

## 二维 $\text{CrI}_3$ 晶体的磁性测量与调控

张颂歌 陈雨彤 王宁 柴扬 龙根 张广宇

### Probe and manipulation of magnetism of two-dimensional $\text{CrI}_3$ crystal

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

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

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

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

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

#### 二维应变作用下超导薄膜 $\text{LiFeAs}$ 的磁性和电子性质

Magnetism and electronic properties of  $\text{LiFeAs}$  superconducting thin film under two-dimensional strains effect

物理学报. 2019, 68(2): 027401 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20180957>

#### 多狄拉克锥的二维 $\text{CrPSe}_3$ 的半金属铁磁性与电子结构 (已撤稿)

Half-metallic magnetism and electronic structures of  $\text{CrPSe}_3$  monolayers with multiple Dirac cones (withdraw)

物理学报. 2020, 69(24): 247101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200960>

#### 准二维范德瓦耳斯磁性半导体 $\text{CrSiTe}_3$ 的THz光谱

Quasi-two-dimensional van der Waals semiconducting magnet  $\text{CrSiTe}_3$  studied by using THz spectroscopy

物理学报. 2020, 69(20): 207302 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200682>

#### 二维过渡金属硫化物二次谐波: 材料表征、信号调控及增强

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

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

#### 磁性材料磁有序的分子场来源

Molecular field origin for magnetic ordering of magnetic materials

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

#### 二维本征铁电体及其多铁耦合的研究进展

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

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

## 专题: 二维磁性材料

二维  $\text{CrI}_3$  晶体的磁性测量与调控\*张颂歌<sup>1)2)#</sup> 陈雨彤<sup>1)3)#</sup> 王宁<sup>4)</sup> 柴扬<sup>3)</sup> 龙根<sup>1)†</sup> 张广宇<sup>1)5)‡</sup>

1) (松山湖材料实验室, 东莞 523808)

2) (香港理工大学纺织及制衣学系, 香港 999077)

3) (香港理工大学应用物理学系, 香港 999077)

4) (香港科技大学物理系, 香港 999077)

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

(2020 年 12 月 23 日收到; 2021 年 1 月 18 日收到修改稿)

长久以来, 人们普遍相信低维(三维以下)长程序无法在任何有限的温度下稳定存在. 这是因为温度带来的热涨落会破坏由各向同性的短程相互作用支撑的低维体系中对称性破缺的有序态. 然而, 这个定理同时要求相互作用是短程且各向同性的. 事实上很多低维体系是不满足这两个限定条件的. 比如二维  $\text{CrI}_3$  晶体中由于强各向异性的存在, 其磁子色散关系中有禁带存在. 当温度值远远低于该禁带宽度时, 磁子无法被温度大规模激发, 该二维体系中的长程磁序也就不会被破坏. 人们已经利用不同的手段对二维原子层厚度  $\text{CrI}_3$  中的磁序进行了表征, 并且做了大量尝试来调控该体系中的磁性结构. 本文主要综述了  $\text{CrI}_3$  二维磁性材料的生长、磁性结构测量和磁性结构调控, 并对下一阶段的工作从基础凝聚态物理研究以及电子工程应用角度做出展望.

**关键词:** 碘化铬, 二维磁性材料, 磁性测量, 磁性调控**PACS:** 75.70.-i, 75.50.-y, 75.50.Pp**DOI:** 10.7498/aps.70.20202197

## 1 引言

2004 年, Novoselov 等<sup>[1]</sup>用机械剥离法从石墨片上剥离出单层石墨烯, 引发了人们对二维材料研究的热潮. 二维材料是指当材料在某个方向上的尺寸减小到原子级尺度时, 电子只能在由另外两个方向决定的平面上运动的材料. 除石墨烯外, 其他二维材料也已经大量进入人们视线, 如二硫化钼( $\text{MoS}_2$ )<sup>[2-5]</sup>、二硒化钨( $\text{WSe}_2$ )<sup>[6,7]</sup>、黑磷(BP)<sup>[8,9]</sup>、六方氮化硼(h-BN)<sup>[10,11]</sup>, 这些材料覆盖了从导体到半导体, 再到绝缘体等材料种类, 在新型光电子

和电子器件研制方面发挥了巨大作用<sup>[12-15]</sup>.

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

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

# 同等贡献作者.

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

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

究团队在《Nature》上报道了单层  $\text{CrI}_3$  内观察到的长程磁有序<sup>[19]</sup>, 引发了对单层磁性材料输运性质和相关磁性存储器件研究的热潮<sup>[20–24]</sup>. 在该研究中, 单层  $\text{CrI}_3$  通过机械解理法从层状  $\text{CrI}_3$  块体单晶上剥离, 并通过磁光克尔 (magneto-optical Kerr effect, MOKE) 显微镜证明其是一个面外自旋取向的伊辛铁磁体. 进一步研究表明,  $\text{CrI}_3$  的磁性与层数密切相关, 单层  $\text{CrI}_3$  表现出铁磁性, 双层  $\text{CrI}_3$  表现出反铁磁性, 而三层  $\text{CrI}_3$  又表现出铁磁性. 这两项研究被视为二维磁性材料实验的先驱之作.

$\text{CrI}_3$  由于其简单的结构和优异的性质, 在磁光效应<sup>[23,25,26]</sup>、激子<sup>[27,28]</sup>、隧穿输运<sup>[29–31]</sup>、机械谐振器<sup>[32]</sup>、忆阻器<sup>[33]</sup>和新型存储领域<sup>[34,35]</sup>得到广泛研究. 本文主要聚焦少层  $\text{CrI}_3$  的生长与合成方法、 $\text{CrI}_3$  磁性测量方法和调制手段, 并对少层  $\text{CrI}_3$  材料基础物性探索和新型器件研制做出展望.

## 2 少层 $\text{CrI}_3$ 磁性材料的制备方法

目前, 少层二维材料的制备方法有化学气相沉积法<sup>[36–38]</sup>、机械解理法<sup>[39–41]</sup>、分子束外延生长<sup>[42,43]</sup>、原子层沉积法<sup>[44,45]</sup>等. 但由于少层  $\text{CrI}_3$  在空气中不稳定, 大约在 15 min 内就会被空气中

的水和氧气刻蚀<sup>[34]</sup>, 因此在接触空气条件下无法获得高质量的少层  $\text{CrI}_3$ . 本部分阐述两种获得高质量少层  $\text{CrI}_3$  的方法: 在手套箱机械解理  $\text{CrI}_3$  单晶, 以及在高真空环境中的分子束外延生长.

### 2.1 机械解理法

机械解理法是最早用于剥离二维材料的方法, 解理的难易程度可以用解离能来衡量<sup>[39]</sup>. 根据理论计算的结果,  $\text{CrI}_3$  的解离能为  $0.30 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$ <sup>[35]</sup>, 与  $\text{MoS}_2$  ( $0.27 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$ ) 和石墨烯 ( $0.37 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$ ) 的解离能相似<sup>[46,47]</sup>, 因此理论上少层  $\text{CrI}_3$  是可以用机械解理  $\text{CrI}_3$  单晶获得的.  $\text{CrI}_3$  单晶块体材料的制备通常用化学气相传输法制备, 其原理如图 1(a) 所示<sup>[48]</sup>. 先在收套箱中将高纯度原料 Cr 金属和  $\text{I}_2$  单质按比例放入石英管中, 然后利用真空泵抽取管内空气, 当管内气压降到  $10^{-2}$ – $10^{-4}$  mPa 后, 将石英管密封. 最后将密封的石英管利用管式炉进行分区可控加热 (材料源区域:  $650^\circ\text{C}$ , 结晶区域:  $600^\circ\text{C}$ ), 几周后在石英管低温一端形成  $\text{CrI}_3$  单晶 (图 1(b)). 这一过程中碘单质充当运输剂. 其他块状单晶磁性材料, 如  $\text{CrCl}_3$ <sup>[49]</sup>,  $\text{CrBr}_3$ <sup>[50]</sup>,  $\text{FePS}_3$ <sup>[51]</sup>,  $\text{NiPS}_3$ <sup>[51]</sup> 等均可以通过此种方法制得 (图 1(c)–(f)).

