

二维磁性材料的物性研究及性能调控

蒋小红 秦泗晨 幸子越 邹星宇 邓一帆 王伟 王琳

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

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

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

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

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

二维材料热传导研究进展

Recent progresses of thermal conduction in two-dimensional materials

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

新型机械解理方法在二维材料研究中的应用

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

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

二维过渡金属硫化物二次谐波: 材料表征、信号调控及增强

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

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

二维材料/铁电异质结构的研究进展

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

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

基于二维材料的全光器件

All-optical devices based on two-dimensional materials

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

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

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

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

专题: 二维磁性材料

二维磁性材料的物性研究及性能调控*

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

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

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

(2020 年 12 月 17 日收到; 2021 年 1 月 28 日收到修改稿)

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

关键词: 层状材料, 磁性材料, 二维材料, 二维磁性材料, 自旋电子学

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

DOI: 10.7498/aps.70.20202146

1 引言

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

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

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

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

同等贡献作者.

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

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

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

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

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

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

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

2 二维磁性材料概述

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

2.1 过渡金属卤化物

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

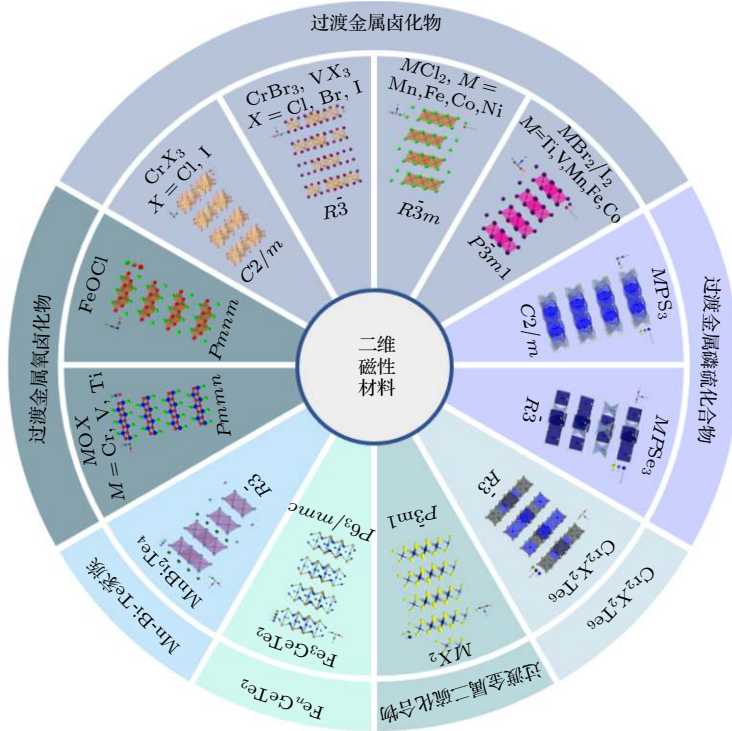


图 1 二维磁性材料的简单分类

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

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

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

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

2.2 过渡金属磷硫化合物

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

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

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

2.3 $Cr_2X_2Te_6$

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

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

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

2.4 过渡金属二硫化合物

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

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

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

2.5 Fe_nGeTe_2

Fe_nGeTe_2 是一类范德瓦耳斯铁磁金属材料, 该类材料主要包括 Fe_3GeTe_2 , Fe_4GeTe_2 和 Fe_5GeTe_2 等. 其中最典型的 Fe_3GeTe_2 为层状六方晶体结构, 空间群为 $P6_3/mmc$, 层内由共价键或金属键连接, 层间只受范德瓦耳斯力作用. Fe_3GeTe_2 每层包含五个子层, 中间三个子层为 Fe_3Ge , 顶层和底层层为 Te 原子, 形成哑铃状结构. 在 Fe_3Ge 层内, 每个单元具有两个不等价的 Fe 原子: Fe_I^{3+} 和 Fe_{II}^{2+} ^[109]. Fe 原子的结晶环境沿基底平面和在垂直平面上不对称, 导致其具有较强的磁晶各向异性. Fe_4GeTe_2 为菱形结构 (空间群 $R\bar{3}m$), 与 Fe_3GeTe_2 类似, 具有 Fe-Fe 哑铃状的结构单元, 它们交替偏离 Ge 原子平面, 直接与 Te 原子键合. 对于 Fe_5GeTe_2 (空间群 $Pm\bar{1}$), 除了在 Ge 原子的正上方插入一个额外的 Fe 原子之外, 其他部分类似于 Fe_4GeTe_2 .

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

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

2.6 Mn-Bi-Te 家族

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

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

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

2.7 过渡金属氧卤化物

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

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

3 二维磁性材料的合成

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

3.1 机械剥离

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

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

3.2 化学气相沉积

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

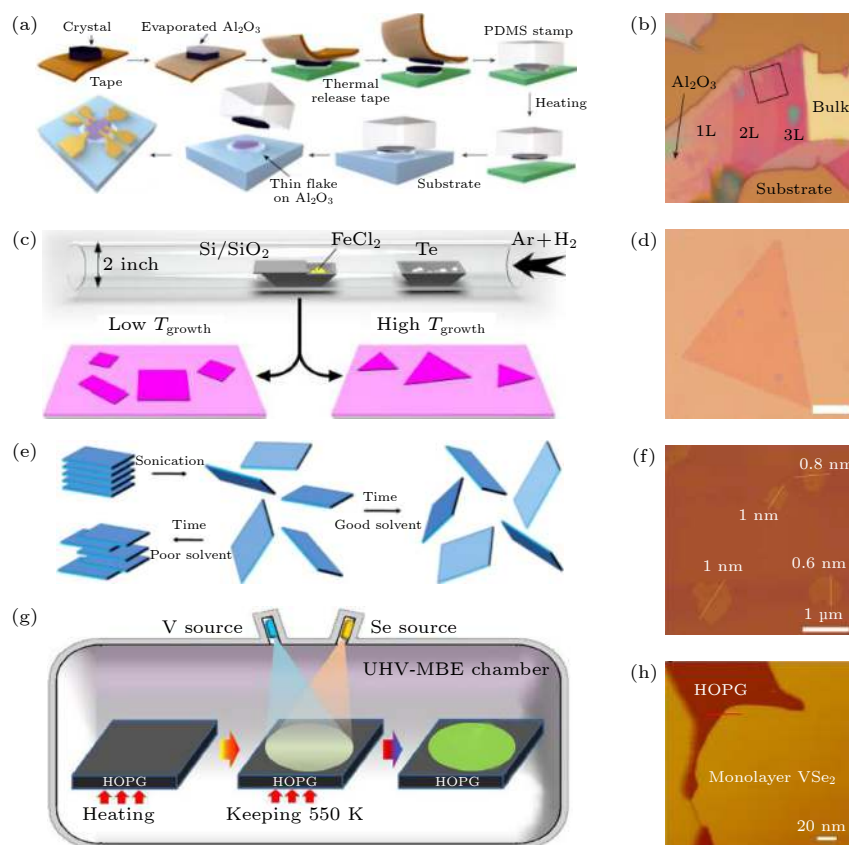


图 2 (a) Al_2O_3 辅助机械剥离 Fe_3GeTe_2 薄片的示意图^[32]; (b) 在 Al_2O_3 薄膜上剥落 Fe_3GeTe_2 薄片的光学图片^[32]; (c) CVD 法合成 FeTe 纳米片的过程示意图^[133]; (d) 薄层 FeTe 纳米片的光学图片^[133]; (e) 超声液相剥离二维 NiPS_3 的原理图^[136]; (f) NiPS_3 薄片 AFM 图^[136]; (g) 分子束外延生长 VSe_2 的原理图^[143]; (h) 单层 VSe_2 的 AFM 图^[143]

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

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

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

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

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

3.3 液相剥离

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

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

南洋理工大学 Dangol 等^[136]通过在甲酰胺中超声 NiPS_3 晶体, 得到了接近单层的 NiPS_3 纳米片 (图 2(f)), 合成过程如图 2(e) 所示. 布拉格化学与技术大学的 Gusmao 等^[85]通过剪切力剥离法成功获得了 MnPS_3 和 MnPSe_3 纳米片. Li 等^[137]利用锂离子插层液相剥离法制备了片层材料 VO_2 . 除利用碱金属的插入和脱出剥离以外, 还可通过引入小分子气体实现层状材料的剥离. 此类反应的关键是选择合适的能够插入片层之间的前驱体, 借助超声作用, 使得小分子以气体的形式逃逸, 从而实现片层结构的剥离. 例如, 谢毅课题组^[138]利用在材料层隙中引入小分子 NH_3 从而将块体 VS_2 成功剥离成纳米薄片. 借助这种方法, 人们可以轻易地将二维材料单晶转变成纳米薄片, 具有大批量工业规模生产的应用价值.

3.4 液相合成

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

2020 年, 许小红教授和薛丁江研究员^[139]合作, 以非层状材料 Cr_2Te_3 为基础, 利用阳离子交换液相合成方法成功制备了层状铁磁 CrGeTe_3 纳米片. 2020 年, 北京大学侯仰龙课题组^[140]利用胶体溶液合成方法, 通过钝化生长面, 将金红石型氟纳米晶体合成为零维纳米颗粒、一维纳米棒和二维纳米片. 实验结果表明, 由于产物中存在长程反铁磁序和有序表面自旋而具有正交换偏置现象. 2020 年, 华盛顿大学 Gamelin 课题组^[141]合成了二维范德瓦耳斯铁磁体 CrI_3 胶体纳米片, 通过磁圆二色性测量证明 CrI_3 胶体纳米片中存在磁有序. 证明该方式不但可以轻易地获得二维磁性材料纳米薄片, 且制备过程中材料仍维持相应的磁学性能.

