

二维磁性过渡金属卤化物的分子束外延制备及物性调控

李培根 张济海 陶野 钟定永

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

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

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 127505 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20220727

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220727>

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

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

超高真空条件下分子束外延生长的单层二维原子晶体材料的研究进展

Research progress of monolayer two-dimensional atomic crystal materials grown by molecular beam epitaxy in ultra-high vacuum conditions

物理学报. 2020, 69(11): 118101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200174>

二维拓扑绝缘体的扫描隧道显微镜研究

Scanning tunneling microscopy study on two-dimensional topological insulators

物理学报. 2019, 68(22): 226801 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20191631>

超高真空构筑新型二维材料及其异质结构

Novel two-dimensional materials and their heterostructures constructed in ultra-high vacuum

物理学报. 2022, 71(10): 106801 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20212407>

二维过渡金属硫属化合物相变方法的研究进展

Research progress of two-dimensional transition metal dichalcogenide phase transition methods

物理学报. 2020, 69(24): 246101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200965>

一种铅铋合金薄膜低温相的结构及超导物性表征

Characterization of structure and superconducting properties of low-temperature phase of Pb-Bi alloy films

物理学报. 2021, 70(17): 170703 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210482>

Be, Si掺杂调控GaAs纳米线结构相变及光学特性

Studies of Be, Si doping regulated GaAs nanowires for phase transition and optical properties

物理学报. 2021, 70(20): 207804 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210782>

专题: 低维材料的新奇物性

二维磁性过渡金属卤化物的分子束外延制备及物性调控*

李培根¹⁾²⁾ 张济海¹⁾²⁾ 陶野¹⁾²⁾ 钟定永^{1)2)†}

1) (中山大学物理学院, 广州 510275)

2) (中山大学, 光电材料与技术国家重点实验室, 广州 510275)

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

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

关键词: 过渡金属卤化物, 分子束外延, 扫描隧道显微术, 二维磁性**PACS:** 75.70.Ak, 68.37.Ef, 37.20.+j**DOI:** 10.7498/aps.71.20220727

1 引言

二维材料, 是指具有单层或少层原子厚度且表面无悬挂键的二维晶体^[1]. 2004 年, 英国曼彻斯特大学物理学家 Geim 和 Novoselov 采用微机械剥离法成功分离出单层厚度的石墨, 即石墨烯^[2], 首先实现了真正意义上的二维材料. 除了石墨烯以外, 单元素烯类^[3]、过渡金属碳 (氮) 化合物^[4]、过渡金属硫族化物 (TMDCs)^[5]、六方氮化硼^[6]等新型二维材料的发现丰富了二维材料大家族. 这个大家族现在已经囊括了具有金属、半金属、半导体、绝缘体和超导体等不同电学性质的成员. 更重要的是, 二维材料层间以范德瓦耳斯 (vdW) 相互作用

结合, 可以简单地采用堆垛不同电学性质的二维材料的方法构建性能优异的功能电子器件^[7-9], 有助于得到具有柔性、超薄等特性的新一代电子设备.

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

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

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

向同性 Heisenberg 体系中自旋波是无能隙激发, 很难存在长程磁有序. 早期的二维磁性体系相关实验研究主要集中于在非磁的二维材料中通过引入外部微扰来诱导磁性. 例如, 可以通过吸附氢原子^[11,12]、引入空位缺陷^[13]、掺杂磁性原子^[14]在石墨烯中诱导局域磁矩, 也可以通过引入钇铁石榴石^[15]等磁性衬底产生磁近邻效应诱导出长程磁有序. 然而, 这些外部微扰诱导的磁结构容易受到缺陷类型、掺杂浓度和界面散射等因素影响, 限制了进一步在实际器件中的应用. 因此, 寻求具有本征磁性的二维材料是实现低维自旋电子器件的关键. 2017 年, 美国华盛顿大学许晓栋课题组和美国加州大学伯克利分校张翔课题组通过磁光克尔效应 (MOKE) 分别在单层 CrI_3 ^[16] 和双层 $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ ^[17] 中发现了长程铁磁序, 这两种二维本征磁性材料的发现说明 vdW 磁性材料的本征磁有序可能延续到单层极限, 为二维磁性研究打开了一扇新的大门. 随后, FePS_3 ^[18], VSe_2 ^[19], CrBr_3 ^[20,21], CrCl_3 ^[22], $\text{Fe}_3\text{Ge}_2\text{Te}_2$ ^[23,24], MnBi_2Te_4 ^[25,26] 等多种 vdW 二维磁性材料相继被证明具有长程磁有序. 二维磁性材料中的磁各向异性是其能够绕过 Mermin-Wagner 定理限制, 在有限温度保持长程磁有序的原因. 对于二维体系, 当引入磁各向异性时, 自旋波从无能隙激发转变为有能隙激发, 可以抵抗一定的热涨落, 从而保持长程磁有序. 除了打开自旋波激发的能隙, 磁各向异性对二维材料的磁结构也有显著的影响: 对于 CrI_3 和 CrBr_3 , 其磁易轴垂直于材料所在平面, 可以由自旋限定在向上或者向下的二维 Ising 模型来描述^[16,20,27]; 而 CrCl_3 的磁易轴位于面内, 其磁结构符合自旋限定在平面内的二维 XY 模型^[22]; 对于 $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ 而言, 其磁有序可以由各向异性的二维 Heisenberg 模型来描述^[17,28].

磁性 vdW 晶体具有天然的层状结构和高度结晶性, 为制备本征二维磁性材料提供了广阔的来源. 过渡金属卤化物就是其中典型的代表, 其内部的过渡金属阳离子可以具有部分填充的 d 轨道而带有净磁矩, 具备产生宏观磁有序的基础. 由于 vdW 材料层间结合较弱, 机械剥离法首先被用来制备二维磁性材料, 目前已成功在过渡金属卤化物 CrI_3 ^[16], CrCl_3 ^[29], CrBr_3 ^[21] 和 VI_3 ^[30,31] 晶体中剥离出单层或少层样品, 结合 MOKE、隧穿磁阻效应、极化光致发光、X 射线磁圆二色性谱 (XMCD) 等磁性探测手段证实了其具有自发的铁磁或反铁

磁序. 机械剥离方法是一种廉价且容易制备出高质量二维材料的方法, 然而基于这种制备方法得到的样品层数的可控性较差, 且样品尺寸一般在微米量级, 虽然足够进行实验室中的研究, 但不足以满足大规模工业化生产的需要. 因此, 需要发展能够得到大规模高品质二维磁性材料的制备方法. 化学气相沉积方法 (CVD) 被认为是一种迅速而有效的合成各种二维晶体的方法, 通过调整 CVD 过程中的生长参数来实现可控生长, 此方法也被用于合成二维磁性材料^[32–34]. 实际上, CVD 方法更容易制备相对较厚的二维纳米片, 较难获得单层极限的二维磁性材料. 分子束外延 (MBE) 生长作为一种广泛应用于基础研究和工业领域的薄膜生长技术, 在制备单层薄膜样品上具有独特优势, 适用于制备单层的二维磁性材料. 通过调节沉积速率和衬底温度等生长参数, 可以精准控制每一原子层的生长模式, 从而获得高质量的二维或薄膜样品. 除了制备单一化学组分的二维磁性材料薄膜, MBE 这种精细的生长方式还可以用于制备二维磁性异质结, 这为构筑各种自旋电子学异质结器件提供了便利. 更重要的是, MBE 可以与扫描隧道显微镜 (STM)、XMCD 等超高真空环境下的表面分析技术结合, 实现对二维磁性材料的结构及磁性特征的原位研究. 本文总结了近几年 MBE 生长二维磁性过渡金属卤化物的进展, 详细介绍了二维磁性过渡金属卤化物的结构、电学和磁学性质, 同时, 讨论和分析了基于 MBE 对其物性调控的方法.

2 分子束外延技术

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

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

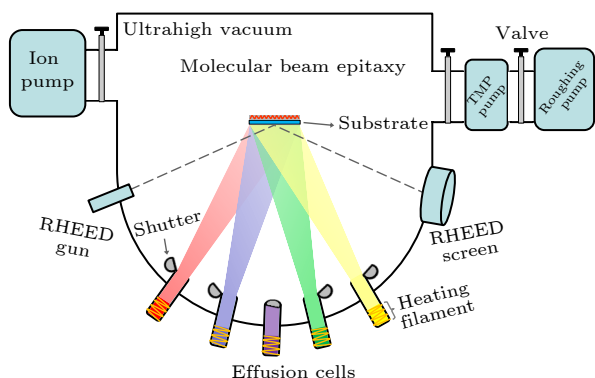


图 1 分子束外延设备示意图
Fig. 1. Schematic of molecular beam epitaxy.

3 MBE 制备二维磁性过渡金属卤化物

层状过渡金属卤化物 MX_y (M 为过渡金属元素, X 为卤族元素) 可以按照元素配比主要分为两大类: 二卤化物 (MX_2) 和三卤化物 (MX_3). 对于单层二卤化物 MX_2 , 每个过渡金属 M^{2+} 离子与 6 个卤素 X 离子配位形成三角晶格排列的边共享的八面体, 其中过渡金属 M^{2+} 离子位于八面体中心, 卤

素 X 离子位于八面体顶点, 如图 2(a) 所示. 理论预测的单层二卤化物铁磁材料有: CrI_2 ^[35], FeX_2 ^[36–38], CoX_2 ($X=\text{Cl}/\text{Br}$)^[36–38], NiCl_2 ^[39] 等. 反铁磁材料有: VX_2 ^[36–38], CrX_2 ($X=\text{Cl}/\text{Br}$)^[36–38], MnX_2 ^[36–38] 等. 另外还有螺旋磁材料 NiX_2 ($X=\text{Br}/\text{I}$)^[40,41], CoI_2 ^[42] 等. 对于单层三卤化物 MX_3 , 每个过渡金属 M^{3+} 离子与 6 个卤素 X 离子形成六角蜂窝晶格排列的边共享的八面体, 如图 2(b) 所示. 理论上预测的单层三卤化物铁磁材料^[43] 有: VX_3 , CrX_3 , MnX_3 , NiX_3 . 反铁磁材料^[43] 有 FeX_3 . 阻挫磁材料有 $\alpha\text{-RuCl}_3$ ^[44,45]. 详细的实验及理论预测的单层过渡金属卤化物的结构和磁性特征总结在表 1 中. 过渡金属卤化物具有丰富的磁结构以及层状 vdW 特征, 可以应用于基于二维磁性的自旋电子学器件, 也可以作为二维磁性相关的磁性基础研究平台. 利用 MBE 技术可以实现二维过渡金属卤化物的可控制备, 以下将以具体材料为线索, 详细介绍目前 MBE 生长二维磁性过渡金属卤化物的进展情况.

