



磁性二维材料的近期研究进展

刘南舒 王聪 季威

Recent research advances in two-dimensional magnetic materials

Liu Nan-Shu Wang Cong Ji Wei

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 127504 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20220301

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220301>

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

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

二维磁性材料的物性研究及性能调控

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

物理学报. 2021, 70(12): 127801 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20202146>

二维磁性材料及多场调控研究进展

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

物理学报. 2021, 70(12): 127503 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20202204>

大面积二维磁性材料的制备及居里温度调控

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

物理学报. 2021, 70(12): 127301 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210223>

二维材料热传导研究进展

Recent progresses of thermal conduction in two-dimensional materials

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

二维CrI₃晶体的磁性测量与调控

Probe and manipulation of magnetism of two-dimensional CrI₃ crystal

物理学报. 2021, 70(12): 127504 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20202197>

二维材料中贝里曲率诱导的磁性响应

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

物理学报. 2021, 70(12): 127303 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20202132>

专题: 低维材料的新奇物性

磁性二维材料的近期研究进展*

刘南舒[†] 王聪 季威[‡]

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

(2022年2月19日收到; 2022年5月11日收到修改稿)

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

关键词: 二维磁性材料, 磁性机理, 外场调控, 磁隧道结, 自旋电子学**PACS:** 75.70.Ak, 75.25.-j, 75.30.-m, 72.80.Ga**DOI:** 10.7498/aps.71.20220301

1 引言

自2004年实验上成功制备出石墨烯以来^[1], 人们在寻找二维(two-dimensional, 2D)磁性材料方面做了大量努力. 早期的策略通常是在一些二维非磁材料中利用缺陷工程为材料引入具有磁矩的局域缺陷电子态, 常见的手段包括引入材料边界^[2-5]、线缺陷^[6]、空位^[7]、吸附或者掺杂^[8]等(图1(a)^[9]和图1(b)^[10]). 然而, 这些策略所引入的磁性是短期的, 且通常会可观地影响二维材料原有的优异电子性质. 此外, 利用能带工程也可以在二维材料中引入磁性. 如在一些具有墨西哥帽子(Mexican-hat)型能带的二维体系中, 其态密度存在范霍夫奇点(van Hove singularities, VHSs)(图1(c))^[11]. 在理论上, 当通过一定手段将体系的费米能级移动到VHSs附近时, 体系将发生一个非磁到铁磁

(ferromagnetic, FM)的相变. 这类体系的典型代表包括双层石墨烯^[12], 单层GaSe^[13], InSe^[14]和SnO^[11]等. 不过, 这些体系的铁磁性尚未被实验明确证实, 因此, 通过这一策略在二维材料中获得长程本征磁性仍具有较大挑战.

根据Mermin-Wagner理论, 在有限温度下, 各向同性的二维海森伯模型不会存在自发极化^[15]. 因此, 在二维极限下的材料体系中建立磁有序的一个先决条件是其具有明显的磁各向异性, 用以抵抗热涨落导致的磁有序破坏. 2017年6月, *Nature*杂志同时刊登了华盛顿大学许晓栋教授^[16]和美国加州大学伯克利分校张翔教授^[17]的实验工作. 他们分别报道了具有强各向异性本征铁磁序的单层CrI₃^[16]和在外置交换场稳定下的少层Cr₂Ge₂Te₆^[17]材料, 拉开了单层和少层二维磁性材料研究的序幕. 2018年, 复旦大学张远波教授与中国科学技术大学陈仙辉教授等团队^[18]合作, 成功制备并解理

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

† 通信作者. E-mail: liuns@ruc.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: wji@ruc.edu.cn

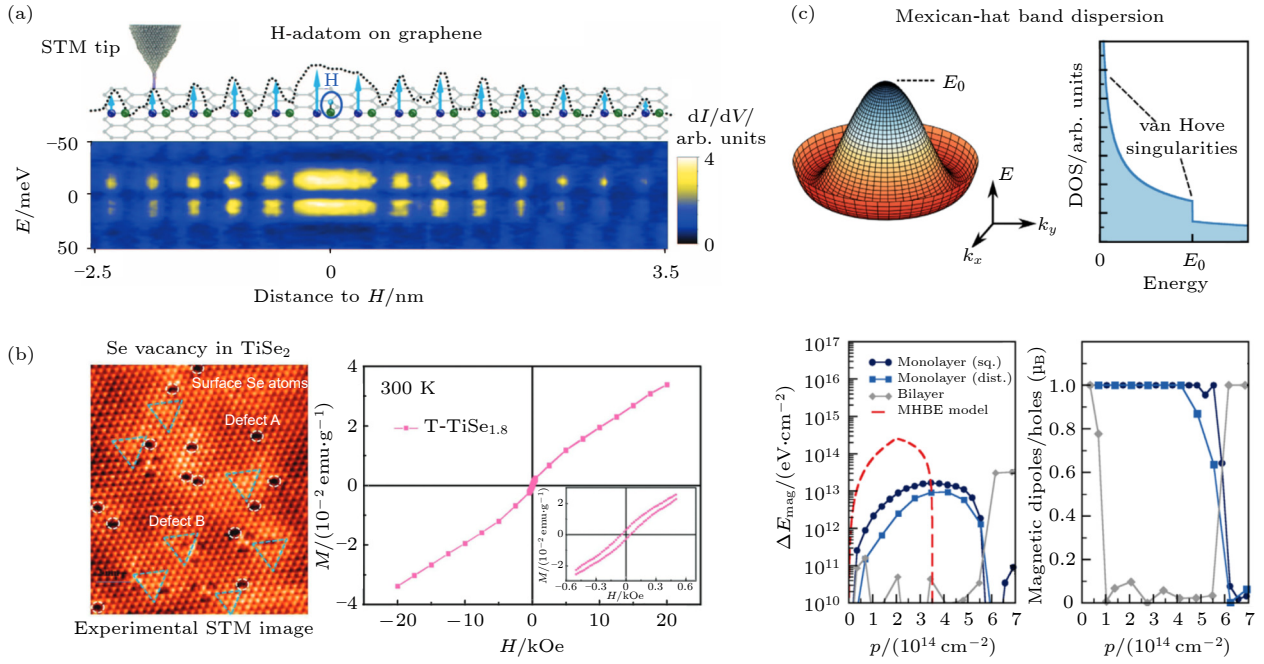


图 1 在二维非磁材料中引入磁性的常见方式 (a) 原子吸附^[9]; (b) 空位缺陷^[10]; (c) 在具有墨西哥帽子型能带的体系中进行空穴掺杂^[11]

