Zhao W, Cai X, Sun B, Nguyen P, Finney J, Xu X, Cobden D H 2017 *Nat. Phys.* **13** 677
[7] Tang S, Zhang C, Wong D, et al. 2017 *Nat. Phys.* **13** 683
[8] Gmitra M, Konschuh S, Ertler C, Ambrosch-Draxl C, Fabian J 2009 *Phys. Rev. B* **80** 235431
[9] Yao Y, Ye F, Qi X L, Zhang S C, Fang Z 2007 *Phys. Rev. B* **75** 041401
[10] Balakrishnan J, Kok Wai Koon G, Jaiswal M, Castro Neto A H, Özyilmaz B 2013 *Nat. Phys.* **9** 284
[11] Withers F, Dubois M, Savchenko A K 2010 *Phys. Rev. B* **82** 073403
[12] Jia Z, Yan B, Niu J, Han Q, Zhu R, Yu D, Wu X 2015 *Phys. Rev. B* **91** 085411
[13] Marchenko D, Varykhalov A, Scholz M R, Bihlmayer G, Rashba E I, Rybkin A, Shikin A M, Rader O 2012 *Nat. Commun.* **3** 1232
[14] Wang Y, Cai X, Reutt-Robey J, Fuhrer M S 2015 *Phys. Rev. B* **92** 161411
[15] Qin Y, Wang S, Wang R, Bu H, Wang X, Wang X, Song F, Wang B, Wang G 2016 *Appl. Phys. Lett.* **108** 203106
[16] Weeks C, Hu J, Alicea J, Franz M, Wu R 2011 *Phys. Rev. X* **1** 021001
[17] Lee P, Jin K H, Sung S J, et al. 2015 *ACS Nano* **9** 10861
[18] Wang Z, Ki D K, Khoo J Y, Mauro D, Berger H, Levitov L S, Morpurgo A F 2016 *Phys. Rev. X* **6** 041020
[19] Wakamura T, Reale F, Palczynski P, Gueron S, Mattevi C, Bouchiat H 2018 *Phys. Rev. Lett.* **120** 106802
[20] Ochoa H, Castro Neto A H, Guinea F 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 206808
[21] Zomer P J, Guimarães M H D, Tombros N, van Wees B J 2012 *Phys. Rev. B* **86** 161416
[22] Nassimbeni L R, Wright M R W, van Niekerk J C, McCallum P A 1979 *Acta Crystallogr. Sec. B* **35** 1341
[23] Li C, Komatsu K, Bertrand S, Clavé G, Campidelli S, Filoramo A, Guéron S, Bouchiat H 2016 *Phys. Rev. B* **93** 045403
[24] Bergman G 1982 *Phys. Rev. Lett.* **48** 1046
[25] McCann E, Kechedzhi K, Fal'ko V I, Suzuura H, Ando T, Altshuler B L 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 146805
[26] McCann E, Fal'ko V I 2014 *Physics of Graphene* (edited by Aoki H, S. Dresselhaus M) (Switzerland: Springer, Cham) pp327-345
[27] McCann E, Fal'ko V I 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 166606
[28] Singh A K, Iqbal M W, Singh V K, Iqbal M Z, Lee J H, Chun S-H, Shin K, Eom J 2012 *J. Mater. Chem.* **22** 15168
[29] Ishigami M, Chen J H, Cullen W G, Fuhrer M S, Williams E D 2007 *Nano. Lett.* **7** 1643
[30] Du X, Skachko I, Barker A, Andrei E Y 2008 *Nat. Nanotechnol.* **3** 491
[31] Lundeberg M B, Folk J A 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 146804
[32] Ochoa H, Castro Neto A H, Fal'ko V I, Guinea F 2012 *Phys. Rev. B* **86** 245411
[33] Pruisken A M M, Schäfer L 1981 *Phys. Rev. Lett.* **46** 490

SPECIAL TOPIC—Manipulation and applications of solid-state single quantum systems

Selective enhancement of Kane Mele-type spin-orbit interaction in graphene*

Bai Zhan-Bin[1)#] Wang Rui[1)#] Zhou Ya-Zhou[2)#] Wu Tian-Ru[3)#]
Ge Jian-Lei[1)] Li Jing[4)] Qin Yu-Yuan[1)] Fei Fu-Cong[1)] Cao Lu[1)]
Wang Xue-Feng[5)] Wang Xin-Ran[5)] Zhang Shuai[1)] Sun Li-Ling[2)†]
Song You[4)‡] Song Feng-Qi[1)††]

1) (*Collaborative Innovation Center of Advanced Microstructures*, *National Laboratory of Solid State Microstructures*, *School of Physics*, *Nanjing University*, *Nanjing* 210093, *China*)

2) (*Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics*, *Institute of Physics*, *Chinese Academy of Sciences*, *Beijing* 100190, *China*)

3) (*State Key Laboratory of Functional Materials for Informatics*, *Shanghai Institute of Microsystem and Information Technology*, *Chinese Academy of Sciences*, *Shanghai* 200050, *China*)

4) (*Collaborative Innovation Center of Advanced Microstructures*, *State Key Laboratory of Coordination Chemistry*, *School of Chemistry and Chemical Engineering*, *Nanjing University*, *Nanjing* 210093, *China*)

5) (*Collaborative Innovation Center of Advanced Microstructures*, *National Laboratory of Solid State Microstructures*, *School of Electronic Science and Engineering*, *Nanjing University*, *Nanjing* 210093, *China*)

(Received 29 September 2021; revised manuscript received 6 November 2021)

Abstract

In order to enhance the spin orbit interaction (SOI) in graphene for seeking the dissipationless quantum spin Hall devices, unique Kane-Mele-type SOI and high mobility samples are desired. However, the common external modification of graphene often introduces "extrinsic" Rashba-type SOI, which will destroy the possible topological state, bring a certain degree of impurity scattering and reduce the sample mobility. Here we show that by the EDTA-Dy molecule dressing, the carrier mobility is even improved, and the quantum Hall plateaus are observed more clearly. The Kane-Mele type SOI is mimicked after dressing, which is evidenced by the suppressed weak localization at equal carrier densities and simultaneous Elliot-Yafet spin relaxation. This is attributed to the spin-flexural phonon coupling induced by the enhanced graphene ripples, as revealed by the in-plane magnetotransport measurement.

Keywords: graphene, spin-orbit interaction, flexural phonon, weak localization

PACS: 72.80.Vp, 73.22.Pr, 71.70.Ej, 73.20.Fz **DOI:** 10.7498/aps.71.20211815

* Project supported by the National Key R&D Program of China (Grant No. 2018YFA0306004), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. U1732273, U1732159, 12025404, 11904166, 11904165, 61822403, 11874203, 11834006, 91622115, 11522432, 11574217, 21571097).

# These authors contributed equally.

† Corresponding author. E-mail: llsun@iphy.ac.cn

‡ Corresponding author. E-mail: yousong@nju.edu.cn

†† Corresponding author. E-mail: songfengqi@nju.edu.cn

物理学报 Acta Physica Sinica
Chinese Physical Society
Institute of Physics, CAS

基于机器学习的无机磁性材料磁性基态分类与磁矩预测

黎威 龙连春 刘静毅 杨洋

Classification of magnetic ground states and prediction of magnetic moments of inorganic magnetic materials based on machine learning

Li Wei Long Lian-Chun Liu Jing-Yi Yang Yang

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 71, 060202 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20211625
在线阅读 View online: https://doi.org/10.7498/aps.71.20211625
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

基于波动与扩散物理系统的机器学习
Machine learning based on wave and diffusion physical systems
物理学报. 2021, 70(14): 144204 https://doi.org/10.7498/aps.70.20210879

铅基钙钛矿铁电晶体高临界转变温度的机器学习研究
High critical transition temperature of lead-based perovskite ferroelectric crystals: A machine learning study
物理学报. 2019, 68(21): 210502 https://doi.org/10.7498/aps.68.20190942

机器学习辅助绝热量子算法设计
Machine learning assisted quantum adiabatic algorithm design
物理学报. 2021, 70(14): 140306 https://doi.org/10.7498/aps.70.20210831

基于机器学习J_1–J_2反铁磁海森伯自旋链相变点的识别方法
Identifying phase transition point of J_1–J_2 antiferromagnetic Heisenberg spin chain by machine learning
物理学报. 2021, 70(23): 230701 https://doi.org/10.7498/aps.70.20210711

基于机器学习和器件模拟对Cu(In,Ga)Se_2电池中Ga含量梯度的优化分析
Optimization of Ga content gradient in Cu(In,Ga)Se_2 solar cells through machine learning and device simulation
物理学报. 2021, 70(23): 238802 https://doi.org/10.7498/aps.70.20211234

基于深度学习的光学表面杂质检测
Deep-learning-assisted micro impurity detection on an optical surface
物理学报. 2021, 70(16): 168702 https://doi.org/10.7498/aps.70.20210403

基于机器学习的无机磁性材料磁性基态分类与磁矩预测*

黎威[1)] 龙连春[1)†] 刘静毅[1)] 杨洋[2)]

1) (北京工业大学材料与制造学部, 北京 100124)

2) (中国科学院物理研究所, 北京 100190)

(2021 年 9 月 1 日收到; 2021 年 11 月 22 日收到修改稿)

磁性材料是信息时代重要的基础材料, 不同的磁性基态是磁性材料广泛应用的前提, 其中铁磁基态是高性能磁性材料的关键要求. 本文针对材料项目数据库中的无机磁性材料数据, 采用机器学习技术实现无机磁性材料铁磁、反铁磁、亚铁磁和顺磁基态的分类以及无机铁磁性材料磁矩的预测. 提取了材料的元素和结构属性特征, 通过两步式特征选择方法分别为磁性基态分类和磁矩预测筛选了 20 个材料特征, 发现材料特征中的电负性、原子磁矩和原子外围轨道未充满电子数对两种磁性性能具有重要贡献. 基于机器学习的随机森林算法, 构建了磁性基态分类模型和磁矩预测模型, 采用 10 折交叉验证的方法对模型进行定量评估, 结果表明所构建的模型具有足够的精度和泛化能力. 在测试检验中, 磁性基态分类模型的准确率为 85.23%, 精确率为 85.18%, 召回率为 85.04%, F1 分数为 85.24%; 磁矩预测模型的拟合优度为 91.58%, 平均绝对误差为 0.098 μ_B/atom. 本研究为无机铁磁性材料的高通量分类筛选与磁矩预测提供了新的方法和选择, 可为新型无机磁性材料的设计研发提供参考.

关键词: 机器学习, 随机森林, 磁性基态, 磁矩

PACS: 02.60.Pn, 75.50.Gg, 32.10.Dk **DOI:** 10.7498/aps.71.20211625

1 引 言

磁性材料种类繁多、用途广泛, 在磁记录、磁致伸缩、磁润滑、磁致冷和磁传感器等领域具有重要应用[1−4]. 按照磁性物理学的划分, 材料的磁性基态可分为磁有序的铁磁基态、反铁磁基态、亚铁磁基态和磁无序的顺磁基态. 其中, 铁磁基态是未来高性能磁性材料的关键要求之一[5], 根据铁磁基态产生的铁磁性材料在传感与控制、信息处理、信息存储等技术领域具有重要的应用价值[6−8]. 从宏观角度来说, 长程有序排列的磁矩是材料铁磁性产生的原因[9], 通过磁矩可以得到材料的磁化强度、磁滞回线, 反映材料的磁化性能[10]. 因此, 研究铁磁性材料的磁矩十分重要.

由于材料的实验测试既昂贵又耗时[11], 材料科学家们在实验制备测试材料的同时, 使用密度泛函理论 (density functional theory, DFT) 进行材料性能计算. 然而, 对于复杂的材料结构, 精确的 DFT 计算也会消耗大量时间. 多年来, 通过 DFT 计算产生了一些大型材料数据库, 如无机晶体结构数据库[12]、开放量子材料数据库[13] 和材料项目数据库[14] 等. 面对海量材料数据, 如何通过数据技术手段从中提取知识, 避免重复运算, 浪费算力, 成为关注的热点[15]. 近年来, 许多研究者将机器学习 (machine learning, ML) 技术应用于材料研究,

* 国家重点研发计划 (批准号: 2018YFB0703500) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: longlc@bjut.edu.cn

© 2022 中国物理学会 Chinese Physical Society

主要分为预测材料性能和发现新材料两个方面[16]. 在预测材料性能方面, Isayev 等[17] 构建了一种材料特征计算工具, 使用 ML 中的梯度提升决策树算法预测了无机晶体材料的六种热机械性能; 寇雯博等[18] 提出了一种小波-ML 混合方法, 可用于混杂复合材料等效热传导性能的预测. 在发现新材料方面, 杨自欣等[19] 构建了用于预测铅基钙钛矿材料铁电居里温度的 ML 模型, 使用得到的模型筛选出了 2 种目标钙钛矿铁电材料; Lu 等[20] 采用 DFT 计算结合 ML 预测的方式, 从 5158 个无铅杂化钙钛矿中筛选了 3 个稳定的钙钛矿材料. 这些研究展现了 ML 在计算材料领域的可行性.

目前, 使用 ML 研究材料磁性基态主要关注铁磁和反铁磁基态的分类, 多种磁性基态分类的 ML 研究有待发展. 例如, Long 等[5] 从 AtomWork 数据库[21] 中收集了 1749 条铁磁基态和 1056 条反铁磁基态的金属间化合物数据, 使用 ML 中的随机森林算法实现了金属间化合物的铁磁/反铁磁基态分类, 最终的分类准确率为 87%; Frey 等[22] 针对材料项目数据库中的 3153 种过渡金属氧化物训练了 ML 模型, 实现了过渡金属氧化物的铁磁/反铁磁基态分类, 分类模型的精确率和召回率的调和平均数 (F1 score) 为 85%. 虽然已有研究者使用 ML 预测材料磁矩, 但面向的是多种磁性基态材料, 相关研究主要关注算法的准确性, 并没有分析材料特征, 缺少探讨单一磁性基态材料的磁矩. 铁磁性材料作为一种重要的磁性材料, 针对性的机器学习研究具有重要意义. 如 Yamamoto[23]使用晶体图神经网络模型对开放量子材料数据库和材料项目数据库中的材料数据进行研究, 实现了非磁性材料/磁性材料的分类和磁矩的预测, 最终集成分类模型的感受性曲线下方面积 (AUC) 为 0.957, 集成预测模型的平均绝对误差为 0.119 μ_B/atom.

本研究以无机磁性材料的四种磁性基态和无机铁磁性材料的磁矩为研究对象, 计算了材料的元素和结构特征, 并通过两步法筛选材料特征, 确定了磁性基态分类与磁矩预测的重要材料属性. 基于筛选后的材料特征, 训练了磁性基态分类和磁矩预测的 ML 模型, 使用多种评价指标对模型的 10 折交叉验证结果进行定量评估, 得到了性能最优的分类模型和预测模型. 最后, 将两个模型应用于测试集中材料的磁性基态分类和磁矩预测, 验证了模型的精度和泛化能力.

2 方 法

2.1 数据集建立

通过材料项目数据库的应用程序接口[24] 获取了 98888 条无机磁性材料数据, 包含材料的化学式、CIF 文件、磁性基态和晶胞磁矩信息. 针对本文的研究对象, 对数据集中无机磁性材料的磁性基态和无机铁磁性材料的晶胞磁矩进行描述性统计, 如图 1 所示. 图 1(a) 是四种磁性基态的数量分布, 其中顺磁基态 (PM) 数据 58068 条, 铁磁基态 (FM) 数据 32248 条, 亚铁磁基态 (FiM) 数据 5733 条, 反铁磁基态 (AFM) 数据 2839 条. 图 1(b) 展示了无机铁磁性材料晶胞磁矩的密度分布, 范围为 0—280 μ_B, 可以看到数据呈重尾分布, 类似于指数数据.

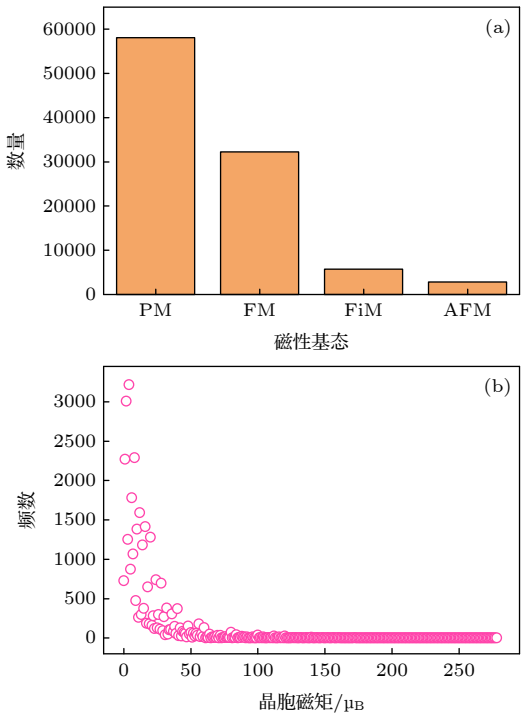


图 1 材料数据集的描述性统计 (a) 磁性基态分布直方图; (b) 晶胞磁矩频数分布图

Fig. 1. Descriptive statistics of material data set: (a) Distribution histogram of the magnetic ground state; (b) frequency distribution of the unit cell magnetic moment.

2.2 特征构建与特征选择

通过 ML 技术建立材料属性与材料性能之间的映射, 需要提取数字化的材料特征变量. 利用材料信息平台 Matminer[25] 计算了数据集中材料的元素和结构特征, 共产生了 582 种材料特征. 其中

元素特征主要包括材料的组成、元素信息和电子排布; 结构特征主要包括空间群数、晶胞体积和正弦库仑矩阵.

冗余特征会导致模型的低效或过度拟合, 为了克服此缺陷, 采用两步式特征选择方法去除冗余特征. 第 1 步使用交叉验证递归特征消除 (RFECV) 的方法, 逐一评估特征的重要性, 在保证模型精度基本不下降的前提下, 去除冗余特征; 第 2 步采用 ML 模型的特征排序, 进一步精简并选择出对模型最重要的特征. 通过两步式特征选择方法分别为磁性基态分类模型和磁矩预测模型选择了 20 个特征, 如表 1 所列. 表中展示了选择出的 34 个重要特征, 其中有 6 个特征为两个模型共用特征, 各个特征的物理意义见附录表 A1 所列.

2.3 机器学习模型构建

将选择出的材料特征数据与磁性性能数据组合为材料数据集, 按照 4:1 的比例随机分为训练集和测试集. 首先使用训练集中的材料数据进行 ML 模型的训练, 然后使用测试集中的材料数据检验 ML 模型的精度和泛化能力. ML 模型的训练和检验过程均采用 10 折交叉验证的方法进行定量评估. 其中, 分类模型的评估指标为: 准确率 (accuracy)、精确率 (precision)、召回率 (recall) 和 F1 分数 (F1 score); 预测模型的评估指标为: 拟合优度 (R^2) 和平均绝对误差 (MAE).

为了捕获材料特征数据与材料磁性性能之间复杂的映射关系, 采用随机森林 (random forest, RF)[26] 作为 ML 模型. RF 不需要对材料特征进行缩放, 能够直观地得出材料特征与材料性能之间的关系. ML 模型的超参数会影响模型的拟合能力, 通过网格搜索的方式分别对随机森林分类 (RFC) 模型和随机森林回归 (RFR) 模型进行超参数优化, 得到模型的超参数如表 2 所列. 本研究中 ML 模型的训练、评估和超参数优化均通过 python 库中的 scikit-learn[27] 实现, ML 模型的构建流程如图 2.

3 结果与讨论

3.1 模型训练结果

3.1.1 分类模型训练

使用 RF 中的随机森林分类 (RFC) 构建了磁性基态分类模型, 完成了无机磁性材料铁磁、反铁磁、亚铁磁和顺磁基态的分类筛选. 在磁性基态分

表 1 基于两步式特征选择法获得的材料特征

Table 1. Material features obtained by the two-step feature selection method.

特征类型	特征		
元素	Mode Electronegativity*	Mean NdUnfilled*	Max MeltingT
	Min Electronegativity	Avg_dev NdUnfilled*	Mode Number
	Range NUnfilled	Max NdUnfilled	Max Number
	Avg_dev NUnfilled	Mean GSmagmom*	Min NValence
	Max NUnfilled	Range GSmagmom	Range NfValence
	Mode NfUnfilled	Avg_dev GSmagmom*	Avg_dev NfValence
	Mean NfUnfilled	Max GSmagmom	Avg_dev NdValence
	Range NfUnfilled*	Max AtomicWeight	Mode MendeleevNumber
	Avg_dev NfUnfilled	Mode AtomicWeight	Avg_dev MendeleevNumber
	Max NfUnfilled	Mean GSvolume_pa	Min MendeleevNumber
	Range NdUnfilled	Range MeltingT	
结构	Vpa	Sine coulomb matrix 0	

* 该特征同时用于磁性基态分类和磁矩预测.

表 2 本研究中机器学习模型的超参数

Table 2. Hyperparameters of the machine learning model in this study.

模型	超参数
RFC	n = 400, features = 'log2', samples_split = 2, samples_leaf = 1
RFR	n = 300, features = 'auto', samples_split = 2, samples_leaf = 1

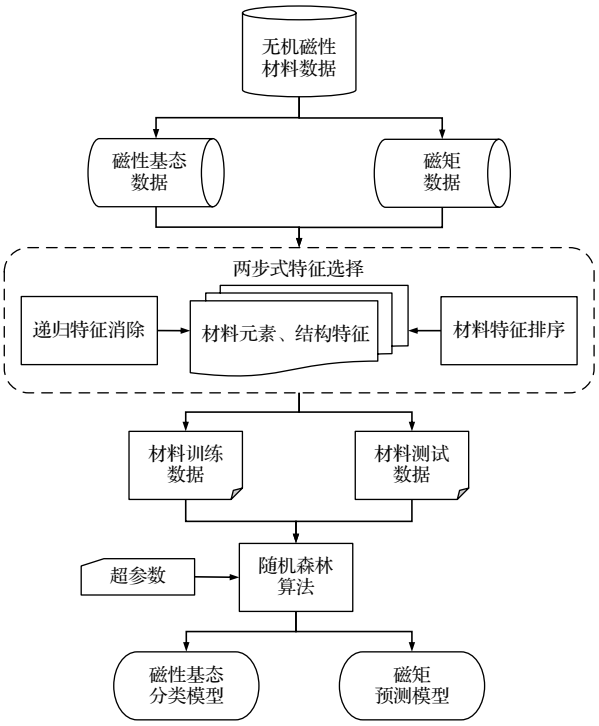


图 2 机器学习模型的构建流程

Fig. 2. Construction process of the machine learning model.

类模型的两步式特征选择中, 第 1 步通过 RFECV 方法将材料特征减少到了 82 个, 模型的平均分类准确率为 89.46%; 第 2 步通过 RFC 的特征排序选择了排名靠前的 20 个材料特征对模型进行训练, 此时模型的平均分类准确率为 87.67%, 如图 3(a) 所示. 考虑到特征相关性, 第 2 步被剔除的材料特征对磁性基态的分类仍有少量贡献, 模型分类准确率的略微下降在可控且合理的范围内. 图 3(b) 展示的是分类模型的材料特征排序结果, 其中, 材料原子磁矩、原子外围轨道未充满电子数等元素特征对磁性基态分类的贡献程度较大; 结构特征中的正弦库仑矩阵、晶胞体积对磁性基态分类的贡献程度虽小, 但是排名靠前, 可见结构特征在四种磁性基态分类时起到了关键作用.

3.1.2 预测模型训练

基于获得的分类模型, 使用 RF 中的随机森林回归 (RFR) 对无机铁磁性材料的磁矩进行预测分析. 为避免晶胞大小不同和晶胞中原子个数不同对结果产生影响, 将磁矩值平均到晶胞中的每个原子. 预测模型训练与分类模型训练相似, 采用两步法去除了对磁矩预测无关或影响较小的冗余材料特征. 第 1 步通过 RFECV 得到了 45 个材料特征, 模型的平均拟合优度为 95.77%; 第 2 步通过 RFR 的特征排序得到了 20 个材料特征, 此时模型的平均拟合优度为 94.68%, 如图 4(a) 所示. 图 4(b) 展示的是预测模型的材料特征排序, 结构特征在经过两步式的特征选择后被移除, 而化合价、电负性、f 轨道未充满电子数和材料原子磁矩等元素材料特征对无机铁磁性材料的磁矩预测提供了较大的贡献.

3.2 模型检验结果

将材料数据集分为训练集和测试集, 模型的训练和交叉验证均在训练集上完成, 测试集数据在整个模型构建过程中没有参与, 此时模型在训练集上的应用效果最能检验模型的精度和泛化能力.

3.2.1 分类检验

针对训练完成的磁性基态分类模型, 使用测试集检验其对无机磁性材料四种磁性基态的分类能力. 图 5(a) 是混淆矩阵, 它反映了磁性基态分类模型在测试集上的精度. 图 5(a) 中的数值表示行标签材料被预测为列标签材料的数目, 可以看到 96.5% 的顺磁基态和 84.8% 的铁磁基态被正确分类, 反铁磁和亚铁磁基态的分类效果较差, 这可能是由于

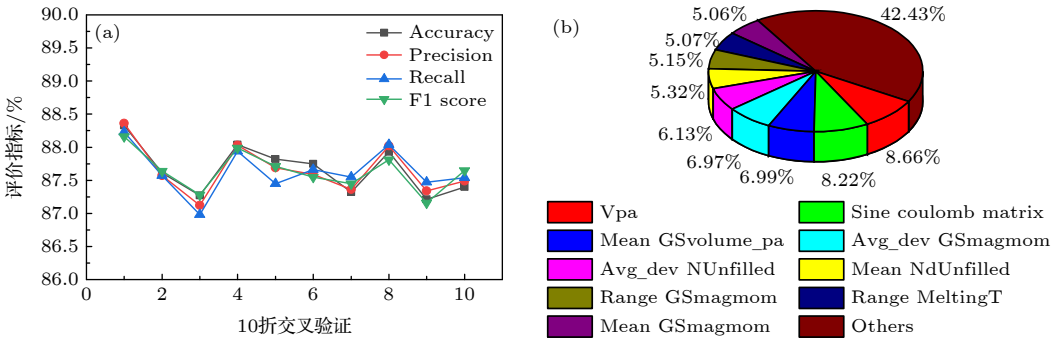


图 3 磁性基态分类模型的训练结果 (a) 10 折交叉验证; (b) 材料特征排序

Fig. 3. Training results of the magnetic ground state classification model: (a) 10-fold cross-validation; (b) ranking of material features.

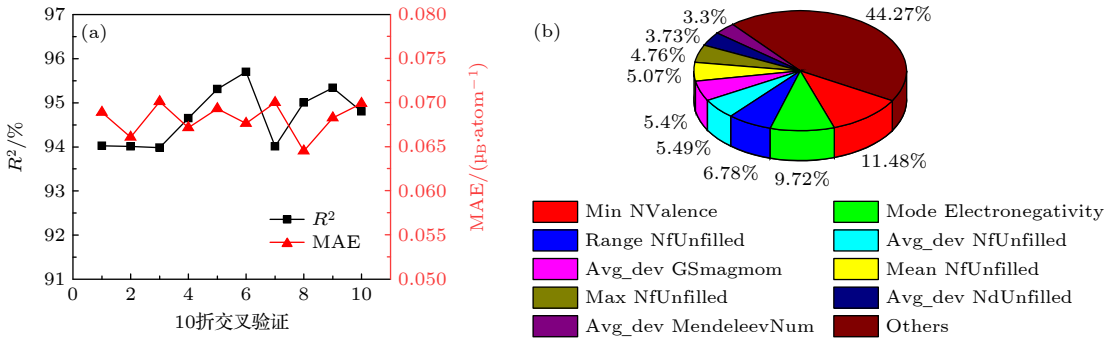


图 4 磁矩预测模型的训练结果 (a) 10 折交叉验证; (b) 材料特征排序

Fig. 4. Training results of the magnetic moment prediction model: (a) 10-fold cross-validation; (b) ranking of material features.

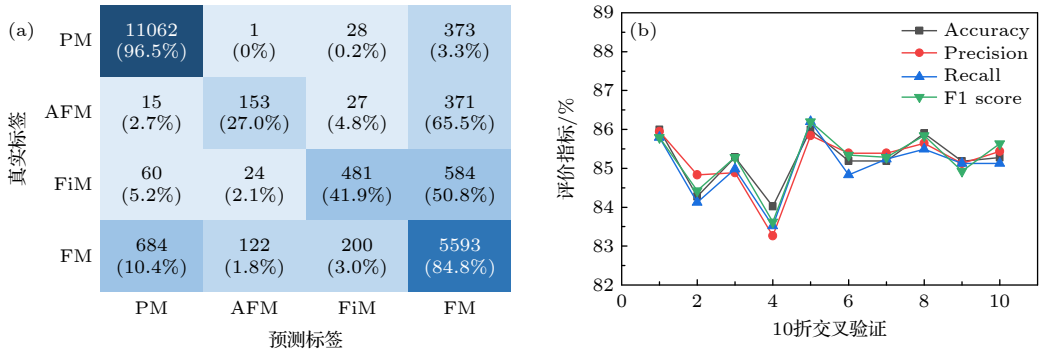


图 5 磁性基态分类模型的检验结果 (a) 混淆矩阵; (b) 10 折交叉验证

Fig. 5. Test results of the magnetic ground state classification model: (a) Confusion matrix; (b) 10-fold cross-validation.

数据库中反铁磁基态和亚铁磁基态的材料数量较少, 数据分布不平衡导致. 从图 5(b) 的结果可以看出, 4 种分类评价指标的 10 折交叉验证结果都很平均, 说明模型没有过拟合和偏向抽样, 能够真实地反映磁性基态分类模型对四种磁性基态的分类效果. 同时, 将本研究的磁性基态分类模型与其他研究磁性基态分类的机器学习模型进行了对比, 如表 3 所列. 这两个研究实现了铁磁和反铁磁基态的分类, 属于二分类问题. 本研究实现了铁磁、反铁磁、亚铁磁和顺磁基态的分类, 属于四分类问题, 而且进一步提升了分类效果.

表 3 本研究磁性基态分类模型与其他研究者工作的定量评估对比

Table 3. Quantitative evaluation of the magnetic ground state classification model in this study and in comparison with other works.