3.1 CrI_3

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

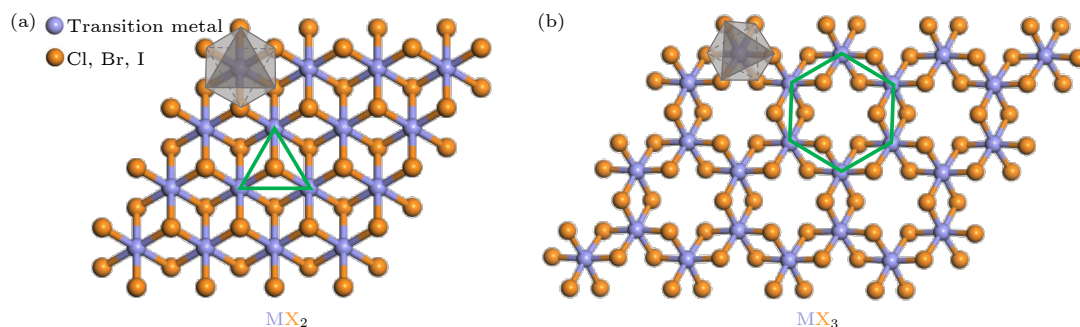


图 2 (a) 单层 MX_2 俯视图, 过渡金属 M^{2+} 离子与 6 个 X^- 离子配位形成三角晶格 (绿色三角形) 排列的边共享八面体 (灰色); (b) 单层 MX_3 俯视图, 过渡金属 M^{3+} 离子与 6 个 X^- 离子配位形成六角蜂窝晶格 (绿色六边形) 排列的边共享八面体 (灰色)

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

表 1 二维磁性过渡金属卤化物
Table 1. Two-dimensional magnetic transition metal halides.

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

表 1 (续) 二维磁性过渡金属卤化物
Table 1 (continued). Two-dimensional magnetic transition metal halides.

材料	面内晶格常数/Å	磁耦合	转变温度	磁易轴	单层电学性质	参考文献
CrI_3^*	6.95	FM/ intralayer AFM/ few L	$T_c = 61 \text{ K/bulk}$ $T_c = 45 \text{ K/1L}$	\perp	Semiconductor	[16, 63]
MnCl_3	6.21	FM/1L		//	DHM	[64]
MnBr_3	6.58	FM/1L		//	DHM	[64]
MnI_3	7.08	FM/1L		//	DHM	[64]
FeCl_3	6.22	HM/bulk FM/1L	$T_N = 15 \text{ K/bulk}$	\perp	Semiconductor	[65, 66]
FeBr_3	6.61	AFM/bulk FM	$T_N = 16 \text{ K/bulk}$	\perp	Semiconductor	[65, 67]
FeI_3	7.12	FM/1L		\perp	Semiconductor	[65]
NiCl_3	5.94	FM/1L	$T_c = 497 \text{ K/1L}$	\perp	DHM	[68]
NiBr_3	6.31	FM/1L	$T_c = 595 \text{ K/1L}$	//	DHM	[68]
NiI_3	6.82	FM/1L	$T_c = 682 \text{ K/1L}$	\perp	DHM	[68]
$\alpha\text{-RuCl}_3^*$	6.19	AFM QSL/bulk AFM QSL/1L	$T_N = 7 \text{ K/bulk}$		Mott insulator	[44, 45, 69]
RuBr_3	6.25	FM/1L		\perp	TI	[70]
RuI_3	7.10	FM/1 L	$T_c = 360 \text{ K/1L}$	\perp	TI	[70]

注: FM, AFM, HM, QSL分别表示铁磁态、反铁磁态、螺旋磁态、量子自旋液体态. 在表格中, 灰色填充表示理论计算预测的二维磁性过渡金属卤化物; 黄色填充表示已合成的二维磁性过渡金属卤化物, 但是还缺乏磁性表征; 绿色填充表示已证实的二维磁性过渡金属卤化物.

*表示已实现MBE制备的过渡金属卤化物. //和 \perp 分别表示平面内、平面外磁易轴. HM, DHM和TI分别表示磁性半金属、狄拉克半金属和拓扑绝缘体.

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

CrI_3 加热后会分解释放出碘原子, 难以实现单

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

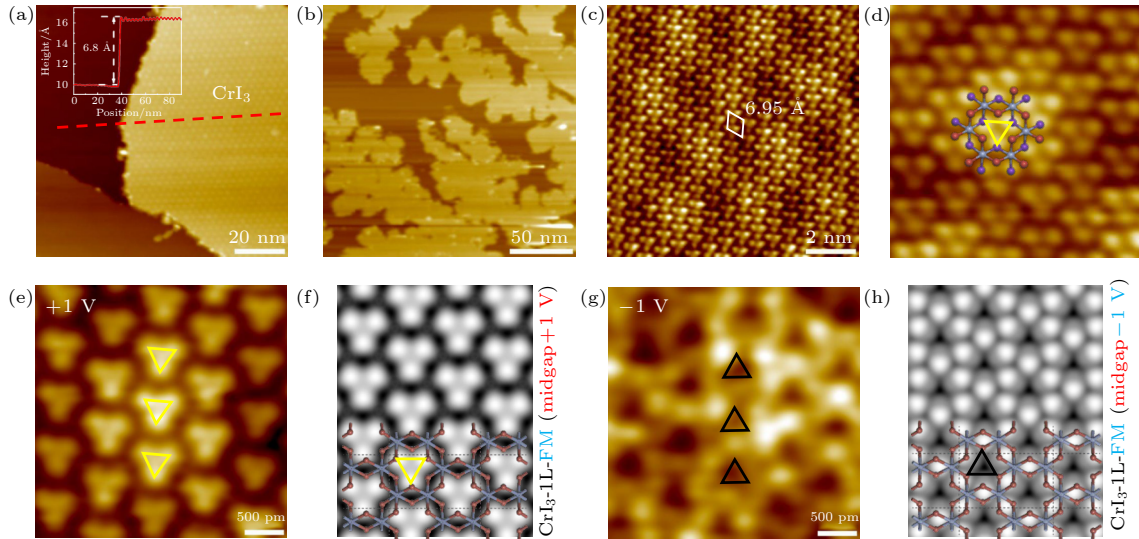


图 3 (a) 单层 CrI_3 生长在 Au(111) 表面; (b) 单层 CrI_3 生长在 HOPG 表面; (c), (d) 单层 CrI_3 原子分辨 STM 图; (e), (f) 单层 CrI_3 在偏压为 1 V 时的 STM 图和模拟图; (g), (h) 单层 CrI_3 在偏压为 -1 V 时的 STM 图和模拟图^[79]

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

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

3.2 CrBr_3

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

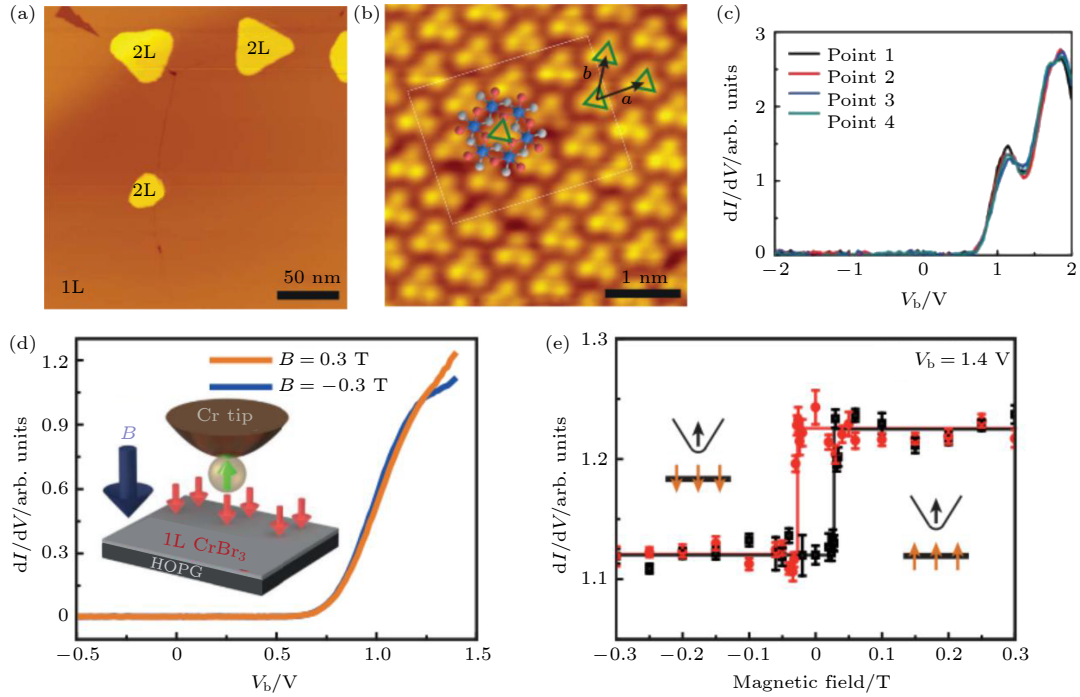


图 4 (a) 单层和双层 CrBr_3 生长在 HOPG 表面上; (b) 单层 CrBr_3 的原子分辨 STM 图; (c) 单层 CrBr_3 的 dI/dV 谱; (d) 单层 CrBr_3 的自旋极化隧穿谱; (e) 在偏压 1.4 V 处, 单层 CrBr_3 在不同磁场下的 dI/dV 信号^[20]

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

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

3.3 CrCl_3

与 CrI_3 和 CrBr_3 晶体结构类似, CrCl_3 体相具有低温下的菱方相和高温下的单斜相两种结构, 结构相变温度为 240 K^[83]. 与 CrI_3 和 CrBr_3 不同的是, CrCl_3 体相磁基态表现出反铁磁态, 其磁结构为易轴在平面内的层内铁磁排列, 层间反铁磁排列, 奈尔温度为 17 K^[61]. CrCl_3 晶体可以被机械剥离到双层极限, 由双层 CrCl_3 构成的垂直型磁性隧