剥离单晶块体  $\text{CrI}_3$  材料通常需要在手套箱中进行, 这是因为少层尤其是单层材料容易受到空气

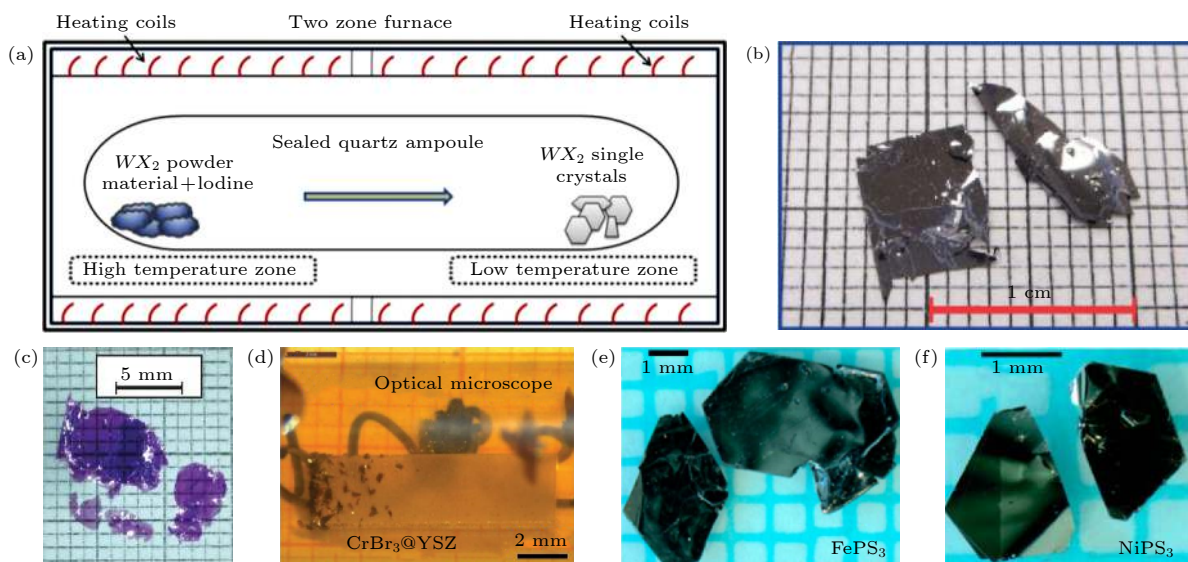


图 1 化学气相传输法制备块体晶体 (a) 化学气相传输法生长块状单晶材料原理图; (b)  $\text{CrI}_3$  单晶照片; (c)  $\text{CrCl}_3$  单晶照片; (d)  $\text{CrBr}_3$  单晶照片; (e)  $\text{FePS}_3$  单晶照片; (f)  $\text{NiPS}_3$  单晶照片. 数据来源于参考文献 [48–51]

Fig. 1. Synthesizing bulk crystal via chemical vapor transportation technology: (a) The scheme of chemical vapor transportation; (b) the optical photo of  $\text{CrI}_3$ ; (c) the optical photo of  $\text{CrCl}_3$ ; (d) the optical photo of  $\text{CrBr}_3$ ; (e) the optical photo of  $\text{FePS}_3$ ; (f) the optical photo of  $\text{NiPS}_3$ . Data from Ref. [48–51].



中水和氧气的刻蚀. Kim 等<sup>[52]</sup>使用 PDMS 辅助剥离了 8—10 层  $\text{CrI}_3$  材料, Sun 等<sup>[26]</sup>则直接在硅片上剥离出双层  $\text{CrI}_3$ , Huang 等<sup>[19]</sup>剥离了 1—6 层的  $\text{CrI}_3$  材料, 并通过光学显微镜对比图和 Fresnel 方程验证了其层数, 原子力显微镜给出了更精准的每层厚度, 为 0.7 nm. 需要注意的是, 在手套箱剥离出少层  $\text{CrI}_3$  后, 需要立刻用薄层石墨或六方氮化硼保护起来, 以便移出手套箱进行进一步表征和测量<sup>[19,26]</sup>.

## 2.2 分子束外延生长法

尽管机械剥离法可以方便地获得高质量少层  $\text{CrI}_3$ , 但剥离的尺寸往往只有微米级, 限制了某些测量和器件加工要求大尺度样品的应用场景. 而分子束外延生长法提供了制备大尺寸单层  $\text{CrI}_3$  的可能. Zhong 研究团队<sup>[53]</sup>报道了一种高真空生长单层  $\text{CrI}_3$  的技术. 该实验使用低温分子束外延-扫描隧道显微镜 (molecular beam epitaxy-scanning tunneling microscope, MBE-STM) 系统, 在  $8 \times 10^{-10}$  mbar ( $1 \text{ bar} = 1 \times 10^5 \text{ Pa}$ ) 高真空条件下, 在 Au (111) 表面和高定向热解石墨 (highly oriented pyrolytic graphite, HOPG) 表面成功生长出单层

$\text{CrI}_3$ . 如图 2(a) 和图 2(b) 所示, 在 Au (111) 表面生长的  $\text{CrI}_3$  厚度为  $6.8 \text{ \AA}$  (图 2(a)), 与单层的厚度一致. 傅里叶变换图像表明了所制备的  $\text{CrI}_3$  为六方相 (图 2(c)). 在 HOPG 表面生长的大尺寸  $\text{CrI}_3$  如图 2(d) 和图 2(e) 所示, 采用这种生长方法, 可以通过控制生长时间来控制最终形成晶体的尺寸. 其原子级分辨率图像所显示的“三聚物”形状 (图 2(b) 和图 2(f)), 被认为是  $\text{CrI}_3$  晶体中最上层表面碘原子的基本结构. 此外, 原子级厚度二维  $\text{CrBr}_3$ <sup>[54]</sup>,  $\text{V}_5\text{Se}_8$ <sup>[55]</sup>,  $\text{Fe}_3\text{GeTe}_2$ <sup>[56]</sup> 晶体也可以通过这种方法制得.

## 3 少层 $\text{CrI}_3$ 材料的磁性测量方法

利用磁光效应探测低维材料磁性是目前被广泛采用的方法, 主要包括单子旋显微技术<sup>[57]</sup>、磁光克尔显微镜<sup>[19,58]</sup>和磁圆二向色谱 (magnetic circular dichroism, MCD)<sup>[20,59,60]</sup>. 此外, 低温拉曼光谱也是测量二维材料磁相变的有力工具之一<sup>[26,27,61]</sup>. 除了上述几种光学测量方法, 隧穿输运等电学方法也被用来测量材料磁性<sup>[29,30,60,62,63]</sup>. 本节着重介绍几种光学测量低维  $\text{CrI}_3$  材料的方法.

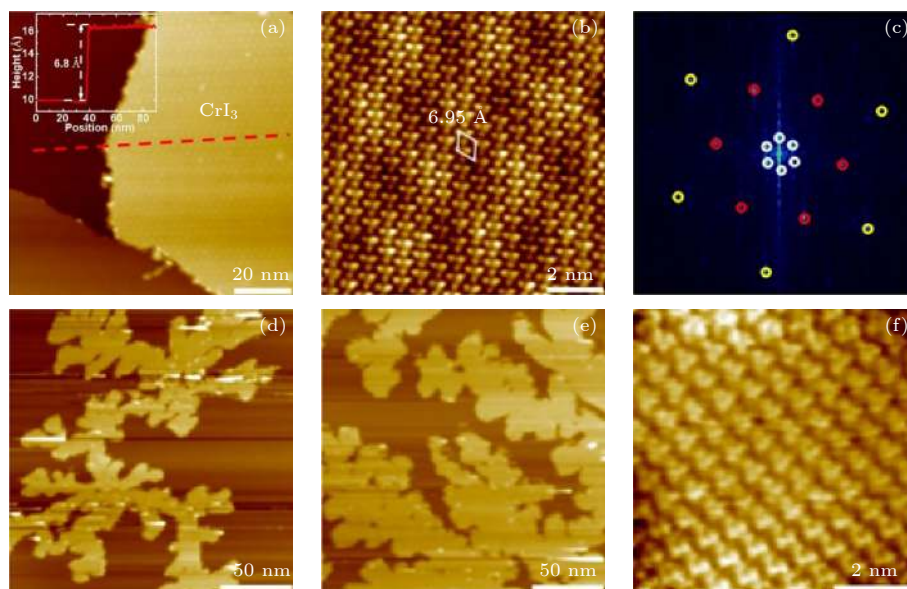


图 2 在 Au (111) 及 HOPG 基底上生长单层  $\text{CrI}_3$ . (a) Au (111) 表面单层  $\text{CrI}_3$  的 STM 图像 (插图为单层高度图); (b) 原子分辨的 STM 图像; (c) 傅里叶变换图; (d) 在 HOPG 上生长 20 min 的单层  $\text{CrI}_3$  的大范围 STM 图像; (e) 在 HOPG 上生长 40 min 的单层  $\text{CrI}_3$  的大范围 STM 图像; (f) 原子分辨图像; 数据来源于参考文献<sup>[53]</sup>

Fig. 2. Growing monolayer  $\text{CrI}_3$  on Au (111) and HOPG substrates: (a) STM image of  $\text{CrI}_3$  monolayer on Au (111) substrate (the inset is a height profile along the red dashed line); (b) atomic-resolution STM image; (c) Fourier transform map of monolayer  $\text{CrI}_3$  on Au (111) substrate; STM images after (d) 20 min, (e) 40 min, and atomic-resolution image (f) of  $\text{CrI}_3$  on HOPG substrate. Data from Ref. <sup>[53]</sup>.