评价指标(平均值)	本研究模型	文献[5]	文献[22]
Accuracy/%	85.23	81.10	—
Precision/%	85.18	84.29	—
Recall/%	85.04	85.51	—
F1 score/%	85.24	85.08	85.00

3.2.2 预测检验

为了检验磁矩预测模型对无机铁磁性材料磁矩的预测能力, 使用测试集中的磁矩数据进行预测, 观察预测值与真实值的拟合程度、误差范围. 图 6(a) 展示了预测模型对磁矩的预测值和真实值对比, 图中蓝色圆圈对应不同的无机铁磁性材料, 其横坐标为获得的预测模型对某材料磁矩的预测值, 纵坐标为该材料磁矩的真实值, 红色虚线表示预测值与真实值完全吻合时的情况. 从图 6(a) 可以看出, 对于测试集中 6450 条未参与训练的无机铁磁性材料, 预测模型对其磁矩的预测值都落在了真实值附近. 从图 6(b) 可以看出, 2 种评价指标的 10 折交叉验证结果都很平均, 较训练集结果仅有略微下降, 说明磁矩预测模型没有过拟合, 对无机铁磁性材料的磁矩具有较好的预测能力. 同时, 也将本研究的磁矩预测模型与其他研究磁矩预测的机器学习模型进行了对比, 如表 4 所列, 本研究的机器学习模型对磁矩的预测具有更低的平均绝对误差 (MAE).

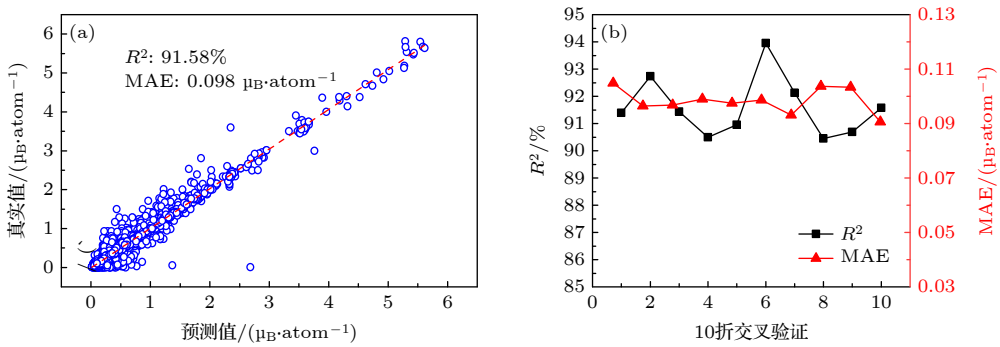


图 6 磁矩预测模型的检验结果 (a) 预测值与真实值的拟合情况; (b) 10 折交叉验证

Fig. 6. Test results of the magnetic moment prediction model: (a) Fitting degree between predicted value and real value; (b) 10-fold cross validation.

表 4 本研究磁矩预测模型与其他研究者工作的定量评估对比

Table 4. Quantitative evaluation of the magnetic moment prediction model in this study and in comparison with other works.

评价指标(平均值)	本研究模型	文献[23]
R^2/%	91.58	—
MAE/(μB·atom^{-1})	0.098	0.119

4 结 论

本研究针对材料项目数据库中无机磁性材料的四种磁性基态和无机铁磁性材料的磁矩, 计算了统一的数字化材料特征, 这些特征包含材料的元素属性和结构属性描述, 使得构建的机器学习模型能够从中学习规律, 以低廉的计算成本实现磁性基态的分类和磁矩的预测:

1) 通过两步式的特征选择方法, 发现了对磁性基态分类和磁矩预测具有重要贡献的材料特征, 包括材料元素特征中的电负性、原子磁矩和原子外围轨道未充满电子数, 显示了材料的组成元素性质和电子排布与材料磁性性能之间的密切关系.

2) 基于随机森林算法, 建立了磁性基态分类模型和铁磁性材料磁矩预测模型. 在材料测试集的检验中, 分类模型对四种磁性基态的平均分类准确率达 85.23%, 预测模型对磁矩预测的平均绝对误差仅为 0.098 μ_B/atom, 两个模型均展现了良好的精度和泛化能力.

参考文献

[1] Zhang Z D 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 067503 (in Chinese) [张志东 2015 物理学报 **64** 067503]

[2] Li L Z, Jiang J L, Wei R H, Li J P, Tian Y, Ding J N 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 018103 (in Chinese) [李绿洲, 蒋继乐, 卫荣汉, 李俊鹏, 田煜, 丁建宁 2016 物理学报 **65** 018103]

[3] Sander D, Valenzuela S O, Makarov D, Marrows C H, Fullerton E E, Fischer P, McCord J, Vavassori P, Mangin S, Pirro P, Hillebrands B, Kent A D, Jungwirth T, Gutfleisch O, Kim C G, Berger A 2017 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **50** 363001

[4] Vedmedenko E Y, Kawakami R K, Sheka D D, Gambardella P, Kirilyuk A, Hirohata A, Binek C, Chubykalo F O, Sanvito S, Kirby B J, Grollier J, Everschor S K, Kampfrath T, You C Y, Berger A 2020 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **53** 453001

[5] Long T, Fortunato N M, Zhang Y X, Gutfleisch O, Zhang H B 2021 *Mater. Res. Lett.* **9** 169

[6] Yamada Y, Ueno K, Fukumura T, Yuan H T, Shimotani H, Iwasa Y, Gu L, Tsukimoto S, Ikuhara Y, Kawasaki M 2011 *Science* **332** 1065

[7] Yao Q S, Lu M, Du Y P, Wu F, Deng K M, Kan E J 2018 *J. Mater. Chem. C* **6** 1709

[8] He C L, Xu H J, Tang J, Wang X, Wei J W, Shen S P, Chen Q Q, Shao Q M, Yu G Q, Zhang G Y, Wang S G 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 127501 (in Chinese) [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 2021 物理学报 **70** 127501]

[9] Gong C, Zhang X 2019 *Science* **363** eaav4450

[10] Wang H Y, Liu H Y, Sun J F, Gu N 2018 *Sci. Sin. Technol.* **48** 921 (in Chinese) [王皓瑶, 刘海祎, 孙剑飞, 顾宁 2018 中国科学: 技术科学 **48** 921]

[11] Jha D, Choudhary K, Tavazza F, Liao W K, Choudhary A, Campbell C, Agrawal A 2020 *Nat. Commun.* **11** 3643

[12] Belsky A, Hellenbrandt M, Karen V L, Luksch P 2002 *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **58** 364

[13] Kirklin S, Saal J E, Meredig B, Thompson A, Doak J W, Aykol M, Ruhl S, Wolverton C 2015 *NPJ Comput. Mater.* **1** 15010

[14] Jain A, Ong S P, Hautier G, Chen W, Richards W D, Dacek S, Cholia S, Gunter D, Skinner D, Ceder G, Persson K A 2013 *APL Mater.* **1** 011002

[15] Schleder G R, Padilha A C M, Acosta C M, Costa M, Fazzio A 2019 *J. Phys. Mater.* **2** 032001

[16] Liu Y, Zhao T L, Ju W W, Shi S Q 2017 *J. Materialomics* **3** 159

[17] Isayev O, Oses C, Toher C, Gossett E, Curtarolo S, Tropsha A 2017 *Nat. Commun.* **8** 15679

[18] Kou W B, Dong H, Zou M Q, Han J Y, Jia X X 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 030701 (in Chinese) [寇雯博, 董灏, 邹岷强, 韩均言, 贾西西 2021 物理学报 **70** 030701]

[19] Yang Z X, Gao Z R, Sun X F, Cai H L, Zhang F M, Wu X S 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 210502 (in Chinese) [杨自欣, 高章然,

孙晓帆, 蔡宏灵, 张凤鸣, 吴小山 2019 物理学报 **68** 210502]
[20] Lu S H, Zhou Q H, Ouyang Y X, Guo Y L, Li Q, Wang J L 2018 *Nat. Commun.* **9** 3405
[21] Xu Y B, Yamazaki M, Villars P 2011 *Jpn. J. Appl. Phys.* **50** 11RH02
[22] Frey N C, Horton M K, Munro J M, Griffin S M, Persson K A, Shenoy V B 2020 *Sci. Adv.* **6** eabd1076
[23] Yamamoto T https://storage.googleapis.com/rimcs_cgnn/cgnn_matsci_May_27_2019.pdf [2021-8-10]
[24] Materials Project API https://materialsproject.org/open [2021-8-10]
[25] Ward L, Dunn A, Faghaninia A, Zimmermann N E R, Bajaj S, Wang Q, Montoya J, Chen J M, Bystrom K, Dylla M, Chard K, Asta M, Persson K A, Snyder G J, Foster I, Jain A 2018 *Comput. Mater. Sci.* **152** 60
[26] Breiman L 2001 *Mach. Learn.* **45** 5
[27] Pedregosa F, Varoquaux G, Gramfort A, Michel V, Thirion B, Grisel O, Blondel M, Prettenhofer P, Weiss R, Dubourg V, Vanderplas J, Passos A, Cournapeau D, Brucher M, Perrot M, Duchesnay E 2011 *J. Mach. Learn. Res.* **12** 2825

附 录

表 A1 基于两步式特征选择法获得的材料特征及其物理含义

Table A1. Material features and their physical meanings obtained by the two-step feature selection method.

	特征	物理含义
1	Mode Electronegativity*	材料组成元素电负性的众数
2	Min Electronegativity	材料组成元素电负性的最小值
3	Range NUnfilled	材料组成元素外围未充满电子数的范围
4	Avg_dev NUnfilled	材料组成元素外围未充满电子数的平均偏差
5	Max NUnfilled	材料组成元素外围未充满电子数的最大值
6	Mode NfUnfilled	材料组成元素f轨道未充满电子数的众数
7	Mean NfUnfilled	材料组成元素f轨道未充满电子数的平均值
8	Range NfUnfilled*	材料组成元素f轨道未充满电子数的范围
9	Avg_dev NfUnfilled	材料组成元素f轨道未充满电子数的平均偏差
10	Max NfUnfilled	材料组成元素f轨道未充满电子数的最大值
11	Range NdUnfilled	材料组成元素d轨道未充满电子数的范围
12	Mean NdUnfilled*	材料组成元素d轨道未充满电子数的平均值
13	Avg_dev NdUnfilled*	材料组成元素d轨道未充满电子数的平均偏差
14	Max NdUnfilled	材料组成元素d轨道未充满电子数的最大值
15	Mean GSmagmom*	材料组成元素磁矩的平均值
16	Range GSmagmom	材料组成元素磁矩的范围
17	Avg_dev GSmagmom*	材料组成元素磁矩的平均偏差
18	Max GSmagmom	材料组成元素磁矩的最大值
19	Max AtomicWeight	材料组成元素重量的最大值
20	Mode AtomicWeight	材料组成元素重量的众数
21	Mean GSvolume_pa	材料组成元素体积的平均值
22	Range MeltingT	材料组成元素熔点的范围
23	Max MeltingT	材料组成元素熔点的最大值
24	Mode Number	材料组成元素原子序数的众数
25	Max Number	材料组成元素原子序数的最大值
26	Min NValence	材料组成元素价电子的最小值
27	Range NfValence	材料组成元素f轨道价电子的范围
28	Avg_dev NfValence	材料组成元素f轨道价电子的平均偏差
29	Avg_dev NdValence	材料组成元素d轨道价电子的平均偏差
30	Mode MendeleevNumber	材料组成元素门捷列夫数的众数
31	Avg_dev MendeleevNumber	材料组成元素门捷列夫数的平均偏差
32	Min MendeleevNumber	材料组成元素门捷列夫数的最小值
33	Vpa	材料的晶胞体积
34	Sine coulomb matrix 0	正弦库仑矩阵的第0个特征值

* 该特征同时用于磁性基态分类和磁矩预测.

Classification of magnetic ground states and prediction of magnetic moments of inorganic magnetic materials based on machine learning*

Li Wei [1)] Long Lian-Chun [1)†] Liu Jing-Yi [1)] Yang Yang [2)]

1) (*Faculty of Materials and Manufacturing, Beijing University of Technology, Beijing* 100124, *China*)

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

(Received 1 September 2021; revised manuscript received 22 November 2021)

Abstract

Magnetic materials are important basic materials in the information age. Different magnetic ground states are the prerequisite for the wide application of magnetic materials, among which the ferromagnetic ground state is a key requirement for future high-performance magnetic materials. In this paper, machine learning is used to study the classification of ferromagnetic, antiferromagnetic, ferrimagnetic and paramagnetic ground states of inorganic magnetic materials and the prediction of magnetic moments of inorganic ferromagnetic materials. We obtain 98888 inorganic magnetic materials data from the Materials Project database, containing material ids, chemical formulae, CIF files, magnetic ground states and magnetic moments, and extract 582 elemental and structural features for the inorganic magnetic materials by using Matminer. We design a two-step feature selection method. In the first step, RFECV is used to evaluate material features one by one to remove redundant features without degrading the model accuracy. In the second step, we rank the material features to further refine and select the most important material features for the model, and 20 material features are selected for the classification of magnetic ground states and the prediction of magnetic moments, respectively. Among the selected material features, it is found that the electronegativity, the atomic own magnetic moment and the number of unfilled electrons in the atomic peripheral orbitals all make important contributions to the classification of magnetic ground states and the prediction of magnetic moments. We build a magnetic ground state classification model and a magnetic moment prediction model by using the random forest, and quantitatively evaluate the machine learning models by using the 10-fold cross-validation approach, and the results show that the constructed machine learning models has sufficient accuracy and generalization capability. In the test set, the magnetic ground state classification model has an accuracy of 85.23%, a precision of 85.18%, a recall of 85.04%, and an F1 score of 85.24%; the magnetic moment prediction model has a goodness-of-fit of 91.58% and an average absolute error of 0.098 μ_B per atom. This study provides a new method and choice for high-throughput classification and screening of magnetic ground states of inorganic magnetic materials and predicting the magnetic moment of ferromagnetic materials.

Keywords: machine learning, random forest, magnetic ground state, magnetic moment

PACS: 02.60.Pn, 75.50.Gg, 32.10.Dk **DOI:** 10.7498/aps.71.20211625

* Project supported by the National Key R&D Program of China (Grant No. 2018YFB0703500).

† Corresponding author. E-mail: longlc@bjut.edu.cn

物理学报 Acta Physica Sinica
Chinese Physical Society
Institute of Physics, CAS

利用发光磁效应研究同分异构体mCBP和CBP作为给体的激基复合物器件的微观过程

宁亚茹 赵茜 汤仙童 陈敬 吴凤娇 贾伟尧 陈晓莉 熊祖洪

Investigations of microscopic mechanisms in exciplex-based devices with isomers of mCBP and CBP as donors via magneto-electroluminescence

Ning Ya-Ru Zhao Xi Tang Xian-Tong Chen Jing Wu Feng-Jiao Jia Wei-Yao Chen Xiao-Li Xiong Zu-Hong

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 71, 087201 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20212068
在线阅读 View online: https://doi.org/10.7498/aps.71.20212068
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

零维Sb^{3+}掺杂$Rb_7Bi_3Cl_{16}$金属卤化物的三重态自陷激子发射
Zero-dimensional Sb^{3+} doped $Rb_7Bi_3Cl_{16}$ metal halides with triplet self-trapped exciton emission
物理学报. 2021, 70(24): 247801 https://doi.org/10.7498/aps.70.20211024

2-甲基吡嗪分子激发态系间交叉过程的飞秒时间分辨光电子影像研究
Intersystem crossing of 2-Methlypyrazine studied by femtosecond photoelectron imaging
物理学报. 2020, 69(10): 103301 https://doi.org/10.7498/aps.69.20200092

应力调控下二维硒化锗五种同分异构体的第一性原理研究
First-principles study of five isomers of two-dimensional GeSe under in-plane strain
物理学报. 2019, 68(11): 113103 https://doi.org/10.7498/aps.68.20182266

石墨烯/BiOI纳米复合物电子结构和光学性质的第一性原理模拟计算
First-principle calculation on electronic structures and optical properties of hybrid graphene and BiOI nanosheets
物理学报. 2018, 67(11): 116301 https://doi.org/10.7498/aps.67.20172220

单分子尺度的光量子态调控与单分子电致发光研究
Single-molecule electroluminescence and its relevant latest progress
物理学报. 2018, 67(22): 223301 https://doi.org/10.7498/aps.67.20181718

基于拉曼热测量技术的铜基复合物法兰GaN基晶体管的热阻分析
Raman thermometry based thermal resistance analysis of GaN high electron mobility transistors with copper-based composite flanges
物理学报. 2020, 69(2): 028501 https://doi.org/10.7498/aps.69.20190921

利用发光磁效应研究同分异构体 mCBP 和 CBP 作为给体的激基复合物器件的微观过程*

宁亚茹 赵茜 汤仙童 陈敬 吴凤娇 贾伟尧 陈晓莉 熊祖洪†

(西南大学物理科学与技术学院, 微纳结构光电子学重庆市重点实验室, 重庆 400715)

(2021 年 11 月 8 日收到; 2021 年 12 月 31 日收到修改稿)

本文把同分异构体 3,3′-Di(9H-carbazol-9-yl)biphenyl (mCBP) 和 4,4′-Bis(carbazol-9-yl)biphenyl (CBP) 作为给体, PO-T2T 作为受体, 以质量比 1:1 制备了两种激基复合物器件, 并在不同温度和偏压下测量了器件的发光磁效应 (magneto-electroluminescence, MEL). 发现室温下 mCBP 为给体的器件, 其 MEL 的低磁场部分表现出反向系间窜越 (reverse intersystem crossing, RISC) 过程, 降温时该 RISC 转变为系间窜越 (intersystem crossing, ISC) 过程; 而 CBP 为给体的器件则表现出 ISC 过程, 且降温时 ISC 过程先减弱后增强. 室温下两种器件 MEL 的高磁场部分都体现为三重态激子与电荷的猝灭, 但在 20 K 下 CBP 为给体的器件还出现了三重态-三重态激子湮灭. 两种完全相反的低磁场线型与 mCBP 和 CBP 不同的结构导致三重态激子能量的高低有关. 低温下微观过程的改变是因为低温不利于 RISC 过程、ISC 过程和能量损失等演化通道. 此外, 当 mCBP:PO-T2T 质量比从 1:4 到 1:1 再到 4:1 时, 器件中的 RISC 过程越来越强, 这是由于器件更趋平衡有利于 RISC 过程的结果. 当以两种激基复合物为主体掺入 TBRb 荧光客体材料, 在 mCBP:PO-T2T 为主体的器件中得到了更高的外量子效率. 本工作为制备高效率激基复合物发光器件提供了实验和理论参考.

关键词: 激基复合物, 电致发光磁效应, 三重态能量, 反向系间窜越

PACS: 72.80.Le, 71.35.Ji, 78.60.Fi, 78.55.Kz **DOI:** 10.7498/aps.71.20212068

1 引 言

激基复合物型 (exciplex-type) 有机发光二极管 (organic light-emitting diodes, OLEDs) 是目前有机光电子领域的一个研究热点[1–4]. 这是因为在该型 OLEDs 中存在电荷转移态的反向系间窜越 (reverse intersystem crossing (RISC), $EX_1 \leftarrow EX_3$) 过程, 显然此 RISC 过程可以提高三重态激子用于发光的利用率, 可望在不包含任何重金属的荧光材料中实现高效率的 OLEDs, 比如突破在荧光 OLEDs 中最大外量子效率 (external quantum efficiency, EQE) ≈ 5% 的理论极限. 已有研究表明, 组成激基复合物的给体 (donor) 或受体 (acceptor) 材料中三重态激子 (T_1) 能量的高低对该 RISC 过程有重要的影响. 例如 Yuan 等[5] 探究了 4,4′,4″-tris[phenyl(*m*-tolyl)amino]-triphenylamine (*m*-MTDATA):tris (2, 4, 6-trimethyl-3-(pyridin-3-yl)phenyl)borane (3TPYMB) 的三重态激基复合物 (triplet exciplex, EX_3) 能量低于 *m*-MTDATA 给体和 3TPYMB 受体的 T_1 能量, 形成了三重态激基复合物的能量限制, 有利于激基复合物间 RISC 过程的发生. 从已有文献报道可知, 3, 3′-Di(9H-carbazol-9-yl)biphenyl (mCBP) 和 4, 4′-Bis (carbazol-9-yl)biphenyl (CBP) 是包含咔唑基团且互为同分异构体的两种材料, 经常被用作高效率的荧光或磷光二极管的主体[6,7]. mCBP 的化学结构中咔唑与中心联苯之间的连接方式是间位连接, 而

* 国家自然科学基金 (批准号: 11874305, 11374242) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zhxiong@swu.edu.cn

© 2022 中国物理学会 Chinese Physical Society

CBP 中咔唑与中心联苯之间则是对位连接. 间位连接可以降低材料的共轭性, 从而导致更高的三重态能量. 尽管 mCBP 和 CBP 在文献中经常作为单一主体或与其他受体材料一起形成激基复合物共主体 (co-host) 用于荧光或磷光发射器件, 然而基于 mCBP 和 CBP 作为给体的激基复合物器件中的微观过程和光电性能有待进一步研究. 最近, 电致发光磁效应 (magneto-electroluminescence, MEL) 作为一种零接触、无损伤的测量方式, 可以用来研究 OLEDs 中与自旋有关的一系列微观过程, 包括系间窜越 (intersystem crossing, ISC) 过程, RISC 过程, 三重态-三重态激子湮灭 (triplet-triplet annihilation, TTA), 三重态激子与电荷的猝灭 (triplet-charge annihilation, TQA) 等, 因为这些过程在外加磁场下都有对应的指纹式磁响应曲线 [8–12], 所以可以利用已知的这些指纹式曲线来探究基于新材料或传统材料的各种发光器件中的微观过程, 进一步认清其中涉及的物理机制, 为制备高效率的 OLEDs 提供理论与实验支撑.

为了研究基于 mCBP 和 CBP 激基复合物体系中的微观过程和光电性能, 本文分别以质量比为1∶1 的mCBP:2,4,6-Tris[3-(diphenylphosphinyl) phenyl]-1, 3, 5-triazine (PO-T2T) 和 CBP:PO-T2T 作为发光层制备了两种激基复合物器件, 测量并对比了不同温度下器件随电流改变的 MEL 曲线. 实验结果表明: 虽然室温下两个器件在不同电流下的 MEL 高磁场部分 (9 mT $< |B| \leqslant$ 300 mT) 都因磁场对器件中 TQA 过程的抑制而表现为快速上升 (后面简称为 MEL 曲线表现为 TQA 过程), 但是它们的 MEL 低磁场部分 ($|B| \leqslant$ 9 mT) 的变化趋势却完全相反. mCBP:PO-T2T 器件的 MEL 在低磁场范围内表现为随磁场增加而快速减小, 即表现为磁场调制的 RISC 过程的指纹式磁响应曲线 (后面简称为 MEL 曲线表现为 RISC 过程); 而 CBP:PO-T2T 器件的 MEL 在低磁场范围内却表现为随磁场增加而快速增加, 即磁场调制的 ISC 过程的指纹式磁响应曲线 (后面简称为 MEL 曲线表现为 ISC 过程)[5]. 二者截然的不同来源于 mCBP:PO-T2T 器件中 EX_3 能量的有效限制促进了激基复合物中 RISC 过程的发生, 而 CBP:PO-T2T 器件中存在 EX_3 到 CBP 的 T_1 的能量传递, 抑制了激基复合物中的 RISC 过程, 导致该 RISC 过程弱于器件中极化子对的 ISC 过程, 外加磁场调控这两种过程后的总磁效应则表现为 ISC 过程. 高场发生的 TQA 过程则是因为 mCBP 和 CBP 的空穴迁移率都是 10^{-5} $cm^2{\cdot}V^{-1}{\cdot}s^{-1}$[13,14], 比 PO-T2T 的电子迁移率 (10^{-3} $cm^2{\cdot}V^{-1}{\cdot}s^{-1}$)[15] 低两个量级以及电子注入势垒低于空穴注入势垒导致器件的不平衡 [16]. 有趣的是: 随着温度从室温 300 K 降至 10 K, mCBP:PO-T2T 器件中 MEL 的低场部分出现了从 RISC 过程向 ISC 过程的转变, 而 CBP:PO-T2T 器件中 MEL 的低场 ISC 过程先减弱后增强. 前者是因为 RISC 过程的吸热特性 [2,17], 后者是因为低温抑制 ISC 过程 [4,18] 与低温使 PP 态寿命增加 [19] 之间的竞争. 此外, CBP:PO-T2T 器件中 MEL 的高场在 10 K 的大电流下发生了 TTA 过程, 这归因于低温下能量损失通道的抑制 [20] 以及三重态激基复合物寿命的增加所致 [11]. 为了细致探究 RISC 过程发生的影响因素, 本文还改变了 mCBP:PO-T2T 器件发光层中给体和受体的共混比例, 以此调控器件中载流子的平衡度, 发现激基复合物器件中 RISC 过程可受到较好调控. 最后, 在激基复合物中掺入 tetra(t-butyl)rubrene (TBRb), 在 mCBP:PO-T2T 为主体的器件中得到了 7.42% 的 EQE, 高于 CBP:PO-T2T 为主体的器件 (EQE = 5.8%), 进一步验证了激基复合物器件中有效的 EX_3 能量限制对提高器件发光效率的重要性. 值得强调的是, 本文采用 MEL 探测技术来研究基于同分异构体 mCBP 和 CBP 激基复合物器件中电流和温度依赖的微观过程及其机理解释和相关器件性能在文献中都还没有被报道过. 显然, 本文的系统研究不仅加深了激基复合物发光体系中物理微观机制的理解, 还为利用不同给体与受体的组合制备更高效率的激基复合物型 OLEDs 提供了理论与实验基础.

2 器件制备与测量

采用超高真空有机分子束沉积技术制备了两个激基复合物器件: 器件 1 的结构为 ITO/poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate) (PEDOT:PSS)/Di-[4-(N,N-di-p-tolyl-amino)-phenyl]cyclohexane (TAPC)(40 nm)/mCBP(20 nm)/mCBP:PO-T2T(1:1, 50 nm)/PO-T2T(50 nm)/LiF (1 nm)/Al(100 nm); 器件 2 在器件 1 的基础上, 将 mCBP 替换为 CBP, 即为 ITO/PEDOT:PSS/TAPC(40 nm)/CBP(20 nm)/CBP:PO-T2T(1:1, 50 nm)/PO-T2T(50 nm)/LiF(1 nm)/Al(100 nm).

其中带有 ITO 阳极的玻璃衬底以及所有材料是从商业公司购买. 制备器件前, 首先要对 ITO 基片进行反复清洗, 再通过无水乙醇和丙酮进行脱水. PEDOT:PSS 是通过匀胶机旋涂到 ITO 上的, 而其他有机功能层和 LiF/Al 复合阴极都是通过分子束沉积方法进行蒸镀成膜的. 各有机功能层的生长速率及膜厚通过 INFICON 公司的膜厚检测仪 (XTM/2) 进行原位监测, 生长速率控制在 0.4—0.6 Å/s 之间, LiF 和 Al 的生长速率分别为 0.1 和 1.5 Å/s. 样品制备完成后, 将其放入手套箱保存, 并在 12 h 内完成测量.

在 MEL 测量过程中, 将制备好的器件安装在电磁铁 (Lakeshore: EM 647) 磁极间的真空闭循环冷却系统 (Janis: CCS-3050 S) 的冷头上, 测量不同温度下不同电流对应的 MEL 曲线. 该测量系统由计算机通过 Labview 软件对系统中的 Keithley 2400 恒流恒压源表、硅光电探头以及 Keithley 2000 万用表进行实时监控. 其中, Keithley 2400 不但为器件提供偏压, 还同时测量流过器件的电流. 硅光电探头测量器件的电致发光强度并通过 Keithley 2000 读取. 在整个测量过程中, 器件处于恒压偏置状态. 器件的电致发光 (electroluminescence, EL) 光谱由 SpectraPro-2300i 光栅光谱仪测量. 薄膜的光致发光 (photoluminescence, PL) 稳态谱和瞬态谱是在爱丁堡荧光光谱仪 FLS 1000 上完成测量的. 其中稳态谱是由氙灯发射的 285 nm 光线进行激发测量, 薄膜的瞬态 PL 衰减都是在 VPL-ED 光源的 340 nm 光线激发下测量, mCBP:PO-T2T 薄膜的监测波长为 488 nm, CBP:PO-T2T 薄膜的监测波长为 491 nm. 器件发光的电流效率和亮度分别是通过 Keithley 2400 和亮度计测量, EQE 则是通过测量得到的 EL 谱和器件发光亮度-电流关系计算得到.