道结证实了 CrCl_3 在双层极限下层间仍然呈反铁磁排列^[29]. 值得注意的是, 单层 CrCl_3 是一个平面内磁各向异性的二维体系, 可以近似视为自旋限定在平面内的二维 XY 模型. 在理论上, 二维 XY 模型在临界温度下系统会出现涡旋-反涡旋束缚态, 从而形成一个特殊的“准长程有序”, 这一转变即 Berezinskii-Kosterlitz-Thouless (BKT) 相变^[84–86]. 因此, 单层 CrCl_3 为研究 BKT 相变提供了一个很好的平台. 2021 年, 德国马克斯-普朗克研究所的 Parkin 团队^[22]成功地实现了在双层石墨烯/SiC 表面上的单层 CrCl_3 外延生长. 在单层 CrCl_3 外延生长过程中, CrCl_3 粉末被加热到 320 °C 呈分子束形式热蒸发到双层石墨烯/SiC 表面上, 同时保持衬底 150 °C, 制备的单层 CrCl_3 晶粒尺寸可以达到 200–300 nm, 如图 5(a) 所示. STS 测量的单层 CrCl_3 的带隙约为 1.6 eV, 远低于体相的带隙值 (3.0 eV)^[87], 表现出单层与体相的巨大差异. 由于 CrCl_3 磁性来源于 Cr^{3+} 中的 $3d^3$ 电子, 因此可以探测 Cr 在 $L_{2,3}$ ($2p \rightarrow 3d$ 偶极跃迁) 边的 XMCD 吸收光谱来表征单层 CrCl_3 的磁基态. 图 5(b) 展示了不同温度下变磁场测量 Cr 在 L_3 处的 XMCD

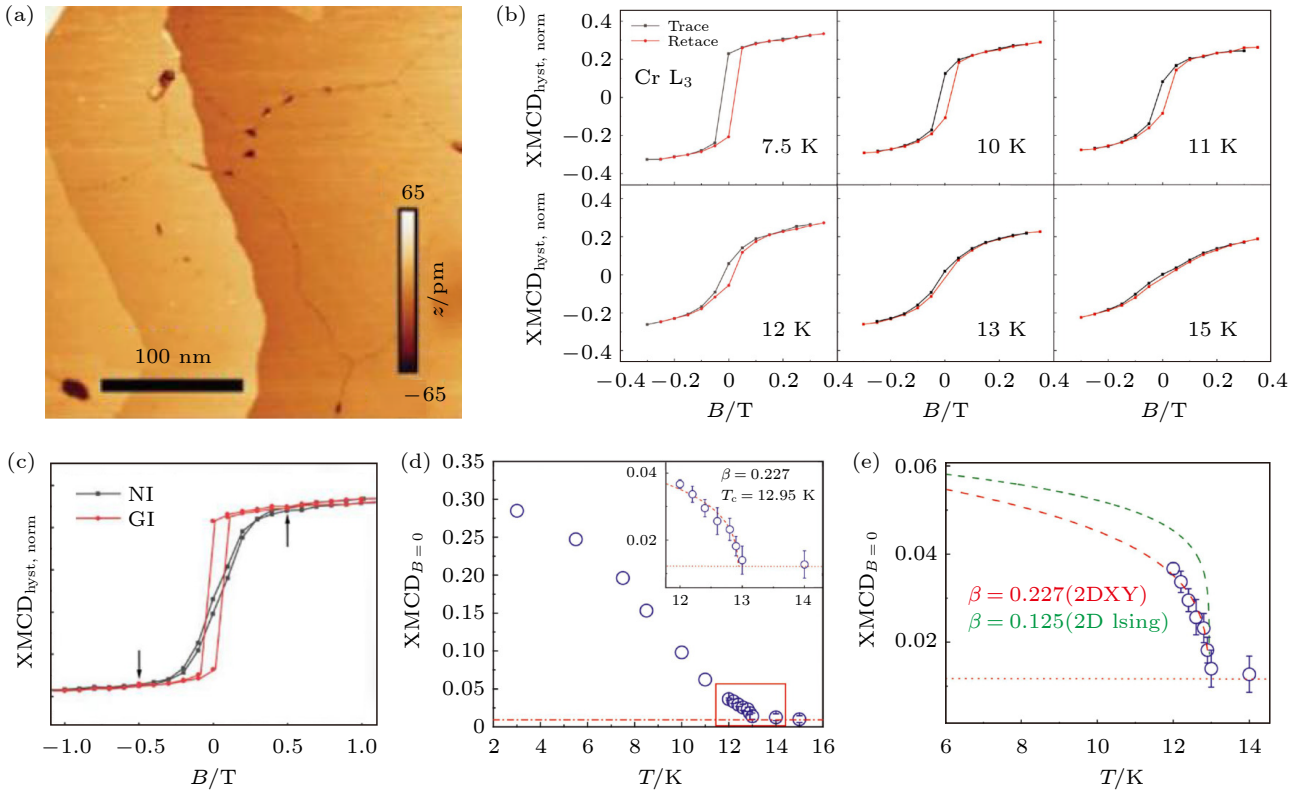


图 5 (a) 单层 CrCl₃ 生长在双层石墨烯的 SiC 表面上; (b) 不同温度下的单层 CrCl₃ 随外磁场变化的 XMCD 信号; (c) 掠入射和垂直入射的 XMCD 信号; (d), (e) 不同温度下, 在零磁场下的 XMCD 值^[22]

Fig. 5. Monolayer CrCl₃ grown on bilayer graphene/SiC surface; (b) XMCD signals of monolayer CrCl₃ with external magnetic field at different temperatures; (c) XMCD signals for grazing and normal incidence; (d), (e) XMCD values at zero magnetic field as a function of temperature^[22].

信号, 在低温下可以观测到磁滞回线, 证明了单层 CrCl₃ 的铁磁性, 其铁磁特征在 13 K 左右消失. 此外, 如图 5(c) 所示, 采用不同方向的 X 射线入射, 发现掠入射达到饱和磁化需要的磁场强度更小, 证实了单层 CrCl₃ 具有平面内的磁各向异性的特征. 进一步, 研究人员发现从铁磁态到顺磁态相变附近 (13 K), 磁化强度可以被 $M = M_0[1 - (T/T_c)]^\beta$ 所描述, 其中临界指数 β 为 0.227, 这与二维 XY 模型相符合, 如图 5(d) 和图 5(e).

3.4 α -RuCl₃

α -RuCl₃ 体相为 ABC 堆垛方式的单斜相, 隶属于 $C2/m$ 空间群^[88]. 另外, RuCl₃ 存在一种亚稳态的 β 相, 由边共享的 RuCl₆ 八面体组成的锯齿 (zigzag) 型链式结构构成, 隶属于 $P3c1$ 空间群^[89]. β 相在 450—600 °C 时发生结构相变转为 α 相. α -RuCl₃ 是一种强自旋-轨道耦合的层状 Mott 磁性绝缘体, 层内具有准二维蜂窝结构, 可能出现键依赖的 Kitaev 相互作用, 导致自旋在不同方向的键上

取向不同, 从而产生量子阻挫^[90]. 量子阻挫使得体系存在强的量子涨落, 在绝对零度仍然无法建立长程磁有序, 同时无序排列的自旋间存在长程的量子纠缠, 此即量子自旋液体 (QSL) 态. α -RuCl₃ 体相基态磁结构为面内 zigzag 相, 层间反铁磁排列, 磁有序转变温度为 7 K 或 14 K^[88]. 对 α -RuCl₃ 体相的非弹性中子散射和拉曼散射等实验均得到了连续统结果, 可能和 QSL 的分数激发特征有关^[45,91]. 单层 α -RuCl₃ 与块体相比更接近于理想的 Kitaev 模型, 其基态很可能是 QSL 态. 2021 年, 复旦大学高春雷课题组^[69] 成功地实现了单层 α 相和 β 相 RuCl₃ 在 HOPG 表面上的外延生长. 在生长过程中, 将无水 RuCl₃ 粉末加热到 324 °C 蒸发出 RuCl₃ 分子, HOPG 衬底保持在相对较低的 180 °C, 随后对生长后的样品进行 317 °C 的高温退火处理, 采用此方法可以制备高占比的 α 相单层 RuCl₃, 大范围 STM 图像如图 6(a) 所示. 单层 α -RuCl₃ 的高分辨 STM 图像表现为上层 Cl 原子构成的三角晶格, 晶格常数为 6.19 Å, 如图 6(b) 所示. STS 表明在

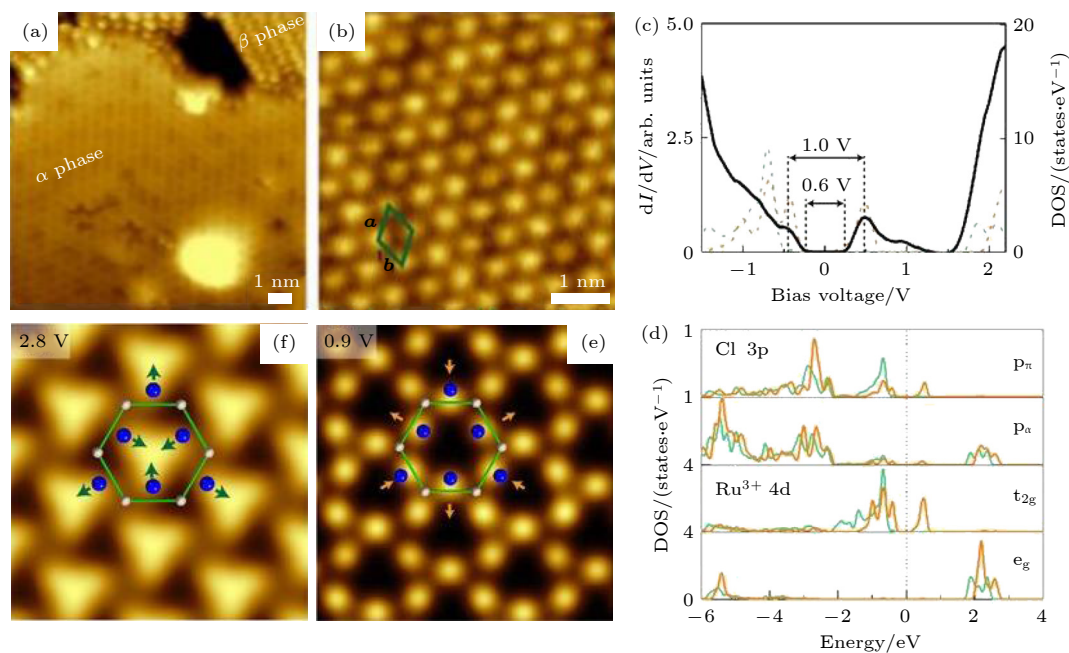


图 6 (a) α - RuCl_3 和 β - RuCl_3 在 HOPG 表面大范围 STM 图; (b) α - RuCl_3 的高分辨 STM 图; (c) 单层 α - RuCl_3 的扫描隧道谱; (d) DFT 计算得到的各分态密度; (e), (f) 不同偏压下的恒流模式 STM 图 [69]