### 3.1 单自旋显微技术

基于金刚石中氮-空位中心自旋三重态的光学技术可以被用来对自旋磁共振进行有效测量. 其主要原理为采用微波激发电子在 0 自旋态和 +1 自旋态之间的跃迁, 利用这两个自旋态的发光效率的区别来监测 0 自旋态和 +1 自旋态被电子占据的概率. 当外加微波频率和两个自旋态之间的能量差刚好一致时, 系统进入谐振状态, 及 0 自旋态的电子大部分被激发到 +1 自旋态. 由于 +1 自旋态的荧光效率比 0 自旋态低, 因此在谐振状态下, 系统的荧光强度达到极小值. 将该技术与原子力显微镜结合, 就可以在纳米尺度的空间分辨率下测量微小的磁场 (磁矩). 外加磁场 (磁矩) 会通过 Zeeman 效应引起 +1 自旋态能量的变化, 该能量变化反映在测量中就是谐振微波频率的变化. 该技术被用来对不同层数的  $\text{CrI}_3$  晶体的磁化强度进行纳米尺度分辨率的测量, 其测量结果直接证明单层  $\text{CrI}_3$  的铁磁性, 以及在原子尺度厚度下  $\text{CrI}_3$  层间的反铁磁性耦合 [57].

### 3.2 磁光克尔显微镜

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

MOKE 对磁性材料表面的磁化差异进行成像. 在 MOKE 显微镜中, 入射光首先经过偏振片滤光器, 然后经样品表面反射到常规光学显微镜中, 克尔旋转角的变化会由分析仪转换成可见光强度的变化, 从而探测到材料表面的磁场图像. 2017 年, Huang 等 [19] 首次用 MOKE 显微镜测量到单层  $\text{CrI}_3$  存在磁性. 其实验装置如图 3 所示, 由 He-Ne 激光器发射的 633 nm 波长激光作为入射光, 机械斩波器和光弹性调制器分别调制强度和偏振. 之后光束通过一个偏振光分束器到达样品表面. 样品被放置在一个温度为 15 K, 磁场最高为 7 T 的环境中. 反射光束通过分析仪进入光电二极管, 测量反射强度以及克尔旋转角对外加磁场强度的依赖关系, 如图 4 所示. 对于单层  $\text{CrI}_3$ , 在磁场为 0 附近, 克尔旋转角表现出回滞, 这表明此时系统为铁磁态, 且与测试激光强度无关. 在不同温度下测试单层  $\text{CrI}_3$  的磁性, 可以得到其居里温度为 45 K, 比块状单晶 (61 K) 略小.

### 3.3 磁圆二向色谱

磁圆二向色性 (MCD) 是指在外加磁场作用下, 样品对左旋偏振光和右旋偏振光的吸收不同. 在少层  $\text{CrI}_3$  材料的研究中, 反射型磁圆二向色谱 (reflective magnetic circular dichroism, RMCD)

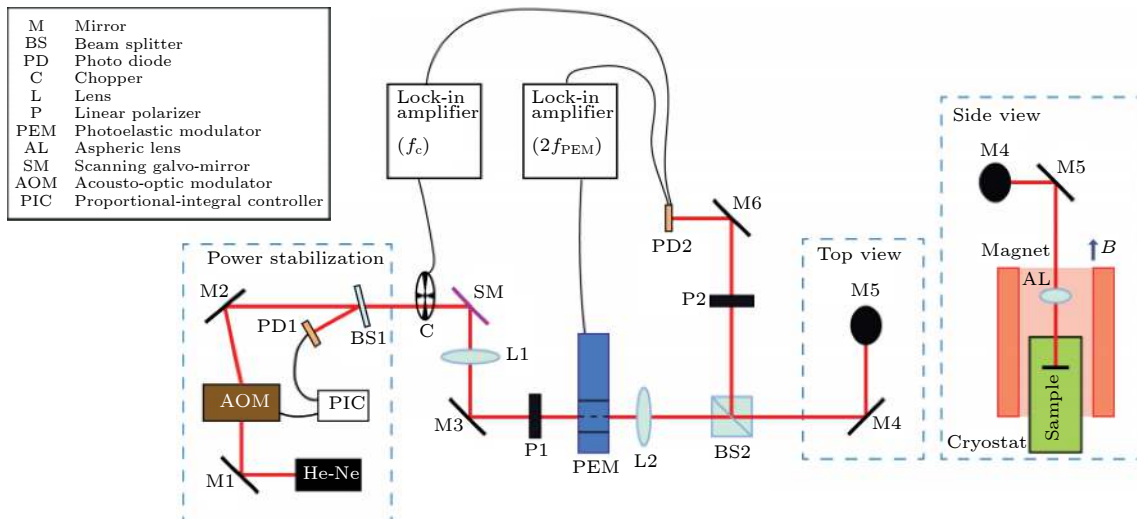


图 3 MOKE 显微镜装置搭建图. 633 nm 的激光由 He-Ne 激光器发出, 采用机械斩波器和光弹性调制器分别进行光强调制和偏振调制. 调制的光束通过偏振分束器定向到样品中, 样品被放置在 15 K 的封闭循环低温恒温器中, 使用 7 T 螺线管超导磁体对样品施加磁场. 反射光束通过一个分析器到一个光电二极管上进行测量反射强度和克尔旋转角. 数据来源于参考文献 [19].

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

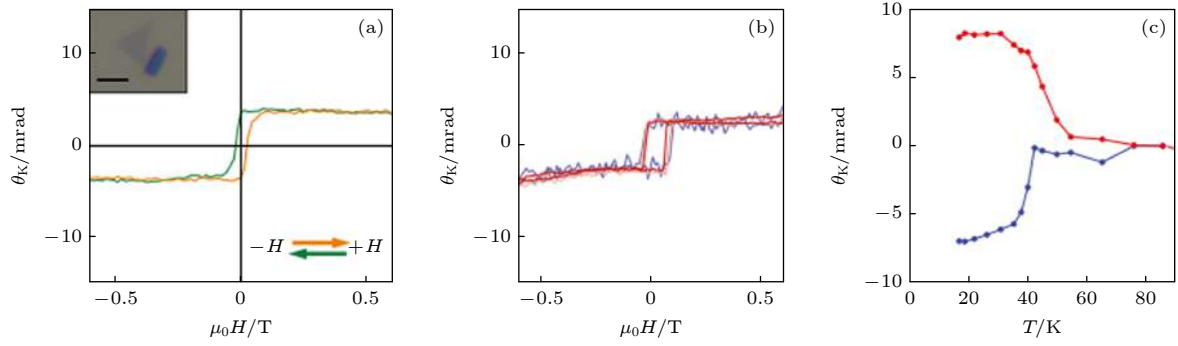


图 4 MOKE 测量揭示单层 CrI<sub>3</sub> 晶体的铁磁性 (a) 单层 CrI<sub>3</sub> 的 MOKE 信号随磁场的变化; (b) 不同激光强度的 MOKE 信号, 其中蓝色、粉色和红色曲线对应的激光强度分别为 3, 10 和 30  $\mu$ W; (c) 不同磁场下 MOKE 信号对温度的依赖关系, 其中红色曲线为磁场为 0 时的信号, 蓝色曲线为磁场为 0.15 T 时的信号; 数据来源于参考文献 [19]

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

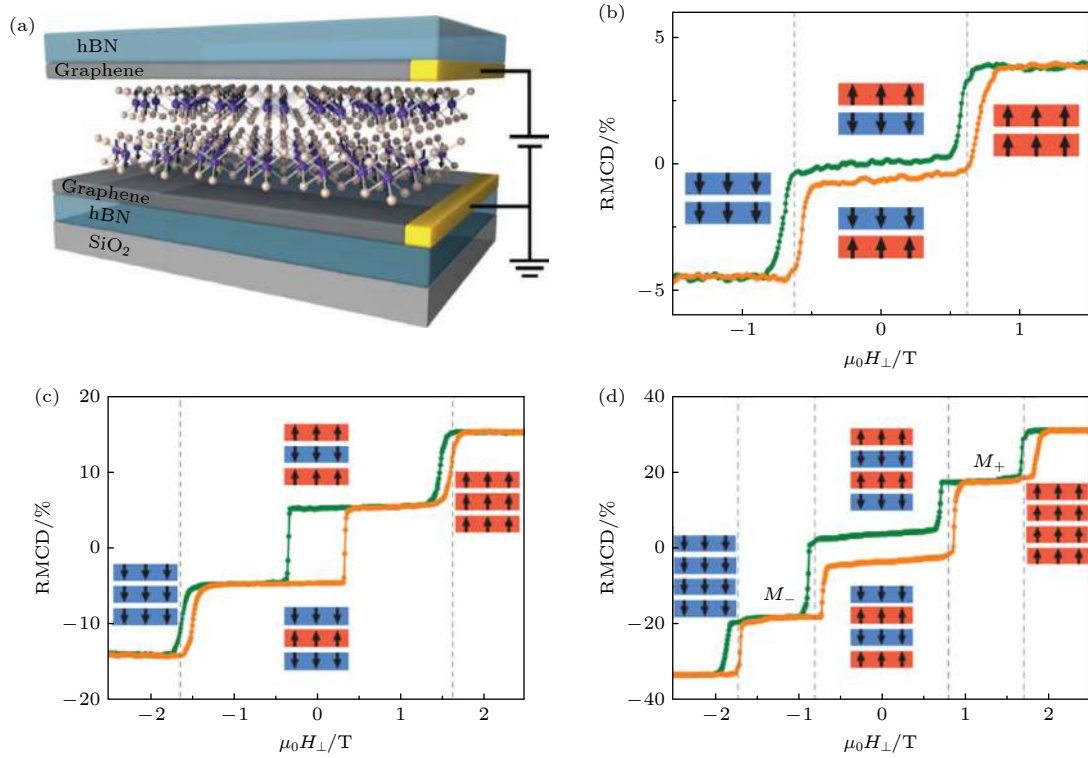


图 5 利用磁圆二色谱探测原子级厚度 CrI<sub>3</sub> 晶体中的磁序随外加磁场的变化 (a) 多层 CrI<sub>3</sub> 隧穿器件示意图; 温度为 2 K 下, 双层 (b)、三层 (c) 和四层 (d) CrI<sub>3</sub> 的 RMCD 信号对磁场的变化关系. 数据来源于参考文献 [63]