3 结果与讨论

3.1 器件 1 和器件 2 的能级结构及光谱

图 1(a) 展示的是器件 1 和器件 2 的能级结构. 图 1(b) 给出了 mCBP 和 CBP 的化学分子结构. TAPC 作为空穴传输层可以降低空穴的注入势垒. 选用 mCBP 和 CBP 作为给体是因为 mCBP 和 CBP 的结构中都包含有咔唑基团, 有利于空穴的传输; PO-T2T 作为受体是因为其具有较高的电子迁移率, 是良好的电子传输层; 且 mCBP, CBP 的最低未占有轨道 (lowest unoccupied molecular orbital, LUMO) 能级 (2.3 eV) 与 PO-T2T 的最高占有轨道 (highest occupied molecular orbital, HOMO) 能级 (7.5 eV) 可以有效阻挡电子和空穴. 同时 mCBP 与 CBP 具有相同的 LUMO 和 HOMO 能级, 这将会导致器件 1 和器件 2 的发光峰位一致. 器件 1 的归一化 EL 谱以及纯膜 mCBP, PO-T2T 和质量比为 1:1 的共混膜 mCBP:PO-T2T 的归一化 PL 谱展示在图 1(c) 中. 我们发现器件 1 的 EL 谱与共混膜 mCBP:PO-T2T 的 PL 谱几乎重叠, 且相比于 mCBP 的发光峰位 (353 nm) 和 PO-T2T 的发光峰位 (385 nm) 都有了明显的红移和展宽, 这说明了器件 1 中 mCBP 中的空穴与 PO-T2T 中的电子在共混层中复合形成了激基复合物 [21]. 从图 1(a) 中可以看出, mCBP 的 HOMO 与 PO-T2T 的 LUMO 的能级差为 6.0 eV – 3.5 eV = 2.5 eV. 显然这个值与激基复合物发射峰位对应的光子能量 (2.57 eV) 几乎一致, 这进一步证明了激基复合物的形成 [22]. 器件 2 的归一化 EL 谱以及纯膜 CBP, PO-T2T 和共混膜 CBP:PO-T2T 的归一化 PL 谱展示在图 1(d) 中. CBP 和 PO-T2T 的发光峰位分别位于 392 nm 和 385 nm. 与器件 1 一样, 器件 2 的 EL 谱与 CBP 的 PL 谱、PO-T2T 的 PL 谱相比也有了明显的红移和展宽. 不同的是器件 2 的 EL 谱的发光峰位 (532 nm) 与共混膜 CBP:PO-T2T 的 PL 谱 (491 nm) 不一致且半高宽从 98 nm 变为 126 nm, 根据文献 [23] 报道可知, 器件 2 中 532 nm 的发光峰位可能来自于电致激基复合物. 此外, 可以看到器件 2 的 EL 谱在对应共混膜 CBP:PO-T2T 的 PL 谱峰位 (491 nm) 处有一定的波包, 表明器件 2 中同时存在两种成分的荧光发射, 即激基复合物和电致激基复合物, 只是该电致激基复合物是主要成分. 同样, CBP 的 HOMO 与 PO-T2T 的 LUMO 的差为 2.5 eV, 对应于激基复合物发射峰位的光子能量 (2.53 eV). 从材料 mCBP 和 CBP 的化学结构来看, 其最大的不同在于咔唑在中心联苯的连接方式不同 (对应于图 1(b) 中的红色和紫色部分): 间位连接的 mCBP 相比于对位连接的 CBP 由于降低了共轭性, 导致了高的三重态激子能量. 而给受体分子的三重态能量高低对激基复合物器件中的微观过程有较大影响. 幸运的是, 零接触和无损伤的 MEL 可以较好反映激子能量传递的物理微观过程, 因此本文下面将详细研究器件的 MEL.

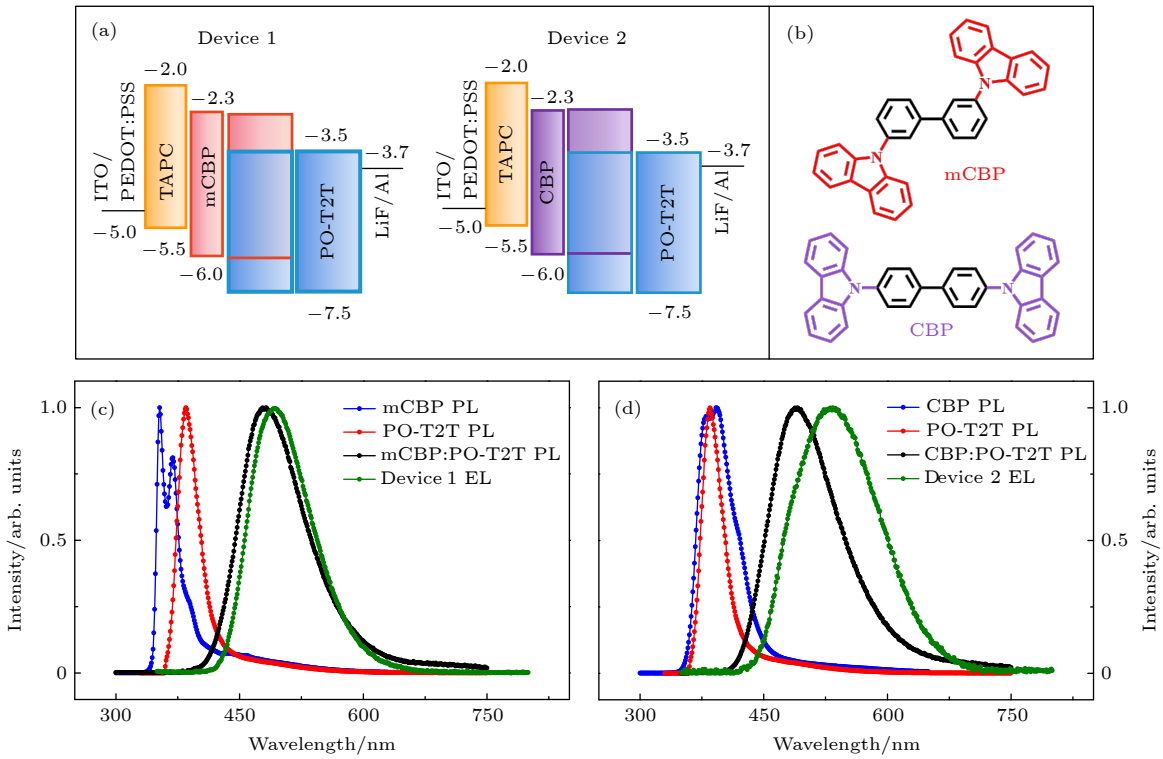


图 1 (a) 器件 1 和器件 2 的能级排布结构; (b) mCBP 和 CBP 的化学分子结构; (c) mCBP, PO-T2T 和 mCBP:PO-T2T 的归一化 PL 谱以及器件 1 的归一化 EL 谱; (d) CBP, PO-T2T 和 CBP:PO-T2T 的归一化 PL 谱以及器件 2 的归一化 EL 谱

Fig. 1. (a) Energy level structures of device 1 and device 2; (b) the chemical structures of mCBP and CBP molecules; (c) normalized PL spectra of mCBP, PO-T2T, and mCBP:PO-T2T and normalized EL spectrum of device 1; (d) normalized PL spectra of CBP, PO-T2T, and CBP:PO-T2T and normalized EL spectrum of device 2.

3.2 室温下电流对器件 MEL 的影响

为探究流过器件的电流对 MEL 的影响, 图 2(a) 和图 2(b) 分别给出了室温下器件 1 和器件 2 在不同电流下测得的 MEL 随磁场强度变化的曲线. 电致发光的磁效应定义为: $\mathrm{MEL} = \Delta\mathrm{EL}/\mathrm{EL} = [\mathrm{EL}(B) - \mathrm{EL}(0)]/\mathrm{EL}(0) \times 100\%$, 其中 $\mathrm{EL}(B)$ 和 $\mathrm{EL}(0)$ 分别为有、无外加磁场时器件的电致发光强度. 从图 2(a) 和图 2(b) 可以看出, 所有电流下器件 1 和器件 2 的 MEL 曲线都可以由两部分组成, 即快速变化的低场效应 (LFE, $|B| \leqslant 9$ mT) 和变化缓慢的高场效应 (HFE, 9 mT $< |B| \leqslant 300$ mT). 尽管器件 1 和器件 2 的 HFE 都表现出随磁场的增加而逐渐变大, 但其 LFE 却表现出完全相反的线型: 即在低场范围内器件 1 的 MEL 随着磁场增大快速减小, 而器件 2 的 MEL 则随磁场增大快速增加. 据文献报道 [9,10,12], 器件 1 和器件 2 的 MEL 的 HFE是由磁场调制的 TQA 过程引起的指纹式磁响应曲线; 而它们的 MEL 的 LFE 则分别是由磁场调制的 RISC 过程和 ISC 过程决定的指纹式磁响应曲线. 更有趣的是: 在 $B = 9$ mT 处, 器件 1 的 MEL 幅值 (即其 LFE 的绝对值) 随着电流的增加而增大, 这与常规的激基复合物型器件的 RISC 过程的电流依赖关系相反 [4], 而器件 2 的 MEL 幅值随着电流的增大而减小, 这与常规的激基复合物型器件的 ISC 过程的电流依赖关系相同 [5], 即分别表现出反常和正常的电流依赖关系. 为了定量比较两个器件中低场效应出现 RISC 和 ISC 过程随电流变化的确切关系, 将 MEL 低场效应定义为: $\mathrm{MEL_{LFE}} = \mathrm{MEL}(B = 9\ \mathrm{mT}) - \mathrm{MEL}(B = 0\ \mathrm{mT})$, 根据图 2(a) 和图 2(b) 中的 $\mathrm{MEL_{LFE}}$ 得到了室温下器件 1 和器件 2 的 $|\mathrm{MEL_{LFE}}|$ 随注入电流的变化关系, 如图 2(c) 所示. 从图 2(c) 可以看出, 随着电流从 5 μA 逐渐增大到 150 μA, 器件 1 的 $|\mathrm{MEL_{LFE}}|$ 从 0.54% 增加到 0.8%, 表示器件 1 的 RISC 过程越来越强; 而器件 2 的 $|\mathrm{MEL_{LFE}}|$ 则从 0.7% 减小到 0.57%, 表示其 ISC 过程越来越弱. 前面已经提到, RISC 过程是一个将三重态激子转变成单重态激子再退激辐射发光的过程, 因此 RISC 过程的存在可以在一定程度上提升器件的光电性能. 图 2(d) 展示了两个器件的电致发光强度-电流曲线, 斜率表示器件的电

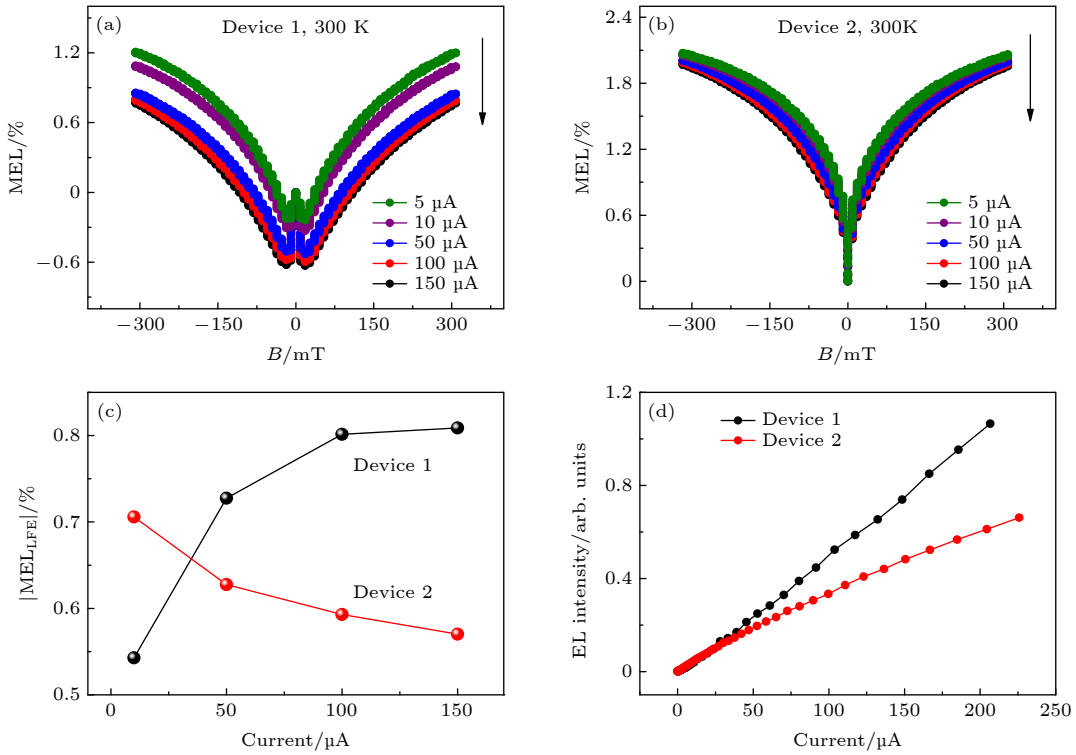


图 2 (a) 室温 300 K 下器件 1 在不同注入电流时的 MEL 曲线; (b) 室温 300 K 下器件 2 在不同注入电流时的 MEL 曲线; (c) 器件 1 和器件 2 的 MEL_{LFE} 幅值随电流的变化关系; (d) 器件 1 和器件 2 的电致发光强度随电流的变化曲线

Fig. 2. (a) The MEL curves of device 1 acquired at different injection currents at 300 K; (b) the MEL curves of device 2 obtained at different injection currents at 300 K; (c) MEL_{LFE} magnitudes of device 1 and device 2 at different injection currents; (d) electroluminescence intensity-current curves of device 1 and device 2.

流效率. 图 2(d) 中器件 1 的斜率大于器件 2 的斜率, 即器件 1 比器件 2 的发光效率更高, 这与器件 1 的 MEL 反映出 RISC 过程和器件 2 的 MEL 反映出 ISC 过程有较好的一致性. 器件 1 的结构相比于器件 2 只存在给体分子的不同, 两种分子互为同分异构体, 而其组成的激基复合物器件的 MEL 线型的 LFE 部分却完全相反. 这种由同分异构的给体分子导致激基复合物中 RISC 过程到 ISC 过程的转变在文献中还未见报道. 本文将在后面分析器件内部的微观机制以及器件 1 和器件 2 的 MEL 低场部分出现 RISC 和 ISC 过程的形成原因.

为了更好地理解两个器件中 MEL 反映的微观机制演化过程, 器件 1 和器件 2 的微观机理分别如图 3(a) 和图 3(b) 所示. 当器件在电注入条件下, 从电极注入的电子和空穴会在给体受体的混合层中以 1:3 的比例形成弱束缚的单重态极化子对 (singlet polaron pairs, PP_1) 和三重态极化子对 (triplet polaron pairs, PP_3)[24]. 同时, 部分的 PP_1 和 PP_3 分别以 d_S 和 d_T 的速率解离成自由的电子和空穴. 由于 PP_1 和 PP_3 的能级基本相等, 两者会在超精细场的作用下发生自旋混合并相互转换, 且一般来说 PP_1 到 PP_3 的转换是强于 PP_3 到 PP_1 的转换, 对应于 PP 态间的 ISC 过程是占主导的[9]. 在库仑吸引的作用下, PP_1 和 PP_3 分别以 k_S 和 k_T 的速率进一步形成束缚力较强的单重态激基复合物 (singlet exciplex, EX_1) 和 EX_3. 与激子型 (exciton-type) 器件不同, 激基复合物器件中 EX_1 和 EX_3 的电子和空穴分别处在相邻不同种类的分子上, 导致 EX_1 与 EX_3 之间的能量差 (ΔE_{ST}) 几乎为零[21], 这为 EX_1 和 EX_3 的相互转换创造了条件. 而由于 EX_3 的数量是 EX_1 的三倍, EX_3 的寿命 (~μs) 是 EX_1 的 (~ns) 三个数量级, EX_1 会直接退激辐射回到基态产生瞬时荧光, 导致在环境热辅助下 EX 态间主要存在 EX_3 到 EX_1 的转换, 即主要存在 RISC 过程[25], 通过 RISC 过程形成的 EX_1 再退激辐射回到基态产生延迟荧光. 本工作中, 器件 1 中激基复合物 mCBP:PO-T2T 的 EX_3 能量为 2.90 eV, mCBP 和 PO-T2T 的 T_1 能量分别为 3.0 eV 和 3.1 eV[26]. 因此, 从能量传递的角度, 不存在 EX_3 传能量到给体或受体的 T_1 这个通道, 即大量的 EX_3 可以通过

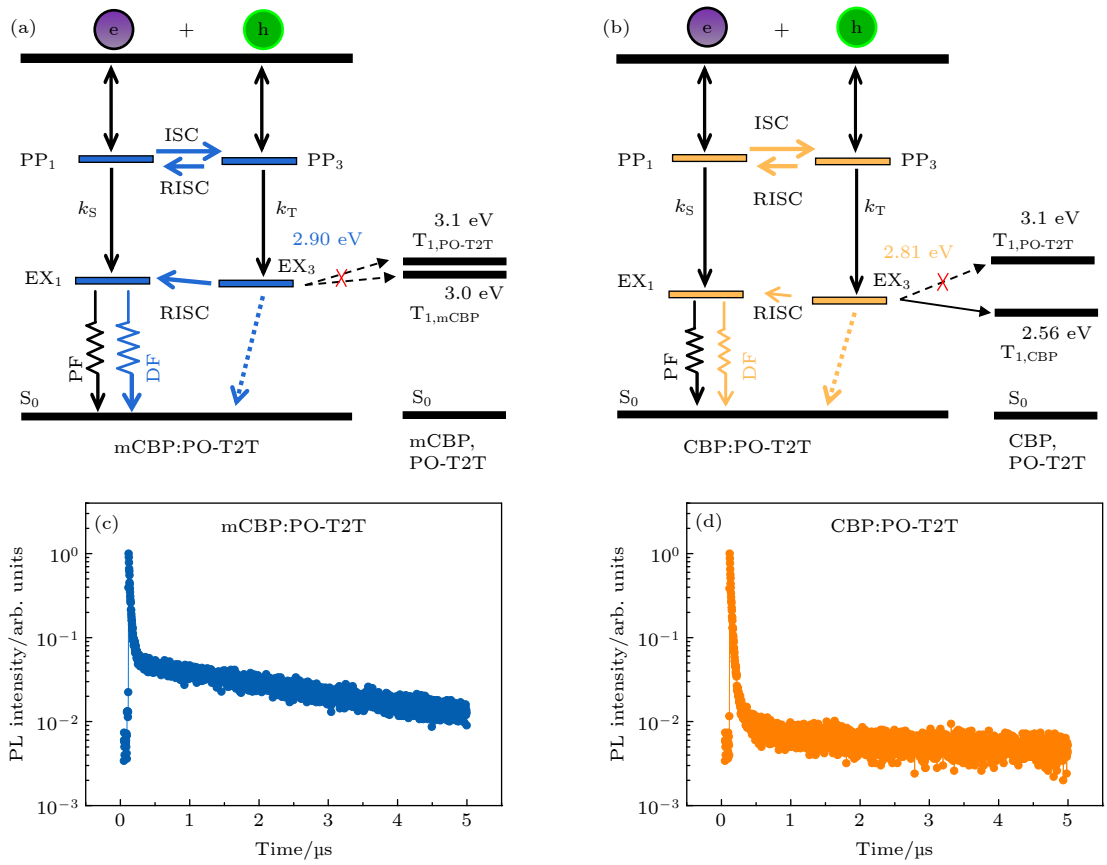


图 3 (a) 器件 1 的微观机理图; (b) 器件 2 的微观机理图; (c) 薄膜 mCBP:PO-T2T 的瞬态 PL 衰减曲线, 激发波长和监测波长分别是 340 nm 和 488 nm; (d) 薄膜 CBP:PO-T2T 的瞬态 PL 衰减曲线, 激发波长和监测波长分别是 340 nm 和 491 nm

Fig. 3. (a) Microscopic mechanisms in device 1; (b) microscopic mechanisms in device 2; (c) transient PL decay curves of mCBP:PO-T2T film, the wavelengths of excitation and detection are 340 nm and 488 nm, respectively; (d) transient PL decay curves of CBP:PO-T2T film, the wavelengths of excitation and detection are 340 nm and 491 nm, respectively.

RISC 过程产生延迟荧光, 如图 3(a) 所示. 而对于器件 2, CBP 中咔唑与中心联苯是对位连接, 较大的共轭性使 T_1 能量降低为 2.56 eV[6], 使得激基复合物 CBP:PO-T2T 的 EX_3 (2.81 eV) 存在一个能量损失通道, 即 EX_3 到 CBP 的 T_1 的能量传递, 导致大量的 EX_3 被浪费. 虽然器件 2 中存在电致激基复合物发光, 但是从图 1(d) 中可以看出, 电致激基复合物的能量稍低于激基复合物的能量, 与 CBP 的 T_1 更加接近, 导致更强的能量损失, 因此器件 2 的 EX 态间的 RISC 过程很弱, 如图 3(b) 所示. 由于器件的 MEL 是器件内部各个微观机制引起的 MEL 的叠加, 器件中产生的 PP 态会进一步形成 EX 态, 所以器件 1 中 EX 态间的 RISC 过程强于 PP 态间的 ISC 过程, 总的磁效应就会表现出 B 调制的 RISC 过程. 而图 2(c) 中器件 1 的 RISC 过程随着电流的增大而增强的现象可以解释为电流增大, 载流子的数目增多, 使得 RISC 过程增强. 器件 2 中 PP 态间的 ISC 过程强于 EX 态间的 RISC 过程, 导致总的磁效应就会表现出 B 调制的 ISC 过程. 图 2(c) 中器件 2 的 ISC 过程随着电流的增大而减弱的现象与常规器件一致, 可归因于电流增加意味着电场的增加, 此时增大的电场导致电子和空穴加速运动, 从而使得电子-空穴对寿命减小, 发生的 ISC 过程就会减弱[27].

由于 RISC 过程可以通过延迟荧光来反映[2,17,28]. 为此, 分别测量了 300 K 下质量比为 1:1 的共混膜 mCBP:PO-T2T 和共混膜 CBP:PO-T2T 的瞬态 PL 谱, 如图 3(c) 和图 3(d) 所示. 从图 3(c) 和图 3(d) 可以明显地看出, mCBP:PO-T2T 的瞬态 PL 衰减中存在很强的延迟荧光. 图 3(c) 中的荧光衰减为双指数衰减, 寿命分别为 14.8 ns 和 2.830 μs, 并且每部分的寿命所占的百分比分别为 13.34% 和 86.66%. 其中, 86.66% 的荧光寿命都为 2.830 μs, 因此可以说该荧光发射中主要存在延迟荧光, 进一步证明了在器件 1 中 EX 态间存在很强的 RISC 过程. 而图 3(d) 中的 PL 强度随时间的变化出现了快速下降的趋

势, 从寿命的拟合参数来看, CBP:PO-T2T 的瞬态 PL 衰减也为双指数衰减, 寿命分别为 14.7 ns 和 1.031 μs, 每部分的寿命所占的百分比分别为 81.37% 和 18.63%. 其中, 81.37% 的荧光寿命都为 14.7 ns, 因此该荧光发射中主要存在瞬时荧光, 进一步验证了器件 2 中弱的 RISC 过程.

3.3 温度对不同电流下器件 1 和器件 2 的 MEL 的影响

正如文献 [29] 所报道的, 器件的工作温度对有机半导体中载流子的迁移率和激子 (包括电荷转移态激子) 的寿命有较大的影响, 因此温度必将对器件的 MEL 产生某种影响. 即有必要研究不同温度下器件 MEL 的变化规律, 以此可望揭示更多有关激发态间相互作用的信息. 为此测量了不同温度下的 MEL 结果, 图 4(a)—(c) 展示了器件 1 在 10—250 K 温度范围内不同电流下的 MEL. 温度从 250 K 降到 10 K 时, 器件 1 的 MEL 高场线型没有发生明显变化, 一直表现为 TQA 过程; 但是低场线型却在温度为 200 K 时, 出现了 RISC 过程到 ISC 过程的转变. 这是由于 RISC 过程是一种吸热过程, 其速率常数正比于 $\exp[-\Delta E_{\rm ST}/(k_{\rm B}T)]$[2,17], 其中 $k_{\rm B}$ 和 T 分别表示玻尔兹曼常数和温度. 温度降低时不利于发生 RISC 演化通道, 导致 RISC 过程减弱, 从而使 PP 态间的 ISC 过程占主导, 总的磁效应就会表现出 ISC 过程. 温度继续降低到 10 K 时, RISC 过程的进一步减弱导致总的 ISC 过程就会越强. 图 4(d)—(f) 展示了器件 2 在 200—10 K 温度范围内不同电流下的 MEL. 温度从 200 K 降到 10 K 时, 器件 2 的 MEL 低场线型没有发生改变, 只表现为 MEL 的增幅先减小后增大; 高场线型却从室温 (300 K) 的随磁场增加而上升演变为

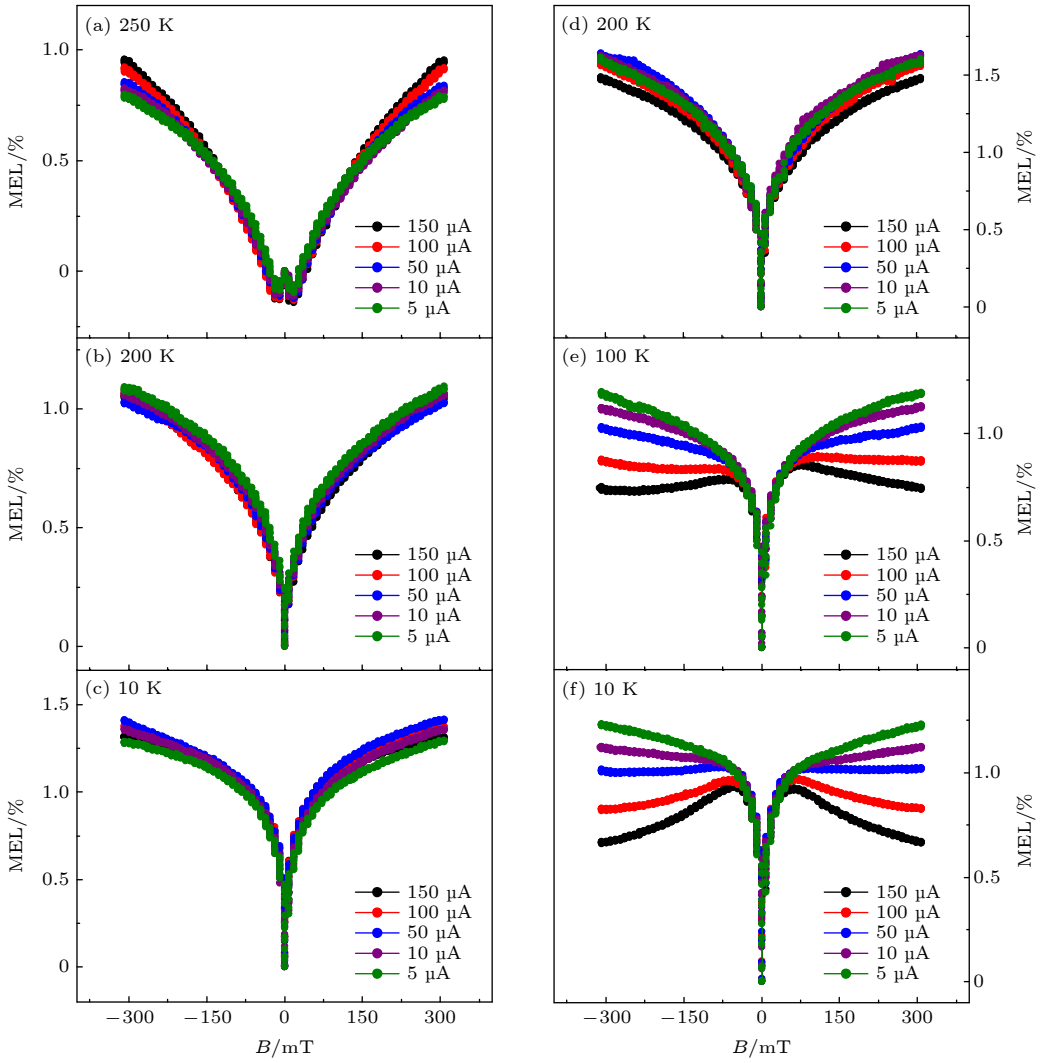


图 4 不同温度下不同注入电流的 MEL 曲线 (a)—(c) 器件 1; (d)—(f) 器件 2

Fig. 4. The MEL curves of device 1 (a)–(c) and device 2 (d)–(f) obtained at different injection currents at different temperatures.

低温的随磁场增加而下降. 即低场的 ISC 过程随温度的降低先减弱后增强, 高场在低温下的变化意味着器件发生了 TTA 过程 (由 TQA 转变为了 TTA). 根据文献报道[18], 随着温度降低 ISC 过程会减弱, 但是低温下 PP 态的寿命也会增强[19], 从而导致 ISC 过程又有一定的增强, 使得随温度的降低, 器件的低场表现出 ISC 过程的先减弱后增强. 由于低温下激基复合物的 EX_3 到 CBP 的 T_1 的能量传递通道也会减弱[20], 导致 EX_3 的数量有了一定的增加, 再加上低温下 EX_3 被声子等热噪声淬灭的几率变小, 使得 EX_3 的寿命变长, EX_3 的数量和寿命的同时增加使得激基复合物型器件中 TTA 的发生成为可能. 一般来说低温和大电流都有利于 TTA 的发生, 因此器件 2 中的 TTA 过程在 10 K 下 150 μA 时表现为最强.