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

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

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

尽管人们已经发现了相当数量的二维本征磁性材料, 但是围绕其开展的相关研究还处于起步阶段, 发现二维磁性材料磁耦合和磁调控的新机制、设计出具有高磁有序转变温度的本征二维磁性材料仍是极具挑战的前沿科学问题. 本文主要介绍了近期二维磁性材料相关的实验和理论工作, 第 2 节介绍磁性的一般概念, 如磁相互作用机制等; 第 3

节详细介绍二维磁性材料的分类、调控手段以及可能的应用; 第 4 节进行了总结和展望. 谨此希望为我国科学工作者继续开展本征二维磁性材料研究提供帮助.

2 磁长程序形成机制概述

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

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

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

这里的 i 和 j 是局域磁矩的位点, S 和 J 分别为自

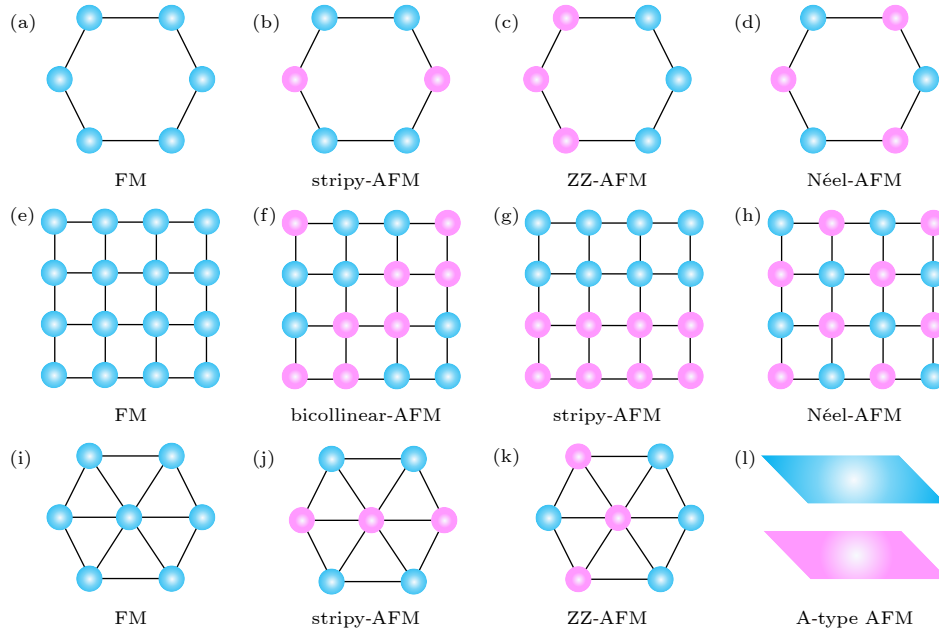


图 2 二维磁体典型的几种磁构型 (a)–(d) 二维六角晶格的铁磁、stripy 反铁磁、ZZ 反铁磁和 Néel 反铁磁; (e)–(h) 二维四方晶格的铁磁、双共线 (bicollinear) 反铁磁、stripy 反铁磁和 Néel 反铁磁; (i)–(k) 三角晶格的铁磁、stripy 反铁磁和 ZZ 反铁磁; (l) 层间 A 型反铁磁