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

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

3.5 CrI_2

CrI_2 作为 CrI_3 的兄弟材料, 在二维磁性材料研究之初就受到关注. DFT 计算对比了可能的 1T 相与 1H 相结构, 认为单层 CrI_2 具有类似 TMDCs 中的 1T 相结构, 并在此基础上认为其具有反铁磁基态 [38,92]. 多个课题组在 SiC 上的双层石墨 [35,93] 以及 Au(111) [79] 衬底上通过 MBE 方法获得了单层 CrI_2 , 制备方法是采用铬与碘的共沉积, 衬底保

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

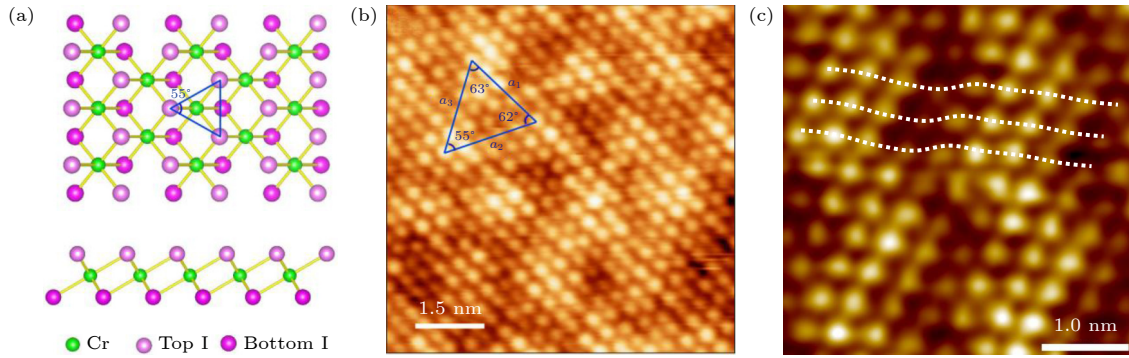


图 7 (a) 具有 Jahn-Teller 效应的单层 CrI_2 的俯视图和侧视图^[35]; (b) 单层 CrI_2 在 SiC 的双层石墨表面^[35]; (c) 单层 CrI_2 在 Au(111) 表面^[79]

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

3.6 FeCl_2

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

20° 时, 岛的表现高度达到最高, 如图 8(e) 所示, 这被归因于隧穿过程中绝缘体 FeCl_2 能带的动量滤波效应. 然而, 目前单层 FeCl_2 的磁性和半金属性尚未得到实验证实, 采用自旋极化 STM 进行表征是一个证明这些性质的可行方案.

3.7 NiBr_2

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

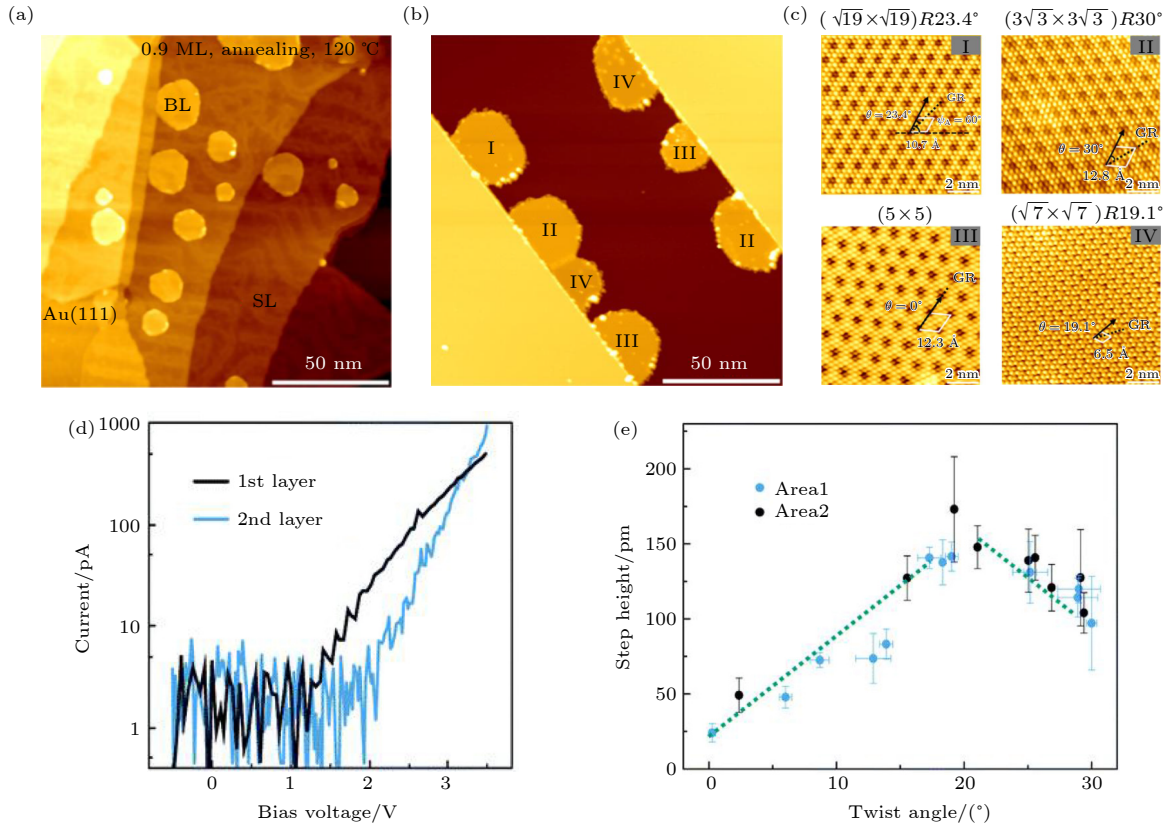


图 8 (a) 单层 FeCl_2 生长在 $\text{Au}(111)$ 表面上^[101]; (b) 单层 FeCl_2 生长在 HOPG 表面上^[101]; (c) 单层 FeCl_2 在 HOPG 表面的各种 moiré 云纹结构^[101]; (d) 单层和双层 FeCl_2 在 HOPG 表面的 $I-V$ 曲线^[102]; (e) moiré 转角与 FeCl_2 岛高的关系图^[102]

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

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

3.8 其他

除了上述过渡金属卤化物以外, 清华大学陈曦课题组^[93]以 CrI_3 作为碘源, 通过多源生长, 实现了在双层石墨烯/SiC 表面上外延生长单层 MnI_2 , GdI_3 等多种金属碘化物. 其中 MnI_2 的大范围形貌图如图 10(a) 所示, Mn 和 I 源分别被加热到 680 °C 和 236 °C, 束流比超过 1:10, 衬底保持 210 °C. 高分辨 STM 表明单层 MnI_2 形貌表现为碘原子的密

排结构, 平面内晶格常数为 4.14 Å. STS 确认单层 MnI_2 是带隙约为 4.4 eV 的绝缘体. 理论上预言^[36,38]单层 MnI_2 为 120°反铁磁态, 其磁结构需要后续的磁性表征来证实.

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

4 物性调控

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

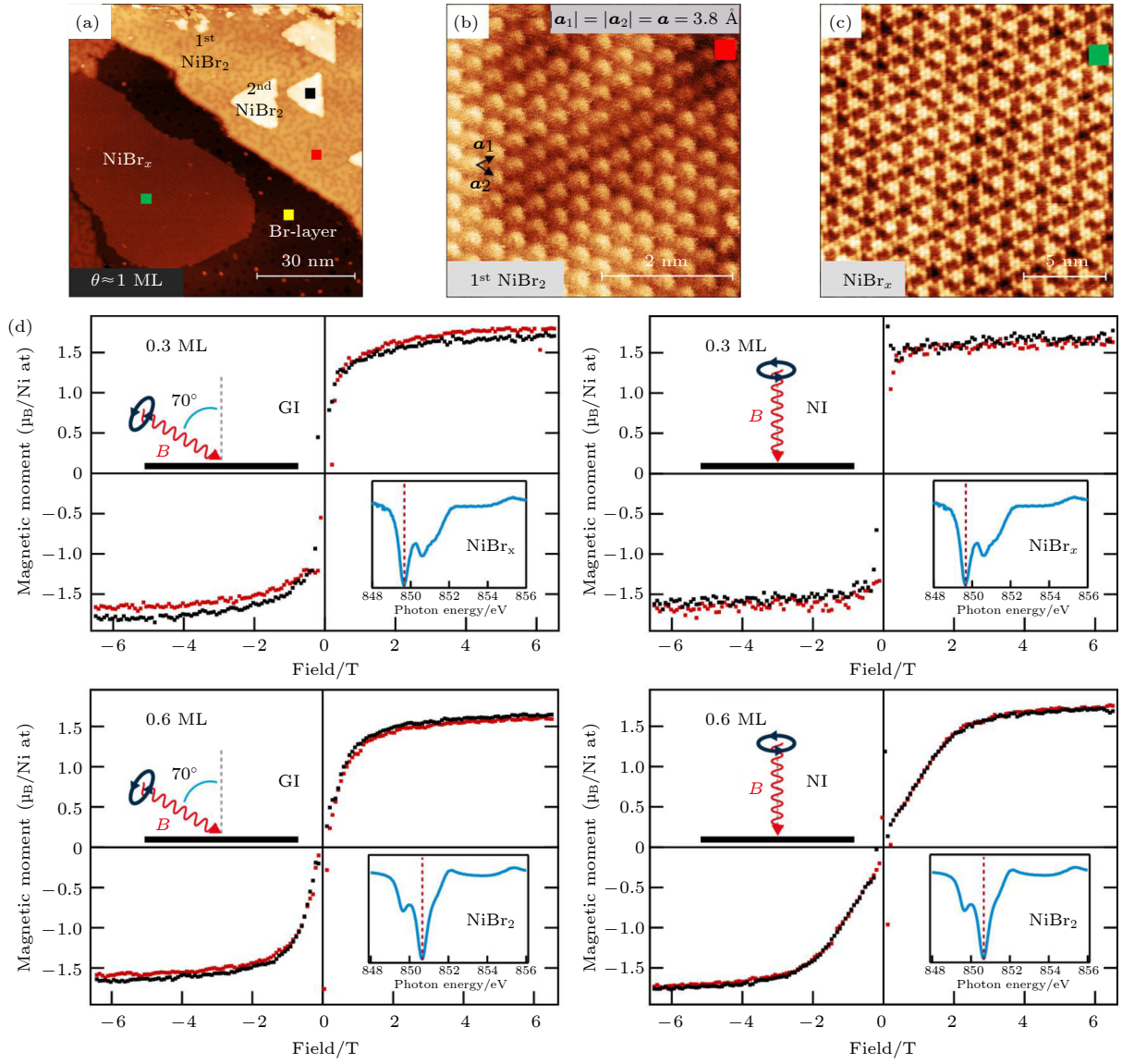


图 9 (a) NiBr_2 和 NiBr_x 薄膜生长在 Au(111) 表面; (b), (c) 单层 NiBr_2 和 NiBr_x 的原子分辨 STM 图; (d) 单层 NiBr_x 和 NiBr_2 薄膜上的掠入射和垂直入射的 MXCD 信号^[40]