3.5 分子束外延

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

2017 年, 修发贤教授课题组^[142]使用分子束外延法制备出了大尺寸的磁性二维 Fe_3GeTe_2 薄膜, 且通过改变 Fe_3GeTe_2 中 Fe 离子的浓度进一步实现了 Fe_3GeTe_2 中居里温度和矫顽力的操控. 2018 年, 高鸿钧院士课题组^[143]成功实现了单层 VSe_2 的分子束外延可控制备, 并于 2019 年进一步实现了其一维图案化和功能化^[144], 制备流程如图 2(g) 所示, 所得的单层 VSe_2 的原子力显微镜 (AFM) 图如图 2(h) 所示. 2019 年, 复旦大学高春雷和吴施伟教授课题组^[61]巧妙地利用化合物分子束外延生长技术, 在真空环境中蒸发原材料并促进其以薄膜形式逐层沉积至表面, 实现原子级 CrBr_3 的精准控制. 2019 年, 清华大学何珂和薛其坤等课题组^[145]在实验上利用分子束外延技术, 通过交替生长 Bi_2Te_3 和 MnTe 的方法制备出具有内禀属性的磁性拓扑绝缘体 MnBi_2Te_4 单晶薄膜, 并在实验上观测到了量子反常霍尔效应. 2020 年 4 月, 武汉大学何军课题组^[146]利用外延法实现了 1—2 个晶胞厚度 Cr_2Te_3 单晶样品的大面积制备, 并通过调控二维 Cr_2Te_3 的厚度实现了室温铁磁性.

4 二维磁性材料的表征

4.1 磁圆二色性

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

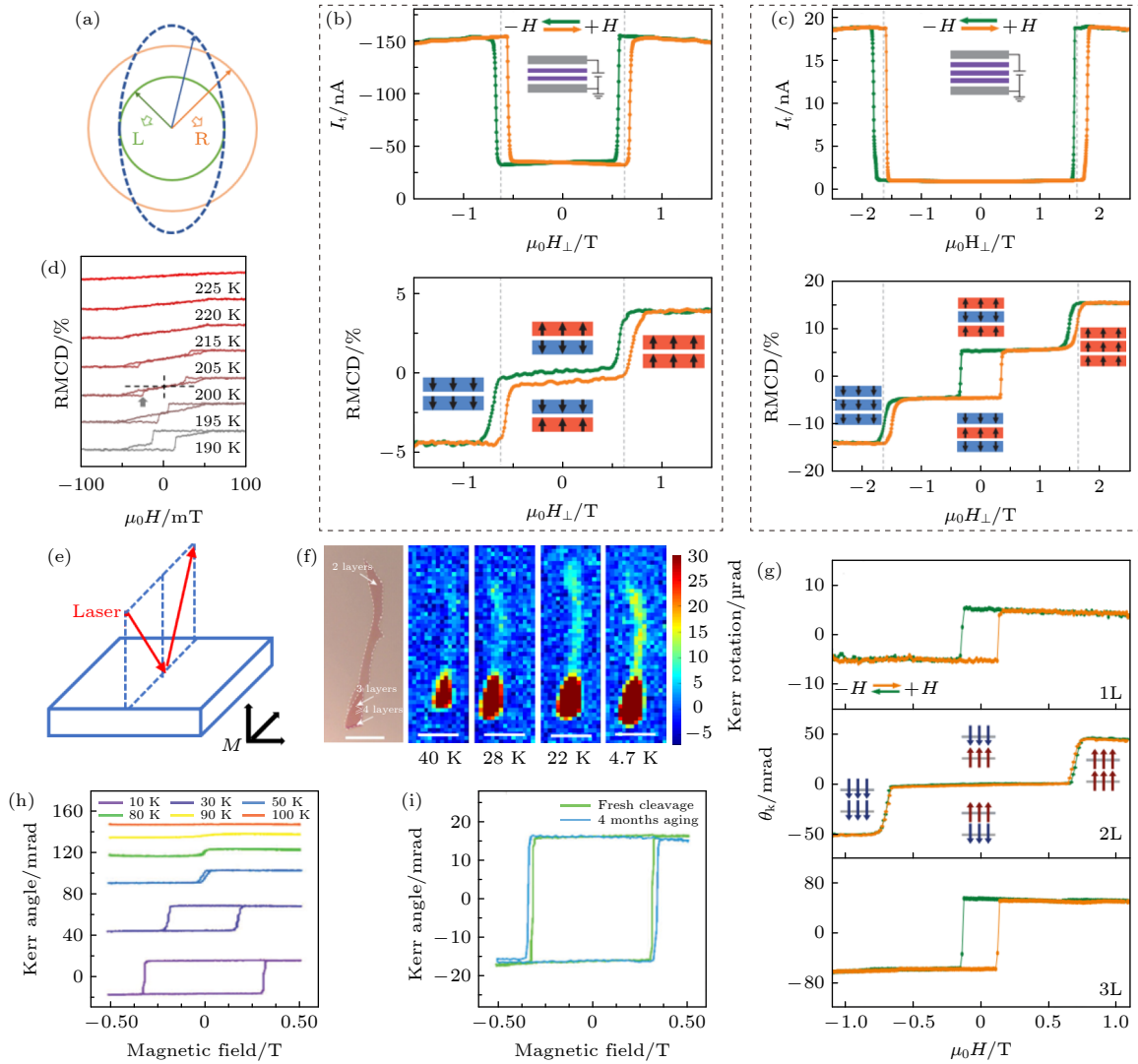


图 3 (a) 磁圆二色性原理图; (b) 和 (c) 双层和三层 CrI_3 自旋滤波器磁隧道结隧穿电流和反射磁圆二色性 (RMCD) 随外磁场 ($\mu_0 H_\perp$) 变化的函数关系曲线, 偏置电压分别为 -290 mV 和 235 mV , 绿色 (橙色) 曲线表示递减 (递增) 磁场^[59]; (d) 不同温度下, 厚度为 48 nm 的 Fe_3GeTe_2 样品 RMCD 信号随磁场的变化关系^[148]; (e) 磁光克尔效应原理图; (f) 双层 $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ 在不同温度下的克尔旋转信号^[30]; (g)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

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

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

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

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

4.2 磁光克尔效应

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

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

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

4.3 磁力显微镜

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

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

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

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

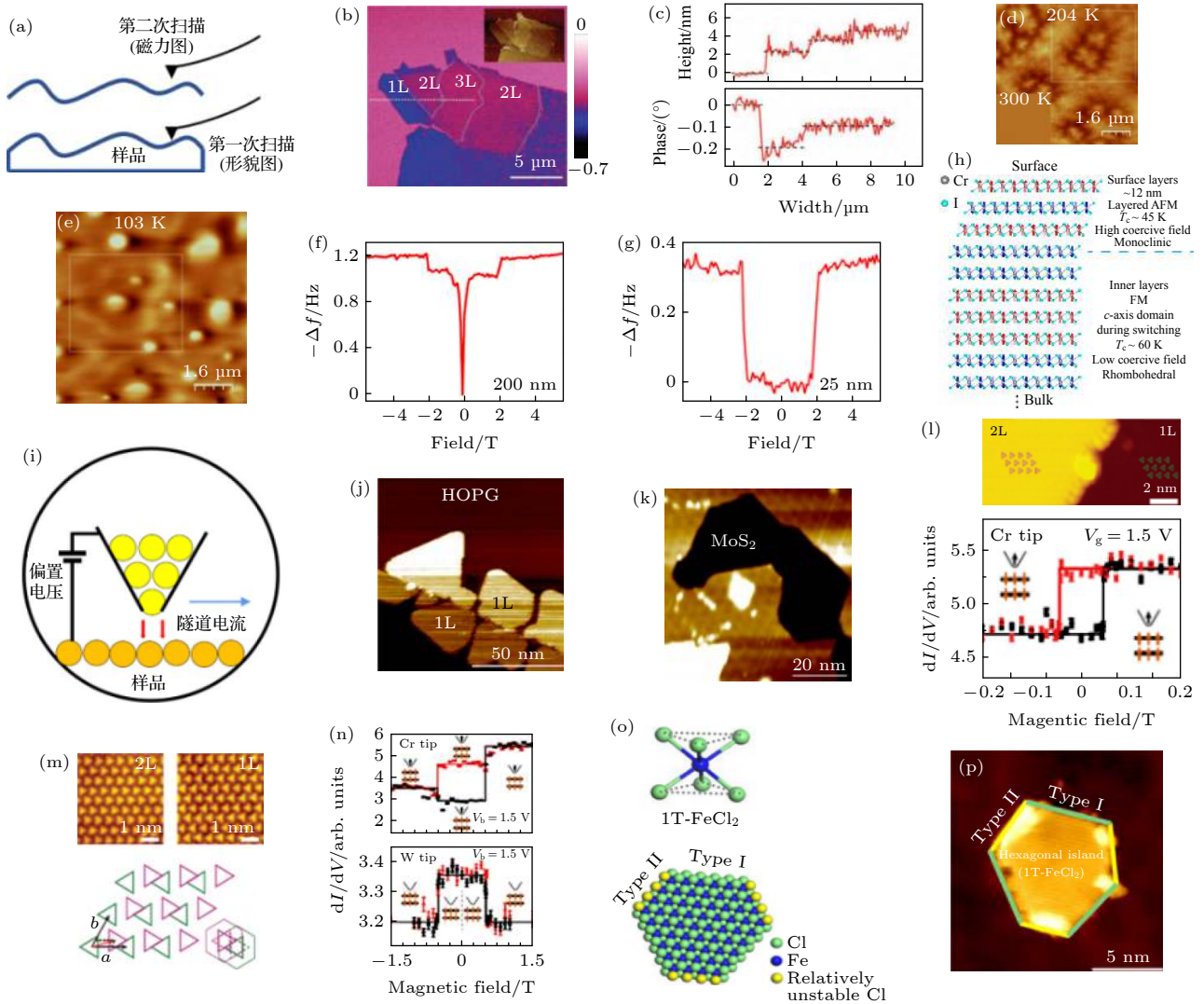


图 4 (a) 磁力显微镜工作原理图; (b) 单层/双层/三层 VS_2 薄片的 MFM 相位图像^[106]; (c) 图 (b) 中白色虚线对应的 MFM 图像的地形高度和 MFM 相位剖面图^[106]; (d), (e) Fe_3GeTe_2 分别在 204 和 103 K 时 MFM 图像, (d) 的插图为 300 K 时的 MFM 图像, 图中白色矩形勾画出了相同的区域^[148]; (f) 200 nm 厚的 CrI_3 薄片 MFM 信号作为磁场的函数图^[155]; (g) 25 nm 厚的 CrI_3 薄片 MFM 信号作为磁场的函数图^[155]; (h) 表层和内层的堆叠顺序和自旋方向机理图^[155]; (i) 扫描隧道显微镜原理图^[155]; (j) 在热解石墨衬底上形成的单层 VS_2 扫描隧道显微镜图, 单层 VS_2 优先在阶梯边缘成核^[156]; (k) 在 MoS_2 衬底上形成的单层 VS_2 扫描隧道显微镜图, VS_2 在 MoS_2 衬底上形成更均匀的单层膜^[156]; (l) H 型双层 CrBr_3 层间的铁磁性耦合^[61]; (m), (n) R 型双层 CrBr_3 层间的反铁磁性耦合^[61]; (o) 八面体的 FeCl_6 单元 (顶图) 和六边形 1T- FeCl_2 结构的示意图 (底图)^[157]; (p) 具有两种非等边的六边形 1T- FeCl_2 的 STM 图像^[157]