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

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

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

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

在直角坐标系下, 海森伯模型可以写为

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

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

在磁性体系中, 主要的磁交换机制包括以下几

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

2.1 直接交换作用

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

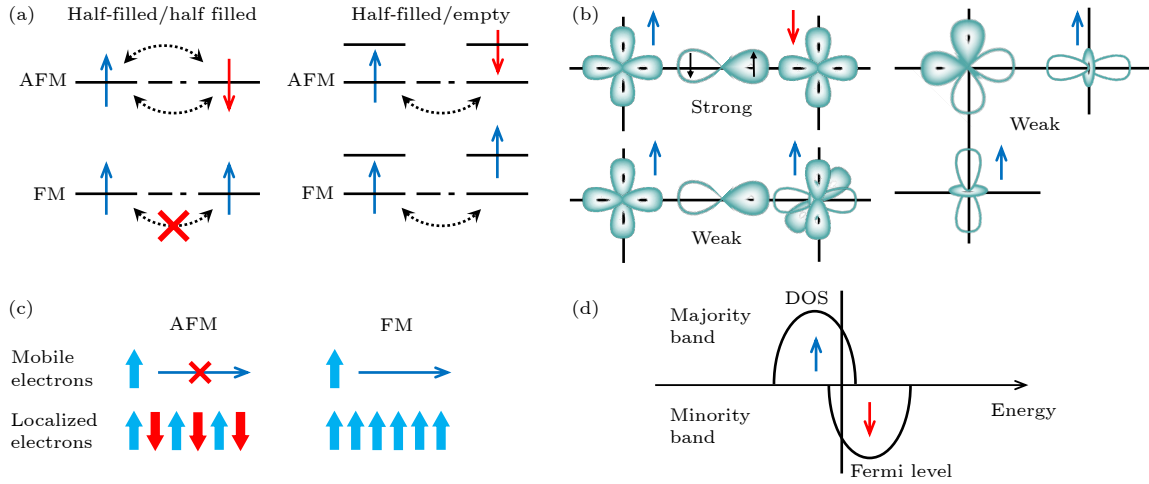

 图 3 几种主要的交换作用机制^[33] (a) 直接交换; (b) 超交换; (c) 双交换; (d) Stoner 模型

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

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

2.2 超交换作用

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

2.3 双交换作用

除了直接交换和超交换作用外, 在不同价态的

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

2.4 巡游铁磁性

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

2.5 Jahn-Teller 效应

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

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

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

2.7 Dzyaloshinskii-Moriya 交换作用

在中心反演对称破缺的体系中, 自旋-轨道耦合效应会诱导一种不对称的交换作用, 即 Dzyaloshinskii-Moriya (D-M) 交换作用^[43], 也称反对称交换作用. 其哈密顿量在形式上变为自旋与自旋之间的矢量积:

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

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

2.8 Kitaev 作用

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

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

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

2.9 磁偶极作用

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

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

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

2.10 非共价相互作用主导的层间磁耦合

2010年, 国立材料科学研究所的 Yamaura 课题组^[52]发现, 5d 金属氧化物 $\text{Ca}_3\text{LiOsO}_6$ 的磁性转变温度为 117 K, 如此高的转变温度不能用直接自旋交换作用解释, 因为在该体系中并不存在 Os-O-Os 超交换作用. 他们提出, $\text{Ca}_3\text{LiOsO}_6$ 中存在扩展的 (Os-O)-(Os-O) 超交换通道, 可以解释该体系较高的转变温度. 该发现表明, 在固体材料中还存在扩展的超交换磁相互作用, 丰富了磁耦合机制.

此外, 由于二维磁性材料的特殊性, 其层间还存在非共价相互作用主导的层间磁耦合. 因二维磁性材料层间的范德瓦耳斯间隙较大, 因此这种耦合作用通常要比直接交换和超交换作用弱, 但却对二维磁性材料的层间磁耦合起着至关重要的作用. 例如 CrI_3 在 220 K 存在一个结构相变导致的层间磁耦合变化, 其中高温相 (high temperature, HT) 是层间反铁磁性的, 低温相 (low temperature, LT) 则为层间铁磁性^[53]. 中国科学院宁波材料技术与工程研究所钟志诚团队和中国人民大学季威研究组^[54]通过理论计算发现, CrI_3 面内铁磁耦合来自于 Cr-I-Cr 的铁磁超交换, 可以定义参与层内超交换的两个 I 的轨道为 p_x 和 p_y , Cr-I 之间通过极化共价键进行自旋锁定. 在 LT 相中, 层间 I 原子的 $p_{x/y}$ 轨道与其相对的 I 原子的 $p_{x/y}$ 轨道相互作用 (图 4(a)), 两个轨道基本是线性排列 (角度约 160°), I 的 $p_{x/y}$

轨道之间发生直接杂化, 导致了两个 I 原子自旋向下轨道之间的直接铁磁耦合. 由于层内 Cr-I 自旋极化锁定, 层间 I 原子之间 FM 耦合导致了 Cr 在层间方向也是 FM 耦合. HT 相中的层间电荷重新分布要比 LT 相中略弱, Cr-I...I-Cr 不再是接近线性排列, 而是有一个 135° 的角度, 上层 I 的 $p_{x/y}$ 轨道指向下层的 p_z 轨道, 层间 I-I 距离为 4.20 Å. $p_{x/y}$ 和 p_z 轨道的自旋极化方向相反, 因此层间的 $p_{x/y}$ - p_z 直接相互作用导致了层间 I 原子之间是 AFM 耦合. 除此以外, 层间也存在距离较远 (4.31 Å) 的 $p_{x/y}$ - $p_{x/y}$ 相互作用, 因此导致相对略弱的 FM 耦合. 相对较强的 AFM $p_{x/y}$ - p_z 相互作用与相对较弱的铁磁 $p_{x/y}$ - $p_{x/y}$ 相互作用相互竞争, 最终导致了 HT 相中较弱的层间 AFM 耦合. 上述理论图像被后续实验所证实^[53-56].

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

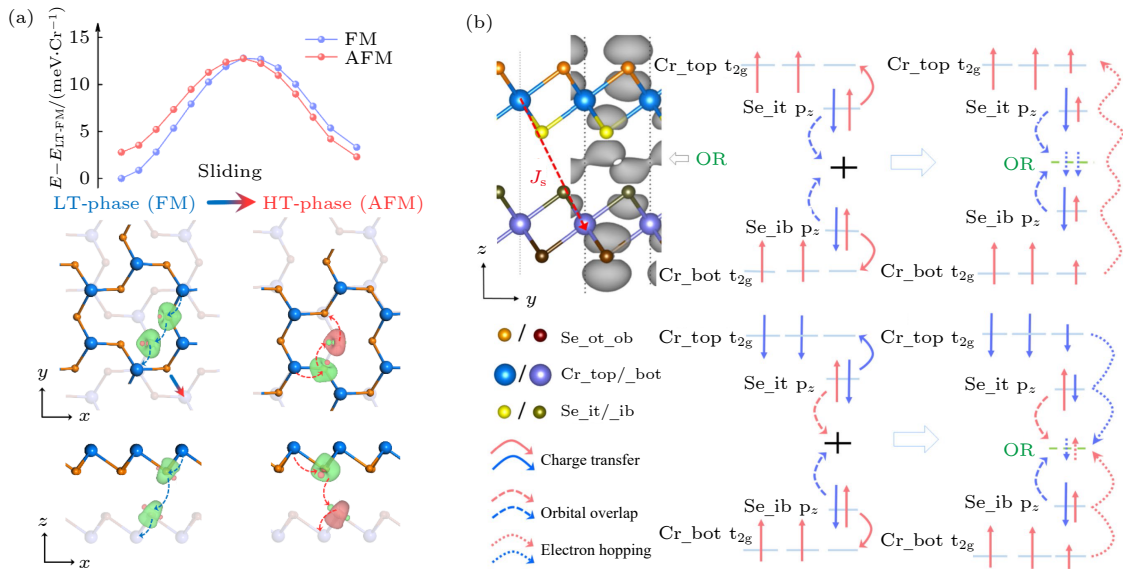


图 4 二维磁性材料层间非共价相互作用主导的层间磁耦合 (a)^[54] 和多媒介的双交换作用 (b)^[32]