Fig. 5. Probing magnetism of atomic CrI<sub>3</sub> via RMCD: (a) Schematic of two-dimensional spin-filter magnetic tunnel junction; magnetic field dependent RMCD signal of (b) bilayer, (c) trilayer and (d) four-layer CrI<sub>3</sub> devices at  $T = 2$  K. Data from Ref. [63].

常被用来探测少层 (2—4 层) 中每层的磁序. 如 Xu 等 [63] 用 RMCD 测试了 2—4 层 CrI<sub>3</sub> 的磁性, 器件结构如图 5(a) 所示. 他们构筑了用六方氮化硼保护起来的石墨烯/CrI<sub>3</sub>/石墨烯的隧穿结. 当磁场比较小时, 两层 CrI<sub>3</sub> 的本征面外磁序相反 ( $\uparrow\downarrow$ ), 整体表现出反铁磁性, 因此 RMCD 信号很弱. 随着磁场的增强, 两层 CrI<sub>3</sub> 都处于自旋极化状

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



着磁场增强, RMCD 值增加为最大值的一半, 此时各层的磁序可能为  $M+$  ( $\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow, \uparrow\uparrow\downarrow\uparrow, \downarrow\uparrow\uparrow\uparrow, \uparrow\uparrow\uparrow\downarrow$ ) 或  $M-$  ( $\uparrow\downarrow\downarrow\downarrow, \downarrow\uparrow\downarrow\downarrow, \downarrow\downarrow\uparrow\downarrow, \downarrow\downarrow\downarrow\uparrow$ ); 当 RMCD 值达到最大时, 四层  $\text{CrI}_3$  处于完全自旋极化状态 ( $\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow$  或  $\downarrow\downarrow\downarrow\downarrow$ ). 其他有关多层  $\text{CrI}_3$  磁性的报道中也使用 RMCD 作为磁性探测的手段, 并取得了与之一致的结论<sup>[64]</sup>.

### 3.4 少层 $\text{CrI}_3$ 材料磁性的电学测量方法

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

等<sup>[29]</sup>构筑的石墨/ $\text{CrI}_3$ /石墨隧穿器件中, 可以通过测试隧穿电导来测量  $\text{CrI}_3$  材料的磁序 (图 6(b)). 如图 6(c) 所示, 在未施加磁场情况下, 隧穿电导很小. 这是因为在双层反铁磁  $\text{CrI}_3$  中, 两层磁序相反, 无论是自旋向上还是自旋向下电子同时隧穿过两层  $\text{CrI}_3$  的概率非常低 (图 6(d)). 而在双层铁磁  $\text{CrI}_3$  中, 会有一半的电子可以以较高的概率完成隧穿, 因此电导就高出几个数量级 (图 6(e)). 这个现象可以用来探测多层  $\text{CrI}_3$  中磁序转换过程. 在四层  $\text{CrI}_3$  中, 其电导随磁场变化与二层样品中有类似特点, 推测出其磁性结构在磁场驱动下的转变过程也与二层中的转变过程类似 (图 6(f)—(h)). 同时也可以注意到, 由于厚度不同, 二层和四层晶体中发生磁性相变的临界磁场并不相同.

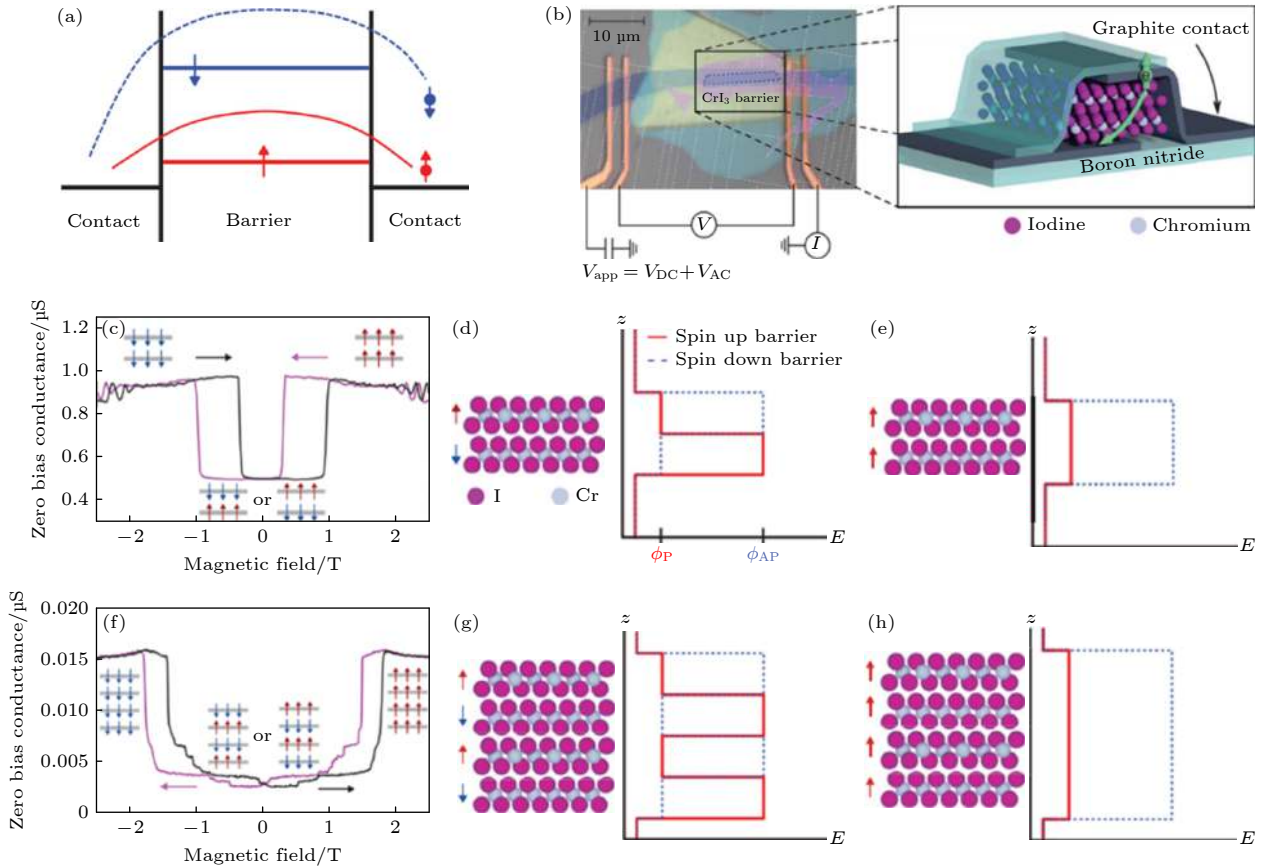


图 6 自旋过滤效应探测原子级厚度  $\text{CrI}_3$  晶体中磁序随磁场的变化 (a) 金属/铁磁绝缘体/金属隧穿结的能量示意图, 其中势垒区域的红线和蓝线分别表示自旋向上和自旋向下的势垒; (b) 石墨/ $\text{CrI}_3$ /石墨隧穿结器件照片和示意图; (c) 双层  $\text{CrI}_3$  的隧穿电导对磁场的依赖关系; 自旋向上电子和自旋向下电子隧穿经过双层反铁磁 (d) 和铁磁 (e)  $\text{CrI}_3$  时的势垒; (f) 四层  $\text{CrI}_3$  的隧穿电导随磁场的变化; 自旋向上电子和自旋向下电子隧穿经过四层反铁磁 (g) 和铁磁 (h)  $\text{CrI}_3$  时的势垒; 数据来源于参考文献<sup>[29]</sup>

Fig. 6. Probing the magnetism in atomically-thin  $\text{CrI}_3$  via spin filter effect. (a) Energy diagram of metal/ferromagnetic insulator/metal junction. The blue and red horizontal lines stand for the energy barriers of spin up and spin down as indicated by the red and blue arrows. (b) Optical picture and structure diagram of a graphite/tetralayer  $\text{CrI}_3$ /graphite tunnel junction device. (c) Tunneling conductance of bilayer  $\text{CrI}_3$  device. The insets indicate the corresponding magnetic configurations. (d) and (e) The diagram of layer resolved, spin dependent tunneling barrier in antiferromagnetic phase (d) and in ferromagnetic phase (e). (f)–(h) Analogous data and schematics for tetralayer  $\text{CrI}_3$  device. Data from Ref. <sup>[29]</sup>.