3.4 发光层给体 mCBP 和受体 PO-T2T 的共混比例对器件 MEL 的影响

前面已经利用器件的 MEL 结果、电致发光强度-电流曲线和瞬态 PL 衰减谱证明了激基复合物 mCBP:PO-T2T 可以有效发生 RISC 过程从而提高器件的发光效率. 为了研究发光层中给体和受体的共混比例对 MEL 曲线中 RISC 过程的影响, 将发光层的 mCBP 和 PO-T2T 按质量比分别为 1∶4 和 4∶1 制备了器件 3 和器件 4, 并测量其在 300 K 下不同电流时的 MEL, 展示在图 5(a) 和图 5(b) 中. 从图 5(a) 和图 5(b) 可以看出, 器件 3 和器件 4 中 MEL 的高场线型相同, 都表现出 B 调制的 TQA 过程. 而器件 3 的 MEL 的低场在电流从 5 到 10 μA 时, 表现为 ISC 过程到 RISC 过程的转变; 器件 4 的 MEL 的低场在所有电流下都表现为 RISC 过程, 且随电流的增加 MEL 的低场幅值越大. 高场出现的 TQA 过程是由于器件中载流子的不平衡导致的, 根据已有文献[13–15] 可知, mCBP 和 CBP 的空穴迁移率都是 10^{-5} $cm^2{\cdot}V^{-1}{\cdot}s^{-1}$, PO-T2T 的电子迁移率为 10^{-3} $cm^2{\cdot}V^{-1}{\cdot}s^{-1}$, 相差两个量级; 此外, 由图 1(a) 中的器件能级图可以看出, 电子比空穴更容易注入, 使得器件中电子的数量是多于空穴的, 因此导致器件容易发生 TQA 过程. 已有研究表明, 在器件发光区域里载流子越平衡就越容易发

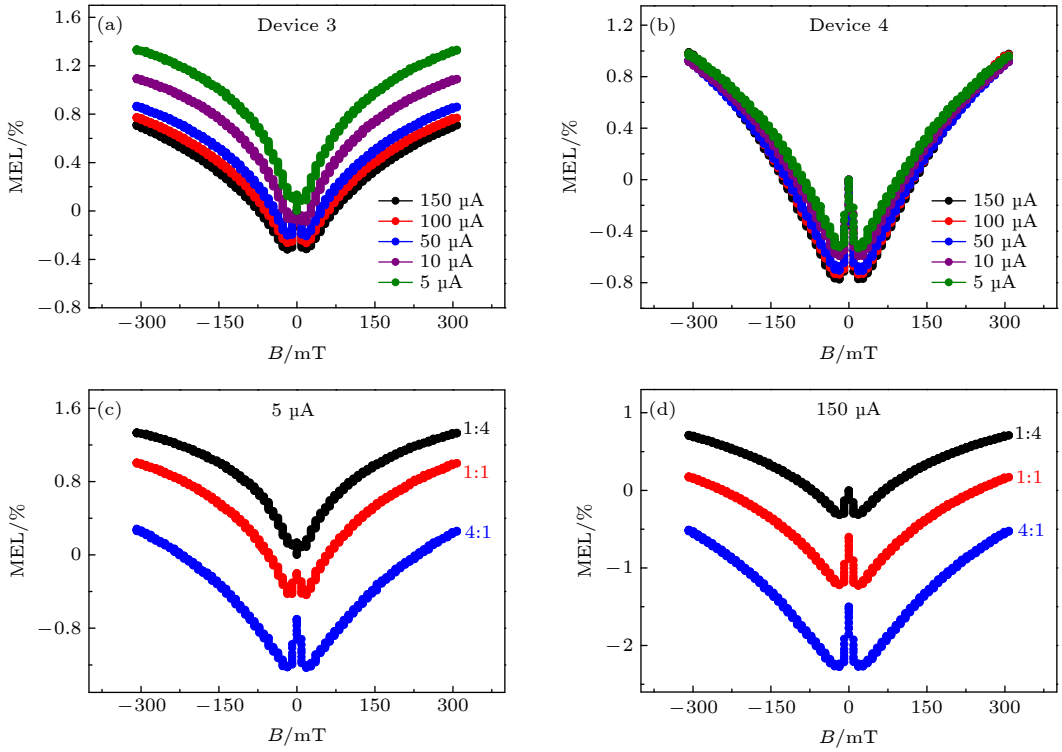


图 5 (a) 室温下器件 3 在不同注入电流时的 MEL 曲线; (b) 室温下器件 4 在不同注入电流时的 MEL 曲线; (c) 室温下电流为 5 μA 时器件 3 (1:4)、器件 1 (1:1) 和器件 4 (4:1) 的 MEL 曲线; (d) 室温下电流为 150 μA 时器件 3、器件 1 和器件 4 的 MEL 曲线

Fig. 5. (a) The room temperature MEL curves of device 3 at different injection currents; (b) the room temperature MEL curves of device 4 at different injection currents; (c) the room temperature MEL curves of device 3 (1:4), device 1 (1:1), and device 4 (4:1) at 5 μA; (d) the room temperature MEL curves of device 3, device 1, and device 4 at 150 μA.

生 RISC 过程[25], 这是由于平衡器件中 EX_3 的寿命较长和数目较多从而有利于 RISC 过程所引起. 当发光层中 mCBP 和 PO-T2T 的质量比为 1∶4 时, 发光层中 PO-T2T 的数量增多, 过多的电子使器件更加不平衡; 结合小电流下 EX_3 的数量较少, 导致 5 μA 时 MEL 的低场表现出了 ISC 过程. 当 mCBP 和 PO-T2T 的质量比为 4∶1 时, 发光层中 mCBP 的数量增多, 空穴的增加提高了器件的平衡程度, 因此器件 4 的 MEL 在所有电流下均表现出 RISC 过程, 且随电流增加该 RISC 过程越强是因为大电流下载流子和 EX_3 的数量增多从而有利于 RISC 过程的产生. 为了直观地反映发光层中给体和受体的共混比例对器件微观过程的影响, 图 5(c) 和图 5(d) 分别展示了小电流 5 μA 和大电流 150 μA 时三个比例下的 MEL 曲线. 随着共混比例从 1∶4 到 1∶1 再到 4∶1, 电流为 5 μA 时, MEL 的低场线型由原来的随磁场增加快速增加转变为随磁场增加快速减小甚至减小得更多, 即发生了 ISC 到 RISC 过程的转变且 RISC 过程随给体浓度增加而变强; 而电流为 150 μA 时, MEL 的低场线型总是随磁场增加快速减小, 且减小的幅值越来越大, 即 MEL 的低场线型总是表现为 RISC 过程且越来越强. 图 5(c) 和图 5(d) 的 MEL 结果可以用器件从极不平衡到逐渐平衡的过程来解释; 此外, 大电流注入下存在大量的电子和空穴, 促进了 RISC 过程的发生, 导致大电流和小电流下的线型与幅值有所改变.

3.5 激基复合物为主体掺杂 TBRb 客体的发光器件的光电特性

给体和受体组成的激基复合物体系经常被用来作为荧光发射器的共主体, 从而可望得到高效率的发光器件[30−32]. 基于同样目的, 在器件 1 和器件 2 的基础上, 将 2% 的 TBRb 作为客体掺杂在发光层中制备了器件 5 和器件 6. 器件的能级结构如图 6(a) 所示. 虽然 TBRb 的 LUMO 高于 PO-T2T 的 LUMO, 这可能会影响发光层中电子的数量, 但两个器件中的受体都是 PO-T2T, 在对比两个器件的性能时, 这个影响可以忽略. 图 6(c) 展示了两个器件的 EL 谱, 可以看出两个 EL 谱完全重合, 且发光峰位在 565 nm, 没有任何主体和其他功能层的发射峰, 与文献报道的 TBRb 的发射峰一致[31,32],

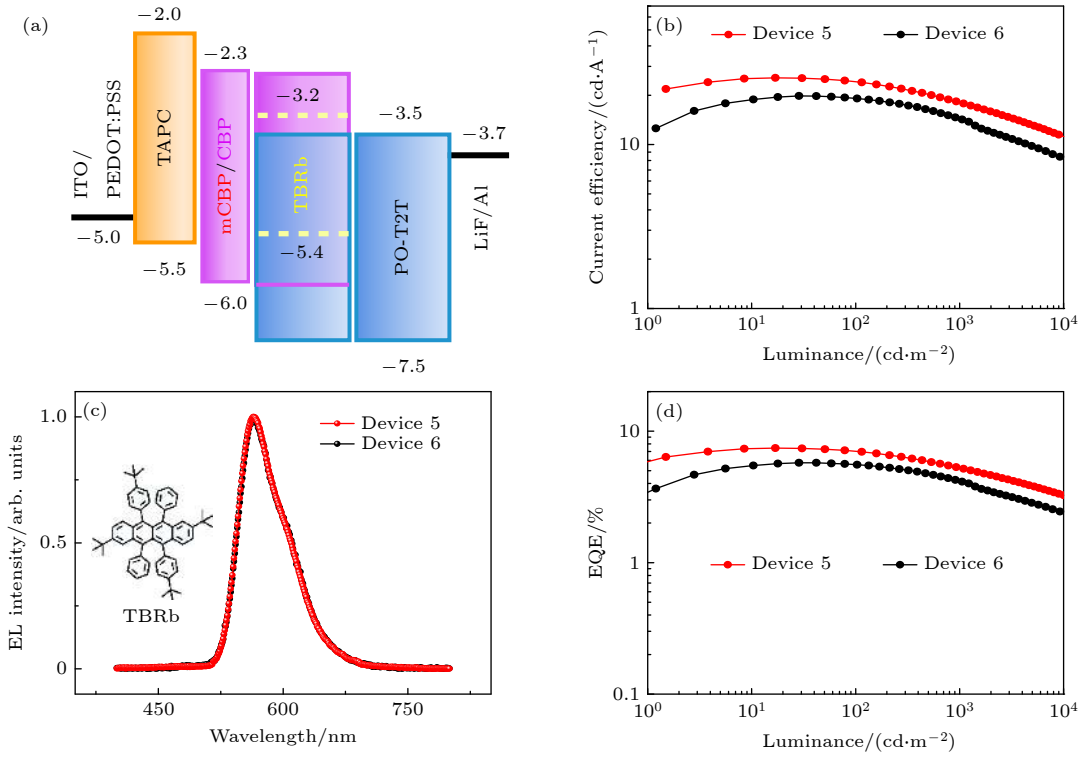


图 6 (a) 器件 5 和器件 6 的能级结构; (b) 器件 5 和器件 6 的电流效率-亮度特性曲线; (c) 器件 5 和器件 6 的归一化 EL 谱和 TBRb 的分子结构; (d) 器件 5 和器件 6 的 EQE-亮度特性曲线

Fig. 6. (a) Energy level structures of devices 5 and 6; (b) current efficiency-luminance characteristics of devices 5 and 6; (c) normalized EL spectra of devices 5 and 6 and molecular structure of TBRb; (d) EQE-luminance characteristics of devices 5 and 6.

说明了两个器件中主客体之间有效的能量传递. 图 6(b) 和图 6(d) 分别展示了两个器件的电流效率-亮度和 EQE-亮度特性曲线. 基于 mCBP:PO-T2T 为主体的器件 5 的最大电流效率和最大 EQE 分别为 25.5 cd/A 和 7.42%; 而 CBP:PO-T2T 作为主体时, 器件 6 展示了 19.8 cd/A 和 5.8% 的最大电流效率和最大 EQE, 相比器件 5 降低了 22%. 根据已有文献报道 [32], 激基复合物中掺入 TBRb 时产生延迟荧光的通道有两个: 1) 激基复合物的 EX_3 通过 RISC 过程转变为 EX_1, 再经过 Förster 能量转移形成 TBRb 的 S_1 辐射发光; 2) 激基复合物的 EX_3 直接通过 Dexter 能量转移形成 TBRb 的 T_2, 接着 T_2 通过高能态 RISC 变为 S_1辐射发光. 高能态 RISC 的发生需要满足主体激基复合物的 EX_3 高于客体 TBRb 的 T_2 (2.4 eV), 对于主体 mCBP:PO-T2T 与 CBP:PO-T2T 来说, 这个条件都满足, 从而在器件 5 和器件 6 中都存在高能态 RISC 的发生, 因此可以排除通道 2) 对器件效率不同的影响. 而前面已经证明了 CBP:PO-T2T 中由于 EX_3 到 CBP 的 T_1 之间存在能量损失通道导致 RISC 过程很弱, 即器件 6 中利用通道 1) 产生的延迟荧光可以忽略, 器件 5 同时存在通道 1) 和通道 2) 产生的延迟荧光, 最终导致器件 5 的效率更高. 两种激基复合物中掺入 TBRb 的光电性能进一步验证了之前对两种激基复合物内部微观机制的分析.

4 结 论

本文研究了激基复合物型器件 mCBP:PO-T2T 与 CBP:PO-T2T 受电流和温度调控的电致发光磁效应. 实验发现了 300 K 下两个器件的 MEL 低磁场线型出现完全相反的两种变化趋势, 即随磁场增加而快速减小和快速增加对应于 RISC 和 ISC 过程决定的指纹式磁响应曲线. 同时低磁场效应分别具有反常的电流依赖关系和正常的电流依赖关系. 线型的变化主要是由于同分异构体 mCBP 和 CBP 的结构不同, 导致了不同的三重态能量, 从而在 CBP:PO-T2T 器件中产生了能量损失通道所引起. 随着温度从 300 K 降至 10 K, 器件 mCBP:PO-T2T 的低磁场效应出现 RISC 到 ISC 过程的转变, 器件 CBP:PO-T2T 的高磁场效应出现 TTA 过程, 这与低温不利于 RISC 过程和能量损失通道有关. 此外, 通过改变 mCBP:PO-T2T 发光层的共混比例, 从而改变器件的平衡程度也影响了器件低磁场效应的 RISC 过程. 最后在激基复合物器件中掺入 TBRb 并测量其光电性能, 很好地验证了器件中有效的三重态激基复合物能量限制对提高器件发光效率的重要性. 显然, 本工作有助于深入理解激基复合物型 OLEDs 中的微观演化机制, 还为充分利用 RISC 过程制备高效率发光器件提供了参考价值.

参考文献

[1] Goushi K, Adachi C 2012 *Appl. Phys. Lett.* **101** 023306
[2] Goushi K, Yoshida K, Sato K, Adachi C 2012 *Nat. Photonics* **6** 253
[3] Kim K H, Yoo S J, Kim J J 2016 *ACS Chem. Mater.* **28** 1936
[4] Zhao X, Tang X T, Pan R H, Xu J, Qu F L, Xiong Z H 2019 *J. Mater. Chem. C* **7** 10841
[5] Yuan P S, Qiao X F, Yan D H, Ma D G 2018 *J. Mater. Chem. C* **6** 5721
[6] Schrögel P, Langer N, Schildknecht C, Wagenblast G, Lennartz C, Strohriegl P 2011 *Org. Electron.* **12** 2047
[7] Bagnich SA, Rudnick A, Schroegel P, Strohriegl P, Köhler A 2015 *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A* **373** 20140446
[8] Zhang Y, Liu Y L, Jiao W, Chen L, Xiong Z H 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 117106 (in Chinese) [张勇, 刘亚莉, 焦威, 陈林, 熊祖洪 2012 物理学报 **61** 117106]
[9] Crooker S A, Liu F, Kelley M R, Martinez N J D, Nie W, Mohite A, Nayyar I H, Tretiak S, Smith D L, Ruden P P 2014 *Appl. Phys. Lett.* **105** 153304
[10] Peng Q M, Li W J, Zhang S T, Chen P, Li F, Ma Y G 2013 *Adv. Opt. Mater.* **1** 362
[11] Xiang J, Chen Y B, Yuan D, Jia W Y, Zhang Q M, Xiong Z H 2016 *Appl. Phys. Lett.* **109** 103301
[12] Chen Y B, Jia W Y, Xiang J, Yuan D, Chen Q S, Chen L X, Xiong Z H 2016 *Org. Electron.* **39** 207
[13] Choi W H, Tan G P, Sit W Y, Ho C L, Chan C Y H, Xu W W, Wong W Y, So S K 2015 *Org. Electron.* **24** 7
[14] Kim J M, Lee C H, Kim J J 2017 *Appl. Phys. Lett.* **111** 203301
[15] Ying S A, Pang P Y, Zhang S A, Sun Q, Dai Y F, Qiao X F, Yang D Z, Chen J S, Ma D G 2019 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11** 31078
[16] Guan S J, Zhou L J, Shen C M, Zhang Y 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 167101 (in Chinese) [管胜婕, 周林箭, 沈成梅, 张勇 2020 物理学报 **69** 167101]
[17] Uoyama H, Goushi K, Shizu K, Nomura H, Adachi C 2012 *Nature* **492** 234
[18] Tang X T, Hu Y Q, Jia W Y, Pan R H, Deng J Q, Deng J Q, He Z H, Xiong Z H 2018 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10** 1948
[19] Tang X T, Deng J Q, Hu Y Q, Pan R H, Deng J Q, Xiong Z H 2017 *Sci. Sin. Technol.* **47** 946 (in Chinese) [汤仙童, 邓军权, 胡叶倩, 潘睿亨, 邓金秋, 熊祖洪 2017 中国科学: 技术科学 **47** 946]
[20] Tang X T, Xu J, Deng J Q, Pan R H, Hu Y Q, Xiong Z H, Chen X L 2018 *Sci. Sin-Phys. Mech. Astron.* **48** 117001 (in Chinese) [汤仙童, 许静, 邓金秋, 潘睿亨, 胡叶倩, 熊祖洪, 陈晓莉 2018 中国科学: 物理学 力学 天文学 **48** 117001]
[21] Zhang T Y, Chu B, Li W L, Su Z S, Peng Q M, Zhao B, Luo

Y S, Jin F M, Yan X W, Gao Y, Wu H R, Zhang F, Fan D, Wang J B 2014 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6** 11907
[22] Zhu L P, Xu K, Wang Y P, Chen J S, Ma D G 2015 *Front. Optoelectron.* **8** 439
[23] Song W, Lee J Y, Cho Y J, Yu H, Aziz H, Lee K M 2018 *Adv. Sci.* **5** 1700608
[24] Desai P, Shakya P, Kreouzis T, Gillin W P 2007 *Phys. Rev. B* **75** 094423
[25] Zhao X, Tang X T, Zhu H Q, Ma C H, Wang Y, Ye S N, Tu L Y, Xiong Z H 2021 *ACS Appl. Electron. Mater.* **3** 3034
[26] Kim H B, Kim J J 2020 *Phys. Rev. Appl.* **13** 024006
[27] Bagnich S A, Niedermeier U, Melzer C, Sarfert W, von Seggern H 2009 *J. Appl. Phys.* **106** 113702
[28] Chen D C, Xie G Z, Cai X Y, Liu M, Cao Y, Su S J 2016 *Adv. Mater.* **28** 239
[29] Chen Q S, Yuan D, Jia W Y, Chen L X, Zou Y, Xiang J, Chen Y B, Zhang Q M, Xiong Z H 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 177801 (in Chinese) [陈秋松, 袁德, 贾伟尧, 陈历相, 邹越, 向杰, 陈颖冰, 张巧明, 熊祖洪 2015 物理学报 **64** 177801]
[30] Kim K H, Moon C K, Sun J W, Sim B, Kim J J 2015 *Adv. Opt. Mater.* **3** 895
[31] Kim H G, Kim K H, Kim J J 2017 *Adv. Mater.* **29** 1702159
[32] Tang X T, Pan R H, Zhao X, Jia W Y, Wang Y, Ma C H, Tu L Y, Xiong Z H 2020 *Adv. Funct. Mater.* **30** 2005765

Investigations of microscopic mechanisms in exciplex-based devices with isomers of mCBP and CBP as donors via magneto-electroluminescence*

Ning Ya-Ru Zhao Xi Tang Xian-Tong Chen Jing Wu Feng-Jiao
Jia Wei-Yao Chen Xiao-Li Xiong Zu-Hong†

(*Chongqing Key Laboratory of Micro & Nano Structure Optoelectronics*, *School of Physical Science and Technology*, *Southwest University*, *Chongqing* 400715, *China*)

(Received 8 November 2021; revised manuscript received 31 December 2021)

Abstract

The mCBP and CBP are two kinds of isomers containing carbazole groups and often used as the device hosts for fluorescence and phosphorescence emission. However, there are little studies on the microscopic mechanisms of exciplex-type devices based on mCBP or CBP. In this paper, the isomers of mCBP and CBP are used as donors and the PO-T2T is selected as an acceptor. The two kinds of exciplex-based devices are fabricated according to a mass ratio of 1∶1, which are respectively referred to as device 1 (Dev. 1) and device 2 (Dev. 2). Their magneto-electroluminescence (MEL) curves are measured at different working temperatures and various injection currents. It is found that the low field effects of the MEL curves from Dev. 1 are dominated by the *B*-mediated reverse intersystem crossing (RISC) process at room temperature, and as the operational temperature decreases, the MEL line-shapes change gradually from RISC to the intersystem crossing (ISC) process. Conversely, the low field effects of the MEL curves of Dev. 2 are governed by the *B*-mediated ISC process at room temperature, and the ISC process first weakens then strengthens with temperature decreasing. The high field effects of the MEL curves of Dev. 1 and Dev. 2 are both dominated by the *B*-mediated triplet-charge annihilation (TQA) process at room temperature, but those of Dev. 2 at 20 K present the *B*-mediated triplet-triplet annihilation (TTA) process. The completely opposite low-field line-shapes of MEL traces from Dev. 1 and Dev. 2 can be attributed to their different structures of mCBP and CBP, which lead to the higher and lower triplet state exciton energy, respectively. The higher triplet exciton energy of the mCBP donor causes the triplet exciplex energy to be confined effectively, which promotes the RISC process ($EX_1 \leftarrow EX_3$) in Dev.1. Contrarily, the lower triplet exciton energy of the CBP donor causes the triplet exciplex to experience an energy loss process ($EX_3 \rightarrow T_1$, CBP) , resulting in the suppressed RISC process in Dev. 2. Consequently, the overlapped effects of the ISC process of polaron pairs and the RISC process of exciplex in Dev. 2 under the

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11874305, 11374242).

† Corresponding author. E-mail: zhxiong@swu.edu.cn

action of external magnetic field display the ISC-determined process at room temperature. Moreover, the temperature-dependent change in the microscopic process of Dev. 1 such as the conversion from RISC to ISC is because decreasing temperature is not conducive to the occurrence of the RISC process of exciplex states due to its endothermic property. The low-temperature TTA process occurring in Dev. 2 is due to the suppressed energy loss process of triplet exciplex via the Dexter energy transfer from the triplet exciplex to the triplet exciton of CBP donor. In addition, when the mass ratio of mCBP donor to PO-T2T acceptor varies from 1∶4 to 1∶1 to 4∶1, the RISC process of MEL curves of devices turns stronger and stronger, which is because the devices tend more to balance, favoring the RISC process. A higher external quantum efficiency is obtained in the mCBP:PO-T2T host than in the CBP:PO-T2T host when fluorescent guest material of TBRb is used as a dopant in these two exciplex-based devices, which verifies the importance of the effective confinement of triplet exciplex energy in improving the luminescence efficiency. Note that via the MEL detection technology, the current- and temperature-dependent microscopic processes and their reasonable interpretations and device performances from exciplex-based devices with the isomers of mCBP and CBP as donors have not been reported in the literature. This work provides experimental and theoretical references for fabricating the high-efficiency exciplex-based organic light-emitting devices.

Keywords: exciplex, magneto-electroluminescence, triplet state energy, reverse intersystem crossing

PACS: 72.80.Le, 71.35.Ji, 78.60.Fi, 78.55.Kz **DOI:** 10.7498/aps.71.20212068

物理学报 Acta Physica Sinica
Chinese Physical Society
Institute of Physics, CAS

应变对(Ga, Mo)Sb磁学和光学性质影响的理论研究

潘凤春 林雪玲 王旭明

First-principles study of strain effect on magnetic and optical properties in (Ga, Mo)Sb

Pan Feng-Chun Lin Xue-Ling Wang Xu-Ming

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 71, 096103 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20212316
在线阅读 View online: https://doi.org/10.7498/aps.71.20212316
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

Ti, V, Co, Ni掺杂二维$CrSi_2$材料的电学、磁学及光学性质的第一性原理研究
First-principles study of electronic structure , magnetic and optical properties of Ti, V, Co and Ni doped two-dimensional $CrSi_2$ materials
物理学报. 2021, 70(22): 227301 https://doi.org/10.7498/aps.70.20211023

$Ga_{1x}Cr_xSb$ (x = 0.25, 0.50, 0.75) 磁学和光学性质的第一性原理研究
First-principles calculations of magnetic and optical properties of $Ga_{1x}Cr_xSb$ (x = 0.25, 0.50, 0.75)
物理学报. 2019, 68(17): 176301 https://doi.org/10.7498/aps.68.20182305

单层缺陷碲烯电子结构与光学性质的第一性原理研究
First-principles study of electronic structure and optical properties of monolayer defective tellurene
物理学报. 2021, 70(16): 166301 https://doi.org/10.7498/aps.70.20210271

磷、铋掺杂半导体锗光学性质的第一性原理研究
First-principles study of optical properties of germanium doped with phosphorus and bismuth
物理学报. 2018, 67(13): 136101 https://doi.org/10.7498/aps.67.20172680

不同价态Mn掺杂InN电子结构、磁学和光学性质的第一性原理研究
First-principle study on electronic structures, magnetic, and optical properties of different valence Mn ions doped InN
物理学报. 2018, 67(8): 087501 https://doi.org/10.7498/aps.67.20172504

Fe, Co, Ni掺杂GaSb的电子结构和光学性质
Electronic structures and optical properties of Fe, Co, and Ni doped GaSb
物理学报. 2019, 68(18): 184202 https://doi.org/10.7498/aps.68.20190290

应变对 (Ga, Mo)Sb 磁学和光学性质影响的理论研究*

潘凤春 林雪玲 王旭明†

(宁夏大学物理与电子电气工程学院, 银川 750021)

(2021 年 12 月 15 日收到; 2022 年 1 月 13 日收到修改稿)

近年来, 作为一种自旋电子学领域的关键材料, 具有高温本征铁磁性的稀磁半导体受到了广泛的关注. 为探索能够提高本征铁磁性居里温度 (Curie temperature, T_C) 的方法, 本文运用第一性原理 LDA+U 方法研究了应变对 Mo 掺杂 GaSb 的电子结构、磁学及光学性质的影响. 研究结果表明: –6%—2.5% 应变范围下 GaSb 半导体材料具有稳定的力学性能, 压应变下 GaSb 材料的可塑性、韧性增强, 有利于 GaSb 半导体材料力学性能的提升; 应变对 Mo 替代 Ga 缺陷 (Mo_{Ga}) 的电子结构有重要的影响, –3% 至–1.2% 应变范围下 Mo_{Ga} 处于低自旋态 (low spin state, LSS), 具有 1 μ_B 的局域磁矩, –1.1%—2% 应变范围下 Mo_{Ga} 处于高自旋态 (high spin state, HSS), 具有 3 μ_B 的磁矩; 不管是 LSS 还是 HSS, Mo_{Ga} 产生局域磁矩之间的耦合都是铁磁耦合, 但铁磁耦合的强度和物理机制不同, 适当的压应变可有效提高铁磁耦合强度, 这有利于实现高 T_C 的 GaSb 基磁性半导体; Mo 可极大提高 GaSb 半导体材料的电极化能力, 这有利于光生电子-空穴对的形成和分离, 提高掺杂体系对长波光子的光电转化效率; Mo 引入的杂质能级使电子的带间跃迁对所需要吸收光子的能量变小, 掺杂体系光学吸收谱的吸收边发生了红移, 拉应变可进一步提升 (Ga,Mo)Sb 体系在红外光区的光学性能.

关键词: GaSb, 应变, 磁学性质, 光学性质, 第一性原理

PACS: 61.72.–y, 71.15.Mb, 78.20.Ci, 78.30.Fs **DOI:** 10.7498/aps.71.20212316

1 引 言

作为自旋电子学器件的关键材料, 磁性半导体同时利用了电子的电荷属性和自旋属性而具有本征的半导体性质和铁磁性, 已受到了广泛而持续的关注 [1–7]. 其中 III-V 族磁性半导体很容易与 III-V 族非磁性半导体 GaAs, AlAs, GaP, InP 和 InSb 等结合形成异质结构, 呈现出自旋相关的散射、层间相互耦合作用、隧穿磁阻等现象. 有研究表明 III-V 族 GaSb 基磁性半导体具有可能高的 T_C、优异的电、磁、光等物理特性, 从而成为磁性半导体中研究的热门材料 [8–11]. 第一过渡族金属 (V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni 等) 通常被选为 III-V 族和氧化物等磁性半导体的掺杂剂 [12–14], 一方面是其 3d 电子壳层是部分占据的, 可提供局域磁矩, 另一方面这些过渡族金属元素的原子半径和金属阳离子的半径相匹配, 很容易形成替代掺杂. Dietl 等 [2] 利用平均场理论预测当 Mn 掺杂含量和空穴浓度达到一定水平时, GaAs 基磁性半导体的 T_C 可以提高到室温以上. Sato 等 [15] 从理论上预测 Mn 掺杂 GaSb 基磁性半导体的 T_C 与 Mn 的掺杂浓度成正比. Tu 等 [16–18] 在实验上证实 Fe 掺杂 GaSb 基磁性半导体的 T_C 随着 Fe 掺杂浓度的增大而升高, 当 Fe 掺杂浓度达到 25% 时, (Ga, Fe)Sb 的 T_C 达到了 340 K. 由此可见, 增大掺杂浓度是提高 GaSb

* 国家自然科学基金 (批准号: 11764032, 11665018) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: wang_xm@126.com

© 2022 中国物理学会 Chinese Physical Society

基磁性半导体 T_C 的有效手段, 为了进一步提高过渡族金属的掺杂浓度, 在样品的制备过程中需要利用高温高压等极端条件对样品的生长氛围进行控制[19,20]. 然而, 过高的掺杂浓度容易在样品中形成过渡族金属团簇及过渡族金属化合物等磁性第二相[21,22], 因此有必要寻找另外的方法实现具有高 T_C 和本征磁性的 GaSb 基磁性半导体. 从原子半径匹配的角度考虑, 第二过渡族金属如 Zr, Nb, Mo 等, 更容易替代半导体中的金属阳离子形成替代掺杂, 并且这些过渡族金属相是非磁性的, 排除了磁性半导体中磁性来源于金属团簇的可能性. Medvedeva[23] 利用第一性原理计算的方法, 研究了 Mo 掺杂 In_2O_3 的电子结构和磁光特性, 揭示了磁相互作用在导电性以及控制光吸收的 Burstein-Moss 位移方面的重要作用. Park 等[24,25] 在 Mo 掺杂的 In_2O_3 半导体中观察到了室温铁磁性. Egbo 等[26] 研究发现 Mo 掺杂的 In_2O_3 体系位于导带底部电子的有效质量变小, 这提高了载流子的迁移率. Lu 等[27] 在空气中烧结的 $LaMn_{0.96}Mo_{0.04}O_3$ 中观察到的 T_C 为 238 K, 认为样品的铁磁性来源于由 Mo^{6+}替代 Mn^{3+}后诱发的 Mn^{3+}和 Mn^{2+}之间的双交换作用. Dwivedi 等[28] 第一次在 Mo 掺杂的 $CoFe_2O_4$ 中发现了磁有序和铁电性共存的现象, 掺杂体系的磁化强度随着 Mo 掺杂浓度的增大而增强, 并把掺杂体系的巨介电常数归因于 Maxwell-Wagner 弛豫机制. 可以看出, Mo 作为一种掺杂元素可以实现半导体的铁磁性, 并改善掺杂体系介电常数和光学吸收谱等光学性能. 最近有研究表明[29–34], 通过对半导体材料施加应变来调节其物理特性是一种可行的方法. Linpeng 等[29] 指出应变对受主束缚空穴自旋弛豫和退相具有重要的作用. 在双层膜中, 研究者们发现应变可以诱导材料从半导体态到金属态的转变[31]. $(Ga_{0.8}, Fe_{0.2})Sb$ 材料中的磁晶各向异性表现出了对外延应变的依赖性, 并且当应变由拉应变变为压应变时其正负性发生了改变[32]. 通过选择不同衬底生长的半导体异质结构, 在其内部往往具有拉应变或压应变, 研究应变对半导体物理特性的影响具有重要的意义. 作为 III-V 族半导体材料, GaSb 具有禁带宽度小、电子和空穴迁移率高等优点, 使其在半导体自旋电子器件、热光伏电池、红外激光器、红外探测器等领域有重要的应用前景. 在 GaSb 基磁性半导体领域, 存在掺杂元素种类少 (主要为 Mn, Fe 掺杂), 磁矩起源及磁相互作用机制并没有得到充分研究, 研究结论比较浅显等显著问题. 基于以上事实, 本文研究了应变对 Mo 掺杂 GaSb 半导体的电子结构、磁学性质及光学性质的影响, 探讨应变及 Mo 掺杂对 GaSb 半导体物理特性影响的微观物理机制, 为实验上制备集磁、光功能于一体的新型半导体器件提供一定参考.