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

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

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

$$H = - \sum_{i,j,\sigma=\uparrow\downarrow} t_{ij}(C_{i\sigma}^+ C_{j\sigma} + \text{H.c.}) + \sum_i U_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} + \sum_{\sigma=\uparrow\downarrow} P_{\sigma} n_{\text{or}_t, \sigma} n_{\text{or}_b, \sigma}, \quad (7)$$

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

这种堆叠依赖的层间磁耦合在 Fe_3GeTe_2 中也存在, 国立蔚山科学技术研究所的 Lee 课题组与马里兰大学的 Gong 以及韩国原子能研究院的 Kim 研究组^[61] 通过理论计算发现, Fe_3GeTe_2 的层间堆

叠变化或者减小层数会改变其对称性, 进而提高层间磁交换强度, 前者是增强了层间轨道跳跃, 后者则是由于层数的减小可以降低层间的泡利排斥, 进而影响巡游交换耦合.

3 二维磁性材料种类

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

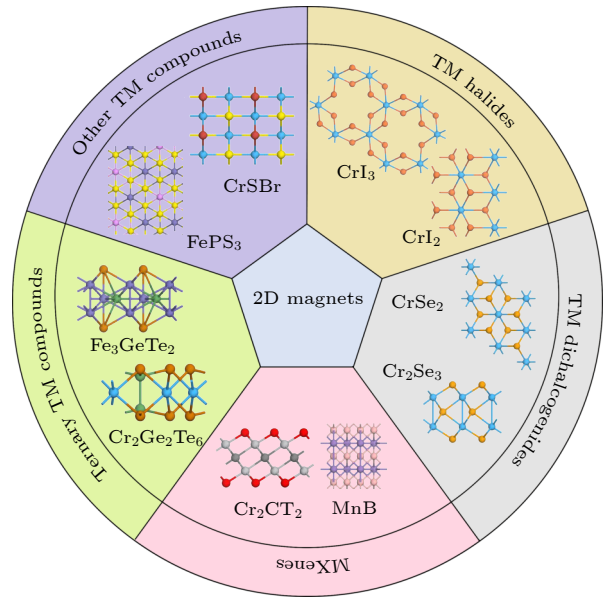


图 5 几种常见的二维磁体

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

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

3.1 过渡金属卤化物

过渡金属卤化物可以分为过渡金属三卤化物 (MX_3 , $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 和过渡金属二卤化物 (MX_2 , $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 两个子类. 2017 年实验上从块体中成功剥离出单原子层厚的 CrI_3 , 掀起了二维磁性材料研究的热潮^[16]. 通过磁光克尔效应测量技术, 许晓栋研究组及其合作者^[16]证明了单层 CrI_3 是一个

类 Ising 铁磁体, 居里温度为 45 K, 磁矩指向面外, 磁各向异性能 (magnetic anisotropic energy, MAE) 为 0.69 meV. 如图 6(a) 所示, 单层 CrI_3 的磁矩主要来源于与 6 个 I 离子形成八面体的 Cr^{3+} 离子, 具有 $3s^03d^3$ 的电子组态. 在八面体晶体场下, Cr^{3+} 的 3 个 d 电子自旋平行地占据 3 个低能的 t_{2g} 轨道, 而能量更高的 e_g 轨道则未有电子占据, 因此 Cr^{3+} 中 $S = 3/2$. CrI_3 较大的 MAE 主要是由 I 原子较