## 4 少层 $\text{CrI}_3$ 材料的磁性调制

### 4.1 电学调制

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

化, 可以看到掺杂水平对相变临界场的影响更为明显 (图 7(b) 和图 7(c)). 这是因为在磁性系统中, 掺杂可以通过对电子轨道的占据来对交换相互作用和磁各向异性进行调制从而调控系统磁性 [64]. Jiang 等 [20] 在石墨烯垂直异质结上探究了通过静电掺杂控制单层和双层  $\text{CrI}_3$  的磁性性质. 他们制备了结构如图 7(d) 所示的双栅极场效应器件; 其中石墨烯用作接触电极和栅电极, 六方氮化硼用作栅极电介质. 对于近乎对称的顶栅和底栅结构, 掺杂水平可以由两个栅极电压的总量来控制. 从平行板电容器模型和栅极电介质六方氮化硼的厚度计

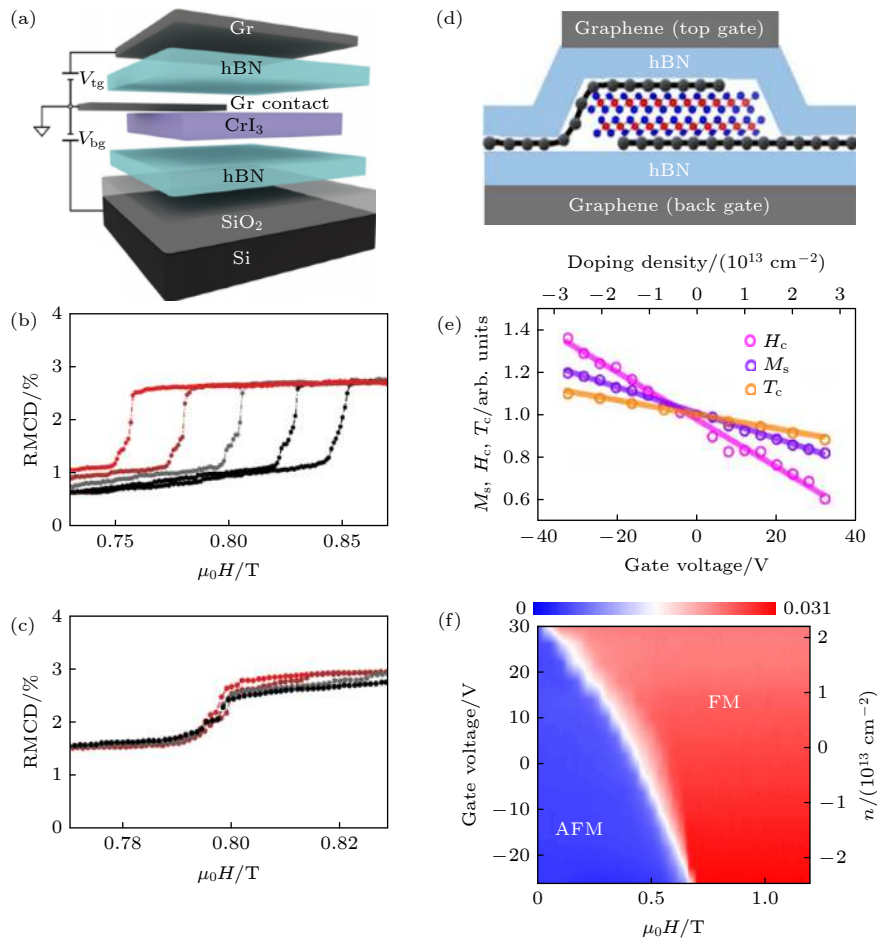


图 7 静电掺杂调控  $\text{CrI}_3$  晶体磁结构 (a) Huang 等 [64] 构筑的双栅极双层  $\text{CrI}_3$  器件示意图; (b) 在温度为 15 K 时, 同一器件的 RMCD 信号与磁场的关系, 掺杂水平约从 0 (黑色) 到  $4.4 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  (红色); (c) 同掺杂水平, 在从  $0 \text{ V}\cdot\text{nm}^{-1}$  (红色) 到  $0.6 \text{ V}\cdot\text{nm}^{-1}$  (黑色) 不等的几个外加场的作用下 RMCD 信号与磁场的关系; (d) Jiang 等 [20] 构筑的双栅极双层  $\text{CrI}_3$  场效应器件示意图; (e) 4 K 时单层  $\text{CrI}_3$  中饱和磁化强度、矫顽磁场和居里温度随电子掺杂水平和栅极电压的变化; (f) 4 K 时双层  $\text{CrI}_3$  掺杂密度-磁场强度相图, 左轴为栅极电压, 右轴为掺杂密度, FM 和 AFM 相分别对应高、低 RMCD 信号的区域. 数据来源于参考文献 [20,64].

Fig. 7. Manipulating the magnetism of two-dimensional  $\text{CrI}_3$  crystals via electrostatic doping: (a) Schematic of a dual-gate bilayer  $\text{CrI}_3$  device fabricated by Huang et al. [64]; (b) RMCD signal of the same device varies with magnetic field at varying doping levels from 0 (black) to  $4.4 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  (red) with temperature fixed at  $T = 15 \text{ K}$ ; (c) the dependences of RMCD signal on magnetic field for displacement field varying from  $0 \text{ V}\cdot\text{nm}^{-1}$  (red) to  $0.6 \text{ V}\cdot\text{nm}^{-1}$  (black) with doping level fixed at zero; (d) schematic of a dual-gate bilayer  $\text{CrI}_3$  device fabricated by Jiang et al. [20]; (e) normalized Coercive field (magenta), saturation magnetization (purple) measured at  $T = 4 \text{ K}$  and curie temperature (orange) to their values at zero gate voltage as functions of gate voltage (bottom axis) and doping density (top axis); (f) magnetic field-doping density phase diagram at  $T = 4 \text{ K}$ . Data from Ref. [20,64].



算出栅极电压产生的掺杂密度<sup>[65]</sup>, 由于  $\text{CrI}_3$  的电子密度远大于石墨烯, 石墨烯薄层的影响可以忽略不计<sup>[66]</sup>. 图 7(e) 总结了静电掺杂对单层  $\text{CrI}_3$  磁性的影响, 结果显示空穴/电子的掺杂分别增强/减弱了单层  $\text{CrI}_3$  的磁性. 对于双层  $\text{CrI}_3$  而言, 随着掺杂水平的提高, 反铁磁 (antiferromagnetic, AFM) 相的范围急剧收缩 (图 7(f)).

外电场的作用也不可忽视. Jiang 等<sup>[67]</sup> 通过线性磁电效应 (magnetoelectric effect, ME) 实现对 AFM 和铁磁 (ferromagnetic, FM) 相可逆的纯电学控制. ME 效应, 即由电场引起的磁化, 需要同时破坏时间反演对称和空间反演对称<sup>[68]</sup>, 只有在呈反铁磁态的双层  $\text{CrI}_3$  中才得以实现 (图 8(a) 和图 8(b)). 如图 8(c) 所示, 施加外加电场之后双层  $\text{CrI}_3$  在 AFM 相区产生了恒定的非零磁化, 且该磁化强度随电场的增加而增加, 最多能到达饱和磁化强度的 30%. 外加电场增大了相变所需的临界磁场, 但 FM 相的饱和磁化强度几乎与外加电场无关. 电场产生的磁化强度  $\Delta M$ 、相对磁化强度  $\Delta M/M_0$  关于外加电场  $E$  的关系如图 8(d) 所示.

FM 相中  $\Delta M$  几乎可以忽略 (蓝线), 只有 AFM 相能产生较大的  $\Delta M$ , 并与外加电场  $E$  呈线性关系 (红线和黑线). 为了定量地描述 ME 效应, 定义单位体积的 ME 系数  $\alpha_{zz} \equiv \mu_0 \Delta M / (2tE)$ , 其中  $\mu_0$  是真空磁导率,  $t$  是  $\text{CrI}_3$  的层间距离,  $E$  是电场强度.  $\alpha_{zz}$  越大, ME 效应越强<sup>[69,70]</sup>. 图 8(e) 描述了单层和双层  $\text{CrI}_3$  材料的 ME 响应曲线. FM 相的 ME 响应非常小, 而 AFM 相则存在较大的 ME 响应. 值得注意的是, 在 AFM 相与 FM 相转变时, ME 响应会突然变大. 这种增强的响应则可以用于对样品磁序的电学控制, 从而通过外加电场控制 AFM 相与 FM 相之间的转换. 如图 8(f) 所示, 电场将双层  $\text{CrI}_3$  从铁磁体 ( $< 0.2 \text{ V}\cdot\text{nm}^{-1}$ ) 切换到反铁磁体 ( $> 0.7 \text{ V}\cdot\text{nm}^{-1}$ ), 实现了对 AFM 和 FM 相可逆调控的纯电学控制<sup>[71]</sup>.