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

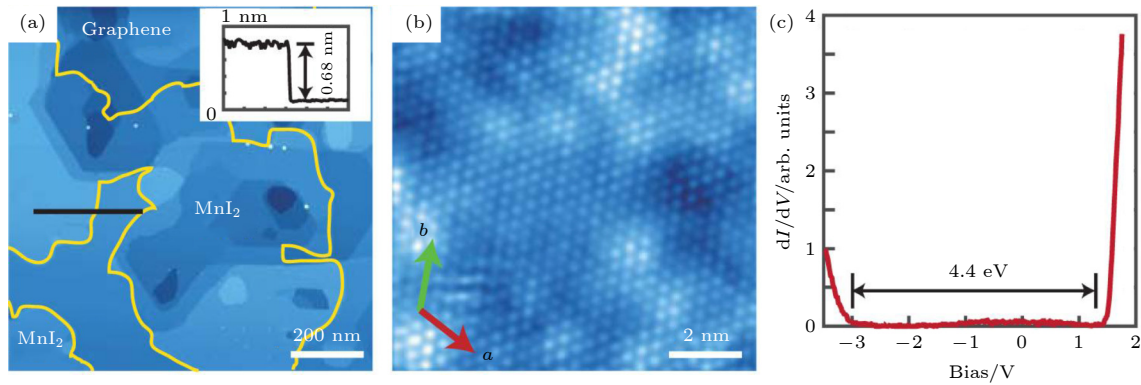


图 10 (a) 单层 MnI_2 生长在双层石墨烯/SiC 表面; (b) 单层 MnI_2 的原子分辨 STM 图; (c) 单层 MnI_2 的 dI/dV 谱^[93]

Fig. 10. (a) Monolayer MnI_2 growth on bilayer graphene/SiC surface; (b) atomic-resolved STM image of monolayer MnI_2 ; (c) dI/dV spectra of monolayer MnI_2 ^[93].

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

4.1 层间堆垛方式调控

二维 vdW 材料的物性对层间耦合特别敏感, 例如通过调节两层石墨烯之间的夹角, 可以改变层间耦合, 从而在双层魔角石墨烯体系中实现超导、关联绝缘相等新奇物相^[111–113]. 而在二维 vdW 磁性过渡金属卤化物中, 其相邻层间的磁性耦合主要依赖于层间的磁交换相互作用. 由于相邻层间存在较大的 vdW 间隙, 磁性原子间的直接交换作用较弱, 层间磁交换作用主要是由磁性金属阳离子通

过两层卤素阴离子为媒介的超-超交换相互作用为主导. 本质上, 磁交换相互作用源于电子波函数之间的交叠, 故而相邻层之间原子距离以及相对位移的改变将极大地影响波函数的交叠, 从而影响磁交换相互作用, 进而改变层间磁耦合的方式. 因此, 可以通过调控层间堆垛方式来改变二维磁性过渡金属卤化物层间的磁耦合. 以 CrI_3 体系为例, 通过调控层间堆垛方式, 双层 CrI_3 层间磁耦合可以在铁磁与反铁磁间转变^[73,74,114,115]. 在实验上, 美国华盛顿大学许晓栋课题组和康奈尔大学 Mak 课题组通过对机械剥离的双层 CrI_3 薄片施加静水压力改变了双层 CrI_3 的堆垛方式, 从而实现了层间磁耦合从反铁磁到铁磁的转变^[114,115]. 然而, 机械剥离得到的二维磁性材料的层间堆垛方式一般维持体相的堆垛方式, 堆垛方式较为单一. 而对于 vdW 材料, 不同的层间堆垛方式的能量差异相差不大^[73,74], 这为通过调控生长模式制备不同层间堆垛

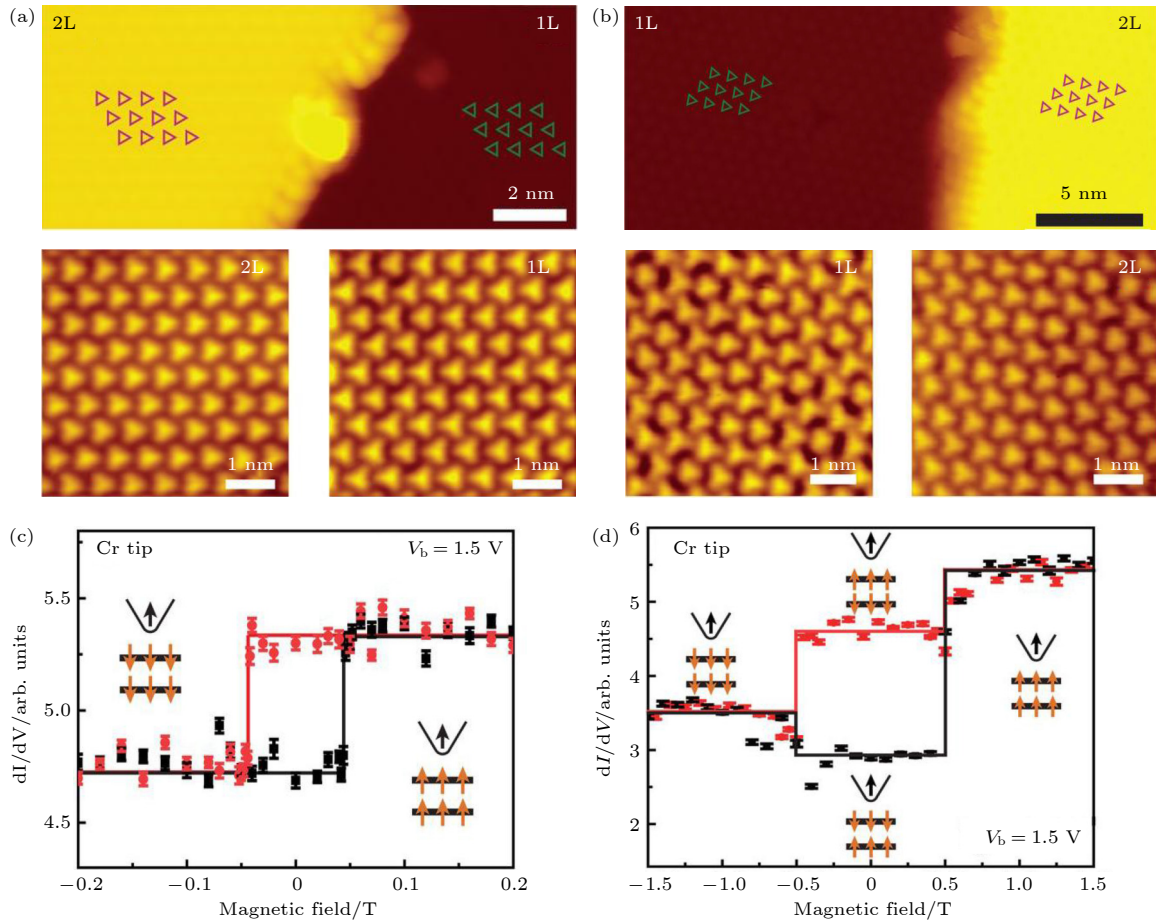


图 11 (a) H 型堆垛方式的双层 CrBr_3 形貌图; (b) R 型堆垛方式的双层 CrBr_3 形貌图; (c), (d) H 型堆垛 (c) 和 R 型堆垛 (d) 的双层 CrBr_3 在偏压为 1.5 V 时微分电导信号随外磁场变化关系, 针尖选用 Cr 针尖^[20]

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

方式的样品提供了可能.

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

4.2 缺陷工程调控

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

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

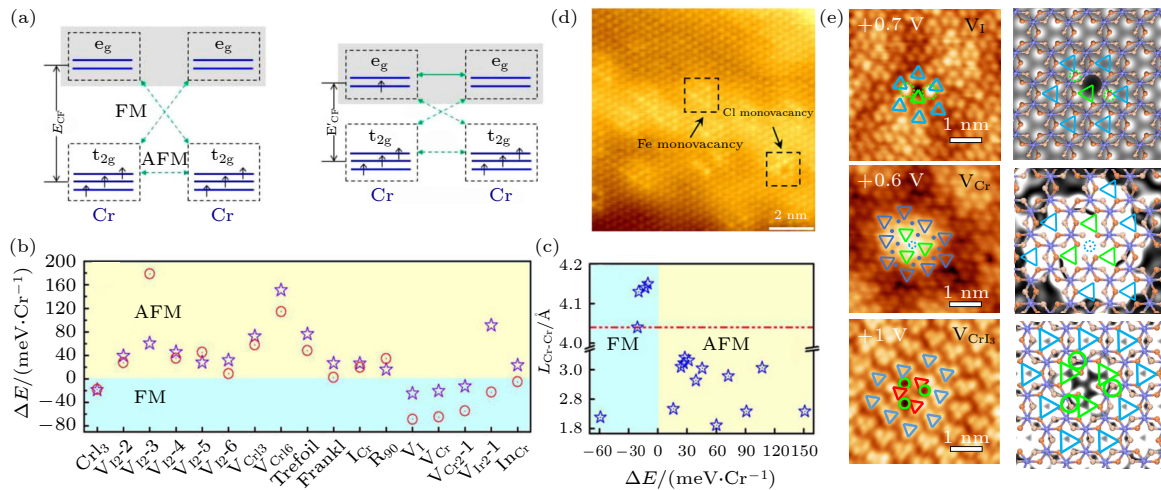


图 12 (a) 原始 (左) 和单个碘空位 (右) 的单层 CrI_3 磁交换作用^[119]; (b) CrI_3 里不同的本征缺陷对局域磁性耦合影响的理论计算结果^[120]; (c) 单层 CrI_3 中不同点缺陷附近 $\text{Cr}-\text{Cr}$ 键长与磁耦合的关系^[120]; (d) 单层 FeCl_2 中的本征缺陷^[101]; (e) 单层 CrI_3 中的本征缺陷 STM 图和模拟图^[130]

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

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

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

能的影响, 从而可以针对性地调控相关磁性能, 是实现构筑低维磁性研究平台的有效途径.