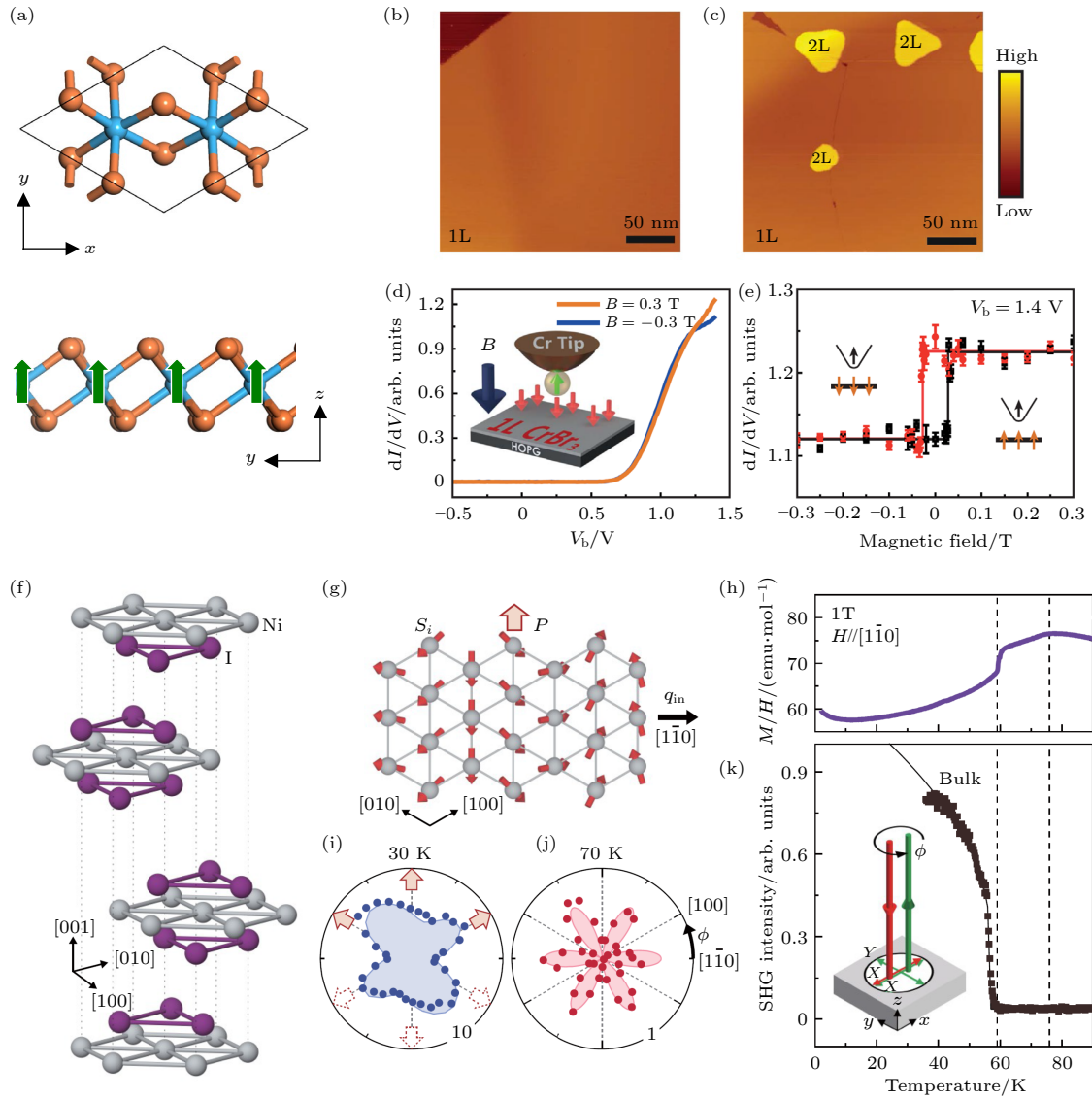


图 6 过渡金属卤化物的结构及其磁性 (a) 单层 CrI_3 的原子结构; (b) 单层和 (c) 双层 CrBr_3 的扫描隧道显微镜图^[56]; (d) 垂直平面外磁场下自旋极化的隧穿谱; (e) dI/dV 信号和外磁场的关系; (f) NiI_2 的三角晶格结构^[77]; (g) 块体 NiI_2 的螺磁序; (h) 块体 NiI_2 的磁化率与温度之间的关系; (i), (j) 30 K 和 70 K 下块体 NiI_2 角度相关的二次谐波产生强度; (k) 在选定的方位角上与温度相关的二次谐波产生强度

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

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

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

另一类过渡金属卤化物的化学式为 MX_2 ($M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}; X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), 其最稳定结构以 T 相为主, 也在实验和理论计算方面备受关注^[75,76]. 如图 6(f) 所示, Park 和 Lee 等^[77] 合作在 SiO_2/Si 衬底上成功实验制备了不同层厚的 NiI_2 纳米片, 并且发现较厚和甚至薄至双层的 NiI_2 纳米片均具有一定的二型多铁性, 即反铁磁和铁电共存 (图 6(g)). 基于对光学二次谐波产生 (second harmonic generation, SHG) 等实验信号数据的分析, 该工作认为 NiI_2 的多铁性主要源于螺旋磁结构, 其多铁转变温度从块体的 58 K 减小为双层的 20 K. 此外, 谢黎明课题组^[78] 还通过化学气相沉积 (chemical vapor deposition, CVD) 的方法在 h-BN 衬底上生长了单层的 NiI_2 纳米片. 电学测量表明, 该 NiI_2 纳米片

具有半导体性, 而且还具有较高的开关比 (10^6). 这种非共线磁序在 $\text{Au}(111)$ 表面上的 NiBr_2 单层中也可观测到^[79]. 在理论方面, 复旦大学向红军研究组及其合作者^[51] 利用第一性原理计算和机器学习方法, 发现单层 NiCl_2 中存在显著的四极矩交换相互作用, 使其表现出与 NiBr_2 和 NiI_2 中的螺磁性不同的铁磁性. Amoroso 研究组^[80] 预测了单层 NiI_2 中自发形成的反斯格明子晶格, 并发现其具有独特的拓扑性和手性. 黄维课题组^[75] 通过理论计算发现二维 FeX_2 , CoX_2 和 CoBr_2 单层的磁基态均是铁磁性, 而单层 VX_2 , MnX_2 和 CoI_2 的磁基态则是反铁磁性. 这些二维 MX_2 的磁性源于最近邻 d-d 间的反铁磁直接交换和铁磁超交换作用的竞争.