Fig. 4. (a) Schematic diagram of magnetic force microscope (MFM); (b) MFM phase image of monolayer/bilayer/trilayer VS_2 flake^[106]; (c) topography height and MFM phase profiles of the MFM image corresponding to the white dashed line in panel (b)^[106]; (d), (e) MFM domain images for Fe_3GeTe_2 at 204 K and 103 K, respectively, inset of (d) is the MFM image at 300 K, and the white rectangles outline the same area^[148]; (f) MFM signal as a function of magnetic field for 200 nm CrI_3 flake; (g) MFM signal as a function of magnetic field for 25 nm CrI_3 flake^[155]; (h) illustration of the stacking orders and spin configurations in surface and inner layers^[155]; (i) schematic diagram of scanning tunneling microscope^[155]; (j) the STM image of VS_2 monolayer on HOPG, VS_2 monolayer islands preferentially nucleate at step edges on HOPG^[156]; (k) the STM image of VS_2 monolayer on MoS_2 , the growth of VS_2 monolayer on MoS_2 is more uniform and gives rise to larger monolayer islands^[156]; (l) ferromagnetic coupling between H-type bilayer CrBr_3 layers^[61]; (m), (n) antiferromagnetic coupling between R-type bilayer CrBr_3 layers^[61]; (o) schematic illustration of an octahedral FeCl_6 unit (top) and a hexagonal island of FeCl_2 with a 1T structure (bottom)^[157]; (p) STM image of 1T- FeCl_2 with two non-equilateral hexagons^[157].

铁磁态与反铁磁态共存^[155]. 图 3(f) 和图 3(g) 分别为 200 与 25 nm CrI_3 薄片的 MFM 信号随磁场变化的关系曲线图. 图 3(f) 的 MFM 曲线记录了 200 nm 薄片磁矩完全反转时的变化过程, 当磁场从 5 T 的完全极化状态开始向下扫描时 MFM 信号基本保持恒定, 到 2 T 左右信号有所减小, 之后再次保持基本恒定. 当磁场低于 0.2 T, 信号迅速降至零. 图 3(f) 中 MFM 信号变化过程的两个阶段表明, CrI_3 薄片可以分成两组具有不同磁性的表层和内层, 即反铁磁层和铁磁层. 如图 3(g) 所示, 25 nm CrI_3 薄片的 MFM 信号仅在 2 T 时存在一个骤降过程. 通过计算得到 CrI_3 薄片的反铁磁层厚度大约为 25 nm, 薄片剩余部分为铁磁层. 当厚度逐渐降低, 铁磁层逐渐萎缩, 直至总厚度低于 25 nm 时铁磁层消失, 整个薄片表现为反铁磁性, 如图 3(h) 所示. 以上实验结果表明, 磁性材料的磁性和其晶体结构有着非常密切的联系. 总之, 磁力显微镜技术对磁性材料的研究十分有益, 是一种可靠的观察纳米磁性材料微观磁性分布的技术.

4.4 扫描隧道显微镜

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

2018 年, Bonilla 等^[156] 报道单层 VSe_2 在室温下具有铁磁性, 并通过 STM 对其形貌进行表征. 如图 4(j) 和图 4(k) 所示, 在热解石墨烯衬底上, VSe_2 优先在阶梯边缘成核生长, 而在 MoS_2 衬底上生长较为均匀, 可形成较大的单层膜, 同时由于 VSe_2 和 MoS_2 的晶格不匹配而导致 MoS_2 衬底上生长的单层 VSe_2 呈现出莫尔条纹. 2019 年, 复旦大学高春雷教授课题组^[61] 利用原位自旋极化扫描隧道显微镜, 直接将原子晶格结构与观察到的磁结构联系起来, 理清了双层 CrBr_3 的堆叠结构和层间耦合之间的关联. 如图 4(l)–(n) 所示, 双层膜 CrBr_3 具有 H 型和 R 型两种堆叠结构, 通过自旋极化扫描隧道显微技术探测发现 H 型堆叠的 CrBr_3 双层膜磁滞回线呈现出两个平台, 而 R 型堆叠呈现出四个平台, H 型堆叠的双层 CrBr_3 表现为铁磁耦

合, 而 R 型表现为反铁磁耦合. STM 还可以作为判断相结构的依据. 2020 年, Zhou 等^[157] 成功生长出具有铁磁基态的单层 1T-FeCl_2 , 如图 4(o) 和图 4(p) 所示, 具有 1T 结构的单层六边形 FeCl_2 边缘部分呈现出两种非等价末端, 一种为 Cl 原子与单个 Fe 原子结合, 另一种为 Cl 原子与两个 Fe 原子结合, 前者磁性更强且在 STM 观察下显得更为明亮, 因此可以通过 STM 手段来鉴定 1T-FeCl_2 的磁性边界.

4.5 偏振拉曼光谱

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

2016 年, Lee 等^[89] 借助于拉曼光谱证实少数层 FePS_3 的奈尔温度为 118 K. 图 5(a) 和图 5(b) 为不同厚度 FePS_3 样品的拉曼峰强度随着温度的变化, 图中 P_{1a} 峰的强度急剧增强时的温度即为奈尔温度, 它并未随着样品厚度的改变而发生明显的变化. 同年, Tian 等^[158] 通过高分辨率显微拉曼散射测量来探索少层 $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ 晶格与磁性之间的相互作用. 图 5(c) 和图 5(d) 为剥离的 $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ 样品在低能电子模式 E_g^1 (78.6) 和 E_g^2 (85.3) 下拉曼光谱随温度的变化关系. 在 T_c 以下, E_g^1 模式附近出现一个额外的振动峰, E_g^2 模式变得极其平缓. 随着温度的降低和磁序的出现, 分裂明显增加, 证明了二维原子晶体中存在自旋声子耦合. 2020 年, 南方科技大学黄明远课题组与赵悦课题组^[62] 合作, 通过偏振拉曼光谱探测声子的光散射性能来研究单层和双层 CrI_3 中的磁光效应. 如图 5(e) 和图 5(f) 所示, 当对单层 CrI_3 样品施加外磁场使自旋发生翻转时, A_{1g} (128 cm^{-1}) 模式的散射光强度发生跳变. 如图 5(g) 和图 5(h) 所示, 当对双层 CrI_3 样品施加外磁场时, A_{1g} (128 cm^{-1}) 模式在低于居里温度以下劈裂为两个模式, 当外加磁场将双层 CrI_3 调控为铁磁态时, 新劈裂的峰消失. 作为一种较方便实现的测量手段, 人们通过观察拉曼信号