4.3 构筑异质结: Majorana 拓扑态调控

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

由于本征二维 vdW 磁性材料具有稳定的晶体

结构和较弱的层间耦合,可以很好地避免材料本身结构失配,并且其构成的异质结中不同层间仅通过 vdW 相互作用结合,可得到高质量的界面. 另外,在超高真空中采用 MBE 生长二维磁性材料可获得更干净的边缘和界面,排除失配或杂质的影响. 因此,基于 MBE 生长构筑二维磁性材料/超导体异质结以实现拓扑超导态极具优越性. 以色列魏茨曼科学研究所的 Oreg 课题组^[145]对 $\text{CrI}_3/\text{Pb}(111)$ 体系进行了理论计算,发现底层 $\text{Pb}(111)$ 的电荷会转移到上层 CrI_3 使其变为半金属性,并结合 $\text{Pb}(111)$ 超导性,可以实现无能隙的拓扑超导态的出现. 2020 年,芬兰阿尔托大学 Liljeroth 课题组^[146]成功地在二维磁性 $\text{CrBr}_3/\text{NbSe}_2$ 超导体系中观测到 Majorana 边缘态,如图 13(a) 所示. 在单层 CrBr_3

岛边缘处可观察到明显的 Majorana 零能峰,同时二维 dI/dV 谱图显示整个单层 CrBr_3 边缘处基本都存在 Majorana 边界态. 进一步,他们还发现由于 CrBr_3 和 NbSe_2 晶格不匹配所形成的 moiré 图案在实现拓扑超导态中扮演了重要角色^[147]. Moiré 云纹可以产生周期性的 moiré 调制(图 13(b) 上图),从而实现体系中静电势、交换耦合等参数的周期性调制. 而在 $\text{CrBr}_3/\text{NbSe}_2$ 异质结体系中,二维磁性与超导的结合会产生 Yu-Shiba-Rusinov (YSR) 态,再结合 moiré 云纹产生的周期性势场,可实现 YSR 态的 moiré 调制(图 13(b) 中图). 更重要的是,在 CrBr_3 岛的边缘处,可以观测到 moiré 驱动的拓扑超导态的出现(图 13(b) 下图). 其次,moiré 调制会使得体系在一个较宽的化学势范围内产生电荷中

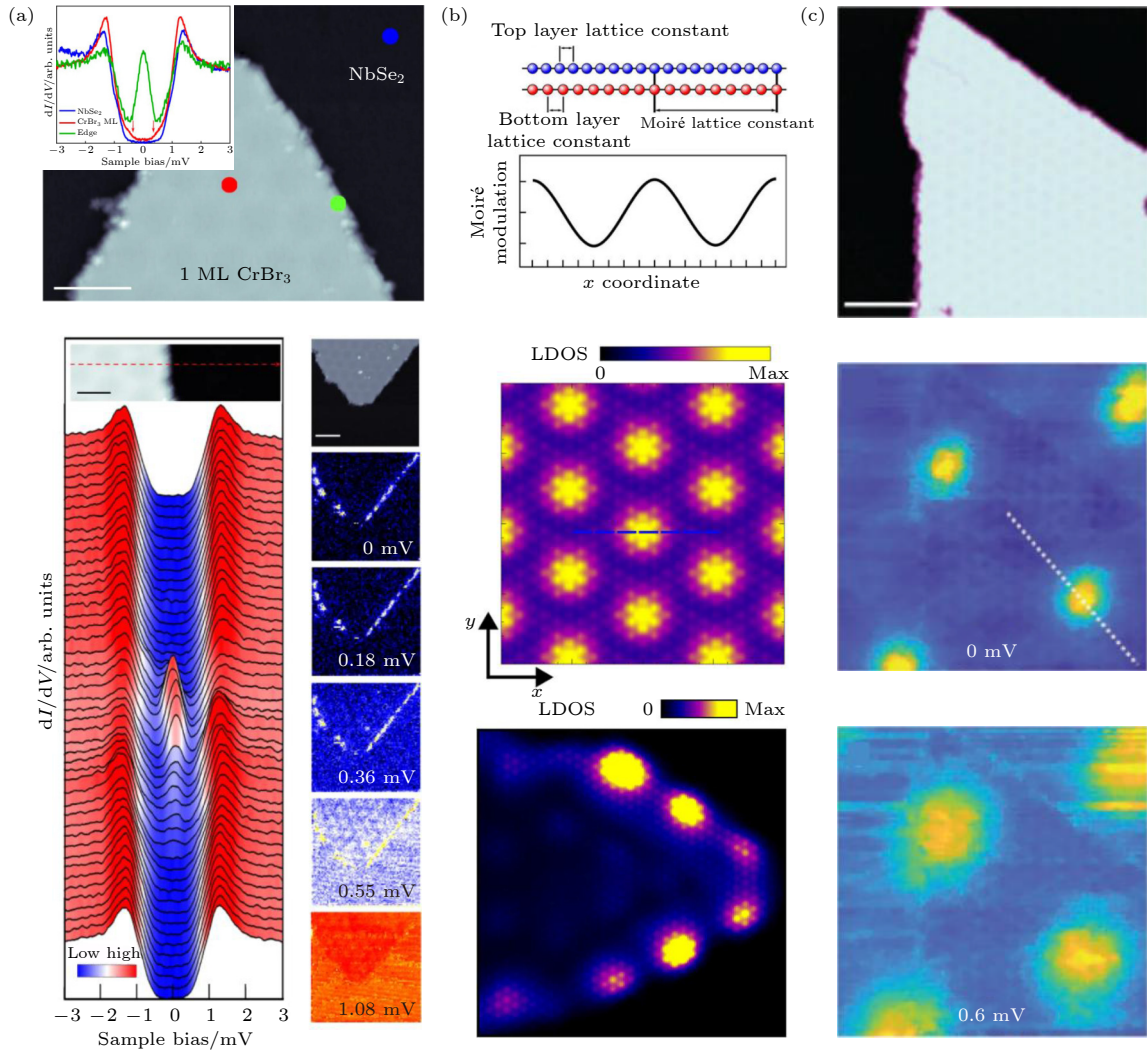


图 13 (a) Majorana 零能模出现在 $\text{CrBr}_3/\text{NbSe}_2$ 异质结中 CrBr_3 岛的边缘^[146]; (b) moiré 增强的拓扑超导^[147]; (c) 磁涡旋结构在 $\text{CrBr}_3/\text{NbSe}_2$ 异质结中^[148]

Fig. 13. (a) Majorana zero mode appears at the edge of the CrBr_3 island on the $\text{CrBr}_3/\text{NbSe}_2$ system^[146]; (b) moiré-enabled topological superconductivity^[147]; (c) the magnetic vortex in $\text{CrBr}_3/\text{NbSe}_2$ heterostructure^[148].

性的拓扑相, 不需要对体系的化学势进行微调. 此外, 在 $\text{CrBr}_3/\text{NbSe}_2$ 体系中^[148], 单层 CrBr_3 保持磁易轴为 c 轴的铁磁有序态, 在施加一定磁场下, 首次在铁磁-超导杂化体系中观测到高度有序的六角晶格的磁涡旋 (图 13(c)). 由以上理论和实验结果可知, 构筑人造的拓扑超导体需要超导、面外铁磁有序以及自旋-轨道耦合三者同时具备才可能实现, 而以 CrI_3 , VI_3 , FeCl_2 等为代表的磁易轴为 c 轴的过渡金属卤化物可以很好地满足后面两个条件. 进一步, 与常规超导体形成异质结, 依靠超导近邻效应以及可能出现的 moiré 云纹结构使得拓扑超导体的实现成为可能. 除了磁易轴为 c 轴的过渡金属卤化物外, 磁易轴为平面内的铁磁、螺旋磁态以及磁阻挫系统与超导体的结合也可能得到新奇的量子物态, 这一方面的现有工作较少, 有待进一步的相关理论与实验研究.

5 总结与展望

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

构建新型拓扑材料所需的, 例如二维磁性与超导体异质结去实现拓扑超导. 二维磁性与铁电、多铁以及具有强自旋-轨道作用的材料等的结合将会发现更多有趣的、新的物理现象.

参考文献

- [1] Novoselov K S, Jiang D, Schedin F, Booth T J, Khotkevich V V, Morozov S V, Geim A K 2005 *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **102** 10451
- [2] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Zhang Y, Dubonos S V, Grigorieva I V, Firsov A A 2004 *Science* **306** 666
- [3] Tao W, Kong N, Ji X Y, Zhang Y P, Sharma A, Ouyang J, Qi B W, Wang J Q, Xie N, Kang C, Zhang H, Farokhzad O C, Kim J S 2019 *Chem. Soc. Rev.* **48** 2891
- [4] Pang J B, Mendes R G, Bachmatiuk A, Zhao L, Ta H Q, Gemming T, Liu H, Liu Z F, Rummeli M H 2019 *Chem. Soc. Rev.* **48** 72
- [5] Manzeli S, Ovchinnikov D, Pasquier D, Yazyev O V, Kis A 2017 *Nat. Rev. Mater.* **2** 17033
- [6] Song L, Ci L J, Lu H, Sorokin P B, Jin C H, Ni J, Kvashnin A G, Kvashnin D G, Lou J, Yakobson B I, Ajayan P M 2010 *Nano Lett.* **10** 3209
- [7] Jariwala D, Marks T J, Hersam M C 2017 *Nat. Mater.* **16** 170
- [8] Liu Y, Weiss N O, Duan X D, Cheng H C, Huang Y, Duan X F 2016 *Nat. Rev. Mater.* **1** 16042
- [9] Novoselov K S, Mishchenko A, Carvalho A, Castro Neto A H 2016 *Science* **353** aac9439
- [10] Mermin N D, Wagner H 1966 *Phys. Rev. Lett.* **17** 1307
- [11] González-Herrero H, Gómez-Rodríguez J M, Mallet P, Moaied M, José Palacios J, Salgado C, Ugeda M M, Veuillen J Y, Yndurain F, Brihuega I 2016 *Science* **352** 437
- [12] Yazyev O V, Helm L 2007 *Phys. Rev. B* **75** 125408
- [13] Ugeda M M, Brihuega I, Guinea F, Gómez-Rodríguez J M 2010 *Phys. Rev. Lett.* **104** 096804
- [14] Mishra R, Zhou W, Pennycook S J, Pantelides S T, Idrobo J C 2013 *Phys. Rev. B* **88** 144409
- [15] Wang Z Y, Tang C, Sachs R, Barlas Y, Shi J 2015 *Phys. Rev. Lett.* **114** 016603
- [16] Huang B, Clark G, Navarro-Moratalla E, Klein D R, Cheng R, Seyler K L, Zhong D, Schmidgall E, McGuire M A, Cobden D H, Yao W, Xiao D, Jarillo-Herrero P, Xu X D 2017 *Nature* **546** 270
- [17] Gong C, Li L, Li Z L, Ji H W, Stern A, Xia Y, Cao T, Bao W, Wang C Z, Wang Y, Qiu Z Q, Cava R J, Louie S G, Xia J, Zhang X 2017 *Nature* **546** 265
- [18] Lee J U, Lee S, Ryoo J H, Kang S, Kim T Y, Kim P, Park C H, Park J G, Cheong H 2016 *Nano Lett.* **16** 7433
- [19] Liu Z L, Wu X, Shao Y, Qi J, Cao Y, Huang L, Liu C, Wang J O, Zheng Q, Zhu Z L, Ibrahim K, Wang Y L, Gao H J 2018 *Sci. Bull.* **63** 419
- [20] Chen W J, Sun Z Y, Wang Z J, Gu L H, Xu X D, Wu S W, Gao C L 2019 *Science* **366** 983
- [21] Zhang Z W, Shang J Z, Jiang C Y, Rasmita A, Gao W B, Yu T 2019 *Nano Lett.* **19** 3138
- [22] Bedoya-Pinto A, Ji J R, Pandeya A K, Gargiani P, Valvidares M, Sessi P, Taylor J M, Radu F, Chang K, Parkin S S P 2021 *Science* **374** 616
- [23] Deng Y J, Yu Y J, Song Y C, Zhang J Z, Wang N Z, Sun Z