3.2 过渡金属硫化物

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

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

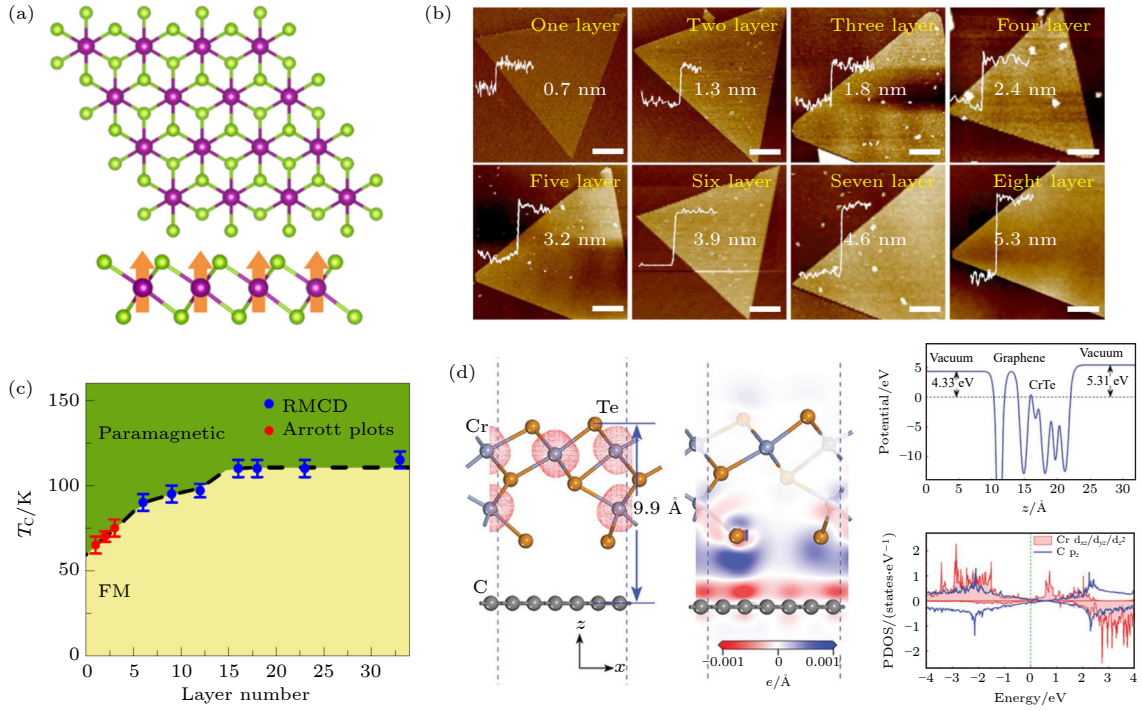


图 7 过渡金属硫化物的结构及其磁性 (a) 1T相过渡金属硫化物的原子结构^[81]; (b) 不同层厚 CrSe₂ 的原子力显微镜图^[100]; (c) CrSe₂ 的磁相图随着层数和温度的变化^[100]; (d) Cr₃Te₄/graphene 异质结的理论计算, 包括自旋电荷密度、差分电荷密度、界面处的静电势及分态密度^[103]

Fig. 7. Structural and magnetic properties of transition metal sulfides: (a) Atomic structure of transition metal sulfides in 1T phase^[81]; (b) atomic force microscopy images of CrSe₂ nanosheets with different thickness^[100]; (c) magnetic phase diagram for CrSe₂ of layer number versus temperature^[100]; (d) theoretical calculations for Cr₃Te₄/graphene heterostructure, including spin density, differential charge density, in-plane average electrostatic potential across the interface and partial density of states (PDOS)^[103].

气中暴露几个月后, CrSe₂ 的磁性仍然没有明显的变化, 证明其优异的空气稳定性. 理论计算发现 WSe₂ 和 CrSe₂ 之间的电荷转移以及 CrSe₂ 的层间耦合对少层 CrSe₂ 的磁序起了关键性作用. 华中科技大学付英双课题组和季威课题组^[60] 合作通过 MBE 方法制备出单层 CrTe₂, 自旋极化的扫描隧道显微镜和第一性原理计算研究发现, 单层 CrSe₂ 具有面内锯齿型反铁磁性, 其第二易轴与难轴的能量差为 0.12 meV/Cr, 因此可以通过适中大小的磁场 (约 0.35 T) 来调控. 韩拯课题组^[101] 制备出了 CrTe₂ 薄膜, 并发现其在高于 300 K 下依旧保持铁磁性.

其他化学计量比的过渡金属硫族化合物在实验和理论上也都备受关注. 首先是 Cr 的硫化物, 这些体系的磁基态均为铁磁性的, 并且具有层数依赖的居里温度. 武汉大学何军课题组^[102] 在云母衬底上外延生长了 1—4 个单胞厚度的 Cr₂Te₃ 单晶, 其转变温度从厚度为 40.3 nm 的 160 K 增大为 6 个单胞厚度 (7.1 nm) 的 280 K. 2021 年, Wee 课题组^[103] 通过 MBE 方法, 在石墨烯衬底温度较低 (约

100 °C) 的情况下生长出二维 Cr₃Te₄ 单层 (图 7(d)). X 射线磁圆二色性 (X-ray magnetic circular dichroism) 测量揭示其 T_C 为 344 K, 易磁化轴 (easy axis) 指向面外; 较厚的 Cr₃Te₄ (约 7 nm) 的 T_C 为 240 K, 易磁化轴在面内. 密度泛函理论计算表明, 单层较高的 T_C 来源于 Cr₃Te₄ 与石墨烯的界面效应, 特别是 Cr₃Te₄/石墨烯的界面轨道耦合和电荷转移. 北京理工大学的周家东课题组^[104] 通过 CVD 方法合成出三角相和单斜相的 Cr₅Te₈ 纳米片, 厚度为 6 nm. 利用磁光和磁输运测量发现这两种相的 Cr₅Te₈ 均具有铁磁性和很强的垂直磁各向异性. 通过控制样品的不同相结构和厚度, Cr₅Te₈ 的居里温度可达到 200 K. 此外, 他们在畸变的单斜相 Cr₅Te₈ 中还观测到反常霍尔电导为 650 Ω⁻¹·cm⁻¹ 和反常霍尔角为 5%. 另外, 还有其他化学计量比的过渡金属硫族化合物, 包括 V₅S₈, Co₂Se₈ 和 MnSe_x 等. 中国科学院物理研究所杜世萱课题组^[105] 研究了 V₅S₈ 层数依赖的磁序, 发现在 V₅S₈ 的厚度小于 2.2 nm 的时候会发一个 AFM-FM 转变. 另外, 北京理工大学洪家旺课题组^[106] 发现 Co₂Se₃

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

3.3 过渡金属碳氮化物

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

为反铁磁性, 而 $Cr_2VC_2(OH)_2, Cr_2VC_2F_2$ 和 $Cr_2VC_2O_2$ 则是铁磁性 [120].