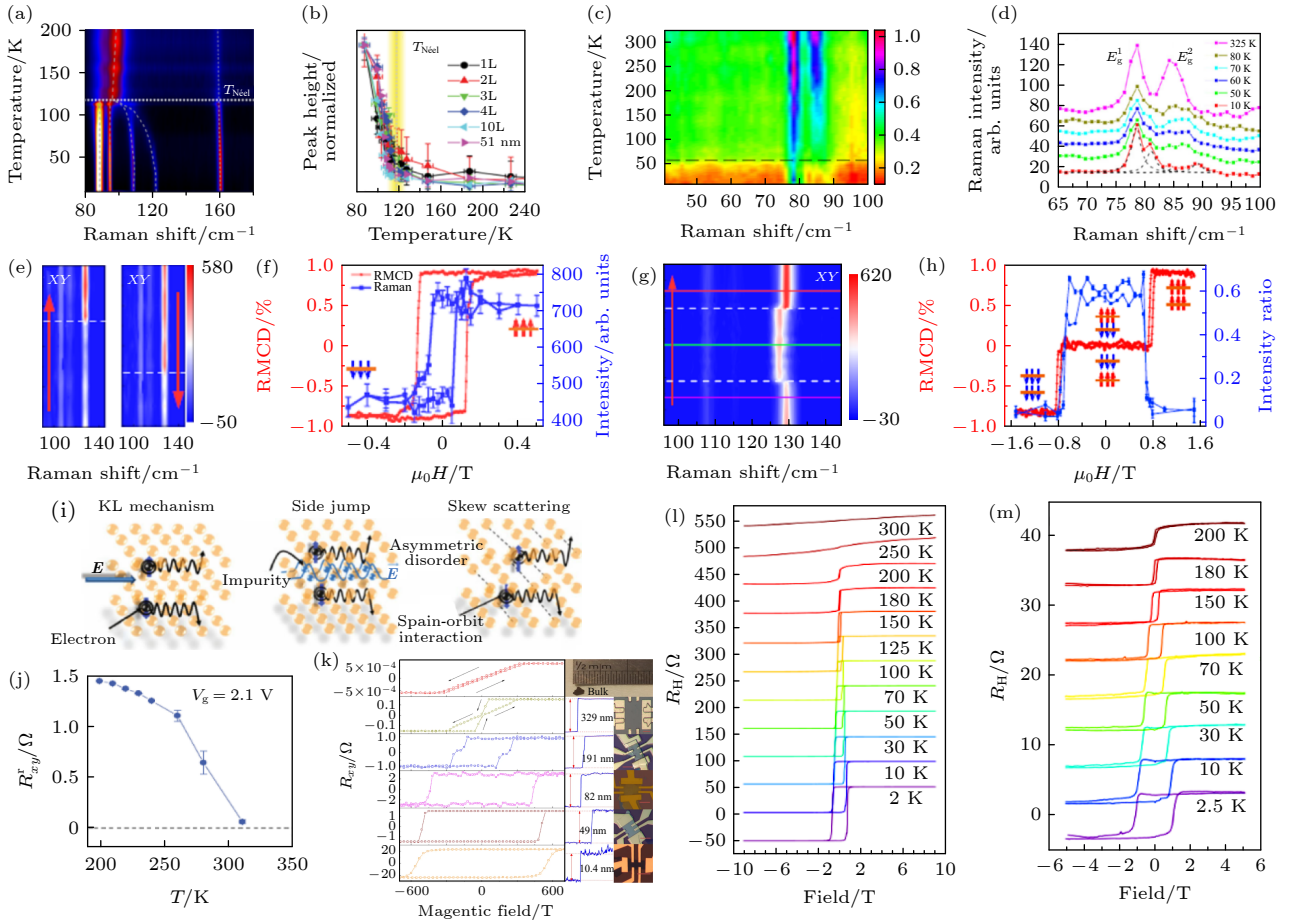


图 5 (a) 少层 FePS_3 拉曼随温度依赖的 mapping 图^[89]; (b) 不同厚度下, 少层 FePS_3 的 P_{1a} 拉曼峰强度随温度的变化^[89]; (c) 薄层 $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ 样品 E_g^1 和 E_g^2 拉曼峰随温度依赖的 mapping 图^[158]; (d) 不同温度下薄层 $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ 样品的原始拉曼图^[158]; (e) 单层 CrI_3 偏振拉曼光谱随磁场的演化过程^[62]; (f) 单层 CrI_3 的拉曼强度与磁圆二色的结果比较^[62]; (g) 双层 CrI_3 偏振拉曼光谱随磁场的演化过程^[62]; (h) 双层 CrI_3 的拉曼强度与磁圆二色的结果比较^[62]; (i) 反常霍尔效应的三种机制; (j) 四层 Fe_3GeTe_2 的剩余霍尔电阻随温度的变化^[32]; (k) 2 K 温度下, 不同厚度的 Fe_3GeTe_2 纳米片的反常霍尔电阻 R_{xy} 随磁场的变化关系^[111]; (l) 不同温度下, 单个 Fe_3GeTe_2 的反常霍尔电阻随磁场的变化曲线^[142]; (m) 不同温度下, $\text{Fe}_3\text{GeTe}_2/\text{MnTe}$ 异质结的反常霍尔电阻随磁场的变化曲线^[142]

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

4.6 反常霍尔效应

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

系, 使其成为观察各种磁性材料微观磁矩方向的重要手段。

2018 年, 张远波教授课题组^[32]通过观测反常霍尔效应来研究少层 Fe_3GeTe_2 中的磁性. 图 5(j) 为外加电场的条件下四层 Fe_3GeTe_2 反常霍尔电阻与温度变化的关系曲线, 可知, 少层 Fe_3GeTe_2 铁磁转变温度 T_c 可以达到室温以上 (310 K). 同年, Tan 等^[111]也研究了不同厚度的单晶金属 Fe_3GeTe_2 纳米片的反常霍尔效应测量. 图 5(k) 是不同

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

5 二维磁性材料的调控

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

5.1 静电掺杂

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

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

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

5.2 插层调控

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

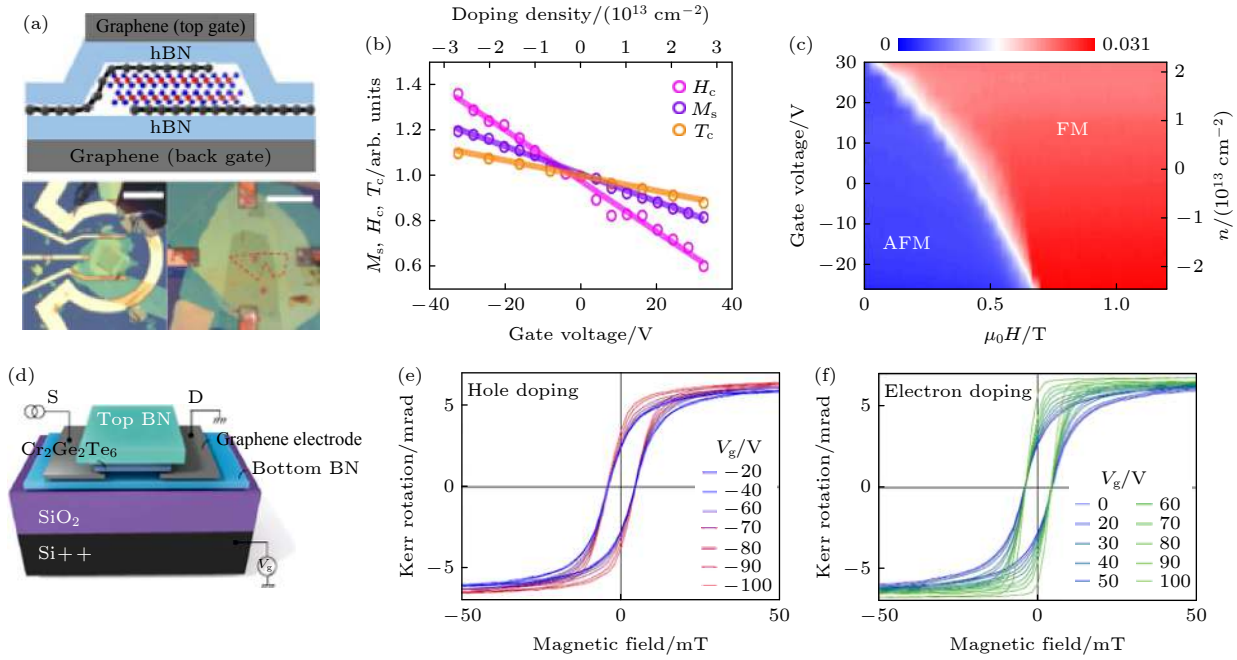


图 6 (a) 顶部: 双栅极双层 CrI_3 场效应器件的示意性侧视图, 其中双分子层 CrI_3 被封装在少层石墨烯中, 石墨烯作为平面外运输测量的源极和漏极; 底部: 单双层样品器件的光学显微图. 左下图, 用于单层 CrI_3 的磁化率测量的电极结构, 比例尺为 $50\ \mu\text{m}$; 右下图, 用于双层 CrI_3 的磁化率测量的电极结构, 比例尺为 $20\ \mu\text{m}$; 红色虚线为双层样品的边界^[51]. (b) 单层 CrI_3 的磁性随栅极电压 (底轴) 和诱导掺杂密度 (顶轴) 变化的函数^[51]. (c) 双层 CrI_3 中, 在 4 K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

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

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

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

5.3 应力调控

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

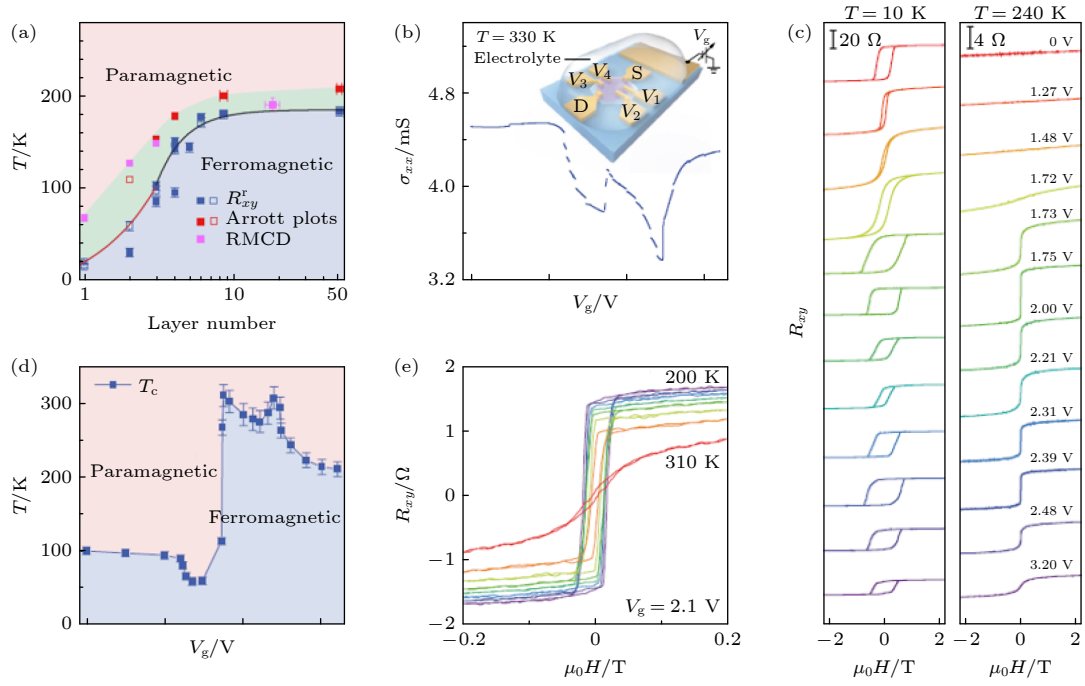


图 7 (a) Fe_3GeTe_2 的磁结构随厚度和温度的变化^[32]; (b) 在三层 Fe_3GeTe_2 样品中获得的电导与门电压的关系, 测试温度为 330 K, 插图是 Fe_3GeTe_2 离子场晶体管^[32] 示意图, 其中 S, D 分别代表源电极和漏电极, V_n 表示探测电压, 固态栅极覆盖了样品和周围电极^[32]; (c) 三层 Fe_3GeTe_2 在特定栅压下 ($T = 10$ K 和 $T = 240$ K) 的反常霍尔电阻随磁场的变化曲线^[32]; (d) 三层 Fe_3GeTe_2 温度和栅压的相图^[32]; (e) 在栅极电压 $V_g = 2.1$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