- Y, Yi Y F, Wu Y Z, Wu S W, Zhu J Y, Wang J, Chen X H, Zhang Y B 2018 *Nature* **563** 94
- [24] Fei Z Y, Huang B, Malinowski P, Wang W B, Song T C, Sanchez J, Yao W, Xiao D, Zhu X Y, May A F, Wu W D, Cobden D H, Chu J H, Xu X D 2018 *Nat. Mater.* **17** 778
- [25] Deng Y J, Yu Y J, Shi M Z, Guo Z X, Xu Z H, Wang J, Chen X H, Zhang Y B 2020 *Science* **367** 895
- [26] Liu C, Wang Y C, Li H, Wu Y, Li Y X, Li J H, He K, Xu Y, Zhang J S, Wang Y Y 2020 *Nat. Mater.* **19** 522
- [27] Griffiths R B 1964 *Phys. Rev.* **136** A437
- [28] Samarth N 2017 *Nature* **546** 216
- [29] Cai X H, Song T C, Wilson N P, Clark G, He M H, Zhang X O, Taniguchi T, Watanabe K, Yao W, Xiao D, McGuire M A, Cobden D H, Xu X D 2019 *Nano Lett.* **19** 3993
- [30] Lin Z, Huang B, Hwangbo K, Jiang Q N, Zhang Q, Liu Z Y, Fei Z Y, Lv H Y, Millis A, McGuire M, Xiao D, Chu J H, Xu X D 2021 *Nano Lett.* **21** 9180
- [31] Lyu B B, Gao Y F, Zhang Y J, Wang L, Wu X H, Chen Y N, Zhang J S, Li G M, Huang Q L, Zhang N P, Chen Y Z, Mei J W, Yan H G, Zhao Y, Huang L, Huang M Y 2020 *Nano Lett.* **20** 6024
- [32] Li J, Zhao B, Chen P, Wu R X, Li B, Xia Q L, Guo G H, Luo J, Zang K T, Zhang Z W, Ma H F, Sun G Z, Duan X D, Duan X F 2018 *Adv. Mater.* **30** 1801043
- [33] Li B, Wan Z, Wang C, Chen P, Huang B, Cheng X, Qian Q, Li J, Zhang Z W, Sun G Z, Zhao B, Ma H F, Wu R X, Wei Z M, Liu Y, Liao L, Ye Y, Huang Y, Xu X D, Duan X D, Ji W, Duan X F 2021 *Nat. Mater.* **20** 818
- [34] Zhang Y, Chu J W, Yin L, Shifa T A, Cheng Z Z, Cheng R Q, Wang F, Wen Y, Zhan X Y, Wang Z X, He J 2019 *Adv. Mater.* **31** 1900056
- [35] Peng L, Zhao J Z, Cai M, Hua G Y, Liu Z Y, Xia H N, Yuan Y, Zhang W H, Xu G, Zhao L X, Zhu Z W, Xiang T, Fu Y S 2020 *Phys. Rev. Res.* **2** 023264
- [36] Li X, Zhang Z, Zhang H 2020 *Nanoscale Adv.* **2** 495
- [37] Botana A S, Norman M R 2019 *Phys. Rev. Mater.* **3** 044001
- [38] Kulish V V, Huang W 2017 *J. Mater. Chem. C* **5** 8734
- [39] Jiang Z Y, Li Y C, Duan W H, Zhang S B 2019 *Phys. Rev. Lett.* **122** 236402
- [40] Bikaljević D, González-Orellana C, Peña-Díaz M, Steiner D, Dreiser J, Gargiani P, Foerster M, Ángel Niño M, Aballe L, Ruiz-Gomez S, Friedrich N, Hieulle J, Li J, Ilyn M, Rogero C, Ignacio Pascual J 2021 *ACS Nano* **15** 14985
- [41] Song Q, Occhialini C A, Ergecen E, Ilyas B, Amoroso D, Barone P, Kapteghian J, Watanabe K, Taniguchi T, Botana A S, Picozzi S, Gedik N, Comin R 2022 *Nature* **602** 601
- [42] Prayitno T B 2021 *J. Phys. Condens. Matter* **33** 335803
- [43] Tomar S, Ghosh B, Mardanya S, Rastogi P, Bhadoria B S, Chauhan Y S, Agarwal A, Bhowmick S 2019 *J. Magn. Mater.* **489** 165384
- [44] Wang Z, Reschke S, Ht̃vonen D, Do S H, Choi K Y, Gensch M, Nagel U, R̃öm T, Loidl A 2017 *Phys. Rev. Lett.* **119** 227202
- [45] Banerjee A, Yan J, Knolle J, Bridges C A, Stone M B, Lumsden M D, Mandrus D G, Tennant D A, Moessner R, Nagler S E 2017 *Science* **356** 1055
- [46] Hirakawa K, Kadowaki H, Ubukoshi K 1983 *J. Phys. Soc. Jpn.* **52** 1814
- [47] Regis M, Farge Y 1976 *J. Phys.* **37** 627
- [48] Sato T, Kadowaki H, Masuda H, Iio K 1994 *J. Phys. Soc. Jpn.* **63** 4583
- [49] Cable J W, Wilkinson M K, Wollan E O, Koehler W C 1962 *Phys. Rev.* **125** 1860
- [50] Wilkinson M K, Cable J W, Wollan E O, Koehler W C 1959 *Phys. Rev.* **113** 497
- [51] Gelard J, Fert A R, Meriel P, Allain Y 1974 *Solid State Commun.* **14** 187
- [52] Jacobs I S, Roberts S, Lawrence P E 1965 *J. Appl. Phys.* **36** 1197
- [53] Mekata M, Kuriyama H, Ajiro Y, Mitsuda S, Yoshizawa H 1992 *J. Magn. Magn. Mater.* **104-107** 859
- [54] Busey R H, Giaque W F 1952 *J. Am. Chem. Soc.* **74** 4443
- [55] Adam A, Billerey D, Terrier C, Mainard R, Regnault L P, Rossat-Mignod J, M̃riel P 1980 *Solid State Commun.* **35** 1
- [56] He J J, Ma S Y, Lyu P B, Nachtigall P 2016 *J. Mater. Chem. C* **4** 2518
- [57] Starr C, Bitter F, Kaufmann A R 1940 *Phys. Rev.* **58** 977
- [58] Liu L, Yang K, Wang G Y, Wu H 2020 *J. Mater. Chem. C* **8** 14782
- [59] Kong T, Guo S, Ni D R, Cava R J 2019 *Phys. Rev. Mater.* **3** 084419
- [60] Kong T, Stolze K, Timmons E I, Tao J, Ni D R, Guo S, Yang Z, Prozorov R, Cava R J 2019 *Adv. Mater.* **31** 1808074
- [61] Cable J W, Wilkinson M K, Wollan E O 1961 *J. Phys. Chem. Solids* **19** 29
- [62] Tsubokawa I 1960 *J. Phys. Soc. Jpn.* **15** 1664
- [63] McGuire M A, Dixit H, Cooper V R, Sales B C 2015 *Chem. Mater.* **27** 612
- [64] Sun Q, Kioussis N 2018 *Phys. Rev. B* **97** 094408
- [65] Guan Z Y, Ni S 2021 *J. Phys. Chem. C* **125** 16700
- [66] Cable J W, Wilkinson M K, Wollan E O, Koehler W C 1962 *Phys. Rev.* **127** 714
- [67] Oosterhuis W T, Window B, Spartalian K 1974 *Phys. Rev. B* **10** 4616
- [68] Li Z, Zhou B Z, Luan C B 2019 *RSC Adv.* **9** 35614
- [69] Wang Z J, Liu L, Zheng H R, Zhao M, Yang K, Wang C Z, Yang F, Wu H, Gao C L 2021 *Research Square* DOI: 10.21203/rs.3.rs-646319/v1
- [70] Huang C X, Zhou J, Wu H P, Deng K M, Jena P, Kan E J 2017 *Phys. Rev. B* **95** 045113
- [71] Sun Z Y, Yi Y F, Song T C, Clark G, Huang B, Shan Y W, Wu S, Huang D, Gao C L, Chen Z H, McGuire M, Cao T, Xiao D, Liu W T, Yao W, Xu X D, Wu S W 2019 *Nature* **572** 497
- [72] Song T C, Cai X H, Tu M W Y, Zhang X O, Huang B, Wilson N P, Seyler K L, Zhu L, Taniguchi T, Watanabe K, McGuire M A, Cobden D H, Xiao D, Yao W, Xu X D 2018 *Science* **360** 1214
- [73] Jiang P H, Wang C, Chen D C, Zhong Z C, Yuan Z, Lu Z-Y, Ji W 2019 *Phys. Rev. B* **99** 144401
- [74] Sivasdas N, Okamoto S, Xu X D, Fennie C J, Xiao D 2018 *Nano Lett.* **18** 7658
- [75] Ubrig N, Wang Z, Teyssier J, Taniguchi T, Watanabe K, Giannini E, Morpurgo A F, Gibertini M 2020 *2D Mater.* **7** 015007
- [76] Jiang S W, Shan J, Mak K F 2018 *Nat. Mater.* **17** 406
- [77] Huang B, Clark G, Klein D R, MacNeill D, Navarro-Moratalla E, Seyler K L, Wilson N, McGuire M A, Cobden D H, Xiao D, Yao W, Jarillo-Herrero P, Xu X D 2018 *Nat. Nanotechnol.* **13** 544
- [78] Jiang S W, Li L Z, Wang Z F, Mak K F, Shan J 2018 *Nat. Nanotechnol.* **13** 549
- [79] Li P G, Wang C, Zhang J H, Chen S W, Guo D H, Ji W, Zhong D Y 2020 *Sci. Bull.* **65** 1064
- [80] Qiu Z Z, Holwill M, Olsen T, Lyu P, Li J, Fang H Y, Yang H M, Kashchenko M, Novoselov K S, Lu J 2021 *Nat.*