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

3.4 三元过渡金属化合物

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

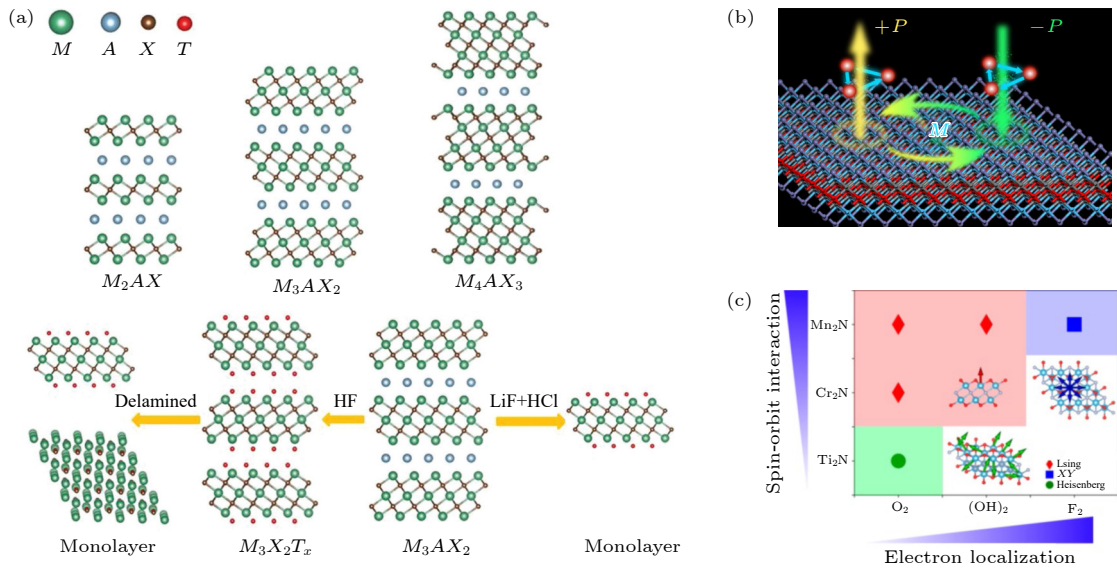


图 8 过渡金属碳氮化合物 (MXene) 的结构 [109] (a) 及其磁性 (b), (c) [23,110].
Fig. 8. (a) Structural [109] and (b), (c) magnetic properties [23,110] of MXene.

变的轨道占据决定了其化合物具有丰富多样的磁性. 如 $\text{Cr}_2\text{X}_2\text{Te}_6$ ($X = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$) 是一类典型的二维铁磁半导体, 由 CrTe_6 八面体单元形成六角蜂窝晶格. 通过机械剥离方式, 张翔课题组^[17]成功制备了双层 $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ 材料, 并发现其具有长程铁磁序. 图 9(a) 给出了 $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ 的几何结构图. 它的居里温度 T_C 随其层数减少而单调降低, 由块体材料的 68 K 降低到双层中的约 30 K. 理论计算发现, 单层 $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ 是一个间接带隙半导体, 能隙为 0.23 eV, 每个 Cr 原子具有 $2.4 \mu_B$ 并指向面外方向的局域磁矩^[121]. 与其块体材料类似, 双层 $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ 的磁性仍可用海森伯模型来描述. 双层 $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ 中的铁磁性主要源于 Cr 原子半填充的 t_{2g} 轨道和空 e_g 轨道之间以 Te 的 p 轨道为媒介的超交换相互作用. 而就 Cr t_{2g} 轨道之间的直接交换而言, 因 Cr-Cr 间距较大, 其直接交换作用较弱, 竞争不过 Cr-Te-Cr 超交换作用. 由于结构的相似性, $\text{Cr}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ 也是一种具有类似磁耦合机制的铁磁半导体^[122].

还有另一类比较重要的二维范德瓦耳斯磁体是 Fe_nGeTe_2 家族, 主要包括 Fe_3GeTe_2 ^[123–125], Fe_4GeTe_2 ^[126,127] 以及 Fe_5GeTe_2 ^[128–130] 等. 其中, Fe_3Ge

Te_2 是这三种材料的代表, 也是被最广泛研究的体系, 其空间群为 $P6_3/mmc$. 每个 Fe_3GeTe_2 单层包含 5 个原子层, 层内由较强的共价键或者金属键结合. 如图 9(b) 所示, 在 Fe_3GeTe_2 层内, 最中间是 FeGe 层, 向外扩展了两个 Fe 层, 最外层则是两个 Te 原子层, 起到钝化保护作用. 2018 年, 复旦大学张远波和中国科学技术大学陈仙辉课题组^[18]通力合作, 成功剥离出了 Fe_3GeTe_2 单层薄膜, 并且通过器件测量发现其表现为既具有巡游性又包含指向面外的局域磁矩的铁磁金属. 块体 Fe_3GeTe_2 的铁磁转变温度为 205 K, 通过离子栅压的方法可将单层的转变温度提高至室温. 几乎同时, 一些课题组也相继成功合成了单层 Fe_3GeTe_2 , 其 T_C 为 130 K^[38,131]. 成功制备这些高居里温度的二维铁磁体单层可为其他强铁磁性的磁性材料及其异质结的研究提供丰富的候选材料.