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

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

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

5.4 界面调控

界面调控主要通过不同材料界面接触产生近

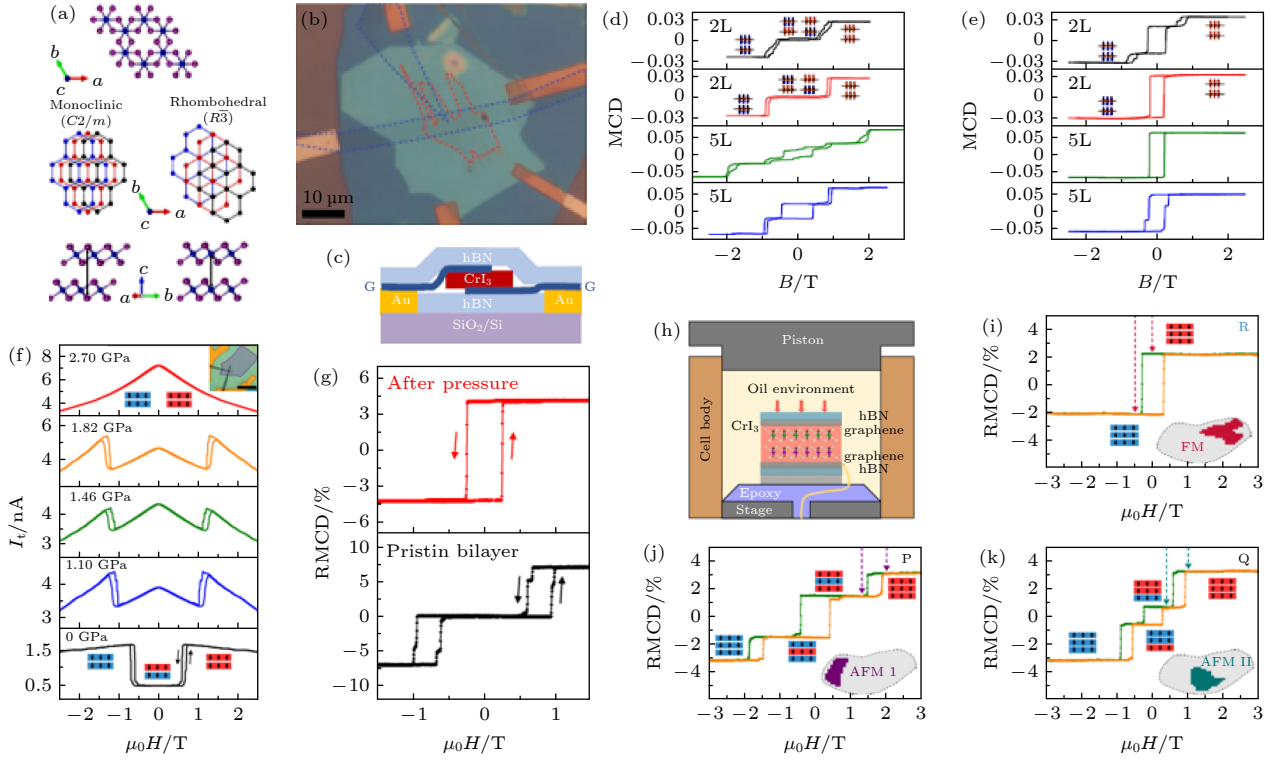


图 8 (a) CrI_3 晶体结构, 分别为单斜相(左)和六方相(右)^[164]; (b) CrI_3 隧道结的光学图片^[164]; (c) CrI_3 隧道结的侧面示意图^[164]; (d), (e) 在施加压力前(d)后(e)两个 2 层(2L)和两个 5 层(5L)区域, 在 3.5 K 时, MCD 随磁场的变化^[164]; (f) 双层 CrI_3 隧道结中, 不同压力下, 隧道电流随磁场的变化^[165]; (g) 双层 CrI_3 隧道结施加压力前后 RMCD 信号随磁场的变化^[165]; (h) 高压实验装置示意图^[165]; (i), (j), (k) 三层 CrI_3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

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

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

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

6 结论与展望

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

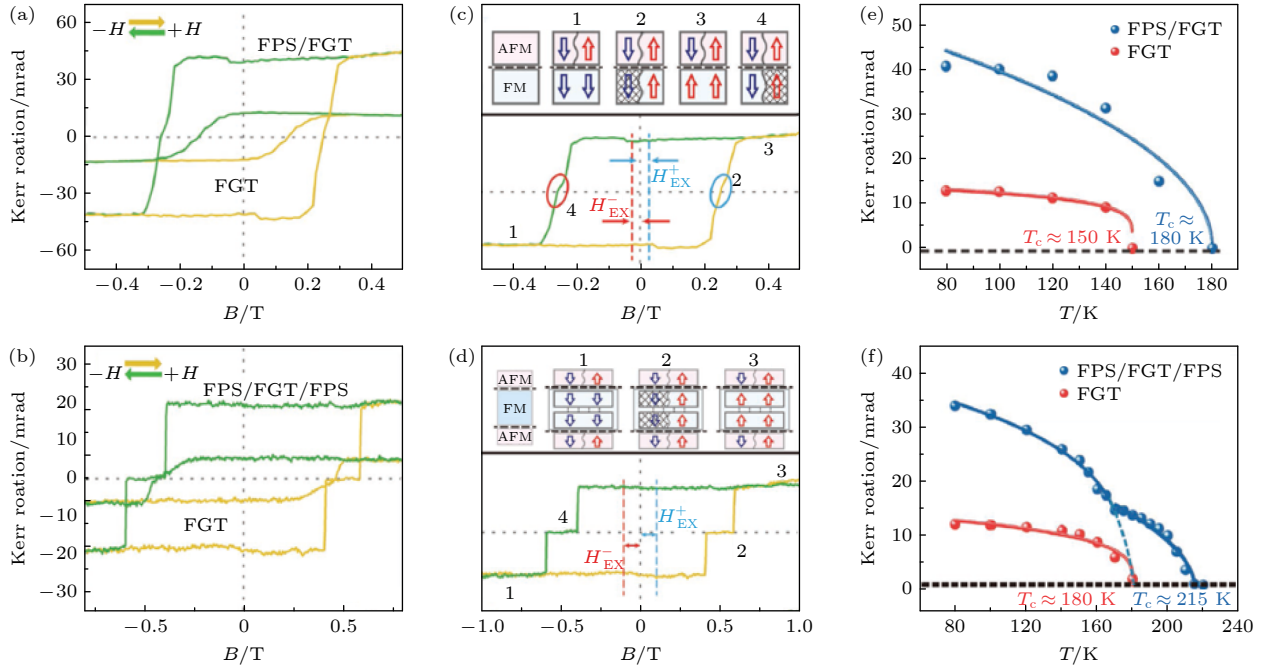


图 9 (a) Fe_3GeTe_2 及 $\text{FePS}_3/\text{Fe}_3\text{GeTe}_2$ 异质结的克尔旋转角随磁场的变化曲线^[168]; (b) Fe_3GeTe_2 及 $\text{FePS}_3/\text{Fe}_3\text{GeTe}_2/\text{FePS}_3$ 异质结的克尔旋转角随磁场的变化曲线^[168]; (c) 双层反铁磁/铁磁异质结 $\text{FePS}_3/\text{Fe}_3\text{GeTe}_2$ 和 (d) 三层反铁磁/铁磁/反铁磁异质结 $\text{FePS}_3/\text{Fe}_3\text{GeTe}_2/\text{FePS}_3$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