2 研究方法与模型的构建

本文采用基于密度泛函理论的 CASTEP[35–37] 软件进行研究. 计算体系为 64 个原子 GaSb 超晶胞, 包含 32 个 Ga 原子和 32 个 Sb 原子. 电子体系波函数采用平面波波函数展开, 平面波波函数截止能量为 380 eV, 计算体系电荷密度和总能量在布里渊区积分进行, 基态能量采用 Pulay 密度混合法, 自洽精度为 5.0×10^{-7} eV/atom, 交换关联泛函采用 LDA-CA-PZ 泛函, K 空间网格点采用 Monkhorst-Pack[38,39] 方案, 数值取为 $3\times3\times3$. 采用 LDA+U 方案来修正 LDA/GGA 交换关联泛函对 GaSb 半导体禁带宽度低估的这一问题, 对 Ga-3d 电子和 Sb-5p 电子的库仑位能进行修正, 当库仑位能的数值为 $U_{\text{Ga-3d}}=2.5$ eV 和 $U_{\text{Sb-5p}}=3.0$ eV 时计算得到的结果同实验值符合最好, 此时得到的晶格常数 $a_0=5.912$ Å (实验值为 6.096 Å, 1 Å = 0.1 nm), 禁带宽度 $E_g=0.809$ eV (实验值为 0.810 eV)[40–42].

Mo 掺杂 GaSb 有两种基本的缺陷类型, 分别是 Mo_{Ga} 和 Mo 替代 Sb 缺陷 (Mo_{Sb}). 通常用缺陷的形成能来衡量晶体中缺陷的浓度含量, 文中两种替代缺陷的形成能可由下式计算[43]:

$$E_{\text{formation}}=E_{\text{defect}}-E_{\text{perfect}}-\mu_{\text{Mo}}+\mu_X,$$

式中 E_{defect} 表示包含一个 $Mo_{Ga}(Mo_{Sb})$ 的超晶胞的总能量, E_{perfect} 表示完好的 GaSb 超晶胞的总能量, μ_{Mo} 表示 Mo 原子的化学势, μ_X 表示 Ga 原子或 Sb 原子的化学势. 缺陷浓度 C 与形成能 $E_{\text{formation}}$ 的关系表达式为[43]

$$C=N_{\text{sites}}N_{\text{config}}\exp\left[-E_{\text{formation}}/\left(k_{\text{B}}T\right)\right],$$

式中 N_{sites} 为单位体积晶格中缺陷位置的数目, N_{config} 为产生缺陷的等效数量, k_{B} 是玻尔兹曼常数, T 是热力学温度. 由上式可知, 当 T 一定时, 缺陷浓度与形成能的大小有关, 某一缺陷的形成能越

小, 相应的缺陷浓度就越大. 计算结果表明, Mo_{Ga} 的形成能是 1.576 eV, Mo_{Sb} 的形成能是 3.606 eV, 显然在热平衡状态下, Mo_{Ga} 的浓度高于 Mo_{Sb}. 实验上和理论上已经证实[17,18,44,45], Mo_{Ga} 为主的掺杂 GaSb 体系可以稳定存在, 因此本文主要对 Mo_{Ga} 的电子结构、磁学和光学特性进行理论计算研究. 图 1 给出了包含 64 个原子的 GaSb 超晶胞结构示意图, 图中阿拉伯数字表示 Mo_{Ga} 的位置, 包含 Mo_{Ga} 的 GaSb 体系记为 (Ga, Mo)Sb. 本文应变的定义为

$$\varepsilon = \frac{a - a_0}{a_0} \times 100\%,$$

式中 a 和 a_0 分别表示有应变时和无应变时的晶格常数, $\varepsilon > 0$ 表示拉应变, $\varepsilon < 0$ 表示压应变.

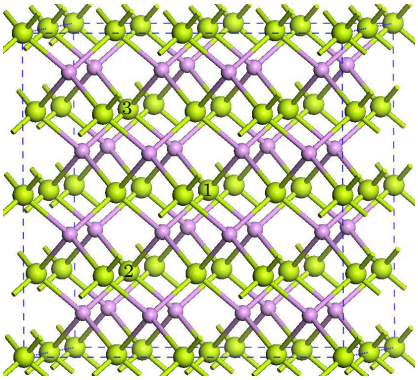


图 1 GaSb 超晶胞结构, 其中大的绿色球代表 Ga 原子, 小的紫色球代表 Sb 原子

Fig. 1. Structure of GaSb supercell, where the big green balls and small purple balls denote Ga and Sb atoms, respectively.

3 计算结果和分析

3.1 应变下 GaSb 的力学特性

材料结构的稳定性、刚性、韧性等力学特性取决于材料对外力的响应, 因此研究材料的弹性性质是研究材料本构关系的重要内容. 材料的体积模量 (bulk modulus, B) 和剪切模量 (shear modulus, G) 通常有两种不同的计算方法, 分别是 Voigt 提出的晶体边界上的应力连续模型[46] 和 Reuss 提出的晶体边界上的应变连续模型[47,48]. Hill[49] 证明了 Voigt 模型和 Reuss 模型的计算结果分别对应晶体弹性系数的上下限, 并提出了晶体弹性系数取 Voigt 模型和 Reuss 模型计算结果算术平均值的 Voigt-Reuss-Hill 模型. 在弹性变化范围内, 晶体的应力和应变成正比, 弹性模量矩阵是对称矩阵, 满足 $C_{ij} = C_{ji}$. GaSb 半导体属于对称性最高的立方晶系, 独立变化的张量元素个数为 3 个, 分别为 C_{11}, C_{44} 和 C_{12}. Voigt-Reuss-Hill 模型下体积模量和剪切模量的计算公式及力学稳定性判据 (criteria, CRIT) 如下:

$$B = (C_{11} + 2C_{12})/3,$$

$$G = \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{10} + \frac{5(C_{11} - C_{12})C_{44}}{8C_{44} + 6(C_{11} - C_{12})},$$

$$\text{CRIT 1:} \quad C_{11} > 0,$$

$$\text{CRIT 2:} \quad C_{44} > 0,$$

$$\text{CRIT 3:} \quad C_{11} - |C_{12}| > 0.$$

图 2 给出了–14%—5% 应变区间力学稳定性判据的变化趋势, 可以看出当应变范围为–6%—2.5% 时, GaSb 半导体具有稳定的力学性能. 表 1 列出了–6%—2% 应变范围下 GaSb 半导体的体积模量、剪切模量、泊松比和 B/G 的变化数据.

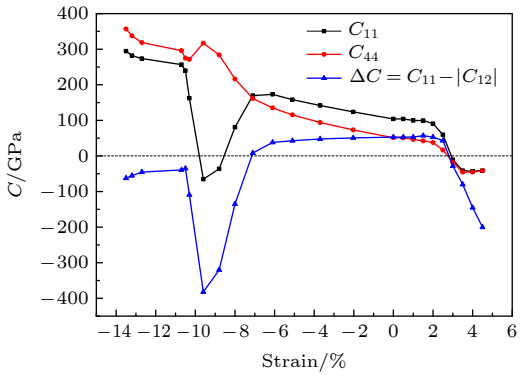


图 2 力学稳定性判据

Fig. 2. Criteria of mechanical stability.

表 1 应变下 GaSb 的体积模量 B、剪切模量 G、泊松比 γ 和 B/G

Table 1. Bulk modulus B, shear modulus G, Poisson ratio γ and B/G under strains.

Strain/%	B/GPa	G/GPa	γ	B/G
–6	**148.21**	37.67	**0.38**	3.93
–5	129.66	43.08	0.35	3.01
–3.7	109.93	43.85	0.32	2.51
–2	90.03	43.30	0.29	2.08
0	68.77	**47.21**	0.22	**1.46**
0.5	68.73	47.17	0.22	1.47
1	64.26	45.47	0.21	1.48
1.5	61.35	40.38	0.20	1.52
2	55.49	38.02	0.20	1.53

体积模量反映了材料在弹性系下对外界均一性压缩的抵抗能力. 由表 1 可以看出, GaSb 材料的体积模量随着压应变的增大而增大, 随着拉应变的增大而减小. 晶体的体积模量与组成晶体化学键的伸缩能力有关, 微观水平下晶体的体积模量由化学键的强度和压缩性来决定[50]. 计算结果表明, 随着压应变的增大, Ga 原子的失电子能力逐渐减弱, Ga—Sb 化学键的键布居逐渐增大, 这说明 Ga—Sb 化学键的离子性减弱, 共价性增强. 从另一个角度看, 原子抓电子能力越强, 价电子云在外力作用下越难发生移动, 因此一定程度上可以认为化学键的共价性越强, 材料对外界压缩的抵抗力也就越强. 同时从表 1 可以看出, 剪切模量在零应变状态下的数值最大为 47.21, 且随着拉应变或压应变的增大而变小, 表示材料在应变下抗剪切形变的能力逐渐减弱, 可塑性增强.

泊松比表示纵向应力所引起的横向应变与相应纵向应变之比的绝对值, 是反映材料横向变形的弹性常数. 从表 1 可以看出, GaSb 材料的泊松比 γ 数值随着压应变的增大而逐渐增大. 按照断裂行为的判据[51], 泊松比高的材料具有高的韧性, 因此可认为随着压应变的增大, GaSb 半导体材料的韧性增强, 发生脆性断裂的可能性小. 根据 Pugh 判据[52], B/G 可以表示材料的塑性变形能力, 从表 1 可以看出, B/G 随着压应变或拉应变的增大而逐步升高, 说明应变下 GaSb 半导体材料的延展性变好.

综上所述, –6%—2.5% 应变范围内, GaSb 半导体材料具有稳定的力学性能. 在此应变范围内, 随着压应变的增大, GaSb 材料的抗压性增强, 抵御塑性形变的能力降低, 材料具有较好的可塑性. 泊松比的数值表明, 压应变下 GaSb 半导体材料的韧性增强, 发生脆性断裂的可能性较小. 可以看出, 适当的压应变有利于 GaSb 半导体材料力学性能的提升, 这对 GaSb 半导体在极端环境下保持物理性能的稳定性是有利的.

半导体材料在制备的过程中, 一般可通过材料设计, 包括引入缺陷[53,54], 构建失配的异质结构[55,56]等方法在材料的内部引入压应变或拉应变. 王志伟等[57] 利用等离子体增强化学气相沉积法在晶格失配较大的 GaSb 衬底上沉积 SiO_2 薄膜, 通过改变薄膜沉积时的工艺条件, 如反应温度、射频功率、反应压强等获得了具有不同内部应变的 SiO_2 薄膜. Goel 等[32] 利用分子束外延法在不同缓冲层上制备了具有不同应变的 (Ga, Fe)Sb 磁性半导体材料 ($\varepsilon = -1.7\%$, 缓冲层 AlSb; $\varepsilon = 0.23\%$, 缓冲层 $In_{0.5}Ga_{0.5}As$; $\varepsilon = 3.84\%$, 缓冲层 GaAs), 并认为通过不同的缓冲层可生长出具有不同应变的 (Ga, Fe)Sb 磁性半导体材料. Kondrin 等[19] 在实验上研究了 (Ga, Cr)Sb 体系在高压 (6—8 GPa) 下的电子输运特性和磁特性, 第一性原理计算结果表明, 当施加静水压力为 8 GPa 时, GaSb 体系的应变可以达到 $\varepsilon = -3.5\%$, 可见对样品施加高压也是使其内部产生压应变的有效手段. 基于半导体材料晶格常数的考虑, 可认为通过以 AlSb, CdSe, InSb 等 (InAs, InP, AlAs 等) 作为缓冲层可制备出具有不同拉应变 (压应变) 的 (Ga, Mo)Sb 半导体材料. 考虑到太大的拉应变或压应变在材料制备的过程难以实现, 本文主要研究–3%—2% 应变范围内 (Ga, Mo)Sb 体系的磁学及光学性能.

3.2 应变下 (Ga, Mo)Sb 的磁学特性

研究了不同应变下包含一个 Mo_{Ga} 的 (Ga, Mo)Sb 体系的电子结构和磁特性. 计算结果表明, 当应变在–1.1%—2% 范围内变化时, (Ga, Mo)Sb 体系的态密度图 (density of states, DOS) 和磁矩的分布具有相似性. 图 3(a) 和图 3(b) 给出了零应变下 (Ga, Mo)Sb 体系的总态密度图 (total DOS, TDOS) 和 Mo-4d 电子的投影态密度图 (projected DOS, PDOS). 从图 3(a) 可以看出, 零应变下 (Ga, Mo)Sb 体系的自旋向上电子和自旋向下电子的态密度在零点费米能级处不对称, 发生了自旋劈裂, 说明 (Ga, Mo)Sb 体系中产生了净磁矩. 图 3(b) 给出了 Mo-4d 电子的 PDOS, Mo-4d 电子占据自旋向上态的电子数目多于占据自旋向下态的电子数目, 表明 (Ga, Mo)Sb 体系中的 Mo 原子产生了自旋向上 (正) 的净磁矩. 图 4(a) 给出了不同应变下 (Ga, Mo)Sb 体系中磁矩的分布来源, 计算结果显示, 零应变下 Mo 原子产生 $3.04\,\mu_B$ 的磁矩, 近邻 Sb 原子产生–$0.13\,\mu_B$ 的磁矩, 其余磁矩由次近邻 Ga 原子所贡献, 一个 Mo_{Ga} 产生总磁矩的大小为 $3\,\mu_B$, 可以看出磁矩主要由掺杂 Mo 原子所贡献. 为了形象展示磁矩的这一分布, 图 5(a) 给出了 –1% 应变下包含一个 Mo_{Ga} 的 (Ga, Mo)Sb 体系的空间自旋密度分布图, 图中的蓝色部分表示由 Mo 原子产生向上的净自旋, 黄色部分是 Mo 近邻

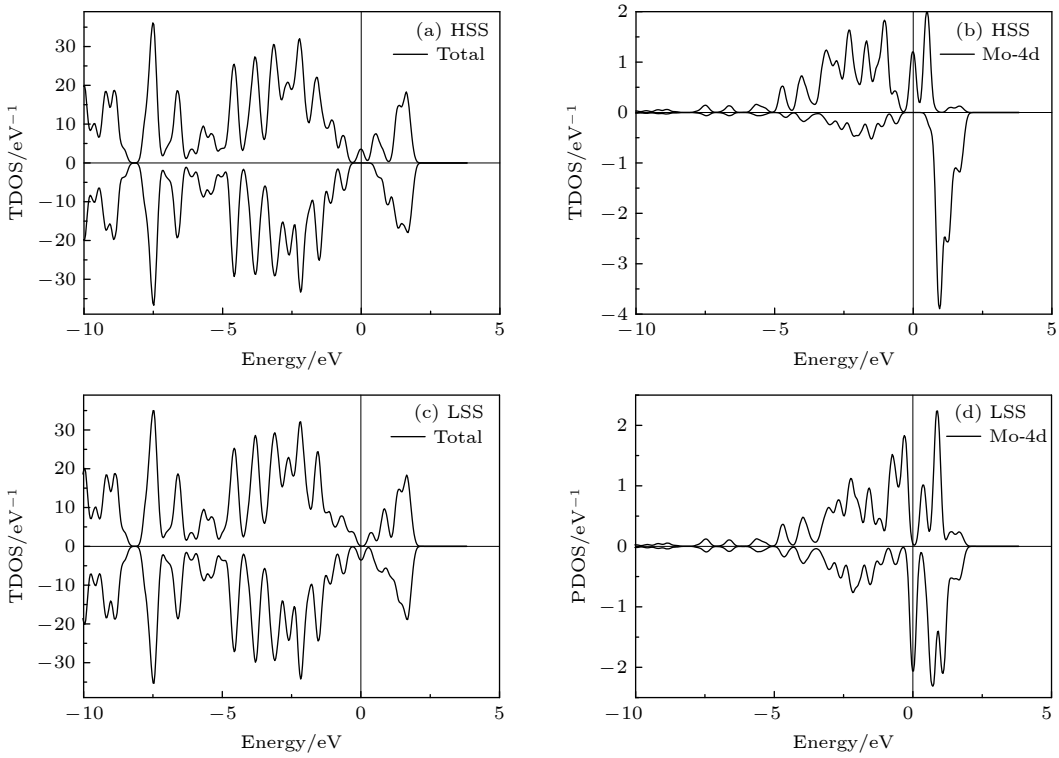


图 3 (Ga, Mo)Sb 体系在 HSS 和 LSS 下的态密度图 (a) 零应变下的 TDOS; (b) 零应变下 Mo-4d 电子的 PDOS; (c) –1.2% 应变下的 TDOS; (d) –1.2% 应变下 Mo-4d 电子的 PDOS

Fig. 3. Density of states (DOS) of (Ga, Mo)Sb in HSS and LSS: (a) TDOS and (b) PDOS of Mo-4d without strain; (c) the TDOS and (d) the PDOS of Mo-4d under –1.2% strain.

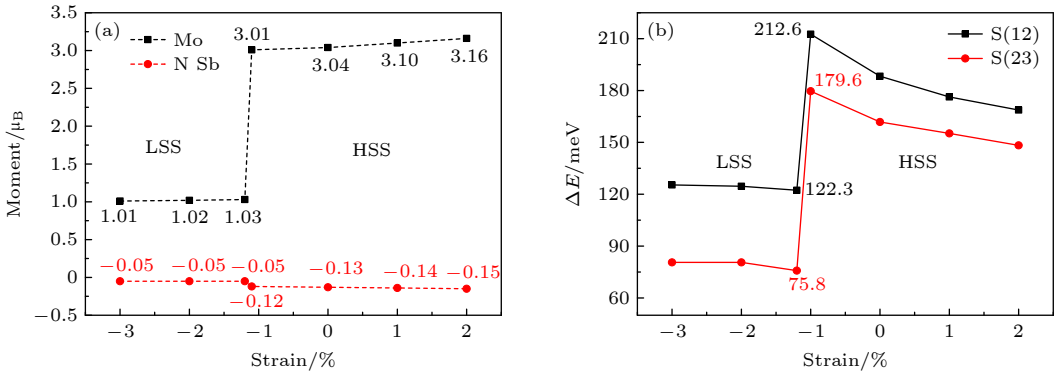


图 4 (a) 应变下, (Ga, Mo)Sb 体系中掺杂 Mo 原子和近邻 Sb 原子的磁矩; (b) 应变下, S(12) 和 S(23) 结构的 ΔE

Fig. 4. (a) Magnetic moments contributed by Mo and neighbor Sb (N Sb) under strains and (b) ΔE of S(12) and S(23) under strains, respectively.

4 个 Sb 原子产生向下的净自旋. –1.1%—2% 应变范围内, 一个 Mo_{Ga} 产生总的磁矩都为 $3\mu_B$, 只是磁矩的分布有所不同, 见图 4(a), 此时 Mo_{Ga} 处于高自旋态 (high spin state, HSS).

当应变在–3% 至–1.2% 范围变化时, Mo_{Ga} 转变为低自旋态 (low spin state, LSS), 此时 (Ga, Mo)Sb 体系产生的总磁矩为 $1\mu_B$. 从图 3(c) 可以看出 (Ga, Mo)Sb 体系的 TDOS 自旋向上电子占据数目和自旋向下电子占据数目不相等, 表明体系中产生了净磁矩. 图 3(d) 给出了 Mo-4d 电子的 PDOS, 同样表明掺杂体系中 Mo 原子产生了正的净磁矩. 比较图 3(b) 和图 3(d) 可以看出, HSS 下 Mo-4d 电子在零点费米能级处的一个自旋向上的态密度峰是部分占据的, 而 LSS 下 Mo-4d 电子在零点费米能级处有一个电子部分占据的自旋向下的态密度峰. 从图 4(a) 可以看出, –3% 至–1.2% 应变范围下 (Ga, Mo)Sb 体系的磁矩主要由 Mo 原子所贡献, Mo 原子近邻 Sb 原子产生自旋向下的净磁矩, 且

数值很小. LSS 下 Mo_{Ga} 的空间自旋密度分布图, 见图 5(b), 可以看出, Mo 原子周围 4 个近邻 Sb 原子产生的磁矩很小.

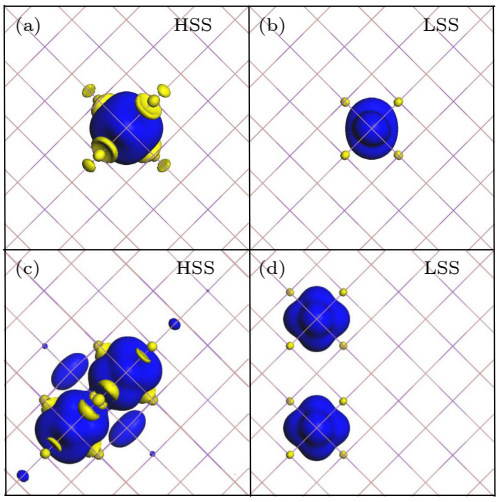


图 5 等值面为 0.01 e/Å^3 的空间自旋密度图 (a) HSS 下 Mo_{Ga}; (b) LSS 下 Mo_{Ga}; (c) HSS 下 S(12) 结构 FM 耦合; (d) LSS 下 S(23) 结构 FM 耦合

Fig. 5. The spatial spin density for (a) Mo_{Ga} under HSS, (b) Mo_{Ga} under LSS, (c) FM coupling of S(12) under HSS, (d) FM coupling of S(23) under LSS, respectively. The isovalue is set to 0.01 e/Å^3.

显然, 掺杂的 Mo 原子在一定程度上诱导了 GaSb 半导体的自旋极化, 应变对 Mo_{Ga} 产生的局域磁矩大小和分布都有影响. Mo_{Ga} 中, Mo 原子周围最近邻的 4 个 Sb 原子构成正四面体, Mo 原子位于正四面体的中心. 以正立方体为参照系, 坐标原点位于正立方体的中心, 坐标沿着与正立方体的棱平行的方向伸展, 见图 6. 4 个最近邻 Sb 原子位于正立方体互不相邻的 4 个顶点上, d_{xy}, d_{xz} 和 d_{yz} 这 3 条 d 电子轨道的波瓣指向正立方体各棱的中心, 距离 4 个 Sb 原子较近, 受到较大的排斥作用使轨道能量升高较多, 分裂后这 3 条 d 电子轨道的能量简并, 用群论的符号记为 t_2 轨道. 另外两个 d_{z^2} 和 $d_{x^2-y^2}$ 轨道的波瓣指向正立方体的面心, 距离 4 个 Sb 原子较远, 受到的排斥力较小, 轨道能量升高较少, 分裂后这两条轨道的能量简并, 记为 e 轨道. 四面体晶场作用下 d 电子轨道的分裂能即为 t_2 轨道和 e 轨道之间的能量差, 记为 Δ_t.

Mo 原子的电子组态是 [Kr]4d^{5}5s^1, 当 Mo 原子替代 Ga 原子后, Mo 原子失去 3 个价电子与周围近邻的 4 个 Sb 原子成键, 此时 Mo 离子的电子组态变为 [Kr]4d^3. Mo-4d 电子轨道在四面体晶场的作用下分裂成能量较低的 e 轨道和能量较高的 t_2 轨道, Mo 剩余的 3 个 4d 电子的排布有两种可能: 2 个电子排在自旋向上的 e 轨道, 1 个电子排在自旋向下的 e 轨道, 电子结构可以表示为 $e^{\uparrow\uparrow\downarrow}$ (↑表示自旋向上的电子, ↓表示自旋向下的电子), 这种方式称为 LSS, 此时电子成对要克服成对能 E_P; 为了避免成对能, 2 个电子在自旋向上的 e 轨道, 1 个电子在自旋向上的 t_2 轨道, 电子结构可以表示为 $e^{\uparrow\uparrow}t_2^{\uparrow}$, 这种方式称为 HSS. 显然, 当 $\Delta_t > E_P$ 时电子排布采取 LSS, 反之采取 HSS.

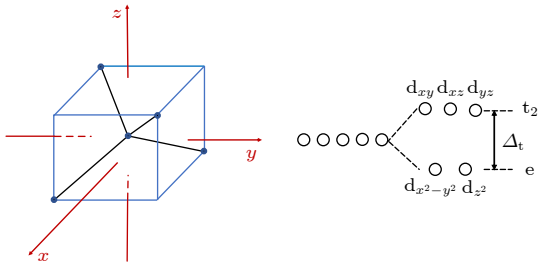


图 6 d 电子轨道四面体晶场分裂示意图

Fig. 6. Diagram of Mo-4d orbital splitting under tetrahedral crystal field.

–1.1%—2% 应变范围下, Mo-4d 电子的轨道分裂能 $\Delta_t < E_P$, Mo-4d 电子处于 HSS, 此时 (Ga, Mo)Sb 体系的能带结构图见图 7(a). 从图 7(a) 可以看出, t_{2+} ("+"表示自旋向上的轨道) 轨道跨过零点费米能级 (蓝色虚线), 对应图 3(b) 中零点费米能级处被电子部分占据的自旋向上态. –3%—–1.2% 应变范围下, Mo-4d 电子的轨道分裂能 $\Delta_t > E_P$, Mo-4d 电子处于 LSS, 此时 (Ga, Mo)Sb 体系的能带结构图见图 7(b). 从图 7(b) 可以看出, e_- ("–"表示自旋向下的轨道) 轨道跨过零点费米能级, 对应图 3(d) 中零点费米能级处被电子部分占据的自旋向下态. Mo-4d 电子从 HSS 到 LSS 的转变, 是由于不同应变下 Mo 原子和近邻 Sb 原子的紧密程度不同所导致. 应变由 2% 至–3% 变化的过程中, Mo 原子和 4 个近邻的 Sb 原子越来越紧密, 受到四面体晶场的影响越来越大, d 电子轨道的分裂能也就越来越大, 当应变达到–1.2% 时, 分裂能 $\Delta_t > E_P$, 这是 Mo-4d 电子由 HSS 向 LSS 转变的临界应变.

为了研究 Mo_{Ga} 产生局域磁矩之间的耦合特性, 在包含 64 原子 GaSb 超晶胞结构中引入两个 Mo_{Ga}, 为了避免第一性原理计算中镜像缺陷之间

不合理的相互作用对计算结果的影响, 两个 Mo_{Ga} 之间的距离不应该超过掺杂体系晶格常数的一半. 设计了两种结构: 用两个 Mo 原子替代图 1 中的 1 号和 2 号 Ga 原子, 记为结构 S(12); 用两个 Mo 原子替代 2 号和 3 号 Ga 原子形成结构 S(23). 零应变下, S(12) 和 S(23) 结构中两个 Mo 原子之间的距离分别为 4.180 Å和 5.912 Å, 其中 S(23) 结构中两个 Mo_{Ga} 都在 (010) 晶面内. 设定两种结构下 Mo 原子的初始自旋, 就可以计算铁磁 (ferromagnetism, FM) 耦合和反铁磁 (anti ferromagnetism, AFM) 耦合状态下体系的总能量, Mo_{Ga} 的磁耦合特性可以根据 FM 状态下体系总能量 (E_{FM}) 和 AFM 状态下体系总能量 (E_{AFM}) 的能量差来判断, $\Delta E = E_{AFM} - E_{FM}$, 若 $\Delta E > 0$, 表明 Mo_{Ga} 产生的局域磁矩倾向于 FM 耦合, 反之为 AFM 耦合.

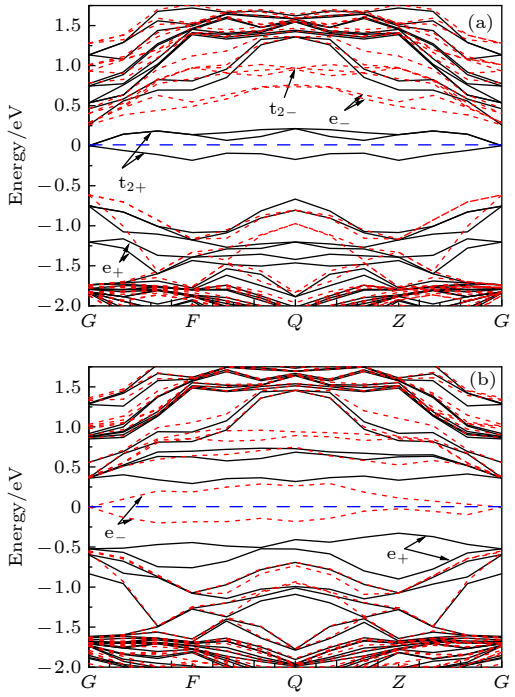


图 7 (Ga, Mo)Sb 体系的能带图 (a) 零应变下 HSS; (b) –1.2% 应变下 LSS. 黑色实线表示自旋向上的能带, 红色虚线表示自旋向下的能带. 在能量为 0 处的水平蓝色虚线表示费米能级

Fig. 7. Band structures of (Ga, Mo)Sb in (a) HSS without strain and (b) LSS under –1.2% strain. Black solid lines and red dotted lines denote spin-up and spin-down bands, respectively. The horizontal blue dotted lines located at 0 energy are Fermi levels.