## 4.2 力学调控

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

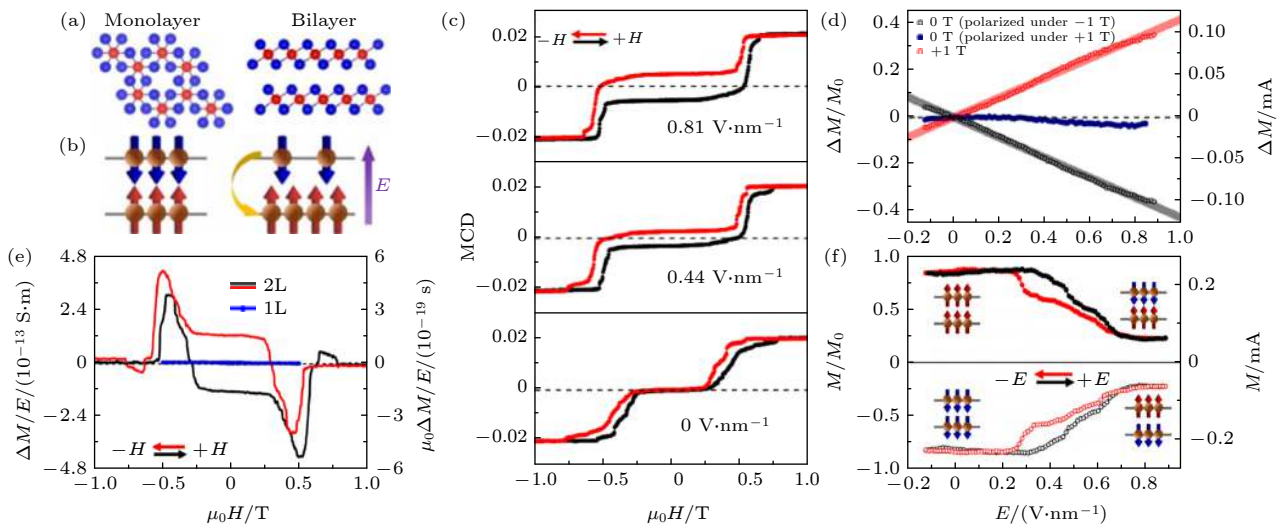


图 8 电场通过磁电效应调节  $\text{CrI}_3$  晶体的磁性 (a) 单层和双层  $\text{CrI}_3$  原子结构图; (b) 双层 AFM 相  $\text{CrI}_3$  电场诱导产生净磁示意图; (c) 4 K 时 MCD 信号在不同外加电场下与磁场的关系; (d) 4 K 时不同磁场下电场产生的磁化强度  $\Delta M$ , 以及相对磁化强度  $\Delta M/M_0$  关于外加电场的关系; (e) 4 K 温度下磁化强度对外加电场变化率随磁场的变化; (f) 双层  $\text{CrI}_3$  的磁化强度  $M$  和归一化磁化强度  $M/M_0$  在两个固定磁场 ( $\pm 0.44 \text{ T}$ ) 与外加电场的关系图. 数据来源于参考文献<sup>[67]</sup>

Fig. 8. Control the magnetism of  $\text{CrI}_3$  via magnetoelectric effect: (a) Top view of monolayer (left panel) and side view of bilayer (right panel)  $\text{CrI}_3$  crystal; (b) antiferromagnetic bilayer  $\text{CrI}_3$  consists of two individual ferromagnetic monolayers with antiferromagnetic interlayer couplings. Schematic of nonzero net magnetization induced by electric field in bilayer  $\text{CrI}_3$  crystals; (c) MCD signal varies with magnetic field at different displacement electric field as indicated in the legends. The black and red curves stand for forward and backward sweeps of magnetic field; (d) electric field induced relative (left axis) and absolute (right axis) of magnetization as function of electric field at  $T = 4 \text{ K}$ ; (e) change rate of magnetization with displacement electric field as a function of magnetic field for bilayer and monolayer  $\text{CrI}_3$  flakes at 4 K; (f) absolute and relative magnetization of bilayer  $\text{CrI}_3$  as a function of electric field at fixed vertical magnetic field (filled:  $0.44 \text{ T}$ ; empty:  $-0.44 \text{ T}$ ). Data from Ref. <sup>[67]</sup>.

可以通过静压力调控. 对于二维磁性材料, Li 等<sup>[30]</sup>通过对 2—9 层  $\text{CrI}_3$  垂直隧穿器件施加高达 2 GPa 的静水压力后对材料系统的磁学性质和晶体结构进行了一系列观测.  $\text{CrI}_3$  的堆叠方式有两种, 一种为单斜相, 另一种为三方相 (图 9(a)). 两者的拉曼振动模式对偏振角的依赖关系不同: 对于三方相  $\text{CrI}_3$ ,  $107\text{ cm}^{-1}$  处的  $E_g$  振动峰的位置与强度和偏振角无关 (图 9(b)), 而对于单斜相  $\text{CrI}_3$ , 在  $107\text{ cm}^{-1}$  处的  $E_g$  振动峰裂分为  $A_g$  和  $B_g$  两个振动峰, 峰的强度与偏振角有关 (图 9(c)). 在该实验中, 向  $\text{CrI}_3$  器件施加 1.8 GPa 的压力在零场处几乎所有区域都出现了明显更高的 MCD 信号, 且清晰地观察到以零磁场为中心的磁滞回线 (图 10(a) 和图 10(b)). 偏振拉曼光谱对偏转角度的依赖性也在施加压力后淬灭 (图 10(c) 和图 10(d)). 此外, 压力可以调节  $\text{CrI}_3$  隧穿结器件的隧穿电导<sup>[30]</sup>. 如图 10(e) 所示, 在双层  $\text{CrI}_3$  隧穿结中, 未施加压力时隧穿电导在 0.75 T 左右突然变大. 当压力逐渐增大时, 隧穿

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

施加压力前后拉曼光谱对偏转角度依赖关系的变化, 说明了施加静压力可以导致  $\text{CrI}_3$  晶体结构由单斜向三方晶相的转变. 在三方晶相中,  $\text{CrI}_3$  的层间耦合则是铁磁性的. 这与二层与五层晶体中压力引起的 MCD 谱的变化以及在二层中隧穿磁电导随压力的演化趋势相一致. 且更进一步, 图 10(e) 表明即便在施加压力后再撤去压力, 晶体磁电导也无法恢复初始状态, 说明由于压力造成的磁性转变是不可逆过程. 两个研究团队的结果, 共同证明在二维范德瓦耳斯磁性材料体系中, 静压力可以通过改变层间间距以及层间堆叠方式, 进一步影响层间磁性耦合的形式及强度, 最终实现同一体系中不同磁序的转化.

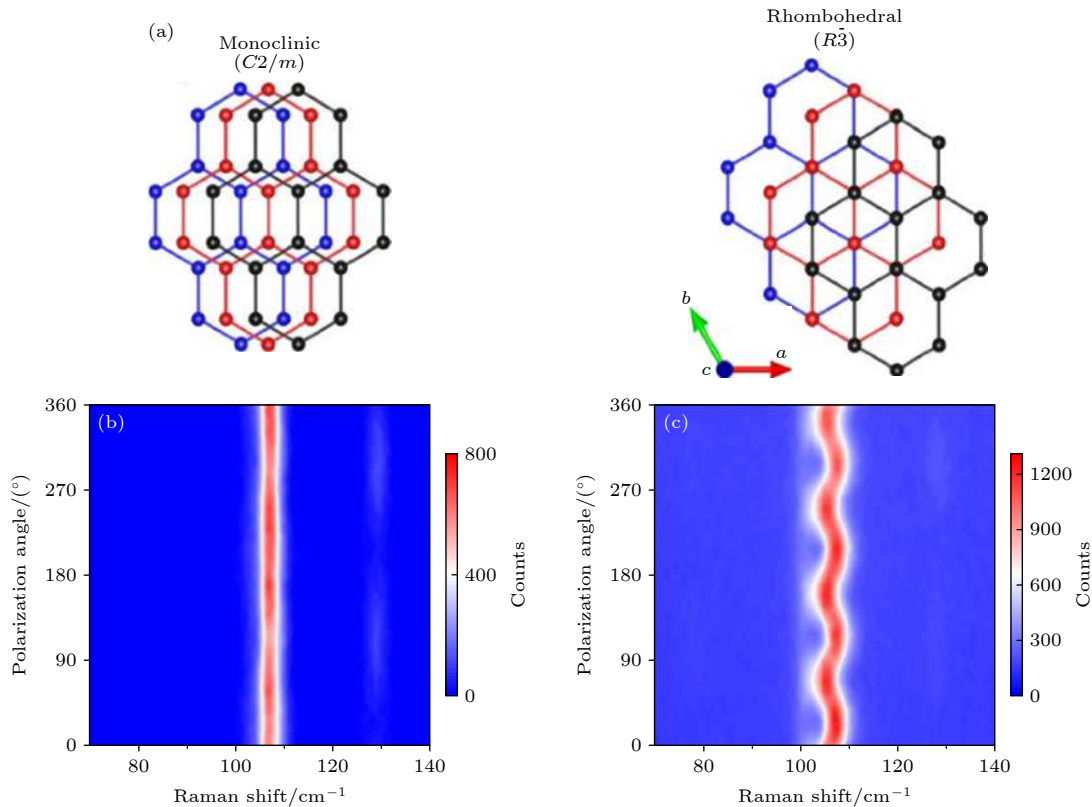


图 9 拉曼光谱揭示静压力引起的隧穿器件中  $\text{CrI}_3$  堆叠方式的变化 (a) 单斜相和三方相  $\text{CrI}_3$  的层间堆叠顺序, 蓝色、红色和黑色球分别代表不同层中的 Cr 原子; (b) 单斜相  $\text{CrI}_3$  的偏振拉曼光谱; (c) 三方相  $\text{CrI}_3$  的偏振拉曼光谱. 数据来源于参考文献 [30]