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

为自旋电子学的应用研究开辟了广阔的前景。

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

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

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

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

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

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

参考文献

- [1] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Zhang Y, Dubonos S V, Grigorieva I V, Firsov A A 2004 *Science* **306** 666
- [2] Koppens F H L, Mueller T, Avouris P, Ferrari A C, Vitiello M S, Polini M 2014 *Nat. Nanotechnol.* **9** 780
- [3] Sangwan V K, Hersam M C 2018 *Annu. Rev. Phys. Chem.* **69** 299
- [4] Wang Q H, Kalantar-Zadeh K, Kis A, Coleman J N, Strano M S 2012 *Nat. Nanotechnol.* **7** 699
- [5] Wang W, Wu X, Zhang J 2015 *J. Nanomater.* **2015** 198126
- [6] Zhang X Y, Hou L L, Ciesielski A, Samori P 2016 *Adv. Energy Mater.* **6** 1600671
- [7] Fu J B, Xu W Q, Chen X, Zhang S F, Zhang W J, Suo P, Lin X, Wang J, Jin Z M, Liu W M, Ma G H 2020 *J. Phys. Chem. C* **124** 10719
- [8] Liu B W, Zhang Z, Liao K, Wu R, Zhu C, Xie H G, Zha C Y, Yin Y, Jiang X H, Qin S C, Wang W, Ouyang G, Qin T S, Wang L, Huang W 2020 *Appl. Surf. Sci.* **523** 146371
- [9] Zong X R, Hu H M, Ouyang G, Wang J W, Shi R, Zhang L, Zeng Q S, Zhu C, Chen S H, Cheng C, Wang B, Zhang H, Liu Z, Huang W, Wang T H, Wang L, Chen X L 2020 *Light-Sci. Appl.* **9** 114
- [10] Chen X L, Zhou Z S, Deng B C, Wu Z F, Xia F N, Cao Y, Zhang L, Huang W, Wang N, Wang L 2019 *Nano Today* **27** 99
- [11] Gatensby R, McEvoy N, Lee K, Hallam T, Berner N C, Rezvani E, Winters S, O'Brien M, Duesberg G S 2014 *Appl. Surf. Sci.* **297** 139
- [12] Ou Z W, Wang T, Tang J B, Zong X R, Wang W, Guo Q B, Xu Y H, Zhu C, Wang L, Huang W, Xu H X 2020 *Adv. Opt. Mater.* **8** 2000201
- [13] Voevodin A A, Waite A R, Bultman J E, Hu J J, Muratore C 2015 *Surf. Coat. Technol.* **280** 260
- [14] Reinwald M, Wurstbauer U, Doppe M, Kipferl W, Wagenhuber K, Tranitz H P, Weiss D, Wegscheider W 2005 *J. Cryst. Growth* **278** 690
- [15] Nazmul A M, Banskchikov A G, Shimizu H, Tanaka M 2001 *J. Cryst. Growth* **227** 874
- [16] Kobune M, Furotani R, Fujita S, Kikuchi K, Kikuchi T, Fujisawa H, Shimizu M, Fukumuro N 2016 *Jpn. J. Appl. Phys.* **55** 10ta01
- [17] Paek W B, Kim J, Lim S H 2004 *Phys. Status Solidi B* **241** 1521
- [18] Redjda N, Salah H, Hauet T, Menari H, Cherif S M, Gabouze N, Azzaz M 2014 *Thin Solid Films* **552** 164
- [19] Bhuvaneswari P V, Ramamurthi K, Babu R R, Babu S M 2015 *Appl. Phys. A* **120** 1113
- [20] Mohamed R B, Nasina M R, Shaik K, Narayananellor S K, Kuppan M 2014 *J. Supercond. Novel. Magn.* **27** 2147
- [21] Awana G, Cox C, Venkat G, Morrison K, Zhou Z X, Backes D 2020 *Mater. Res. Express* **7** 106406
- [22] Farrell I L, Hyndman A R, Reeves R J, Williams G V M, Granville S 2017 *Thin Solid Films* **625** 24
- [23] Miao Y P, Huang Y H, Fang Q L, Yang Z, Xu K W, Ma F, Chu P K 2016 *J. Mater. Sci.* **51** 9514
- [24] Kaloni T P 2014 *J. Phys. Chem. C* **118** 25200
- [25] Mao Y L, Guo G, Yuan J M, Zhong J X 2019 *Appl. Surf. Sci.* **464** 236
- [26] Ersan F, Arkin H, Akturk E 2017 *RSC Adv.* **7** 37815
- [27] Roldan R, Goerbig M O, Fuchs J N 2010 *Semicond. Sci. Technol.* **25** 034005
- [28] Romero-Muniz C, Pou P, Perez R 2020 *Carbon* **159** 102
- [29] Mermin N D, Wagner H 1966 *Phys. Rev. Lett.* **17** 1133
- [30] Gong C, Li L, Li Z L, Ji H W, Stern A, Xia Y, Cao T, Bao W, Wang C Z, Wang Y A, Qiu Z Q, Cava R J, Louie S G, Xia J, Zhang X 2017 *Nature* **546** 265
- [31] Huang B, Clark G, Navarro-Moratalla E, Klein D R, Cheng R, Seyler K L, Zhong D, Schmidgall E, McGuire M A, Cobden D H, Yao W, Xiao D, Jarillo-Herrero P, Xu X D 2017 *Nature* **546** 270
- [32] Deng Y J, Yu Y J, Song Y C, Zhang J Z, Wang N Z, Sun Z Y, Yi Y F, Wu Y Z, Wu S W, Zhu J Y, Wang J, Chen X H, Zhang Y B 2018 *Nature* **563** 94
- [33] Meena S, Anudeep K 2020 *J. Supercond. Novel. Magn.* **33** 1447
- [34] Sheng H H, Zhu Y J, Bai D M, Wu X S, Wang J L 2020 *Nanotechnology* **31** 315713
- [35] Yang J J, Wang J, Liu Q, Xu R, Sun Y L, Li Z P, Gao F M, Xia M R 2020 *J. Magn. Magn. Mater.* **502** 851
- [36] Serri M, Cucinotta G, Poggini L, Serrano G, Sainctavit P, Strychalska-Nowak J, Politano A, Bonaccorso F, Caneschi A, Cava R J, Sessoli R, Ottaviano L, Klimczuk T, Pellegrini V, Mannini M 2020 *Adv. Mater.* **32** 2000566
- [37] Yang J T, Zhou Y, Guo Q L, Dedkov Y, Voloshina E 2020 *RSC Adv.* **10** 851
- [38] Kargar F, Coleman E A, Ghosh S, Lee J, Gomez M J, Liu Y H, Magana A S, Barani Z, Mohammadzadeh A, Debnath B, Wilson R B, Lake R K, Balandin A A 2020 *ACS Nano* **14**

- 2424
- [39] Wildes A R, Lancon D, Chan M K, Weickert F, Harrison N, Simonet V, Zhitomirsky M E, Gvozdkova M V, Ziman T, Ronnow H M 2020 *Phys. Rev. B* **101** 024415
 - [40] Sun Y, Luo X 2019 *Phys. Status Solidi B* **256** 1900052
 - [41] Ito N, Kikkawa T, Barker J, Hirobe D, Shiomi Y, Saitoh E 2019 *Phys. Rev. B* **100** 060402
 - [42] Kang S, Kang S, Yu J 2019 *J. Electron. Mater.* **48** 1441
 - [43] Xu C S, Feng J S, Xiang H J, Bellaiche L 2018 *Npj Comput. Mater.* **4** 57
 - [44] Liu H T, Bao L H, Zhou Z, Che B Y, Zhang R Z, Bian C, Ma R S, Wu L M, Yang H F, Li J J, Gu C Z, Shen C M, Du S X, Gao H J 2019 *Nano Lett.* **19** 4551
 - [45] Zheng G L, Xie W Q, Albarakati S, Algarni M, Tan C, Wang Y H, Peng J Y, Partridge J, Farrar L, Yi J B, Xiong Y M, Tian M L, Zhao Y J, Wang L 2020 *Phys. Rev. Lett.* **125** 047202
 - [46] Zhu R, Zhang W, Shen W, Wong P K J, Wang Q X, Liang Q J, Tian Z, Zhai Y, Qiu C W, Wee A T S 2020 *Nano Lett.* **20** 5030
 - [47] Deng Y J, Yu Y J, Shi M Z, Guo Z X, Xu Z H, Wang J, Chen X H, Zhang Y B 2020 *Science* **367** 895
 - [48] Miao N H, Xu B, Zhu L G, Zhou J, Sun Z M 2018 *J. Am. Chem. Soc.* **140** 2417
 - [49] Cortie D L, Causer G L, Rule K C, Fritzsche H, Kreuzpaintner W, Klose F 2020 *Adv. Funct. Mater.* **30** 1901414
 - [50] Li H, Ruan S C, Zeng Y J 2019 *Adv. Mater.* **31** 1900065
 - [51] Jiang S W, Li L Z, Wang Z F, Mak K F, Shan J 2018 *Nat. Nanotechnol.* **13** 549
 - [52] Li X X, Wu X J, Yang J L 2014 *J. Am. Chem. Soc.* **136** 11065
 - [53] Lv P, Li Y L, Wang J F 2020 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **22** 11266
 - [54] Wang X Z, Du K Z, Liu Y Y F, Hu P, Zhang J, Zhang Q, Owen M H S, Lu X, Gan C K, Sengupta P, Kloc C, Xiong Q H 2016 *2D Mater.* **3** 031009
 - [55] Xie Q Y, Wu M, Chen L M, Bai G, Zou W Q, Wang W, He L 2019 *Chin. Phys. B* **28** 056102
 - [56] McGuire M A, Dixit H, Cooper V R, Sales B C 2015 *Chem. Mater.* **27** 4165
 - [57] McGuire M A, Clark G, Santosh K C, Chance W M, Jellison G E, Cooper V R, Xu X D, Sales B C 2017 *Phys. Rev. Mater.* **1** 014001
 - [58] Abramchuk M, Jaszewski S, Metz K R, Osterhoudt G B, Wang Y P, Burch K S, Tafti F 2018 *Adv. Mater.* **30** 085401
 - [59] Song T C, Cai X H, Tu M W Y, Zhang X O, Huang B V, Wilson N P, Seyler K L, Zhu L, Taniguchi T, Watanabe K, McGuire M A, Cobden D H, Xiao D, Yao W, Xu X D 2018 *Science* **360** 1214
 - [60] Jiang P H, Wang C, Chen D C, Zhong Z C, Yuan Z, Lu Z Y, Ji W 2019 *Phys. Rev. B* **99** 144401
 - [61] Chen W O, Sun Z Y, Wang Z J, Gu L H, Xu X D, Wu S W, Gao C L 2019 *Science* **366** 983
 - [62] Zhang Y J, Wu X H, Lyu B B, Wu M H, Zhao S X, Chen J Y, Jia M Y, Zhang C S, Wang L, Wang X W, Chen Y Z, Mei J W, Taniguchi T, Watanabe K, Yan H G, Liu Q H, Huang L, Zhao Y, Huang M Y 2020 *Nano Lett.* **20** 729
 - [63] Seyler K L, Zhong D, Huang B, Linpeng X Y, Wilson N P, Taniguchi T, Watanabe K, Yao W, Xiao D, McGuire M A, Fu K M C, Xu X D 2018 *Nano Lett.* **18** 3823
 - [64] Zhang J Y, Zhao B, Zhou T, Xue Y, Ma C L, Yang Z Q 2018 *Phys. Rev. B* **97** 085401
 - [65] Plumb K W, Clancy J P, Sandilands L J, Shankar V V, Hu Y F, Burch K S, Kee H Y, Kim Y J 2014 *Phys. Rev. B* **90** 041112
 - [66] Kim H S, Shankar V V, Catuneanu A, Kee H Y 2015 *Phys. Rev. B* **91** 241110
 - [67] Zhou Y G, Lu H F, Zu X T, Gao F 2016 *Sci. Rep.* **6** 19407
 - [68] He J J, Ma S Y, Lyu P B, Nachtigall P 2016 *J. Mater. Chem. C* **4** 2518
 - [69] Kong T, Stolze K, Timmons E I, Tao J, Ni D R, Guo S, Yang Z, Prozorov R, Cava R J 2019 *Adv. Mater.* **31** 1808074
 - [70] Son S, Coak M J, Lee N, Kim J, Kim T Y, Hamidov H, Cho H, Liu C, Jarvis D M, Brown P A C, Kim J H, Park C H, Khomskii D I, Saxena S S, Park J G 2019 *Phys. Rev. B* **99** 041402
 - [71] Tian S J, Zhang J F, Li C H, Ying T P, Li S Y, Zhang X, Liu K, Lei H C 2019 *J. Am. Chem. Soc.* **141** 5326
 - [72] Kong T, Guo S, Ni D R, Cava R J 2019 *Phys. Rev. Mater.* **3** 084419
 - [73] Prayitno T B, Ishii F 2019 *J. Phys. Soc. Jpn.* **88** 104705
 - [74] Yan Z P, Li N N, Wang L Y, Yu Z H, Li M T, Zhang J B, Li X D, Yang K, Gao G Y, Wang L 2020 *J. Phys. Chem. C* **124** 23317
 - [75] Feng Y L, Wu X M, Hu L, Gao G Y 2020 *J. Mater. Chem. C* **8** 14353
 - [76] Zhu Y Y, Li H L, Chen T, Liu D S, Zhou Q H 2020 *Vacuum* **182** 109694
 - [77] Teng S K, Mao X J, Liu Z, Liu Y, Xu X T, Li L Y, Xie X J, Fan S S, Zhou G X, Li J, Li J 2020 *New J. Phys.* **22** 103061
 - [78] Han H C, Zheng H L, Wang Q S, Yan Y 2020 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **22** 26917
 - [79] Liu H N, Wang X S, Wu J X, Chen Y S, Wan J, Wen R, Yang J B, Liu Y, Song Z G, Xie L M 2020 *ACS Nano* **14** 10544
 - [80] Bernasconi M, Marra G L, Benedek G, Miglio L, Balkanski M, Scagliotti M, Julien C, Jouanne M 1988 *Phys. Rev. B* **38** 12089
 - [81] Susner M A, Chyasnachyus M, McGuire M A, Ganesh P, Maksymovych P 2017 *Adv. Mater.* **29** 1602852
 - [82] Lancon D, Ewings R A, Guidi T, Formisano F, Wildes A R 2018 *Phys. Rev. B* **98** 134414
 - [83] Joy P A, Vasudevan S 1992 *Phys. Rev. B* **46** 5425
 - [84] Wildes A R, Simonet V, Ressouche E, Ballou R, McIntyre G J 2017 *J. Phys.-Condens. Mater.* **29** 056102
 - [85] Gusmeao R, Sofer Z, Pumera M 2019 *Adv. Funct. Mater.* **29** 1805975
 - [86] Vaclavkova D, Delhomme A, Faugeras C, Potemski M, Bogucki A, Suffczynski J, Kossacki P, Wildes A R, Gremaud B, Saul A 2020 *2D Mater.* **7** 035030
 - [87] Kuo C T, Neumann M, Balamurugan K, Park H J, Kang S, Shiu H W, Kang J H, Hong B H, Han M, Noh T W, Park J G 2016 *Sci. Rep.* **6** 20904
 - [88] Du K Z, Wang X Z, Liu Y, Hu P, Utama M I B, Gan C K, Xiong Q H, Kloc C 2016 *ACS Nano* **10** 1738
 - [89] Lee J U, Lee S, Ryoo J H, Kang S, Kim T Y, Kim P, Park C H, Park J G, Cheong H 2016 *Nano Lett.* **16** 7433
 - [90] Xing W Y, Qiu L Y, Wang X R, Yao Y Y, Ma Y, Cai R R, Jia S, Xie X C, Han W 2019 *Phys. Rev. X* **9** 011026
 - [91] Xie Q Y, Liu Y, Wu M, Lu H Y, Wang W, He L, Wu X S 2019 *Mater. Lett.* **246** 60
 - [92] Carteaux V, Moussa F, Spiesser M 1995 *Europhys. Lett.* **29** 251
 - [93] Zhuang H L L, Xie Y, Kent P R C, Ganesh P 2015 *Phys. Rev. B* **92** 035407