- Commun.* **12** 70
- [81] Seyler K L, Zhong D, Klein D R, Gao S Y, Zhang X O, Huang B, Navarro-Moratalla E, Yang L, Cobden D H, McGuire M A, Yao W, Xiao D, Jarillo-Herrero P, Xu X D **2018** *Nat. Phys.* **14** 277
 - [82] Pollini I **1998** *Solid State Commun.* **106** 549
 - [83] Morosin B, Narath A **1964** *J. Chem. Phys.* **40** 1958
 - [84] Berezinskii V **1972** *Sov. Phys. JETP* **34** 610
 - [85] Kosterlitz J M, Thouless D J **1973** *J. Phys. C:Solid State Phys.* **6** 1181
 - [86] Kosterlitz J M **1974** *J. Phys. C:Solid State Phys.* **7** 1046
 - [87] Abramchuk M, Jaszewski S, Metz K R, Osterhoudt G B, Wang Y P, Burch K S, Tafti F **2018** *Adv. Mater.* **30** 1801325
 - [88] Cao H B, Banerjee A, Yan J Q, Bridges C A, Lumsden M D, Mandrus D G, Tennant D A, Chakoumakos B C, Nagler S E **2016** *Phys. Rev. B* **93** 134423
 - [89] Fletcher J M, Gardner W E, Hooper E W, Hyde K R, Moore F H, Woodhead J L **1963** *Nature* **199** 1089
 - [90] Ran K J, Wang J H, Wang W, Dong Z Y, Ren X, Bao S, Li S C, Ma Z, Gan Y, Zhang Y T, Park J T, Deng G C, Danilkin S, Yu S L, Li J X, Wen J S **2017** *Phys. Rev. Lett.* **118** 107203
 - [91] Do S H, Park S Y, Yoshitake J, Nasu J, Motome Y, Kwon Y S, Adroja D T, Voneshen D J, Kim K, Jang T H, Park J H, Choi K Y, Ji S **2017** *Nat. Phys.* **13** 1079
 - [92] Zhang J J, Yang J, Lin L Z, Zhu J J **2020** *J. Semicond.* **41** 122502
 - [93] Cai X Q, Xu Z L, Ji S H, Li N, Chen X **2021** *Chin. Phys. B* **30** 028102
 - [94] Tracy J W, Greor N W, Stewart J M, Lingafelter E C **1962** *Acta Cryst.* **15** 160
 - [95] Besrest P F, Jaulmes S **1973** *Acta Cryst.* **B29** 1560
 - [96] Vettier C, Yelon W B **1975** *J. Phys. Chem. Solids* **36** 401
 - [97] Haberecht J, Borrmann H, Knip R **2001** *Z. Kristallogr. - New Cryst. Struct.* **216** 510
 - [98] Ghosh R K, Jose A, Kumari G **2021** *Phys. Rev. B* **103** 054409
 - [99] Syariati R, Minami S, Sawahata H, Ishii F **2020** *APL Mater.* **8** 041105
 - [100] Torun E, Sahin H, Singh S K, Peeters F M **2015** *Appl. Phys. Lett.* **106** 192404
 - [101] Zhou X H, Brzostowski B, Durajski A P, Liu M Z, Xiang J, Jiang T R, Wang Z Q, Chen S W, Li P G, Zhong Z H, Drzewinski A, Jarosik M W, Szczesniak R, Lai T S, Guo D H, Zhong D Y **2020** *J. Phys. Chem. C* **124** 9416
 - [102] Cai S H, Yang F, Gao C L **2020** *Nanoscale* **12** 16041
 - [103] McGuire M A **2017** *Crystals* **7** 121
 - [104] Lindgard P A, Birgeneau R J, Guggenheim H J, Als-Nielsen J **1975** *J. Phys. C:Solid State Phys.* **8** 1059
 - [105] Ni J Y, Li X Y, Amoroso D, He X, Feng J S, Kan E J, Picozzi S, Xiang H J **2021** *Phys. Rev. Lett.* **127** 247204
 - [106] Kurumaji T, Seki S, Ishiwata S, Murakawa H, Kaneko Y, Tokura Y **2013** *Phys. Rev. B* **87** 014429
 - [107] Zhu Z Y, Zhang B Y, Chen X F, Qian X F, Qi J S **2020** *Appl. Phys. Lett.* **117** 082902
 - [108] Billerey D, Terrier C, Ciret N, Kleinclauss J **1977** *Phys. Lett. A* **61A** 138
 - [109] Tian S J, Zhang J F, Li C H, Ying T P, Li S Y, Zhang X, Liu K, Lei H C **2019** *J. Am. Chem. Soc.* **141** 5326
 - [110] Valenta J, Kratochvířová M, Míšek M, Carva K, Kaštil J, Doležal P, Opletal P, Čermák P, Proschek P, Uhlřřová K, Prchal J, Coak M J, Son S, Park J G, Sechovský V **2021** *Phys. Rev. B* **103** 054424
 - [111] Cao Y, Fatemi V, Demir A, Fang S, Tomarken S L, Luo J Y, Sanchez-Yamagishi J D, Watanabe K, Taniguchi T, Kaxiras E, Ashoori R C, Jarillo-Herrero P **2018** *Nature* **556** 80
 - [112] Cao Y, Fatemi V, Fang S, Watanabe K, Taniguchi T, Kaxiras E, Jarillo-Herrero P **2018** *Nature* **556** 43
 - [113] Lu X B, Stepanov P, Yang W, Xie M, Aamir M A, Das I, Urgell C, Watanabe K, Taniguchi T, Zhang G Y, Bachtold A, MacDonald A H, Efetov D K **2019** *Nature* **574** 653
 - [114] Li T X, Jiang S W, Sivadas N, Wang Z F, Xu Y, Weber D, Goldberger J E, Watanabe K, Taniguchi T, Fennie C J, Mak K F, Shan J **2019** *Nat. Mater.* **18** 1303
 - [115] Song T C, Fei Z Y, Yankowitz M, Lin Z, Jiang Q N, Hwangbo K, Zhang Q, Sun B S, Taniguchi T, Watanabe K, McGuire M A, Graf D, Cao T, Chu J-H, Cobden D H, Dean C R, Xiao D, Xu X D **2019** *Nat. Mater.* **18** 1298
 - [116] Lin Z, Carvalho B R, Kahn E, Lv R, Rao R, Terrones H, Pimenta M A, Terrones M **2016** *2D Mater.* **3** 022002
 - [117] Hus S M, Li A P **2017** *Prog. Surf. Sci.* **92** 176
 - [118] Qiu H, Xu T, Wang Z L, Ren W, Nan H Y, Ni Z H, Chen Q, Yuan S J, Miao F, Song F Q, Long G, Shi Y, Sun L T, Wang J L, Wang X R **2013** *Nat. Commun.* **4** 2642
 - [119] Zhao Y H, Lin L F, Zhou Q H, Li Y H, Yuan S J, Chen Q, Dong S, Wang J L **2018** *Nano Lett.* **18** 2943
 - [120] Wang R, Su Y, Yang G H, Zhang J F, Zhang S B **2020** *Chem. Mater.* **32** 1545
 - [121] Blades W H, Frady N J, Litwin P M, McDonnell S J, Reinke P **2020** *J. Phys. Chem. C* **124** 15337
 - [122] Peng J P, Guan J Q, Zhang H M, Song C L, Wang L, He K, Xue Q K, Ma X C **2015** *Phys. Rev. B* **91** 121113
 - [123] Mathew S, Gopinadhan K, Chan T K, Yu X J, Zhan D, Cao L, Rusydi A, Brees M B H, Dhar S, Shen Z X, Venkatesan T, Thong J T L **2012** *Appl. Phys. Lett.* **101** 102103
 - [124] Esquinazi P, Spemann D, Hohne R, Setzer A, Han K H, Butz T **2003** *Phys. Rev. Lett.* **91** 227201
 - [125] Komsa H P, Kotakoski J, Kurasch S, Lehtinen O, Kaiser U, Krasheninnikov A V **2012** *Phys. Rev. Lett.* **109** 035503
 - [126] Sainbileg B, Batsaikhan E, Hayashi M **2020** *RSC Adv.* **10** 42493
 - [127] Zhang C D, Wang C, Yang F, Huang J K, Li L J, Yao W, Ji W, Shih C K **2019** *ACS Nano* **13** 1595
 - [128] He J J, Ding G Q, Zhong C Y, Li S, Li D F, Zhang G **2019** *J. Mater. Chem. C* **7** 5084
 - [129] Guo Y L, Yuan S J, Wang B, Shi L, Wang J L **2018** *J. Mater. Chem. C* **6** 5716
 - [130] Zhang J H, Guo Y, Li P G, Wang J, Zhou S, Zhao J J, Guo D H, Zhong D Y **2021** *J. Phys. Chem. Lett.* **12** 2199
 - [131] Wilczek F **2009** *Nat. Phys.* **5** 614
 - [132] Fu L, Kane C L **2008** *Phys. Rev. Lett.* **100** 096407
 - [133] Sau J D, Lutchyn R M, Tewari S, Sarma S D **2001** *Phys. Rev. Lett.* **100** 040502
 - [134] Mourik V, Zuo K, Frolov S M, Plissard S R, Bakkers E P A M, Kouwenhoven L P **2012** *Science* **336** 1003
 - [135] Alicea J **2012** *Rep. Prog. Phys.* **75** 076501
 - [136] Xu J P, Wang M X, Liu Z L, Ge J F, Yang X J, Liu C H, Xu Z A, Guan D D, Gao C L, Qian D, Liu Y, Wang Q H, Zhang F C, Xue Q K, Jia J F **2015** *Phys. Rev. Lett.* **114** 017001
 - [137] Nadj-Perge S, Drozdov I K, Li J, Chen H, Jeon S, Seo J, MacDonald A H, Bernevig B A, Yazdani A **2014** *Science* **346** 602
 - [138] Li J, Neupert T, Wang Z J, MacDonald A H, Yazdani A, Bernevig B A **2016** *Nat. Commun.* **7** 12297

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

SPECIAL TOPIC—Novel properties of low-dimensional materials

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

Li Pei-Gen¹⁾²⁾ Zhang Ji-Hai¹⁾²⁾ Tao Ye¹⁾²⁾ Zhong Ding-Yong^{1)2)†}

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

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

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

Abstract

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

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

PACS: 75.70.Ak, 68.37.Ef, 37.20.+j

DOI: 10.7498/aps.71.20220727

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

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