Fig. 9. Raman spectrum reveal the change of  $\text{CrI}_3$  layer stacking order in tunneling devices: (a) Monoclinic (left panel) and rhombohedral (right panel) crystals order of  $\text{CrI}_3$ ; (b), (c) polarization dependences of Raman spectrum of  $\text{CrI}_3$  in monoclinic and rhombohedral phases respectively. Data from Ref. [30].

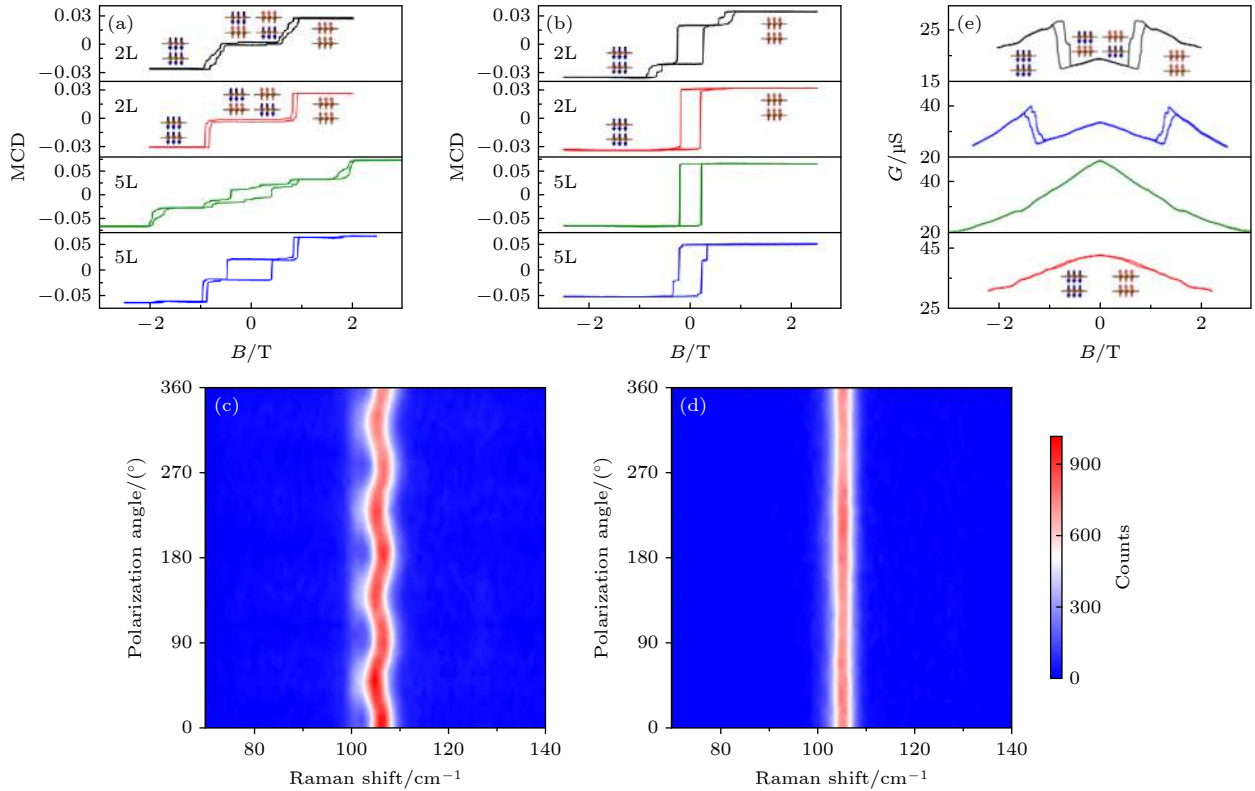


图 10 施加压力前后磁圆二色谱、偏振拉曼和隧穿电导的变化 (a) 施加 1.8 GPa 压力前两层和五层 CrI<sub>3</sub> 的 MCD 图像; (b) 施加 1.8 GPa 压力后两层和五层 CrI<sub>3</sub> 的 MCD 图像; (c), (d) 在温度为 300 K 时, 施加 1.8 GPa 静压力之前 (c) 与之后 (d) 五层 CrI<sub>3</sub> 拉曼光谱随偏转角度的变化; (e) 温度为 1.7 K 时, 施加压力为 0, 1, 1.8, 0 GPa (从上到下) 时双层 CrI<sub>3</sub> 隧穿结器件的隧穿电导随磁场强度的变化图像; 数据来源于参考文献 [30].

Fig. 10. Comparing the MCD signal, polarized Raman spectrum and tunneling conductance before and after applying a high pressure: MCD signals of bilayer and five layer CrI<sub>3</sub> crystals before (a) and after (b) applying the pressure; polarized Raman spectrum of five-layer CrI<sub>3</sub> before (c) and after (d) applying a pressure of 1.8 GPa; (e) tunneling conductance of bilayer CrI<sub>3</sub> device at pressure of 0, 1, 1.8 and 0 GPa (from top panel to bottom panel) at  $T = 1.7$  K. Data from Ref. [30].

## 5 总结与展望

本文围绕 CrI<sub>3</sub> 二维磁性材料介绍了其制备方法、磁结构的表征及其调控手段. 光学方面表征手段主要有单自旋显微技术, MOKE 以及 MCD; 电学方面则是通过检测隧穿磁电阻在不同温度及磁场下的行为来间接探测有温度、电场、磁场等因素驱动的磁学相变. 然后重点总结了对二维范德瓦耳斯磁性材料中磁序的调控手段. 电学调控主要是通过静电掺杂改变材料化学势, 从而调整材料中的自旋交换作用, 达到调控材料磁序的目的. 静电场则主要是通过磁电效应改变晶体的磁序.