- [94] Wang Z, Zhang T Y, Ding M, Dong B J, Li Y X, Chen M L, Li X X, Huang J Q, Wang H W, Zhao X T, Li Y, Li D, Jia C K, Sun L D, Guo H H, Ye Y, Sun D M, Chen Y S, Yang T, Zhang J, Ono S P, Han Z, Zhang Z D **2018** *Nat. Nanotechnol.* **13** 554
- [95] Li Y F, Wang W, Guo W, Gu C Y, Sun H Y, He L, Zhou J, Gu Z B, Nie Y F, Pan X Q **2018** *Phys. Rev. B* **98** 125127
- [96] Zhang J X, Cai X C, Xia W, Liang A J, Huang J W, Wang C W, Yang L X, Yuan H T, Chen Y L, Zhang S L, Guo Y F, Liu Z K, Liu G **2019** *Phys. Rev. Lett.* **123** 047203
- [97] Lohmann M, Su T, Niu B, Hou Y S, Alghamdi M, Aldosary M, Xing W Y, Zhong J N, Jia S, Han W, Wu R Q, Cui Y T, Shi J **2019** *Nano Lett.* **19** 2397
- [98] Ostwal V, Shen T T, Appenzeller J **2020** *Adv. Mater.* **32** 1906021
- [99] Lin M W, Zhuang H L L, Yan J Q, Ward T Z, Puzetzy A A, Rouleau C M, Gai Z, Liang L B, Meunier V, Sumpter B G, Ganesh P, Kent P R C, Geoghegan D B, Mandrus D G, Xiao K **2016** *J. Mater. Chem. C* **4** 315
- [100] Gonzalez-Herrero H, Gomez-Rodriguez J M, Mallet P, Moaied M, Palacios J J, Salgado C, Ugeda M M, Veuillen J Y, Yndurain F, Brihuega I **2016** *Science* **352** 437
- [101] Nair R R, Sepioni M, Tsai I L, Lehtinen O, Keinonen J, Krashennnikov A V, Thomson T, Geim A K, Grigorieva I V **2012** *Nat. Phys.* **8** 199
- [102] Aysar A, Tan J Y, Taychatanapat T, Balakrishnan J, Koon G K W, Yeo Y, Lahiri J, Carvalho A, Rodin A S, O'Farrell E C T, Eda G, Neto A H C, Ozyilmaz B **2014** *Nat. Commun.* **5** 4875
- [103] Gao D Q, Xue Q X, Mao X Z, Wang W X, Xu Q, Xue D S **2013** *J. Mater. Chem. C* **1** 5909
- [104] Ma Y D, Dai Y, Guo M, Niu C W, Zhu Y T, Huang B B **2012** *ACS Nano* **6** 1695
- [105] Arnold F, Stan R M, Mahatha S K, Lund H E, Curcio D, Dendzik M, Bana H, Travaglia E, Bignardi L, Lacovig P, Lizzit D, Li Z S, Bianchi M, Miwa J A, Bremholm M, Lizzit S, Hofmann P, Sanders C E **2018** *2D Mater.* **5** 045009
- [106] Yu W, Li J, 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
- [107] Chua R, Yang J, He X Y, Yu X J, Yu W, Bussolotti F, Wong P K J, Loh K P, Breese M B H, Goh K E J, Huang Y L, Wee A T S **2020** *Adv. Mater.* **32** 2000693
- [108] Liu H T, Xue Y Z, Shio J A, Guzman R A, Zhan P P, Zhou Z, He Y G, Bian C, Wu L M, Ma R S, Chen J C, Yan J H, Yang H T, Shen C M, Zhou W, Bao L H, Gao H J **2019** *Nano Lett.* **19** 8572
- [109] May A F, Calder S, Cantoni C, Cao H B, McGuire M A **2016** *Phys. Rev. B* **93** 014411
- [110] Zhuang H L L, Kent P R C, Hennig R G **2016** *Phys. Rev. B* **93** 134407
- [111] Tan C, Lee J, Jung S G, Park T, Albarakati S, Partridge J, Field M R, McCulloch D G, Wang L, Lee C **2018** *Nat. Commun.* **9** 1554
- [112] Seo J, Kim D Y, An E S, Kim K, Kim G Y, Hwang S Y, Kim D W, Jang B G, Kim H, Eom G, Seo S Y, Stania R, Muntwiler M, Lee J, Watanabe K, Taniguchi T, Jo Y J, Lee J, Min B I, Jo M H, Yeom H W, Choi S Y, Shim J H, Kim J S **2020** *Sci. Adv.* **6** eaay8912
- [113] Duong D L, Yun S J, Lee Y H **2017** *ACS Nano* **11** 11803
- [114] May A F, Ovchinnikov D, Zheng Q, Hermann R, Calder S, Huang B, Fei Z Y, Liu Y H, Xu X D, McGuire M A **2019** *ACS Nano* **13** 4436
- [115] Li Z X, Xia W, Su H, Yu Z H, Fu Y P, Chen L M, Wang X, Yu N, Zou Z Q, Guo Y F **2020** *Sci. Rep.* **10** 15345
- [116] Li J H, Li Y, Du S Q, Wang Z, Gu B L, Zhang S C, He K, Duan W H, Xu Y **2019** *Sci. Adv.* **5** eaaw5685
- [117] Zhang D Q, Shi M J, Zhu T S, Xing D Y, Zhang H J, Wang J **2019** *Phys. Rev. Lett.* **122** 206401
- [118] Ge J, Liu Y Z, Li J H, Li H, Luo T C, Wu Y, Xu Y, Wang J **2020** *Natl. Sci. Rev.* **7** 1280
- [119] Hu C W, Gordon K N, Liu P F, Liu J Y, Zhou X Q, Hao P P, Narayan D, Emmanouilidou E, Sun H Y, Liu Y T, Bräwer H, Ramirez A P, Ding L, Cao H B, Liu Q H, Dessau D, Ni N **2020** *Nat. Commun.* **11** 97
- [120] Aliev Z S, Amiraslanov I R, Nasonova D I, Shevelkov A V, Abdullayev N A, Jahangiri Z A, Orujlu E N, Otrokov M M, Mamedov N T, Babanly M B, Chulkov E V **2019** *J. Alloys Compd.* **789** 443
- [121] Hu C W, Ding L, Gordon K N, Ghosh B, Tien H J, Li H X, Linn A G, Lien S W, Huang C Y, Mackey S, Liu J Y, Reddy P V S, Singh B, Agarwal A, Bansil A, Song M, Li D S, Xu S Y, Lin H, Cao H B, Chang T R, Dessau D, Ni N **2020** *Sci. Adv.* **6** eaba4275
- [122] Jiang Z, Wang P, Xing J P, Jiang X, Zhao J J **2018** *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10** 39032
- [123] Zhang T L, Wang Y M, Li H X, Zhong F, Shi J, Wu M H, Sun Z Y, Shen W F, Wei B, Hu W D, Liu X F, Huang L, Hu C G, Wang Z C, Jiang C B, Yang S X, Zhang Q M, Qu Z **2019** *ACS Nano* **13** 11353
- [124] Yan S N, Wang P F, Wang C Y, Xu T, Li Z, Cao T J, Chen M Y, Pan C, Cheng B, Sun L T, Liang S J, Miao F **2019** *Sci. China Inform. Sci.* **62** 220407
- [125] Qing X M, Li H, Zhong C G, Zhou P X, Dong Z C, Liu J M **2020** *Phys. Chem. Chem. Phys.* **22** 17255
- [126] Ferrenti A M, Klemen S, Lei S M, Song X Y, Ganter P, Lotsch B V, Schoop L M **2020** *Inorg. Chem.* **59** 1176
- [127] Li W, Yang Z Y, Hou Y L, Gao S **2020** *Prog. Chem.* **32** 1437
- [128] Lu H Y, Wang W, Liu Y, Chen L M, Xie Q Y, Yin H D, Cheng G F, He L **2020** *Appl. Surf. Sci.* **504** 144405
- [129] Yu J X, Li J, Zhang W F, Chang H X **2015** *Chem. Sci.* **6** 6705
- [130] Li J, Zhao B, Chen P, Wu R, Li B, Xia Q, Guo G, Luo J, Zang K, Zhang Z, Ma H, Sun G, Duan X, Duan X F **2018** *Adv. Mater.* **30** e1801043
- [131] Zhang Y, Chu J W, Yin L, Shifa T A, Cheng Z Z, Cheng R Q, Wang F, Wen Y, Zhan X Y, Wang Z X, He J **2019** *Adv. Mater.* **31** 1900056
- [132] Yuan J T, Balk A, Guo H, Fang Q Y, Patel S, Zhao X H, Terlier T, Natelson D, Crooker S, Lou J **2019** *Nano Lett.* **19** 3777
- [133] Kang L X, Ye C, Zhao X X, Zhou X Y, Hu J X, Li Q, Liu D, Das C M, Yang J F, Hu D Y, Chen J Q, Cao X, Zhang Y, Xu M Z, Di J, Tian D, Song P, Kutty G, Zeng Q S, Fu Q D, Deng Y, Zhou J D, Ariando A, Miao F, Hong G, Huang Y Z, Pennycook S J, Yong K T, Ji W, Wang X R S, Liu Z **2020** *Nat. Commun.* **11** 3729
- [134] Yang P F, Zou X L, Zhang Z P, Hong M, Shi J P, Chen S L, Shu J P, Zhao L Y, Jiang S L, Zhou X B, Huan Y H, Xie C Y, Gao P, Chen Q, Zhang Q, Liu Z F, Zhang Y F **2018** *Nat. Commun.* **9** 979
- [135] Cui F F, Zhao X X, Xu J J, Tang B, Shang Q Y, Shi J P, Huan Y H, Liao J H, Chen Q, Hou Y L, Zhang Q, Pennycook S J, Zhang Y F **2020** *Adv. Mater.* **32** 1905896
- [136] Dangol R, Dai Z F, Chaturvedi A, Zheng Y, Zhang Y, Dinh