图 4(b) 给出了 ΔE 随应变的变化趋势, ΔE 可以表征局域磁矩之间的耦合强度和相应磁序的稳定性. 从图 4(b) 可以看出, S(12) 和 S(23) 两种结构在不同应变下, $\Delta E > 0$, ΔE 越大表明体系 FM 耦合相互作用越强, T_C 越高 [58]. 图 4(b) 的结果表明, 无论是 LSS 还是 HSS, 掺杂体系局域磁矩之间的耦合都倾向于 FM 耦合, 其 FM 耦合机制可以用 d-d 交换模型和 p-d 交换模型来解释 [59]. –3% 至–1.2% 应变范围下 Mo_{Ga} 处于 LSS, 其电子结构为 $e^{\uparrow\uparrow\downarrow}$, e_- 轨道跨过零点费米能级, 见图 3(d) 或图 7(b), 不同 Mo_{Ga} 的 e_- 轨道上电子之间的交换并不需要改变电子的自旋方向, 因此 LSS 下 Mo_{Ga} 产生局域磁矩之间的耦合是 FM 耦合, 这种由 Mo-4d 电子直接交换产生的相互作用称为 d-d 交换作用. –1.1%—2% 应变范围下 Mo_{Ga} 处于 HSS, 其电子结构为 $e^{\uparrow\uparrow}t_2^{\uparrow}$, t_{2+} 轨道跨过零点费米能级, 见图 3(b) 或图 7(a), t_{2+} 轨道上电子之间的交换作用 (d-d 交换作用) 导致 Mo_{Ga} 产生的局域磁矩之间的耦合同样是 FM 耦合, 虽然 HSS 下 e 轨道是半占据的, 但由于 e_+ 轨道位于零点费米能级下–1.25 eV 处, 见图 7(a), 因此 e_+ 轨道上的电子并不会产生直接的交换作用.

图 4(b) 中的两条 ΔE 曲线展现了左低相差较大和右高相差较小的特点. 从图 4(b) 可以看出, –3% 至–1.2% 应变范围下, S(12) 结构的 ΔE (黑色方块线) 较小, –1.2% 应变下的数值为 122.3 meV, 当应变增大到–1% 时, ΔE 跃变到 212.6 meV. 对比图 4(a) 可以看出, Mo_{Ga} 也由 LSS 转变到 HSS. 对于 S(23) 结构, –3% 至–1.2% 应变范围内的 ΔE (红色圆点线) 低于同应变范围内 S(12) 结构的 ΔE, –1.2% 应变下的数值只有 75.8 meV, 当应变增大到–1% 时, ΔE 跃变到 179.6 meV, 此时 S(23) 结构中 Mo_{Ga} 由 LSS 转变到 HSS. S(12) 和 S(23) 两种结构在 LSS 下 (–3% 至–1.2%) 的 ΔE 均明显小于其在 HSS 下 (–1%—2%) 的 ΔE, 这是因为 LSS 下局域磁矩之间相互作用只能通过 d-d 交换作用来实现, 但对于 HSS 状态, 除了 d-d 交换作用, 还有 Mo-4d 电子通过近邻 Sb-5p 电子产生的间接交换作用, 这种交换作用称为 p-d 交换作用. 图 4(a) 的计算结果表明, LSS 下掺杂 Mo 原子近邻 Sb-p 电子产生的磁矩 ($-0.05\,\mu_B$) 远小于 HSS 下近邻 Sb-p 电子产生的磁矩 ($-0.12\,\mu_B$), 因此 HSS 下局域磁矩之间的 FM 耦合是 d-d 交换作用和 p-d 交换作用共同支配的结果, HSS 下 FM 耦合相互作用更强一些, 这导致了较大的 ΔE. 对于 LSS, 相同应变下 S(12) 和 S(23) 两种结构体系的 ΔE 相差较

大, 这是由 d-d 交换作用的短程性的特点所导致[4], S(23) 结构下两个 Mo_{Ga} 的距离较远, d-d 交换作用的强度迅速减弱. 对于 HSS, 相同应变下 S(12) 和 S(23) 两种结构体系的 ΔE 变化相对较小, 这是因为 HSS 下除了 d-d 交换作用, 还有 p-d 交换作用, 而 p-d 交换作用具有长程性[4], 因此 HSS 下 Mo_{Ga} 的间距对其产生局域磁矩之间耦合强度的影响没有 LSS 下那样明显. 值得关注的是, 在–1.1%—0% 应变范围内, Mo 处于 HSS, 此时局域磁矩之间的 FM 耦合强度明显大于零应变时的情况, 说明在此应变范围内对实现高 T_C 本征铁磁性 (Ga, Mo)Sb 半导体是极其有利的.

对于 III-V 族磁性半导体各种磁现象的解释, Dietl 等[2,60] 建立了空穴 (hole, h) 载流子导致局域化自旋磁性相互作用的平均场模型. 从图 4(a) 可以看出, –1.2% 应变下 Mo 产生的磁矩为 1.03 μ_B, –1% 应变下 Mo 产生的磁矩为 3.01 μ_B, 因此 (Ga, Mo)Sb 体系中 Mo 原子价态为 +3 价, 此时 Mo-4d 电子数目为 3 个. 根据 Hund 定则, 半满的 d 壳层 (5 个 d 电子) 是比较稳定的, 因此 Mo_{Ga} 中心将束缚 2 个电子在 4d 壳层, 再加上 2 个弱束缚的空穴构成的状态比较稳定, 此时 Mo_{Ga} 的电子态为 $A^0(d^5{+}2h)$, 这里 A^0 表示电中性中心, 这样 Mo 原子替代 3 价 Ga 原子, 既提供了局域化的自旋, 又提供了空穴载流子, 由于 p-d 杂化, Mo 杂质带附近的价带空穴自旋与 Mo 局域自旋方向相反. 由于价带波函数比较扩展, 一个空穴可以与一定数目的 Mo 局域自旋结合, 当空穴浓度足够高时, 就可以产生以空穴载流子为媒介的自旋与自旋之间的相互作用. 在 (Ga, Mn)As 磁性半导体中, Mn的价态为 +3 价, Mn 替代 Ga 缺陷 (Mn_{Ga}) 中心的电子态为 $A^0(d^5{+}h)$[61,62], 可以看出, 相比于 Mn 原子, Mo 原子在增大空穴载流子浓度方面更具有优势, 这对于提高 GaSb 基磁性半导体的 T_C 是极为有利的.

图 5(c) 给出了 HSS 下 S(12) 结构两个 Mo_{Ga} 产生局域磁矩 FM 耦合的自旋密度空间分布图. 可以看出磁矩之间的相互作用是通过 Mo-4d 电子波函数的交叠 (d-d 交换作用) 和 Sb-5p 电子波函数的交叠 (p-d 交换作用) 来实现. 比较图 5(a) 和图 5(c) 可知, 图 5(c) 中的两个 Mo_{Ga} 均处于 HSS. 图 5(d) 给出了 LSS 下 S(23) 结构两个 Mo_{Ga} 产生局域磁矩 FM 耦合的自旋密度空间分布图, LSS 下 Sb-5p 电子对磁矩的贡献很小, Mo_{Ga} 产生磁矩之间的相互作用主要通过 d-d 交换作用而非 p-d 交换作用来实现. 比较图 5(b) 和图 5(d) 可知, 图 5(d) 中两个 Mo_{Ga} 均处于 LSS.

3.3 应变下 (Ga, Mo)Sb 的光学特性

GaSb 由于其较低的禁带宽度, 使其可以与多种辐射体的光谱相匹配, 因此以 GaSb 材料为基础的热光伏电池得到了广泛的研究[63,64]. 为了使 GaSb 基热光伏电池更好地与温度较低的辐射器相匹配, 基于 GaSb 相关的三元、四元 III-V 族化合物被发现并用来制作热光伏电池. 虽然多元 GaSb 相关化合物的禁带宽度最低达到了 0.53 eV, 有效拓展了红外光谱的响应范围, 但由于较大的表面复合速度而限制了热电转换效率的进一步提升[65–67]. 目前用于热光伏电池的 GaSb 基半导体材料仍然存在禁带宽度偏大, 不能很好地和热辐射器相匹配以及实际转换效率不高等问题, 因此有必要研究 (Ga, Mo)Sb 体系的光学性质, 拓展 GaSb 基半导体材料在红外热光伏电池、红外半导体激光器、探测器等领域的应用.

半导体在线性响应范围的光学性质通常用复介电函数 $\varepsilon(\omega)=\varepsilon_1(\omega)+\mathrm{i}\varepsilon_2(\omega)$ 来描述, 其中 $\varepsilon_2(\omega)$ 表示复介电函数的虚部, 由价电子在占据轨道和非占据轨道之间的跃迁来计算; $\varepsilon_1(\omega)$ 表示复介电函数的实部, 由 $\varepsilon_2(\omega)$ 所满足的 Kramers-Krönig 色散关系确定[68]. 具体函数表达式为

$$\varepsilon_1(\omega)=1+\frac{2}{\pi}p\int_0^{\infty}\frac{s\varepsilon_2(s)}{s^2-\omega^2}\mathrm{d}s,$$

$$\varepsilon_2(\omega)=-\frac{2\omega}{\pi}p\int_0^{\infty}\frac{\varepsilon_1(s)}{s^2-\omega^2}\mathrm{d}s,$$

式中 p 为积分主值, ω 为入射光子的圆频率, s 为积分变量. 积分主值 p 的表达式为

$$p\int_0^{\infty}=\lim_{\delta\to 0}\left(\int_0^{\omega-\delta}+\int_{\omega+\delta}^{\infty}\right).$$

利用复介电函数与复折射率之间的函数关系 $((n(\omega)+\mathrm{i}k(\omega))^2=\varepsilon_1(\omega)+\mathrm{i}\varepsilon_2(\omega))$ 和 Kramers-Krönig 色散关系可以得到吸收系数 $\alpha(\omega)$[68], 函数表达式如下:

$$\alpha(\omega)=2\omega k(\omega)/c$$

式中 c 为光速, 普通折射率 $n(\omega)$ 为复折射率的实部, 决定光衰减的 $k(\omega)$ 为复折射率的虚部.

图 8(a) 给出了应变下 GaSb 和 (Ga, Mo)Sb 的光学吸收谱. 可以看出 GaSb 体系 (黑色实线) 对远红外光区光子没有吸收, 其光学吸收谱的吸收边落在了 1667 nm 处, 此波长光子对应的能量是电子从价带顶跃迁到导带底所需要的最小能量, 即 0.809 eV. –2%—2% 应变范围内, (Ga, Mo)Sb 体系在大于 300 nm 范围内对入射光子的吸收幅度相比于未掺杂 GaSb 体系均有很大的提升, 且其光学吸收谱的吸收边落在了远红外光区, 即发生了红移现象. 从图 7 可以看出, Mo 掺杂引入的杂质能级位于价带和导带之间, 且跨过零点费米能级, 电子由价带向导带跃迁时以杂质能级为桥梁, 跃迁所需要的能量变小, 因此提升了 (Ga, Mo)Sb 体系对长波光子的吸收能力, 这是 (Ga, Mo)Sb 体系光学吸收谱的吸收边发生红移的原因. 从图 8(a) 还可以看出, (Ga, Mo)Sb 体系对可见光区和红外光区光子的吸收幅度随着拉应变的增大而增大, 随着压应变的增大而减小. 这说明应变对 (Ga, Mo)Sb 体系的光吸收也有影响, 适当的拉应变有利于提升 (Ga, Mo)Sb 体系对可见光区和红外光区光子的吸收幅度.

复介电函数的实部 $\varepsilon_1(\omega)$ 表征了半导体材料在外电场作用下的极化程度, 实部数值越大说明体系的电极化能力越强, 在入射光子能量为零时对应的数值为静态介电常数. 从图 8(b) 可以看出, 零应变下 GaSb 复介电函数实部 (黑色实线) 在入射光子能量为 0 时的数值为 19.43, 零应变下 (Ga, Mo)Sb 体系 (绿色实线) 所对应的数值为 32.84. 这说明 Mo_{Ga} 可以有效提高 (Ga, Mo)Sb 体系的介电性能, 掺杂体系电极化能力的提升和光生电场强度的变大有利于光生电子-空穴对的形成和分离, 提高了掺杂体系对长波光子的光电转换能力. –2%—2% 应变范围内, (Ga, Mo)Sb 体系在 0—1.75 eV 区间的实部数值均大于零应变 GaSb 体系所对应实部数值, 且 (Ga, Mo)Sb 体系的静态介电常数随着拉应变的增大而增大, 随着压应变的增大而减小. 这同样说明应变对 (Ga, Mo)Sb 体系的光电转换效率有重要影响, 适当的拉应变有利于 (Ga, Mo)Sb 体系光学性能的提升.

复介电函数的虚部 $\varepsilon_2(\omega)$ 表征的是半导体内部形成电偶极子所消耗的能量, 虚部数值越大说明价电子处于激发态的数目越多, 反映了半导体材料中电子的受激跃迁程度. 从图 8(b) 可以看出, –2%—2% 应变范围内, (Ga, Mo)Sb 体系在 0—1.51 eV 能量区间的虚部数值均大于零应变下 GaSb 体系 (黑色虚线) 对应能量区间的虚部数值, 表明 (Ga, Mo)Sb 体系对红外、远红外光区光子的吸收能力增强. 零应变 (Ga, Mo)Sb 体系的虚部 (绿色虚线) 在光子能量为 0 的数值为 0.87, 而 GaSb 体系对应虚部的数值为 0. 这说明 (Ga, Mo)Sb 体系对能量为“0”的光子就有响应, 其原因在于 Mo 引入的杂质能级是部分占据的且跨过零点费米能级, 电子在简并的杂质能级之间跃迁并不需要吸收光子即可发生, 此即电子的带内响应, 虽然 Mo 掺杂引入杂质能级上电子的带内响应对掺杂体系的光学性质有一定的影响, 起主要作用的是电子在不同能级之间的直接跃迁[69]. –2%—2% 应变范围内, (Ga, Mo)Sb 体系在低能区的数值随着拉应变的增大而增大, 随着压应变的增大而降低, 说明拉应变可以提升 (Ga, Mo)Sb 体系电子的受激跃迁程度, 有利于材料光催化性能的提升.

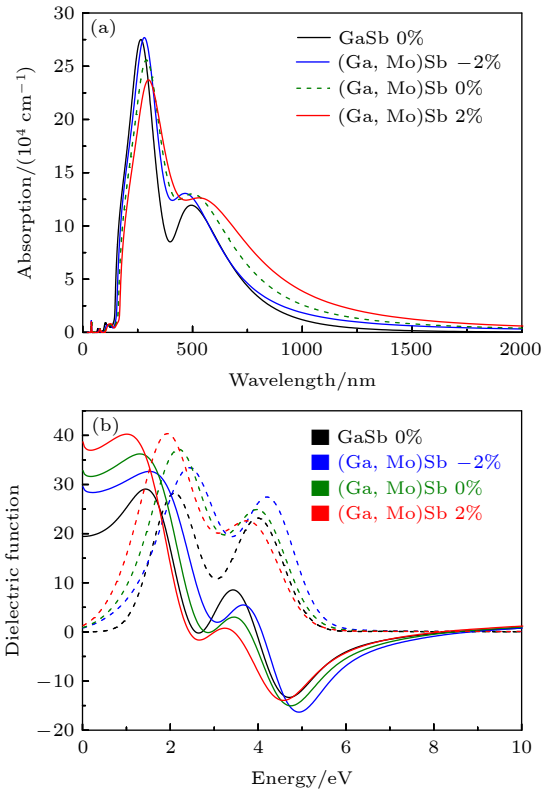


图 8 (a) 应变下, GaSb 和 (Ga, Mo)Sb 的光学吸收谱; (b) 应变下, GaSb 和 (Ga, Mo)Sb 的复介电函数, 实线代表实部, 虚线代表虚部

Fig. 8. (a) Absorption spectra and (b) complex dielectric function of GaSb and (Ga, Mo)Sb under strains. In panel (b) solid and dotted lines denote real and imaginary parts, respectively.

(Ga, Mo)Sb 体系光学性质部分的计算模型为包含一个 Mo_{Ga} 的 64 个原子 GaSb 超晶胞结构体系, 此时掺杂 Mo 原子的摩尔浓度为 3.125%. 若考虑 (Ga, Mo)Sb 体系磁性半导体具有较高的 T_C, Mo 原子的掺杂浓度不应低于 6.25%, 这也正是 S(23) 结构中 Mo 原子的掺杂浓度. 虽然掺杂浓度高, 费米能级处杂质能级上电子的数目多, 有利于 (Ga, Mo)Sb 体系对红外光区、远红外光区光子的吸收; 但也有其不利的一面, 由掺杂元素引入杂质能级的附加势是作用距离仅为一两个原子的短程势[68], 高浓度掺杂下密集的 Mo 原子可以成为电子-空穴对的有效复合中心, 从而使载流子的寿命大大降低, 影响材料的光学性能. 采用低温分子束外延生长方法, 浓度高达 25% 的 (Ga, Fe)Sb 样品实验上已制备成功[16,17], 理论上关于铁磁性计算的掺杂浓度高达 50%[11,70], 若综合考虑 (Ga, Mo)Sb 体系的磁学和光学性质, 可认为在均匀掺杂前提下, 提高掺杂浓度既可以增大体系中的空穴载流子浓度, 又可以避免电子-空穴对复合中心的形成[69,71].

以上分析结果表明, Mo_{Ga} 的掺杂有利于提高 GaSb 半导体材料中载流子的受激跃迁程度, 同时掺杂体系的电极化能力和光生电场强度的增强有利于光生电子-空穴对的产生和分离, 改善了 (Ga, Mo)Sb 体系的光催化特性, 提升了 (Ga, Mo)Sb 体系对可见光区、红外光区光子的吸收幅度, 拉应变可进一步提高 (Ga, Mo)Sb 体系的光学性能.

4 结 论

运用第一性原理 LDA+U 的方法研究了不同应变下 Mo 掺杂 GaSb 的电子结构、磁学和光学性质. 结论如下: 1) –6%—2.5% 应变范围内 GaSb 半导体材料具有稳定的力学性能. 随着压应变的增大, GaSb 材料的抗压性和可塑性增强, 材料发生脆性断裂的可能性较小, 适当的压应变有利于 GaSb 半导体材料力学性能的提高, 这对 GaSb 半导体材料在极端环境下保持稳定的物理性能是有利的. 2) 应变对 Mo_{Ga} 的电子结构有重要的影响. –3% 至–1.2% 应变范围下 Mo_{Ga} 处于 LSS 并产生 $1\mu_B$ 的局域磁矩, 局域磁矩之间的耦合是 FM 耦合, 强度较弱, FM 耦合的微观物理机制可用 d-d 交换作用模型来解释. –1.1%—2% 应变范围下 Mo_{Ga} 处于 HSS 并产生 $3\mu_B$ 的磁矩, 可用 d-d 交换作用模型和 p-d 交换作用模型来解释局域磁矩之间的 FM 耦合, HSS 下磁矩之间的 FM 耦合具有很高的稳定性. HSS 下的 FM 耦合强度远大于 LSS 下的 FM 耦合强度, 对于 HSS, ΔE 随着压应变增大而变大, –1% 应变下的 ΔE 高达 212.6 meV, 表明对于 (Ga, Mo)Sb 体系适当的压应变可以使 Mo_{Ga} 处于 HSS, 且 Mo_{Ga} 产生局域磁矩之间的 FM 耦合强度也会明显增强. 3) Mo_{Ga} 引入的杂质能级可以作为电子从价带向导带跃迁的桥梁, 电子的带间跃迁对所需要吸收光子的能量变小, 从而提升了 (Ga, Mo)Sb 体系对长波光子的吸收能力, 光学吸收谱的吸收边落在了远红外光区, 有效拓展了 (Ga, Mo)Sb 体系对光子的吸收范围; 零应变下, Mo_{Ga} 使 GaSb 半导体的静态介电常数由 19.43 提升至 32.84, 表明 Mo_{Ga} 的引入可以大大提高 (Ga, Mo)Sb 体系的电极化能力, 有利于 (Ga, Mo)Sb 体系光生电子-空穴对的产生和分离; (Ga, Mo)Sb 体系复介电函数虚部数值的增大表明其价电子具有很高的受激跃迁程度. Mo_{Ga} 提高了 (Ga, Mo)Sb 体系对长波光子的吸收及其光电转换效率, 提高了材料的光催化特性. 此外, 拉应变可进一步提升 (Ga, Mo)Sb 在红外光区的光学性能.

通过对应变下 (Ga, Mo)Sb 体系磁学和光学性质影响的研究分析, 我们认为在样品的生长过程中, 施加一定的应变可提升 (Ga, Mo)Sb 体系的磁学及光学性能, 期望我们的研究为实验上制备新型的 GaSb 基半导体材料提供一定的理论参考.

参考文献

[1] Ohno H 1998 *Science* **281** 951

[2] Dietl T, Ohno H, Matsukura F, Cibert J, Ferrand D 2000 *Science* **287** 1019

[3] Dietl T 2010 *Nat. Mater.* **9** 965

[4] Sato K, Bergqvist L, Kudrnovsky J, Dederichs P H, Eriksson O, Turek I, Sanyal B, Bouzerar G, Katayama-Yoshida H, Dinh V A, Fukushima T, Kizaki H, Zeller R 2010 *Rev. Modern Phys.* **82** 1633

[5] Dietl T, Ohno H 2014 *Rev. Mod. Phys.* **86** 187

[6] Wang S X, Zhao X C, Pan D Q, Pang G W, Liu C X, Shi L Q, Liu G A, Lei B C, Huang Y N, Zhang L L 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 197101 (in Chinese) [王少霞, 赵旭才, 潘多桥, 庞国旺, 刘晨曦, 史蕾倩, 刘桂安, 雷博程, 黄以能, 张丽丽 2020 物理学报 **69** 197101]

[7] Yao Z Y, Sun L, Pan M M, Sun S J, Liu H J 2018 *Acta Phys. Sin.* **67** 217501 (in Chinese) [姚仲瑜, 孙丽, 潘孟美, 孙书娟, 刘汉军 2018 物理学报 **67** 217501]

[8] You J Y, Gu B, Maekawa S, Su Gang 2020 *Phys. Rev. B* **102** 094432

[9] Takeda T, Suzuki M, Anh L D, Tu N, Schmitt T, Yoshida S,

Sakano M, Ishizaka K, Takeda Y, Fijimori S 2020 *Phys. Rev. B* **101** 155142
[10] Takeda T, Sakamoto S, Araki K, Fujisawa Y, Anh L, Tu N, Takeda Y, Fujimori S, Fujimori A, Tanaka M 2020 *Phys. Rev. B* **102** 245203
[11] Sena N, Dussan A, Mesa F, Castao E, Gonzalez-Hernandez R 2016 *J. Appl. Phys.* **120** 051704
[12] Kudrnovsky J, Turek I, Drchal V, Maca F, Weinberger P, Bruno P 2004 *Phys. Rev. B* **69** 115208
[13] Da Pieve F, Di Matteo S, Rangel T, Giantomassi M, Lamoen D, Rignanese G M, Gonze X 2013 *Phys. Rev. Lett.* **110** 136402
[14] Chou H, Lin C P, Huang J C A, Hsu H S 2008 *Phys. Rev. B* **77** 245210
[15] Sato K, Dederichs P H, Katayama-Yoshida H, Kudrnovsky J 2004 *J. Phys.: Condens. Matter* **16** S5491
[16] Tu N T, Hai P N, Anh L D, Tanaka M 2015 *Phys. Rev. B* **92** 144403
[17] Tu N T, Hai P N, Le D A, Tanaka M 2014 *Appl. Phys. Lett.* **105** 132402
[18] Tu N T, Hai P N, Le D A, Tanaka M 2016 *Appl. Phys. Lett.* **108** 192401
[19] Kondrin M V, Gizatullin V R, Popova S V, Lyapin A G, Brazhkin V V, Ivanov V Y, Pronin A A, Lebed Y B, Sadykov R A 2011 *J. Phys. Condens. Matter* **23** 446001
[20] Ganesan K, Pendyala N B, Koteswara Rao K S R, Venkataraman V, Bhat H L 2010 *Semicond. Sci. Technol.* **25** 105003
[21] Boishin G I, Sullivan J M, Whitman L J 2005 *Phys. Rev. B* **71** 193307
[22] Abe E, Matsukura F, Yasuda H, Ohno Y, Ohno H 2000 *Physica E* **7** 981
[23] Medvedeva J E 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 086401
[24] Park C Y, Yoon S G, Jo Y H, Shin S C 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 122502
[25] Park C Y, You C Y, Jeon K R, Shin S C 2012 *Appl. Phys. Lett.* **100** 222409
[26] Egbo K O, Adesina A E, Ezeh C V, Liu C P, Yu K M 2021 *Phys. Rev. Mater.* **5** 094603
[27] Lu W J, Sun Y P, Zhao B C, Zhu X B, Song W H 2006 *Phys. Rev. B* **73** 174425
[28] Dwivedi G D, Tseng K F, Chan C L, Shahi P, Louremban J, Chatterjee B, Ghosh A K, Yang H D, Chatterjee S 2010 *Phys. Rev. B* **82** 134428
[29] Linpeng X, Karin T, Durnev M V, Glazov M M, Schott R, Wieck A D, Ludwig A, Fu K M C 2021 *Phys. Rev. B* **103** 115412
[30] Patel K, Prosandeev S, Xu B, Xu C S, Bellaiche L 2021 *Phys. Rev. B* **103** 094103
[31] Zhong H X, Xiong W Q, Lv P F, Yu J, Yuan S J 2021 *Phys. Rev. B* **103** 085124
[32] Goel S, Anh L D, Ohya S, Tanaka M 2019 *Phys. Rev. B* **99** 014431
[33] Rawat K, Fong D D, Aidhy D S 2021 *J. Appl. Phys.* **129** 095301
[34] Breev I D, Poshakinskiy A V, Yakovleva V V, et al. 2021 *Appl. Phys. Lett.* **118** 084003
[35] Hohenberg P, Kohn W 1964 *Phys. Rev.* **136** B864
[36] Perdew J P, Wang Y 1992 *Phys. Rev. B* **45** 13244
[37] Segall M D, Lindan P J D, Probert M J, Pickard C J, Hasnip P J, Clark S J, Payne M C 2002 *J. Phys.: Condens. Matter* **14** 2717
[38] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
[39] Pack J D, Monkhorst H J 1977 *Phys. Rev. B* **16** 1748
[40] Straumanis M E, Kim C D 1965 *J. Electrochem. Soc.* **112** 112
[41] Straumanis M E, Kim C D 1965 *J. Appl. Phys.* **36** 3822
[42] Jakowetz W, Ruhle W, Breuninger, Pilkuhn M 1972 *Phys. Status Solidi (A)* **12** 169
[43] Van de Walle C G, Neugebauer J 2004 *J. Appl. Phys.* **95** 3851
[44] Zota C B, Kim S H, Yokoyama M, Takenaka M, Takagi S 2012 *Appl. Phys. Express* **5** 071201
[45] Yokoyama M, Nishi K, Kim S, Yokoyama H, Takenaka M, Takagi S 2014 *Appl. Phys. Lett.* **104** 093509
[46] Watt J P 1980 *J. Appl. Phys.* **51** 1520
[47] Reuss A 1929 *Z. Ang. Math. Mech.* **9** 49
[48] Wu Z J, Zhao E J, Xiang H P, Hao X F, Liu X J, Meng J 2007 *Phys. Rev. B* **76** 054115
[49] Hill B R 1952 *Proc. Phys. Soc.* **A65** 349
[50] Li K Y, Ding Z S, Xue D F 2011 *Phys. Status Solidi (B)* **248** 1227
[51] Hao Y L, Li S J, Sun S Y, Zheng C Y, Yang R 2007 *Acta Biomater.* **3** 277
[52] Pugh S F 2009 *Philos. Mag.* **45** 823
[53] Ling T, Yan D Y, Wang H, Jiao Y, Hu Z P, Zheng Y, Zheng L R, Mao J, Liu H, Du X W, Jaroniec M, Qiao S Z 2017 *Nat. Commun.* **8** 1509
[54] Petrie J R, Jeen H, Barron S C, Meyer T L, Lee H N 2016 *J. Am. Chem. Soc.* **138** 7252
[55] Wolfschmidt H, Bussar R, Stimming U 2008 *J. Phys. Condens. Matter* **20** 374127
[56] Tan Y, Liu P, Chen L, Cong W, Ito Y, Han J, Guo X, Tang Z, Fujita T, Hirata A, Chen M 2014 *Adv. Mater.* **26** 8023
[57] Wang Z W, Hao Y Q, Li Y, Xie J L, Wang X, Yan C L, Wei Z P, Ma X H 2018 *Chin. J. Lumi.* **39** 935 (in Chinese) [王志伟, 郝永芹, 李洋, 谢检来, 王霞, 晏长岭, 魏志鹏, 马晓辉 2018 发光学报 **39** 935]
[58] Zhang P, Kim Y H, Wei S H 2019 *Phys. Rev. Appl.* **11** 054058
[59] Pan F C, Lin X L, Wang X M 2021 *Chin. Phys. B* **30** 096105
[60] Dietl T, Ohno H 2001 *Physica E Low Dimens. Syst. Nanostruct.* **9** 185
[61] Matsukura F, Ohno H, Dietl T 2002 *Handbook of Magnetic Materials* **14** 1
[62] Yakunin A M, Silov A Y, Koenraad P M, Wolter J H, Roy W V, Boeck J D 2003 *Superlattices Microst.* **34** 539
[63] Khvostikov V P, Khvostikova O A, Gazaryan P Y, et al. 2007 *J. Sol. Energy Engineer.* **129** 291
[64] Kim J M, Dutta P S, Brown E, Borrego J M, Greiff P 2013 *Semicond. Sci. Technol.* **28** 065002
[65] Liu Z, Qiu K 2017 *Energy* **141** 892
[66] Lou Y Y, Zhang X L, Huang A B, Wang Y 2017 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **172** 124
[67] Li M Z, Chen X L, Li H L, et al. 2018 *Chin. Phys. B* **27** 078101
[68] Huang K 1988 *Solid State Physics* (Beijing: Higher Education Press) pp437–452 (in Chinese) [黄昆 1988 固体物理学 (北京: 高等教育出版社) 第437—452页]
[69] Pan F C, Lin X L, Cao Z J, Li X F 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 184202 (in Chinese) [潘凤春, 林雪玲, 曹志杰, 李小伏 2019 物理学报 **68** 184202]
[70] Uspenskii Y A, Kulatov E T 2009 *J. Magn. Magn. Mater.* **321** 931
[71] Yang W X, Zhang H X, Pan F C, Lin X L 2021 *J. Synth. Cryst.* **50** 2019 (in Chinese) [杨卫霞, 张贺翔, 潘凤春, 林雪玲 2021 人工晶体学报 **50** 2019]

First-principles study of strain effect on magnetic and optical properties in (Ga, Mo)Sb*

Pan Feng-Chun Lin Xue-Ling Wang Xu-Ming †

(*School of Physics and Electronic-Electrical Engineering, Ningxia University, Yinchuan* 750021, *China*)

(Received 15 December 2021; revised manuscript received 13 January 2022)

Abstract

In recent decades, as a kind of critical material in spintronics field, the diluted magnetic semiconductor with high temperature and intrinsic ferromagnetism has attracted extensive attention. In order to explore the approach to enhancing Curie temperature (T_C), the LDA+U method of the first-principles calculation is adopted to study the effect of strain on electronic structure, magnetic and optical properties in Mo doped GaSb system. The results indicate that the structure of GaSb is stable with strain in a range of –6%—2.5%. Plasticity and toughness of GaSb increase under compressive strains, which is conducive to the improvement of the mechanical properties. The strain affects the electronic structure of Mo_{Ga} greatly. In a range from –3% to –1.2%, Mo_{Ga} is in the low spin state (LSS) with a $1\,\mu_B$ local magnetic moment, while in a range of –1.1%—2%, Mo_{Ga} is in high spin state (HSS) with a $3\,\mu_B$ moment. The magnetic interactions between Mo_{Ga} and Mo_{Ga} are all ferromagnetic for LSS and so is the case for HSS, although they are different in coupling intensity and mechanism. In particular, appropriate compressive strains can improve the strength of ferromagnetic coupling effectively and are favorable for the preparation of the GaSb-based diluted magnetic semiconductors with high Curie temperatures and inherent ferromagnetism. Moreover, we find that Mo can greatly improve the polarization capability of GaSb and play a vital role in forming and separating the electron-hole pairs, and thus further improving the photoelectric conversion capability for long wave photons. The energy required to absorb photons for inter-band transition of electrons decreases because of the impurity levels induced by Mo, which leads the absorption edge to be red-shifted. The optical properties of (Ga,Mo)Sb in infrared region are further enhanced by the tensile strain.