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

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

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



## 参考文献

- [1] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V 2004 *Science* **306** 666
- [2] Kadantsev E S, Hawrylak P 2012 *Solid State Commun.* **152** 909
- [3] Miró P, Ghorbani-Asl M, Heine T 2013 *Adv. Mater.* **25** 5473
- [4] Splendiani A, Sun L, Zhang Y 2010 *Nano Lett.* **10** 1271
- [5] Yoon Y, Ganapathi K, Salahuddin S 2011 *Nano Lett.* **11** 3768
- [6] Liu W, Kang J, Sarkar D 2013 *Nano Lett.* **13** 1983
- [7] Zhao W, Ghorannevis Z, Chu L 2013 *ACS Nano* **7** 791
- [8] Ling X, Wang H, Huang S 2015 *Proc. Natl. Acad. Sci.* **112** 4523
- [9] Li L, Yu Y, Ye G J 2014 *Nat. Nanotechnol.* **9** 372
- [10] Liu L, Feng Y P, Shen Z X 2003 *Phys. Rev. B* **68** 104102
- [11] Song L, Ci L, Lu H 2010 *Nano Lett.* **10** 3209
- [12] Gupta A, Sakthivel T, Seal S 2015 *Prog. Mater. Sci.* **73** 44
- [13] Zhang J L, Han C, Hu Z 2018 *Adv. Mater.* **30** 1802207
- [14] Mak K F, Shan J 2016 *Nat. Photonics* **10** 216
- [15] Roy P K, Luxa J, Sofer Z 2020 *Nanoscale* **12** 10430
- [16] Mermin N D, Wagner H 1966 *Phys. Rev. Lett.* **17** 1133
- [17] Irkhin V Y, Katanin A A 1999 *Phys. Rev. B* **60** 2990
- [18] Gong C, Li L, Li Z, Ji H W, Stern A, Xia Y, Cao T, Bao W, Wang C Z, Wang Y, Qiu Z Q, Cava R J, Louie S G, Xia J, Zhang X 2017 *Nature* **546** 265
- [19] Huang B, Clark G, Navarro-Moratalla E, Klein D R, Cheng R, Seyler K L, Zhong D, Schmidgall E, McGuire M A, Cobden D H, Yao W, Xiao D, Jarillo-Herrero P, Xu X D 2017 *Nature* **546** 270
- [20] Jiang S, Li L, Wang Z 2018 *Nat. Nanotechnol.* **13** 549
- [21] Baidya S, Yu J, Kim C H 2018 *Phys. Rev. B* **98** 155148
- [22] Zhao Y, Lin L, Zhou Q 2018 *Nano Lett.* **18** 2943
- [23] Huang B, Cenker J, Zhang X 2020 *Nat. Nanotechnol.* **15** 212
- [24] Zhu M, Yao H, Jiang L 2020 *Appl. Phys. Lett.* **116** 022404
- [25] Seyler K L, Zhong D, Klein D R 2018 *Nat. Phys.* **14** 277
- [26] Sun Z, Yi Y, Song T 2019 *Nature* **572** 497
- [27] Jin W, Kim H H, Ye Z 2020 *Nat. Commun.* **11** 4780
- [28] Mukherjee A, Shayan K, Li L 2020 *Nat. Commun.* **11** 5502
- [29] Klein D R, MacNeill D, Lado J L 2018 *Science* **360** 1218
- [30] Li T, Jiang S, Sivadas N 2019 *Nat. Mater.* **18** 1303
- [31] Wang Z, Gibertini M, Dumcenco D 2019 *Nat. Nanotechnol.* **14** 1116
- [32] Jiang S, Li L, Wang Z 2019 *Nat. Electron.* **2** 159
- [33] Kim H H, Jiang S, Yang B 2020 *Adv. Mater.* **32** 1905433
- [34] Wang Z, Gutiérrez-Lezama I, Ubrig N, Kroner M, Gibertini M, Taniguchi T, Watanabe K, Imamoglu A, Giannini E, Morpurgo A F 2018 *Nat. Commun.* **9** 2516
- [35] McGuire M A, Dixit H, Cooper V R 2015 *Chem. Mater.* **27** 612
- [36] Yang W, Chen G, Shi Z 2013 *Nat. Mater.* **12** 792
- [37] Zhang J, Yu H, Chen W 2014 *ACS Nano* **8** 6024
- [38] Wang Q, Li N, Tang J 2020 *Nano Lett.* **20** 7193
- [39] Huang Y, Pan Y H, Yang R 2020 *Nat. Commun.* **11** 2453
- [40] Li H, Wu J, Yin Z 2014 *Acc. Chem. Res.* **47** 1067
- [41] Velický M, Toth P S, Rakowski A M 2017 *Nat. Commun.* **8** 1
- [42] Nakano M, Wang Y, Kashiwabara Y 2017 *Nano Lett.* **17** 5595
- [43] Yuan X, Tang L, Liu S 2015 *Nano Lett.* **15** 3571
- [44] Hao W, Marichy C, Journet C 2019 *2D Mater.* **6** 012001
- [45] Cai J, Han X, Wang X 2020 *Matter* **2** 587
- [46] Levita G, Restuccia P, Righi M C 2016 *Carbon* **107** 878
- [47] Zacharia R, Ulbricht H, Hertel T 2004 *Phys. Rev. B* **69** 155406
- [48] Habib M, Muhammad Z, Khan R 2018 *Nanotechnology* **29** 115701
- [49] McGuire M A, Clark G, Santosh K C, Chance W M, Jellison G. E, Cooper V R, Xu X, Sales B C 2017 *Phys. Rev. Mater.* **1** 014001
- [50] Grönke M, Buschbeck B, Schmidt P, Valldor M, Oswald S, Hao Q, Lubk A, Wolf D, Steiner U, Büchner B, Hampel S 2019 *Adv. Mater. Interfaces* **6** 1901410
- [51] Du K, Wang X, Liu Y 2016 *ACS Nano* **10** 1738
- [52] Kim H H, Yang B, Li S, Jiang S W, Jin C H, Tao Z, Nichols G, Sfistikakis F, Zhong S Z, Li C, Tian S J, Cory D, Miao G X, Shan J, Mak K F, Lei H C, Sun K, Zhao L Y, Tsien A 2019 *Proc. Natl. Acad. Sci.* **116** 11131
- [53] Li P, Wang C, Zhang J H, Chen S W, Guo D H, Ji W, Zhong D Y 2020 *Sci. Bull.* **65** 1064
- [54] Chen W J, Sun Z Y, Wang Z J, Gu L H, Xu X D, Wu S W, Gao C L 2019 *Science* **366** 983
- [55] Nakano M, Wang Y, Yoshida S, Matsuoka H, Majima Y, Ikeda K, Hirata Y, Takeda Y, Wadati H, Kohama Y, Ohigashi Y, Sakano M, Ishizaka K, Iwasa Y 2019 *Nano Lett.* **12** 8806
- [56] Liu S, Yuan X, Zhou Y 2017 *NPJ 2D Mater. Appl.* **1** 30
- [57] Thiel L, Wang Z, Tschudin M A, Rohner D, Gutiérrez-Lezama I, Ubrig N, Gibertini M, Giannini E, Morpurgo A F, Maletinsky P 2019 *Science* **364** 973
- [58] Mak K F, Shan J, Ralph D C 2019 *Nat. Rev. Phys.* **1** 646
- [59] Jiang S, Xie H, Shan J 2020 *Nat. Mater.* **19** 1295
- [60] Song T, Fei Z, Yankowitz M 2019 *Nat. Mater.* **18** 1298
- [61] Wang X, Du K, Liu Y Y F 2016 *2D Mater.* **3** 031009
- [62] Long G, Henck H, Gibertini M 2020 *Nano Lett.* **20** 2452
- [63] Song T, Cai X, Tu M W Y 2018 *Science* **360** 1214
- [64] Huang B, Clark G, Klein D R 2018 *Nat. Nanotechnol.* **13** 544
- [65] Fallahazad B, Movva H C P, Kim K, Larentis S, Taniguchi T, Watanabe K, Banerjee S K, Tutuc E 2016 *Phys. Rev. Lett.* **116** 086601
- [66] Wang H, Eyert V, Schwingenschlögl U 2011 *J. Phys. Condens. Matter.* **23** 116003
- [67] Jiang S, Shan J, Mak K F 2018 *Nat. Mater.* **17** 406
- [68] Arima T H 2008 *J. Phys. Condens. Matter.* **20** 434211
- [69] Fiebig M 2005 *J. Phys. D* **38** R123
- [70] Eerenstein W, Mathur N D, Scott J F 2006 *Nature* **442** 759
- [71] Jacobs I S, Lawrence P E 1967 *Phys. Rev.* **164** 866

## SPECIAL TOPIC—Two-dimensional magnetic materials

Probe and manipulation of magnetism of  
two-dimensional  $\text{CrI}_3$  crystal\*Zhang Song-Ge<sup>1)2)#</sup>    Chen Yu-Tong<sup>1)3)#</sup>    Wang Ning<sup>4)</sup>    Chai Yang<sup>3)</sup>  
Long Gen<sup>1)†</sup>    Zhang Guang-Yu<sup>1)5)‡</sup>1) (*Songshan Lake Materials Laboratory, Dongguan 523808, China*)2) (*Institute of Textiles and Clothing, The Hong Kong Polytechnic University, Hong Kong 999077, China*)3) (*Department of Applied Physics, The Hong Kong Polytechnic University, Hong Kong 999077, China*)4) (*Department of Physics, The Hong Kong University of Science and Technology, Hong Kong 999077, China*)5) (*Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics, School of Physical Sciences, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*)

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

## Abstract

For a long time, it has been generally acknowledged that low-dimensional (lower than three-dimensions) long-range orders cannot stay stable at any finite temperature, because temperature-induced fluctuations can destroy any long-range orders in low-dimensional systems supported by isotropic short-range interactions. However, this theorem requires that the interaction must be short-range and isotropic. In fact, many low-dimensional systems do not meet these two requirements. For example, due to the strong anisotropy in two-dimensional  $\text{CrI}_3$  crystals, there is a band gap in the magnon spectrum. When the excitation energy from temperature is much lower than the band gap, the magneton cannot be excited by temperature on a large scale, and the long-range magnetic order in the two-dimensional system will not be destroyed. Various methods have been used to characterize the magnetic order in atomically thin  $\text{CrI}_3$  crystals, and a lot of attempts have been made to manipulate the magnetic structure in the system. Focusing on  $\text{CrI}_3$ , in this article we review the recent studies on growth, magnetic structure measurement and manipulation of two-dimensional magnetic materials, and also discuss the prospects for the next phase of research from the perspectives of basic condensed matter physics research and electronic engineering applications.

**Keywords:**  $\text{CrI}_3$ , two-dimensional magnets, magnetism measurement, magnetism manipulation**PACS:** 75.70.-i, 75.50.-y, 75.50.Pp**DOI:** 10.7498/aps.70.20202197

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

# These authors contributed equally.

† Corresponding author. E-mail: [longgen@sslslab.org.cn](mailto:longgen@sslslab.org.cn)

‡ Corresponding author. E-mail: [gyzhang@sslslab.org.cn](mailto:gyzhang@sslslab.org.cn)