- [137] K N, Li B, Zong Y, Yan Q Y 2018 *Nanoscale* **10** 4890
- [138] Liu L, Yao T, Tan X G, Liu Q H, Wang Z Q, Shen D C, Sun Z H, Wei S Q, Xie Y 2012 *Small* **8** 3752
- [139] Feng J, Sun X, Wu C Z, Peng L L, Lin C W, Hu S L, Yang J L, Xie Y 2011 *J. Am. Chem. Soc.* **133** 17832
- [140] Yang H, Wang F, Zhang H S, Guo L H, Hu L Y, Wang L F, Xue D J, Xu X H 2020 *J. Am. Chem. Soc.* **142** 4438
- [141] Yang Z Y, Zhang H H, Xu J J, Ma R Z, Sasaki T, Zeng Y J, Ruan S C, Hou Y L 2020 *Natl. Sci. Rev.* **7** 841
- [142] De Siena M C, Creutz S E, Regan A, Malinowski P, Jiang Q N, Kluherz K T, Zhu G M, Lin Z, De Yoreo J J, Xu X D, Chu J H, Gamelin D R 2020 *Nano Lett.* **20** 2100
- [143] Liu S S, Yuan X, Zhou Y C, Sheng Y, Huang C, Zhang E Z, Ling J W, Liu Y W, Wang W Y, Zhang C, Zou J, Wang K Y, Xiu F X 2017 *Npj 2D Mater. Appl.* **1** 1
- [144] 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
- [145] Liu Z L, Lei B, Zhu Z L, Tao L, Qi J, Bao D L, Wu X, Huang L, Zhang Y Y, Lin X, Wang Y L, Du S X, Pantelides S T, Gao H J 2019 *Nano Lett.* **19** 4897
- [146] Gong Y, Guo J W, Li J H, Zhu K J, Liao M H, Liu X Z, Zhang Q H, Gu L, Tang L, Feng X, Zhang D, Li W, Song C L, Wang L L, Yu P, Chen X, Wang Y Y, Yao H, Duan W H, Xu Y, Zhang S C, Ma X C, Xue Q K, He K 2019 *Chin. Phys. Lett.* **36** 089901
- [147] 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
- [148] Kimura A, Matsumo J, Okabayashi J, Fujimori A, Shishidou T, Kulatov E, Kanomata T 2001 *Phys. Rev. B* **63** 224420
- [149] 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
- [150] Pathak S, Sharma M 2014 *J. Appl. Phys.* **115** 043906
- [151] Zhang G P, Hubner W, Lefkidis G, Bai Y H, George T F 2009 *Nat. Phys.* **5** 499
- [152] Su J W, Wang M S, Liu G H, Li H Q, Han J B, Zhai T Y 2020 *Adv. Sci.* **7** 2001722
- [153] Liu B, Liu S S, Yang L, Chen Z D, Zhang E Z, Li Z H, Wu J, Ruan X Z, Xiu F X, Liu W Q, He L, Zhang R, Xu Y B 2020 *Phys. Rev. Lett.* **125** 267205
- [154] Cai L, Yu C L, Liu L Y, Xia W, Zhou H A, Zhao L, Dong Y Q, Xu T, Wang Z D, Guo Y F, Zhao Y G, Zhang J S, Yang L Y, Yang L X, Jiang W J 2020 *Appl. Phys. Lett.* **117** 192401
- [155] Gibson G A, Schultz S 1993 *J. Appl. Phys.* **73** 4516
- [156] Niu B, Su T, Francisco B A, Ghosh S, Kargar F, Huang X, Lohmann M, Li J X, Xu Y D, Taniguchi T, Watanabe K, Wu D, Balandin A, Shi J, Cui Y T 2020 *Nano Lett.* **20** 553
- [157] 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
- [158] 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
- [159] Tian Y, Gray M J, Ji H W, Cava R J, Burch K S 2016 *2D Mater.* **3** 025035
- [160] Zhang X D, Xie Y 2013 *Chem. Soc. Rev.* **42** 8187
- [161] Heron J T, Trassin M, Ashraf K, Gajek M, He Q, Yang S Y, Nikonov D E, Chu Y H, Salahuddin S, Ramesh R 2011 *Phys. Rev. Lett.* **107** 217202
- [162] Cao T, Li Z L, Louie S G 2015 *Phys. Rev. Lett.* **114** 236602
- [163] Li X X, Yang J L 2014 *J. Mater. Chem. C* **2** 7071
- [164] Pan H 2014 *Sci. Rep.* **4** 7524
- [165] 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
- [166] 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
- [167] 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
- [168] 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
- [169] Zhang L M, Huang X Y, Dai H W, Wang M S, Cheng H, Tong L, Li Z, Han X T, Wang X, Ye L, Han J B 2020 *Adv. Mater.* **32** 2002032
- [170] 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
- [171] Cao Y, Fatemi V, Fang S, Watanabe K, Taniguchi T, Kaxiras E, Jarillo-Herrero P 2018 *Nature* **556** 43
- [172] Jiang T, Liu H R, Huang D, Zhang S, Li Y G, Gong X G, Shen Y R, Liu W T, Wu S W 2014 *Nat. Nanotechnol.* **9** 825
- [173] Alegria L D, Ji H, Yao N, Clarke J J, Cava R J, Petta J R 2014 *Appl. Phys. Lett.* **105** 053512
- [174] Zhong D, Seyler K L, Linpeng X Y, Cheng R, Sivadas N, Huang B, Schmidgall E, Taniguchi T, Watanabe K, McGuire M A, Yao W, Xiao D, Fu K M C, Xu X D 2017 *Sci. Adv.* **3** e1603113

SPECIAL TOPIC—Two-dimensional magnetic materials

Study on physical properties and magnetism controlling of two-dimensional magnetic materials^{*}Jiang Xiao-Hong^{1) #} Qin Si-Chen^{1) #} Xing Zi-Yue¹⁾ Zou Xing-Yu¹⁾Deng Yi-Fan¹⁾ Wang Wei^{2) †} Wang Lin^{2) ‡}

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

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

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

Abstract

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

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

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

DOI: 10.7498/aps.70.20202146

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

[#] These authors contributed equally.

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

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