Keywords: GaSb, strain, magnetic properties, optical properties, the first-principles calculation

PACS: 61.72.–y, 71.15.Mb, 78.20.Ci, 78.30.Fs **DOI:** 10.7498/aps.71.20212316

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11764032, 11665018).

† Corresponding author. E-mail: wang_xm@126.com

物理学报 Acta Physica Sinica
Chinese Physical Society
Institute of Physics, CAS

二维$NiBr_2$单层自旋电子输运以及光电性质

王贺岩 高怡帆 廖家宝 陈俊彩 李怡莲 吴怡 徐国亮 安义鹏

Spin transport characteristics and photoelectric properties of magnetic semiconductor $NiBr_2$ monolayer

Wang He-Yan Gao Yi-Fan Liao Jia-Bao Chen Jun-Cai Li Yi-Lian Wu Yi Xu Guo-Liang An Yi-Peng

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 71, 097502 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20212384
在线阅读 View online: https://doi.org/10.7498/aps.71.20212384
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

磁性硅烯超晶格中电场调制的谷极化和自旋极化
Valley and spin polarization manipulated by electric field in magnetic silicene superlattice
物理学报. 2018, 67(8): 086801 https://doi.org/10.7498/aps.67.20180080

自旋发光二极管研究进展
Research progress of spin light emitting diode
物理学报. 2020, 69(20): 208501 https://doi.org/10.7498/aps.69.20200866

磁电势垒结构中光场辅助电子自旋输运特性
Light-field assisted spin-polarized transport properties in magnetic-electric barrier structures
物理学报. 2020, 69(10): 107201 https://doi.org/10.7498/aps.69.20200237

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

非共振圆偏振光作用下单层二硫化钼电子结构及其自旋/谷输运性质
Electronic structure and spin/valley transport properties of monolayer MoS2 under the irradiation of the off-resonant circularly polarized light
物理学报. 2018, 67(10): 107101 https://doi.org/10.7498/aps.67.20180213

二维磁性材料的物性研究及性能调控
Study on physical properties and magnetism controlling of two-dimensional magnetic materials
物理学报. 2021, 70(12): 127801 https://doi.org/10.7498/aps.70.20202146

二维 $NiBr_2$ 单层自旋电子输运以及光电性质*

王贺岩 高怡帆 廖家宝 陈俊彩 李怡莲 吴怡 徐国亮 安义鹏†

(河南师范大学物理学院, 新乡 453007)

(2021 年 12 月 24 日收到; 2022 年 1 月 14 日收到修改稿)

磁性半导体材料在自旋电子器件领域具有重要的应用前景. 本文设计了一些基于磁性半导体 $NiBr_2$ 单层的纳米器件结构, 并采用密度泛函理论结合非平衡格林函数方法, 研究了其自旋输运和光电性质. 结果表明, 在不同的输运方向 (扶手椅形和锯齿形), $NiBr_2$ 单层 PN 结二极管表现出明显的整流效应及自旋过滤效应, 这两种效应在其亚 3 nm PIN 结场效应晶体管中也同样存在. $NiBr_2$ 单层 PIN 结场效应晶体管的电子传输受到栅极电压的调控, 电流随着栅极电压的增大受到抑制. 另外, $NiBr_2$ 单层对蓝、绿光有较强的响应, 其光电晶体管在两种可见光的照射下可以产生较强的光电流. 本文研究结果揭示了 $NiBr_2$ 单层的多功能特性, 为镍基二卤化物在半导体自旋电子器件和光电器件领域的应用提供了重要参考.

关键词: $NiBr_2$, 磁性材料, 自旋极化, 自旋电子输运

PACS: 75.76.+j, 72.25.Dc, 75.50.Pp **DOI:** 10.7498/aps.71.20212384

1 引 言

自石墨烯被发现以来, 二维 (two-dimensional, 2D) 材料的研究已成为物理、材料和化学家的关注热点 [1,2]. 它们可以表现出金属、半金属、半导体、绝缘体和超导等性质, 越来越多的二维材料被理论预言或在实验上制备出来, 例如过渡金属二硫化物 [3], 硼烯 [4–9], 磷烯 [10], CrI_3[11], Fe_3GeTe_2[12–15], $MnBi_2Te_4$[16], MA_2Z_4[17–20], $VS_2|MoS_2$[21] 等. 尤其是具有磁性的二维半导体结构, 增加了一个自旋自由度, 在半导体器件领域具有重要应用前景. 随着对二维磁性半导体材料的广泛研究 [22–26], 人们发现, 当范德瓦耳斯结构的磁性块体材料维数降低到二维极限后, 其单层结构的物理特性发生了巨大的变化, 例如, 会表现出自旋霍尔效应和谷极化现象 [27]. 而且, 二维磁性材料的磁性可以通过门电极来调控 [4,28,29], 这一特性揭示了二维磁性材料新的物理性质 [11,25,27], 同时也为其在自旋纳米电子器件领域的应用提供了新机遇. 因此, 寻找新的二维磁性材料, 并设计一些功能多样的磁性纳米器件结构是一个十分活跃的研究领域, 这也将推动新技术的发展.

近年来, 人们预测镍基二卤化物这类范德瓦耳斯层状材料具有铁磁性 [30–33]. 在最近的实验中, 通过分子束外延生长的方法, 在 Au (111) 衬底上获得了高质量的镍基二溴化物-$NiBr_2$[34], 其单层结构表现出半导体性质, 同时具有较强磁性 [34], 在磁性半导体器件领域具有重要的应用前景. 因此, 对二维磁性半导体 $NiBr_2$ 单层的自旋电子输运性质及其磁性纳米器件模型设计的深入研究具有重要意义. 本文设计了一些基于 $NiBr_2$ 单层的概念性纳米器件结构, 并采用第一性原理方法研究了它们的自旋电子输运性质. 首先, 构建了 $NiBr_2$ 单层的 PN 结二极管结构, 揭示了其在不同方向 (扶手椅形和

* 国家自然科学基金 (批准号: 11774079)、河南省优秀青年基金 (批准号: 202300410226)、河南省高校科技创新人才 (批准号: 20HASTIT026)、河南省高等学校重点科研项目 (批准号: 22A140020) 和中原英才计划-中原青年拔尖人才项目资助的课题.

† 通信作者. E-mail: ypan@htu.edu.cn

© 2022 中国物理学会 Chinese Physical Society

锯齿形) 上的自旋电子输运性质; 随后, 构建了 $NiBr_2$ 单层的 PIN 结场效应晶体管结构, 揭示了门电极对其自旋输运性质的调控作用; 最后, 构建了 $NiBr_2$ 单层的光电晶体管结构, 并研究了其光电输运性质, 揭示了其在光电纳米器件领域的潜在应用.

2 计算方法

本文使用 ATK (Atomistix ToolKit)[35,36] 程序包, 采用密度泛函理论结合非平衡格林函数方法 [37], 进行第一性原理自洽计算和电子输运性质计算 [38,39]. 使用自旋极化广义梯度近似 Perdew-Burke-Ernzerhof 交换关联泛函描述电子交换和关联效应 [40,41], 采用 Hubbard-U 修正来描述 Ni 原子的局域 3d 轨道. U 修正通常会有效促进带隙的打开 [29,35,36,42]. 测试结果表明, 采用 $U = 3$ eV 时可以得到与其带隙的实验数值 (1.97 eV) [32] 较为符合的结果 (2.00 eV). 所有原子的原子核都由优化的模守恒赝势 (ONCV) 描述[43], 核外价电子的电子波函数采用原子轨道线性组合方法在 SG15[44] 赝势和基组水平上展开. $NiBr_2$ 单层的真空层厚度大于 20 Å, 实空间网格密度截断能为 110 Ha (2993 eV). 对 Z 型和 A 型 $NiBr_2$ 单层器件的左右电极区的布里渊区分别采用 $1 \times 5 \times 260$ 和 $1 \times 7 \times 154$ 的 Monkhorst-Pack k 点网格进行采样. 在晶格常数和原子位置的结构弛豫中, 总能量和每个原子的受力收敛标准分别为小于 10^{-6} eV 和 10^{-3} eV/Å. 声子谱的计算采用 $9 \times 9 \times 1$ 的动力学矩阵及 $9 \times 9 \times 1$ 的 Monkhorst-Pack k 点网格进行采样.

如图 1(a) 所示, $NiBr_2$ 具有 $P\bar{3}m1$ 空间群 (群号: 164)[22], 每个单胞包含一个 Ni 原子和两个 Br 原子, 形成 3 个原子层, 呈六边形蜂窝状结构. 面内晶格常数 a 为 3.71 Å, Ni—Br 原子之间的键长 d 为 2.56 Å. $NiBr_2$ 单层具有铁磁性, 其磁性源于最近邻 Ni 原子之间 d-d 轨道的电子交换和 Br 原子 p 轨道的电子超交换[45]. 每个单胞的磁矩为 2 μ_B, 主要由二价 Ni 原子贡献, 与以往报道一致[32].

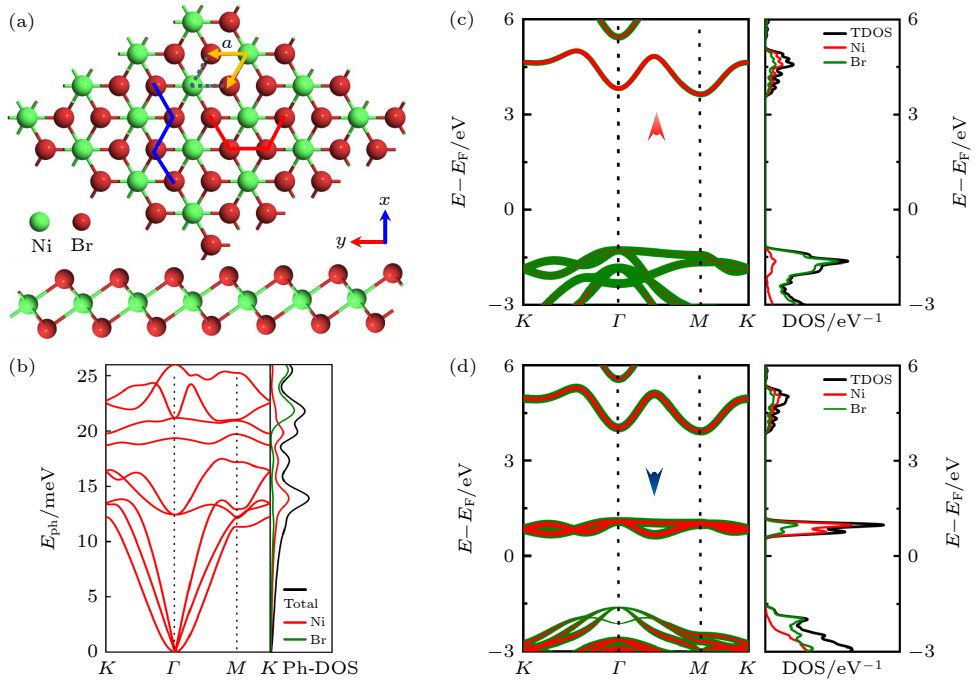


图 1 $NiBr_2$ 单层的几何和电子结构 (a) $NiBr_2$ 单层的顶部和侧面示意图 (x 轴表示沿锯齿形方向; y 轴表示沿扶手椅形方向); (b) 声子能带和声子投影态密度; 自旋 (c) 向上态和 (d) 向下态的元素投影电子能带和投影态密度. 费米能级 (E_F) 移到了能量零点位置

Fig. 1. Geometric and electronic structures of $NiBr_2$ monolayer ($NiBr_2$-ML): (a) Schematic diagram of the top and side views of $NiBr_2$-ML (x axis refers to the zigzag direction of $NiBr_2$-ML, and y axis indicates its armchair direction); (b) phonon band and projected phonon density of states (Ph-DOS); element-projected band structures and density of states (DOS) for (c) the spin-up and (d) spin-down states. The Fermi level (E_F) is shifted to zero.

3 计算结果和讨论

3.1 $NiBr_2$ 单层的原子结构和电子特性

为了确定 $NiBr_2$ 单层自由状态的结构稳定性, 对其声子谱和声子态密度进行了计算和分析, 如图 1(b) 所示. $NiBr_2$ 单层的声子谱没有虚频, 证明其动力学稳定性能够在无衬底的自由状态下保持. 每个 $NiBr_2$ 单胞中包含 3 个原子, 因此其声子谱共有 9 条声子分支, 具体可分为 3 条声学 (A) 分支和 6 条光学 (O) 分支[46]. 通过分析其元素投影的声子态密度 (phonon density of states, Ph-DOS) 可以发现, 其声学支和低频光学分支主要由 Ni 原子的振动贡献, 而高频光学分支主要来自于 Br 原子的简谐振动.

图 1(c) 和图 1(d) 为自旋向上和向下态的元素投影能带和投影态密度, 费米能级 (E_F) 在能量零点位置. $NiBr_2$ 单层与 SiC[47,48] 类似, 都属于宽带隙半导体, 大于同家族的镍基二碘化物-NiI_2 的间接带隙 (1.11 eV)[45]. 对于不同的自旋态, 它们的不同之处表现在, Br 原子的 p 轨道电子主要对自旋向上态中的高能价带产生贡献; 而对于自旋向下态, 在 Br 原子的 p 轨道电子对其价带顶产生主要贡献的基础上, Ni 原子 d 轨道的贡献随着能量降低而明显提高. 它们的相同之处表现在, 自旋向上和自旋向下态的导带由 Ni 原子 d 轨道和 Br 原子 p 轨道电子共同贡献, 而 Ni 原子贡献较多, 且在 1 eV 附近出现两条自旋向下态能带, 导致了其自旋向下态的带隙明显低于自旋向上态, 这可能会诱导其自旋极化现象的出现.

图 2(a) 和图 2(b) 分别显示了自旋向上和向下态的导带和价带在 Γ 点附近的能量色散关系. 自旋态的能量色散在二维 k 空间中呈六边形, 这可以在其第一布里渊区投影中清晰地观察到 (图 2(c)—(f)). 此外, 自旋向上和向下态的导带在 Γ 点附近还表现出各向异性 (图 2(c) 和图 2(e)). 载流子的有效质量 (m^*) 在导带底位置具有极小值, 自旋向上和向下态的有效质量分别为 $0.51m_e$ (M 点) 和 $0.65m_e$ (Γ-M 点之间), m_e 为自由电子质量; 相应的费米速度分别为 3.40×10^4 和 2.17×10^4 m/s, 略小于石墨烯 (9.00×10^5 m/s) 和硅烯 (5.70×10^5 m/s) 的费米速度[49].

尽管 $NiBr_2$ 单层自旋向上通道中的载流子迁移率比自旋向下态稍高, 但是其自旋极化的电子输运主要发生在自旋向下态, 主要原因是自旋向上态的带隙过大, 内建电场对载流子漂移的阻碍更加明显. 为了更好地理解这一现象, 设计了几个基于 $NiBr_2$ 单层的纳米器件结构, 以便更深入地研究其自旋电子输运性质. 由于沿图 1(a) 中 $NiBr_2$ 单层 x 轴 (锯齿形 Z 结构) 和 y 轴 (扶手椅形 A 结构) 的能量色散和有效质量在远离 Γ 点处变得各向异性, 从而导致沿这两个方向的输运性质会有所不同, 这一特性也表现在其他二维材料中[5,50,51]. 因此, 本文分别构建了沿着 $NiBr_2$ 单层锯齿形和扶手椅形两个方向的器件结构, 计算了它们的自旋电子输运性质.

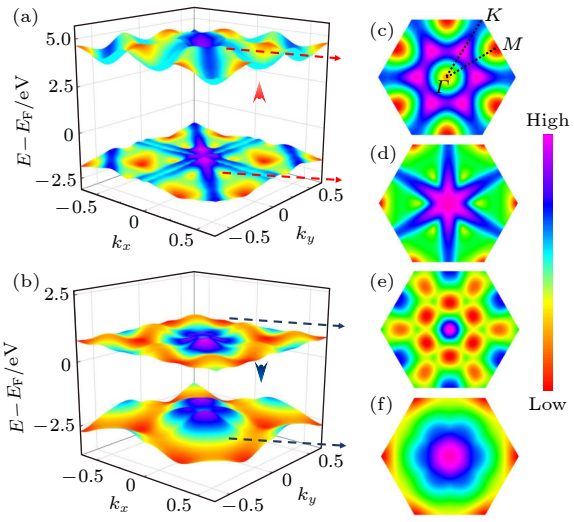


图 2 Γ 点附近的 (a) 自旋向上和 (b) 自旋向下的导带和价带的三维 (3D) 视图及在 (c)—(f) 第一布里渊区的二维投影图; 颜色卡显示了导带和价带的能量本征值从低 (红色) 到高 (紫色)

Fig. 2. Three-dimensional (3D) views of the conduction and valence bands for the (a) spin-up and (b) spin-down states around the Γ point, and (c)–(f) their 2D projections in the first Brillouin zone. The colorbar shows the eigenvalues of bands from low (red) to high (purple).

3.2 $NiBr_2$ 单层 PN 结二极管和自旋输运性质

图 3(a) 为使用 P 型和 N 型原子补偿电荷的静电掺杂方法构建的 $NiBr_2$ 单层 PN 结二极管[52]. 这种掺杂方法不依赖于掺杂杂质的精确原子细节, 且完全独立于系统的尺寸和精确的几何形状, 在纳米器件建模中被广泛使用[53–55]. 根据图 1(a) 原子晶格结构, $NiBr_2$ 单层 PN 结二极管存在锯齿形 Z 结构 (沿 x 轴) 和扶手椅形 A 结构 (沿 y 轴) 两种构型, 使用 3×10^{13} cm^{-2} 的掺杂浓度 (相当于 10^{20} cm^{-3}

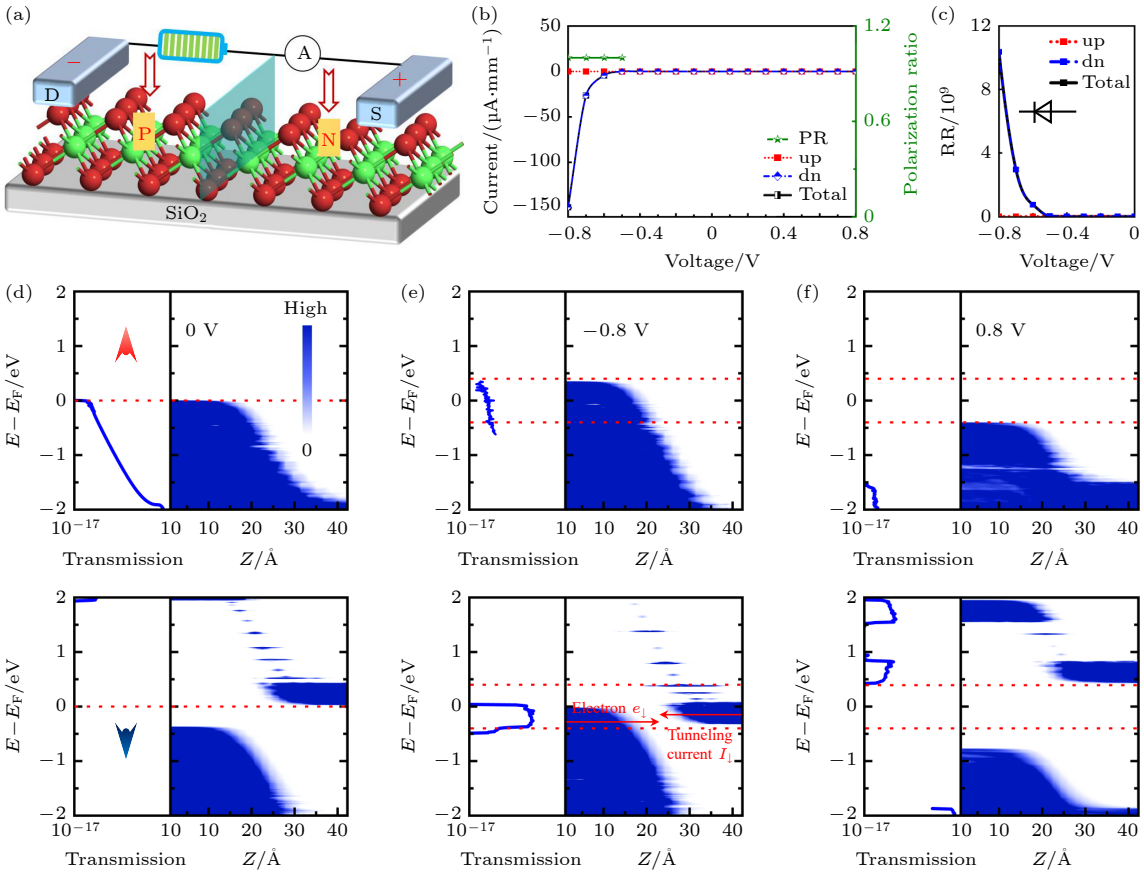


图 3 $NiBr_2$ 单层 PN 结二极管的自旋输运性质 (a) $NiBr_2$ 单层 PN 结二极管示意图; (b) Z 型 $NiBr_2$ 单层 PN 结二极管的偏置电压-电流和极化率曲线; (c) Z 型 $NiBr_2$ 单层 PN 结二极管的整流比曲线; (d)—(f) 在 0, –0.8 和 0.8 V 偏置电压下的自旋极化透射谱 (左侧) 和投影局域态密度图 (右侧), 其中上图对应自旋向上态, 下图对应自旋向下态. 图 (d) 中的颜色卡显示了 (d)—(f) 中的数据从 0 (白色) 到高 (蓝色)

Fig. 3. Spin-resolved transport properties of PN-junction diodes of $NiBr_2$-ML: (a) Schematic of the PN-junction diodes of $NiBr_2$-ML. (b) *I*-*V* and polarization ratio (PR) curves of Z-type PN-junction diode of $NiBr_2$-ML; (c) rectifying ratio curve of Z-type PN-junction diode of $NiBr_2$-ML; (d)–(f) spin-resolved transmission spectra $T(E)$ and projected local density of states under the biases of 0, –0.8, and 0.8 V, where the top panel and bottom panel correspond to spin-up and spin-down state, respectively. The colorbar shows the data from 0 (white) to high (blue).

的中等体掺杂浓度)[41,56], 得到由漏极 (D) 和源极 (S) 以及带有 PN 结的中心散射区域组成的 $NiBr_2$ 单层 PN 结二极管. 其中 D/S 电极沿传输方向向两侧半无限延长, 由 PN 掺杂的 $NiBr_2$ 单层超胞描述. 正向 D-S 偏压 V_b 产生从 D 电极到 S 电极的正电流, 反之为反向电流. PN 结二极管中通过的自旋电流由以下公式得到[57]:

$$I_\sigma(V_b)=\frac{e}{h}\int_{\mu_D}^{\mu_S}T^\sigma(E,V_b)[f_D(E-\mu_D)-f_S(E-\mu_S)]\mathrm{d}E, \tag{1}$$

其中, σ 表示自旋向上 ($\uparrow$) 和自旋向下 ($\downarrow$) 态的指数, 总电流 I 为 I_σ 的和, e 和 h 分别指电子电荷和普朗克常数, $T^\sigma(E,V_b)$是 PN 结的自旋透射系数, $f_{D(S)}=\{1+\exp[(E-\mu_{D(S)})/k_BT_{D(S)}]\}^{-1}$ 为 D(S) 电极的费米-狄拉克分布函数, $\mu_{D(S)}$ 和 $T_{D(S)}$ 分别为化学势和电子温度. 本工作中, 偏压 V_b 采样间隔为 0.1 V.

图 3(b) 中 Z 型 $NiBr_2$ 单层 PN 结二极管的自旋输运电流-电压 (*I*-*V*) 曲线显示出很强的单向传导性 (即整流作用). 由于自旋向上态的自旋输运电流基本为零, 所以其在反向偏置电压–0.8 V 下具有很高的整流比 (10^9), 如图 3(c) 所示 (整流比定义为 $RR=|I(-V_b)/I(V_b)|$). 开路在负偏压态, 其阈值电压较高 (V_{on}= –0.5 V). 在补充材料图 S1 (online) 中给出了 Z 型 $NiBr_2$ 单层 PN 结二极管在 –0.4 和–0.5 V 偏置电压下的自旋极化透射谱和投影局域态密度. 可知, 仅在反向偏压增至–0.5 V 时, 左右两侧 PN 结的能带交叠开始进入偏压窗, 从而

导致电流开始明显增长. 此外, 在反向偏置电压 (–0.5 V) 下, 自旋极化率 $PR = (I_{\downarrow}-I_{\uparrow})/(I_{\uparrow}+I_{\downarrow})$ 约为 90%. 随着反向偏压的增大, 自旋极化率逐渐达到 100%. 自旋过滤特性主要归因于其自旋能带本征结构固有的带隙差异, 因此, 自旋过滤效应属于其本征属性. 器件两端 PN 结的掺杂浓度会影响其整流和自旋极化率的大小[16]. $NiBr_2$ 单层 PN 结二极管在纳米整流器、自旋阀和自旋过滤器方面具有潜在应用.

图 3(d)—(f) 为偏压下的自旋分辨透射谱和投影局域态密度 (projected local density of states, PLDOS). 结果表明, 在 $NiBr_2$ 单层 PN 结二极管上施加偏置电压后, PN 掺杂端的导带和价带产生较大的谷分裂, 并发生上下移动[28], 且自旋向下态的投影局域态密度能隙远小于自旋向上态的情况. 施加 0.8 V 前向偏置电压后, 自旋向下态中导带的自由电子和价带的空穴在偏压窗口外对齐, 载流子不能进行有效的漂移, 因此不能产生有效的电子-空穴对; 而在自旋向上态中由于导带与价带之间的带隙较大, 也不能产生有效的电子-空穴对和偏置电流. 当施加–0.8 V 反向偏置电压后, 虽然偏压窗口在不同自旋分辨态下都出现了载流子的漂移, 但是自旋向上和向下态产生的结果却有较大差别. 如图 3(e) 显示, 自旋向下态中导带和价带之间发生了电子隧穿, 进而产生强电子传输, 对 PN 结二极管偏置电流的产生起主导作用; 而自旋向上态中导带与价带之间未出现明显的电子隧穿, 所以没有产生隧穿电流. 基于此, $NiBr_2$ 单层 PN 结二极管表现出明显的单向导通性以及自旋过滤效应.

Z 型 $NiBr_2$ 单层 PN 结二极管在–0.8 V 反向偏压下的总电流和微分电导密度分别为 147 μA/mm (图 3(b)) 和 0.38 S/mm (图 4(a)). 当反向偏压超过–0.5 V 阈值时, 微分电导曲线 (dI/dV) 的自旋极化现象随着负偏压的减小而逐渐增强 (图 4(a)). 图 4(b) 显示了偏压相关的自旋向上和向下态的透射谱. 可以发现, 隧穿电流主要出现在偏压窗口内, 偏置电流主要由自旋向下态的强电子传输贡献. 图 4(c) 为在–0.8 V 偏置电压下与 k 相关的自旋电子透射系数 $T(E, k)$, 结果表明电子透射主要发生在 Γ 点附近. A 型 $NiBr_2$ 单层 PN 结二极管显示出与 Z 型二极管相似的整流和自旋过滤效应, 它们的自旋电子输运机制相同 (见补充材料图 S2 和图 S3 (online)). 由于沿 A 方向的载流子有效质量较大, 所以沿 A 方向的电流远小于沿 Z 方向的电流, 这表明其各向异性较强[5].

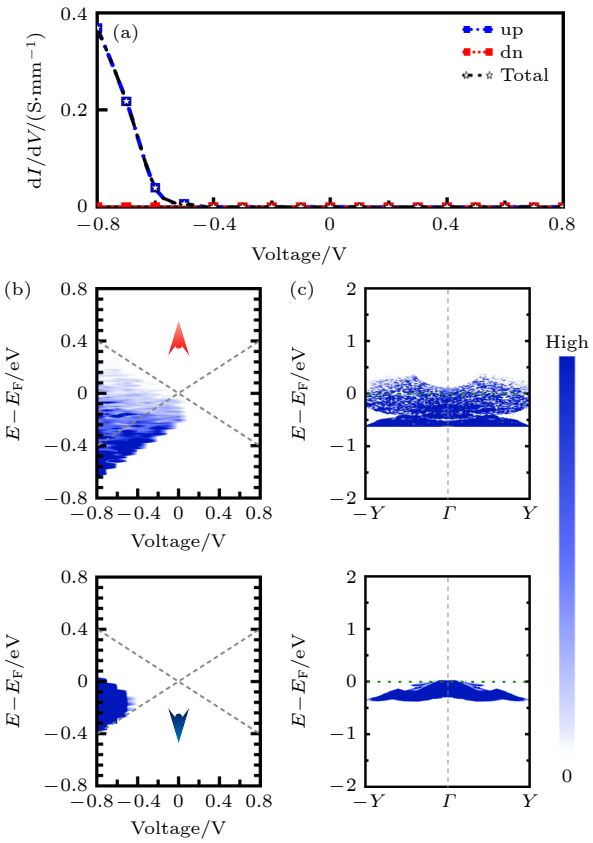


图 4 $NiBr_2$ 单层 PN 结二极管的器件特性 (a) Z 型 $NiBr_2$ 单层 PN 结二极管的微分电导曲线; (b) 偏压相关的自旋向上和自旋向下态的电子透射谱; (c) –0.8 V 偏压时 k 空间相关的自旋电子透射系数 $T(E, k)$. 颜色图显示了从 0 (白色) 到高 (蓝色) 的图 (b) 和 (c) 数据, 其中上图对应自旋向上态, 下图对应自旋向下态

Fig. 4. Device properties of the PN-junction diodes of $NiBr_2$-ML: (a) Difference conductance curves of Z-type PN-junction diodes of $NiBr_2$-ML; (b) bias-dependent transmission spectra for the spin-up and spin-down states; (c) k-dependent transmission coefficients $T(E, k)$ at –0.8 V. The colormap shows the $T(E, k)$ from 0 (white) to high (blue). Top and bottom panel in (b) and (c) correspond to spin-up and spin-down state, respectively.

3.3 $NiBr_2$ 单层场效应晶体管

进一步构建 Z 型 $NiBr_2$ 单层的 PIN 结场效应晶体管, 如图 5(g) 所示. PIN 结的左右电极分别进行了 P 型和 N 型掺杂, 中间本征区 (I) 是长度为 3 nm 的场效应晶体管沟道, 顶部和底部栅极都位于中心区域附近. 通过亚 3 nm PIN 结场效应晶体管的自旋电子电流为

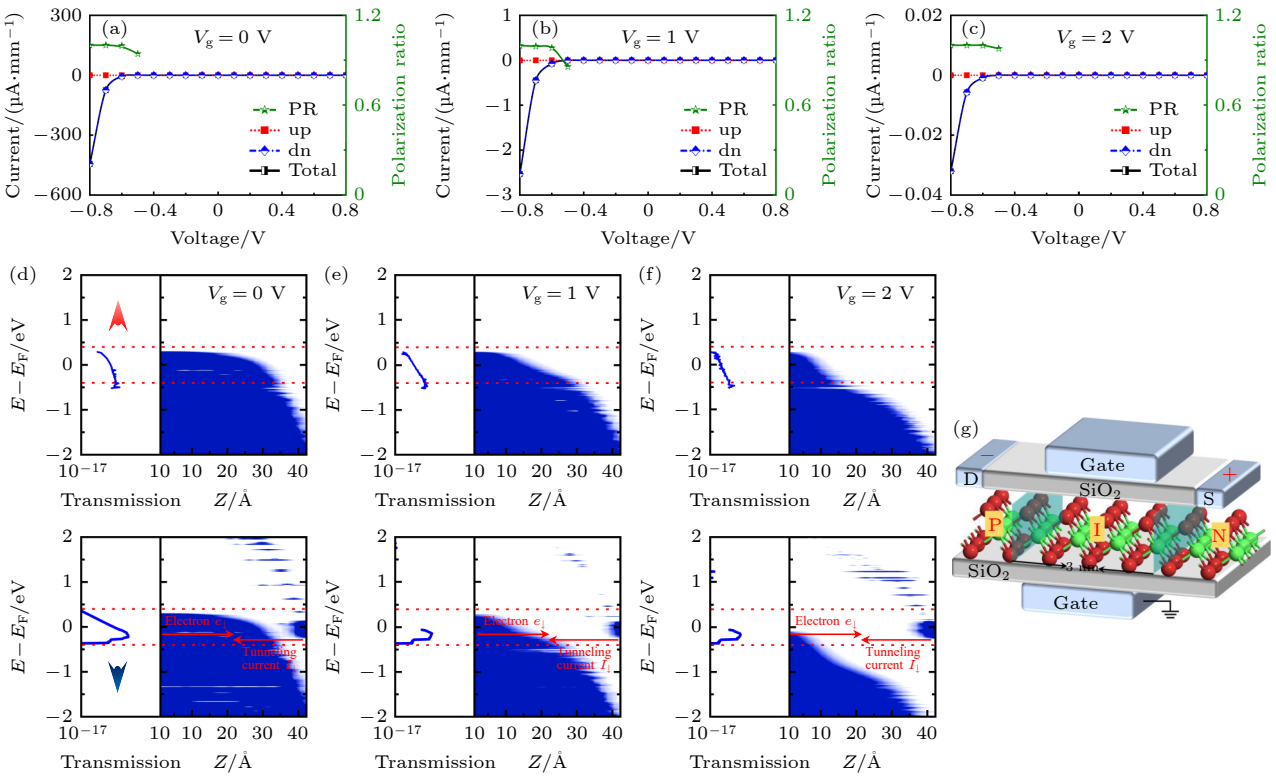


图 5 Z 型 $NiBr_2$ 单层 PIN 结场效应晶体管在不同栅压下的输运特性 (a)—(c) 0, 1 和 2 V 栅极电压下自旋向上和自旋向下的偏置电流和自旋极化率曲线; (d)—(f) 在 0, 1 和 2 V 栅极电压下的自旋极化透射谱和投影局域态密度图, 其中上图对应自旋向上态, 下图对应自旋向下态; (g) $NiBr_2$ 单层 PIN 结场效应晶体管示意图

Fig. 5. Transport properties of Z-type $NiBr_2$-ML PIN-junction field-effect transistors (FET) under different gate voltages: (a)–(c) I-V and polarization ratio curves under the gate voltages of 0, 1, and 2 V, respectively; (d)–(f) spin-resolved transmission spectra $T(E)$ and projected local density of states under the biases of 0, 1, and 2 V, where top and bottom panel correspond to spin-up and spin-down state, respectively; (g) schematic of the $NiBr_2$-ML FET.

$$I_\sigma(V_b, V_g) = \frac{e}{h}\int_{\mu_D}^{\mu_S} T^\sigma(E, V_b, V_g)[f_D(E-\mu_D) - f_S(E-\mu_S)]\mathrm{d}E. \quad (2)$$

图 5(a) 显示了 Z 型 $NiBr_2$ 单层 PIN 结场效应晶体管在栅极电压为 0 V 时的伏安特性曲线和极化率曲线. 其电流密度相比 Z 型 $NiBr_2$ 单层的 PN 结二极管有较小的提升, 主要原因可通过图 5(d) 对应 0 V 栅极电压下的自旋分辨透射谱和 PLDOS 来理解. 在偏压窗口内, 价带与导带间的宽度较 PN 结二极管有明显的减小, 更容易产生隧穿电流. 此外, Z 型 $NiBr_2$ 单层 PIN 结场效应晶体管也表现出较强的整流和自旋过滤效应. 为进一步研究栅极电压对其电子输运的调控作用, 可以研究栅极电压分别为 1 和 2 V 的情况, 如图 5(b) 和图 5(c) 所示. 结果表明, 随着栅极电压的增大, 其电流密度有明显的下降趋势, 这是由于栅极电压增大了中心本征区半导体的带隙, 导致其电流密度受到抑制, 如图 5(e) 和图 5(f) 所示. 结果显示其具有明显的场效应行为, 这与 $MnBi_2Te_4$ 磁性拓扑绝缘体的情况一致[16].

图 6 为 Z 型 $NiBr_2$ 单层 PIN 结场效应晶体管分别在 0, 1, 2 V 栅极电压下的整流比曲线. 在栅极电压为 0 V 时, 其整流比最大 (例如在–0.8 V 时可达 10^{14} 数量级). 随着栅极电压的增加, 在栅极电压为 2 V 时, 其整流比减小到 10^9 数量级. A 型 $NiBr_2$ 单层 PIN 结场效应晶体管表现出与 Z 型场效应晶体管相同的场效应特性 (见补充材料图 S4 和图 S5 (online)), 不过其电流密度远小于 Z 型结构, 表现出较强的电各向异性性质, 且 A 型结构整流比更大, 整流作用更明显.

3.4 $NiBr_2$ 单层光电晶体管

最后, 本研究小组设计了 $NiBr_2$ 单层的光电晶体管, 并研究了其光电性能及在自旋光电器件领域的潜在应用. 当光子能量大于 $NiBr_2$ 单层的能隙时, 光电导通道开始导通. 对于自旋向下态, 其在可见光

的蓝光区有较宽且较高的光电导率 (σ) 峰 (图 7(a)); 而自旋向上态的间接能隙较大, 光电子很难实现跃迁, 光电导过程受到抑制. 因此 $NiBr_2$单层的光电晶体管有望成为自旋过滤器的理想候选材料, 且可在 AM1.5 标准内开发基于 $NiBr_2$ 单层的光伏器件[58]. 为此, 本研究小组设计了基于 Z 型 $NiBr_2$ 单层的光电晶体管 (图 7(b)), 进一步揭示了其在光照条件下的光电传输特性和栅极电压的调节作用.

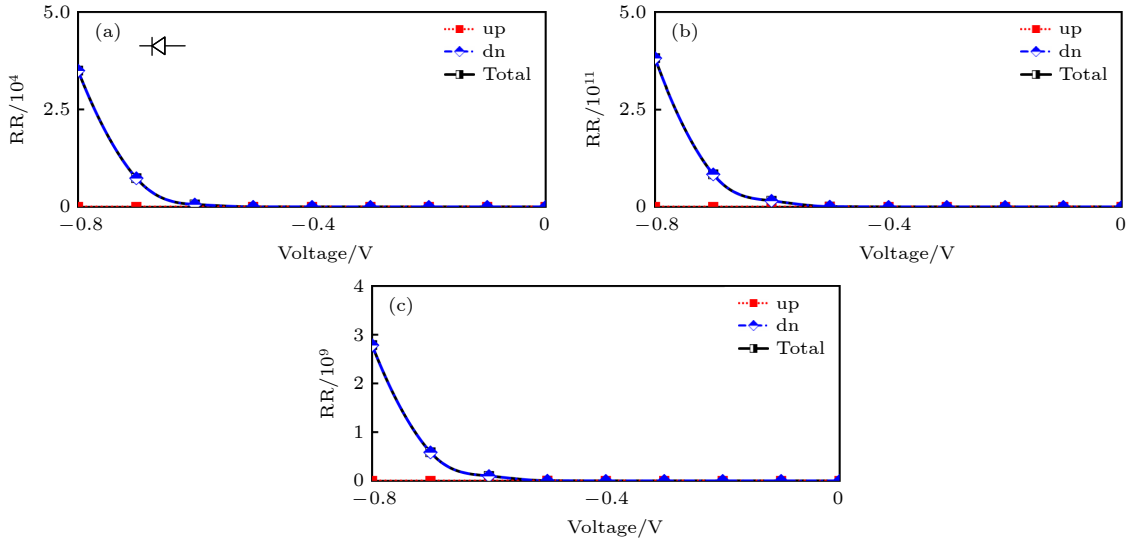


图 6 在不同栅极电压下, Z 型 $NiBr_2$ 单层 PIN 结场效应晶体管的自旋向上 (up)、自旋向下 (dn) 及总的 (Total) 整流比曲线 (a) $V_g = 0$ V; (b) $V_g = 1$ V; (c) $V_g = 2$ V

Fig. 6. Spin-up, spin-down, total rectifying ratio curves of Z-type $NiBr_2$-ML PIN-junction FET under different gate voltages: (a) $V_g = 0$ V; (b) $V_g = 1$ V; (c) $V_g = 2$ V.

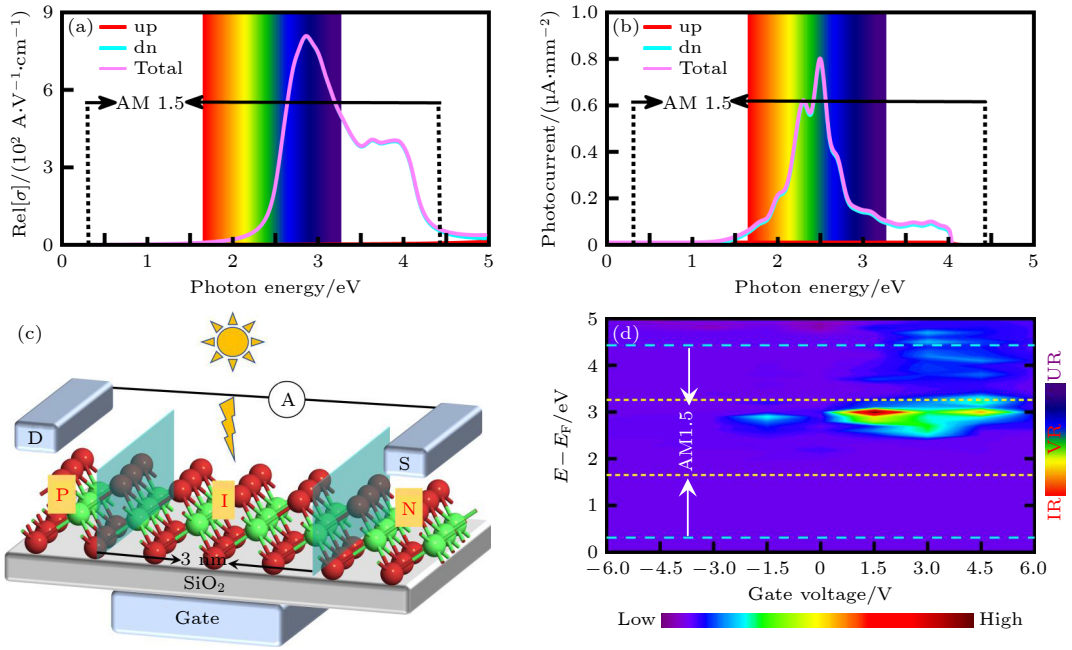


图 7 $NiBr_2$ 单层的光电特性 (a) $NiBr_2$ 单层的光电导率, 七彩光谱背景色为可见光区; (b) $NiBr_2$ 单层的 PIN 结光电晶体管示意图; (c) Z 型 $NiBr_2$ 单层的 PIN 结光电晶体管在 0 V 偏压 (无电源) 下的自旋光电流密度; (d) 0 V 偏压时不同栅极电压下的 Z 型 $NiBr_2$ 单层的 PIN 结光电晶体管光电流谱. IR, VR, UR 分别指红外区、可见光区、紫外区

Fig. 7. Photoelectric properties of the $NiBr_2$-ML: (a) Optical-conductivity of $NiBr_2$-ML, where the embedded spectrum pattern displays the visible region; (b) schematic of the PIN-junction phototransistor of $NiBr_2$-ML; (c) spin-resolved photocurrent density of the Z-type PIN-junction phototransistor of $NiBr_2$-ML under zero bias (without power); (d) gate-dependent photocurrent spectra of the Z-type phototransistor of $NiBr_2$-ML under zero bias. IR, VR, and UR refer to the infrared, visible, and ultraviolet region, respectively.

本工作中入射光为线性极化光, 光子的能量范围为 0—5 eV. 当频率为 ω 的光子进入 $NiBr_2$ 单层晶体管电极并被吸收后, 产生的光生电流为[59,60]

$$I_\alpha = \frac{e}{h}\int_{-\infty}^{\infty}\sum_{\beta=\mathrm{D,S}}[1-f_\alpha(E)]f_\beta(E-\hbar\omega)T^{-}_{\alpha,\beta}(E) - f_\alpha(E)[1-f_\beta(E+\hbar\omega)]T^{+}_{\alpha,\beta}(E)\mathrm{d}E, \quad (3)$$

式中 $\alpha = \mathrm{D/S}$, 总光电流由 $I_{\mathrm{ph}} = I_{\mathrm{D}} - I_{\mathrm{S}}$ 得到. 在零偏压 (无电源) 下, $NiBr_2$ 单层 PIN 结光电晶体管在可见光的蓝光区域具有较高的 σ 峰 (图 7(a)), 从而具有较强的光响应. 其光响应行为主要由自旋向下态贡献, 产生的 0.8 μA/mm^2 总自旋光电流 (图 7(c)) 与硅太阳能电池较为接近[60]. 此外, 自旋向下光电流在可见光的蓝、绿光重叠区域有更高的峰值, 表明其在光电传感器中具有潜在应用价值. 光电流主要由自旋向下态贡献, 且对绿光和蓝光区域有较强光电响应, 这与本征的光电导率一致, 其光电响应属于其本征属性. 而光电流峰值与光电导曲线相比略有红移, 可能与电磁波磁矢量对 $NiBr_2$ 自旋电子分离导致的载流子浓度变化有关.

通常可使用栅电极来调节光电晶体管的光学响应[61,62], 不同的栅极电压显著影响着 Z 型 $NiBr_2$ 单层 PIN 结光电晶体管的光电性能. 当施加较小的正向栅极电压时, 可产生强光电流峰值, 但随着正向栅极电压的增加或反向栅极电压的减小, 光电流逐渐减弱 (图 7(d)). 对于 A 型 $NiBr_2$ 单层 PIN 结光电晶体管, 光电子在自旋向下态发生跃迁, 并且在可见光的蓝、绿光区域具有两个较高的 σ 峰, 从而分别产生 0.5 μA/mm^2 和接近 0.5 μA/mm^2 的总光电流 (补充材料图 S6 (online)). 因此, $NiBr_2$ 单层 PIN 结光电晶体管可用于检测绿光 (A 型) 和蓝光 (A/Z 型) 的光学器件或光电传感器.

4 结 论

本文设计了一些基于 $NiBr_2$ 单层的纳米器件结构, 并使用第一性原理方法研究了它们的自旋电子输运性质和光电性质. $NiBr_2$ 单层的 Z 型和 A 型 PN 结二极管在反向偏压下, 均表现出较强的自旋过滤效应和整流效应 (整流比的数量级分别达到 10^9 和 10^{12}). 这两种效应在其亚 3 nm PIN 结场效应晶体管中也同样存在, 并且其隧穿电流可以通过栅极电压来显著调控. 此外, $NiBr_2$ 单层在可见光区域具有较大的光电导率, Z 型 PIN 结光电晶体管对蓝光具有较强的响应; 而 A 型 PIN 结光电晶体管对蓝、绿光均具有较强的响应, 该特性可用于自旋光电器件的研发. 结果表明, $NiBr_2$ 单层是一种多功能材料, 为自旋电子学和新型光电纳米器件的开发与应用提供了重要依据.

感谢河南师范大学高性能计算中心.

参考文献

[1] 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

[2] 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

[3] Ataca C, Şahin H, Ciraci S 2012 *J. Phys. Chem. C* **116** 8983

[4] An Y P, Gong S J, Hou Y S, Li J, Wu R Q, Jiao Z Y, Wang T X, Jiao J T 2020 *J. Phys. Condens. Matter* **32** 055503

[5] An Y P, Hou Y S, Wang H, Li J, Wu R Q, Wang T X, Da H X, Jiao J T 2019 *Phys. Rev. Appl.* **11** 064031

[6] An Y P, Jiao J T, Hou Y S, Wang H, Wu D P, Wang T X, Fu Z M, Xu G L, Wu R Q 2018 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20** 21552

[7] An Y P, Jiao J T, Hou Y S, Wang H, Wu R Q, Liu C Y, Chen X N, Wang T X, Wang K 2019 *J. Phys. Condens. Matter* **31** 065301

[8] Feng B J, Zhang J, Zhong Q, Li W B, Li S, Li H, Cheng P, Sheng M, Chen L, Wu K H 2016 *Nat. Chem.* **8** 563

[9] Mannix A J, Zhou X F, Kiraly B, Wood J D, Alducin D, Myers B D, Liu X L, Fisher B L, Santiago U, Guest J R, Yacaman M J, Ponce A, Oganov A R, Hersam M C, Guisinger N P 2015 *Science* **350** 1513

[10] Arcudia J, Kempt R, Cifuentes-Quintal M E, Heine T, Merino G 2020 *Phys. Rev. Lett.* **125** 196401

[11] Huang B V, 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

[12] 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

[13] Fei Z Y, Huang B V, Malinowski P, Wang W B, Song T C, Sanchez J, Yao W, Xiao D, Zhu X Y, May A, Wu W D, Cobden D, Chu J H, Xu X D 2018 *Nat. Mater.* **17** 778

[14] Gong C, Zhang X 2019 *Science* **363** 706

[15] Zou J Y, He Z R, Xu G 2019 *npj Comput. Mater.* **5** 96

[16] An Y P, Wang K, Gong S J, Hou Y S, Ma C L, Zhu M F, Zhao C X, Wang T X, Ma S H, Wang H Y, Wu R Q, Liu W M 2021 *npj Comput. Mater.* **7** 45

[17] Chen J, Tang Q 2021 *Chem.* **27** 9925

[18] Mortazavi B, Javvaji B, Shojaei F, Rabczuk T, Shapeev A V, Zhuang X Y 2021 *Nano Energy* **82** 105716

[19] Wang L, Shi Y P, Liu M F, Zhang A, Hong Y L, Li R H, Gao Q, Chen M X, Ren W C, Cheng H M, Li Y Y, Chen X Q 2021 *Nat. Commun.* **12** 2361

[20] Yang J S, Zhao L N, Li S Q, Liu H S, Wang L, Chen M D,

Gao J F, Zhao J J 2021 *Nanoscale* **13** 5479
[21] An Y P, Hou Y S, Wang K, Gong S J, Ma C L, Zhao C X, Wang T X, Jiao Z Y, Wang H Y, Wu R Q 2020 *Adv. Funct. Mater.* **30** 2002939
[22] An Y P, Hou Y S, Gong S J, Wu R Q, Zhao C X, Wang T X, Jiao Z Y, Wang H Y, Liu W M 2020 *Phys. Rev. B* **101** 075416
[23] Kezilebieke S, Huda M N, Vano V, Aapro M, Ganguli S C, Silveira O J, Glodzik S, Foster A S, Ojanen T, Liljeroth P 2020 *Nature* **588** 424
[24] Koós A A, Vancsó P, Magda G Z, Osváth Z, Kertész K, Dobrik G, Hwang C, Tapasztó L, Biró L P 2016 *Carbon* **105** 408
[25] Novoselov K S, Mishchenko A, Carvalho A, Castro N A H 2016 *Science* **353** aac9439
[26] Trainer D J, Wang B K, Bobba F, Samuelson N, Xi X X, Zasadzinski J, Nieminen J, Bansil A, Iavarone M 2020 *ACS Nano* **14** 2718
[27] 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. Nanotech.* **13** 246
[28] Li Q Z, Chen K Q, Tang L M 2020 *Phys. Rev. Appl.* **13** 014064
[29] Yekta Y, Hadipour H, Şaşıoğlu E, Friedrich C, Jafari S A, Blügel S, Mertig I 2021 *Phys. Rev. Mater.* **5** 034001
[30] Amoroso D, Barone P, Picozzi S 2020 *Nat. Commun.* **11** 5784
[31] Botana A S, Norman M R 2019 *Phys. Rev. Mater.* **3** 044001
[32] Lu M, Yao Q S, Xiao C Y, Huang C X, Kan E J 2019 *ACS Omega* **4** 5714
[33] Mushtaq M, Zhou Y G, Xiang X 2017 *RSC Adv.* **7** 22541
[34] Bikaljevic D, Gonzalez-Orellana C, Pena-Diaz M, Steiner D, Dreiser J, Gargiani P, Foerster M, Nino M A, Aballe L, Ruiz-Gomez S, Friedrich N, Hieulle J, Jingcheng L, Ilyn M, Rogero C, Pascual J I 2021 *ACS Nano* **15** 14985
[35] Smidstrup S, Markussen T, Vancraeyveld P, Wellendorff J, Schneider J, Gunst T, Verstichel B, Stradi D, Khomyakov P A, Vej-Hansen U G, Lee M E, Chill S T, Rasmussen F, Penazzi G, Corsetti F, Ojanpera A, Jensen K, Palsgaard M L N, Martinez U, Blom A, Brandbyge M, Stokbro K 2020 *J. Phys. Condens. Matter* **32** 015901
[36] Tang H, Shi B W, Pan Y Y, Li J Z, Zhang X Y, Yan J H, Liu S Q, Yang J, Xu L Q, Yang J B, Wu M B, Lu J 2019 *Adv. Theor. Simul.* **2** 1900001
[37] Brandbyge M, Mozos JL, Ordejón P, Taylor J, Stokbro K 2002 *Phys. Rev. B* **65** 165401
[38] Soler J M, Artacho E, Gale J D, García A, Junquera J, Ordejón P, Sánchez-Portal D 2002 *J. Phys. Condens. Matter* **14** 2745
[39] Taylor J, Guo H, Wang J 2001 *Phys. Rev. B* **63** 121104
[40] Perdew J P, Burke K E M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
[41] Perdew J P, Chevary J A, Vosko S H, Jackson K A, Pederson M R, Singh D J, Fiolhais C 1992 *Phys. Rev. B.* **46** 6671
[42] Zhang Q X, Wei J, Liu J C, Wang Z C, Lei M, Quhe R G 2019 *ACS Appl. Nano Mater.* **2** 2796
[43] Schlipf M, Gygi F 2015 *Comput. Phys. Commun.* **196** 36
[44] Friedt J M, Sanchez J P, Shenoy G K 1976 *J. Chem. Phys.* **65** 5093
[45] 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
[46] Huang L F, Zeng Z 2015 *J. Phys. Chem. C* **119** 18779
[47] Gong P, Yang Y Y, Ma W D, Fang X Y, Jing X L, Jia Y H, Cao M S 2021 *Physica E* **128** 114578
[48] Jia Y H, Gong P, Li S L, Ma W D, Fang X Y, Yang Y Y, Cao M S 2020 *Phys. Lett. A* **384** 126106
[49] Gunst T, Markussen T, Stokbro K, Brandbyge M 2016 *Phys. Rev. B* **93** 035414
[50] Shukla V, Grigoriev A, Jena N K, Ahuja R 2018 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20** 22952
[51] Wang H H, Cheng Z H, Shi M Z, Ma D H, Zhuo W Z, Xi C Y, Wu T, Ying J J, Chen X H 2021 *Sci. China Phys. Mech.* **64** 287411
[52] Stradi D, Martinez U, Blom A, Brandbyge M, Stokbro K 2016 *Phys. Rev. B* **93** 155302
[53] Das B, Mahapatra S 2020 *J. Appl. Phys.* **128** 234502
[54] Quhe R G, Li Q H, Zhang Q X, Wang Y Y, Zhang H, Li J Z, Zhang X Y, Chen D X, Liu K H, Ye Y, Dai L, Pan F, Lei M, Lu J 2018 *Phys. Rev. Appl.* **10** 024022
[55] Yang Y Y, Gong P, Ma W D, Hao R, Fang X Y 2021 *Chin. Phys. B* **30** 067803
[56] Chen X L, Huang B J, Zhang C W, Li P, Wang P J 2017 *J. Nanomater.* **2017** 4815251
[57] Perdew J P, Zunger A 1981 *Phys. Rev. B* **23** 5048
[58] Gunst T, Markussen T, Palsgaard M L N, Stokbro K, Brandbyge M 2017 *Phys. Rev. B* **96** 161404
[59] Zhang L, Gong K, Chen J Z, Liu L, Zhu Y, Xiao D, Guo H 2014 *Phys. Rev. B* **90** 195428
[60] Palsgaard M, Markussen T, Gunst T, Brandbyge M, Stokbro K 2018 *Phys. Rev. Appl.* **10** 014026
[61] Pan Y, Wang Q Z, Yeats A L, Pillsbury T, Flanagan T C, Richardella A, Zhang H, Awschalom D D, Liu C X, Samarth N 2017 *Nat. Commun.* **8** 1037
[62] Wang Q, Zhang Q, Zhao X, Zheng Y J, Wang J, Luo X, Dan J, Zhu R, Liang Q, Zhang L, Wong P K J, He X, Huang Y L, Wang X, Pennycook S J, Eda G, Wee A T S 2019 *Nano Lett.* **19** 5595

Spin transport characteristics and photoelectric properties of magnetic semiconductor $NiBr_2$ monolayer*

Wang He-Yan Gao Yi-Fan Liao Jia-Bao Chen Jun-Cai Li Yi-Lian
Wu Yi Xu Guo-Liang An Yi-Peng †

(*School of Physics, Henan Normal University, Xinxiang* 453007, *China*)

(Received 24 December 2021; revised manuscript received 14 January 2022)

Abstract

Magnetic semiconductor materials have potential applications in spintronic devices. In this work, some nano-device structures based on the magnetic semiconductor $NiBr_2$ monolayer ($NiBr_2$-ML) are designed, their spin-resolved transport and photoelectric properties are studied by using density functional theory combined with non-equilibrium Green's function method. The results show that both the $NiBr_2$-ML PN-junction diodes and sub-3 nanometer PIN-junction field-effect transistors (FETs) exhibit the significant rectification and spin filtering effects in either the armchair or the zigzag direction. The gates can obviously tune the electron transmission of the PIN-junction FETs. The current is significantly suppressed with the increase of gate voltage. In addition, $NiBr_2$-ML has a strong response to the blue and green light, thus its phototransistor can generate a strong photocurrent under the irradiation of blue and green light. The research results in this paper reveal the multifunctional characteristics of $NiBr_2$-ML, which provides an important reference for the application of nickel-based dihalides in semiconductor spintronic devices and optoelectronic devices.

Keywords: $NiBr_2$, magnetic material, spin polarization, spin electron transport

PACS: 75.76.+j, 72.25.Dc, 75.50.Pp **DOI:** 10.7498/aps.71.20212384

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11774079), the Science Foundation for the Excellent Youth Scholars of Henan Province, China (Grant No. 202300410226), the Scientific and Technological Innovation Program of Henan Province's Universities, China (Grant No. 20HASTIT026), the Key Scientific Project of Universities of Henan Province, China (Grant No. 22A140020), and the Young Top-notch Talents Project of Henan Province, China (2021year).

† Corresponding author. E-mail: ypan@htu.edu.cn