3.5 其他种类的磁体

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

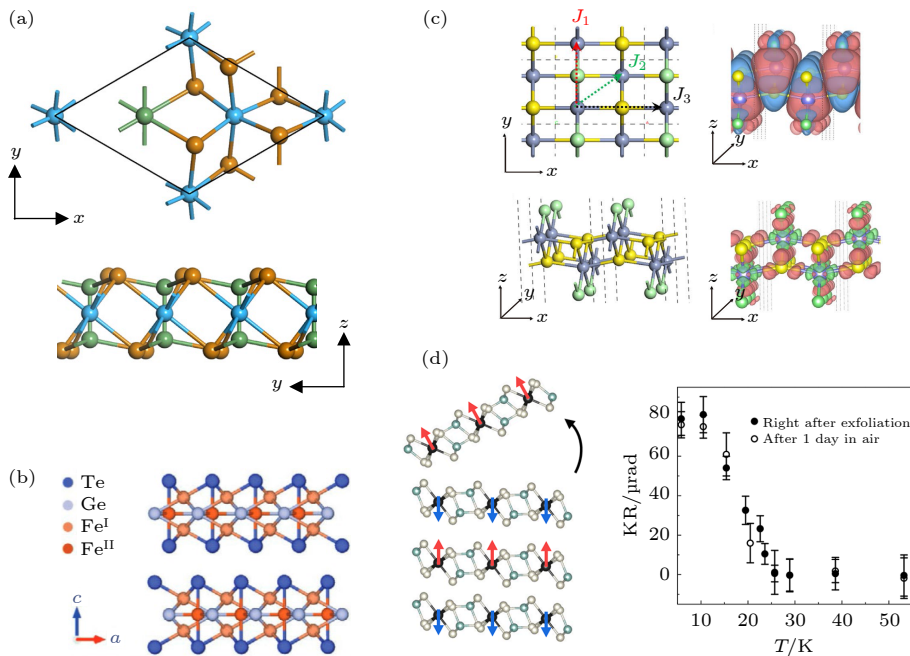


图 9 三元过渡金属化合物 (a) $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ 和 (b) Fe_3GeTe_2 的原子结构^[37]; (c) $M\text{-X-Y}$ 化合物 ($M = \text{Cr}, \text{Mn}; X = \text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}; Y = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 的原子结构、自旋密度和原子差分电荷密度^[142]; (d) 范德瓦耳斯材料 CrPS_4 的磁性^[154]

Fig. 9. Ternary transition metal compounds: Atomic structures of (a) $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ and (b) Fe_3GeTe_2 ^[37]; (c) atomic structure, spin density and atomic differential charge density of $M\text{-X-Y}$ ($M = \text{Cr}, \text{Mn}; X = \text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}; Y = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) compounds^[142]; (d) magnetic properties of van der Waals CrPS_4 ^[154].

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

2021 年, 哥伦比亚大学朱晓阳教授等^[137]证实了单层 CrSBr 的面内具有铁磁性, 其居里温度为 146 K, 与理论计算的 127 K^[142] 和 160 K^[139] 接近. 多层 CrSBr 层间通过反铁磁耦合, 是一类 A 型反铁磁体. 此外, 该课题组联合许晓栋教授^[144]通过激子跃迁发现, 在垂直磁场作用下, 其磁矩由层间反铁磁排列转变为层间铁磁性排列, 进而改变层间电子-空穴的波函数空间分布——层间反铁磁耦合

下, 电子与空穴的波函数分布在同一层, 而层间铁磁耦合时, 电子波函数在两层中非局域化分布. 另外, 他们还发现, 在面内沿着 y 方向(图 9(c)^[142])施加一个单轴拉应力可调控 CrSBr 的层间磁性, 实现反铁磁-铁磁调控^[145]. 具有相同结构的 CrOCl 是一种空气稳定的反铁磁绝缘体. 理论计算发现, 单层 CrOCl 是一个铁磁半导体, 通过二维 Ising 模型估算的居里温度为 160 K^[133]. 中子散射实验证实其体相磁基态为层内条纹反铁磁, 奈尔温度 T_N 约为 14 K^[146,147]. 近期北京大学叶培课题组和季威研究组^[148]通过拉曼、输运测量等并结合第一性原理计算, 证实了少层 CrOCl 磁基态为 AABB 的条纹反铁磁, 奈尔温度为 10 K. 在垂直方向施加 3 T 的磁场后, 少层 CrOCl 发生 AABB 反铁磁到 AAA BB 亚铁磁转变. 此外, CrOCl 还具有优秀的空气稳定性与磁弹耦合.

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

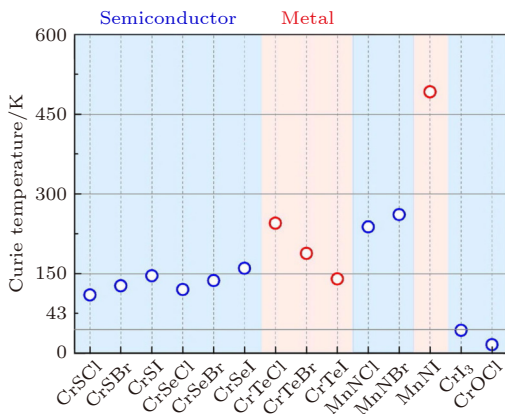


图 10 MnNX 和 CrCX ($X = Cl, Br; C = S, Se, Te$) 单层的居里温度^[142]

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

3.6 高通量筛选二维磁性材料

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

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

4 二维磁性材料的磁性调控手段

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

4.1 应变

在材料外延生长过程中, 二维磁性材料通常与衬底之间具有晶格失配, 这不可避免地在材料中引入面内应变, 已成为调控其磁性最简单有效的方法之一. 常见的应变形式有双轴、单轴、外延及垂直应变. 很多实验工作研究了面内应变对二维磁性材料磁有序转变温度 (T_C ^[37] 或 T_N ^[163]) 及磁基态^[145] 的影响. 就结构因素而言, 施加双轴拉伸应变会增

加材料中磁性原子间的距离, 增大其与配体原子间的键角, 压缩应变下则反之. 如 2.2 节所述, 由 GKA 规则可知, 磁性原子间的交换作用极大地依赖于键长和键角, 也就是说, 拉伸或者压缩应变可直接影响磁性原子间的耦合强度和方式, 进而改变二维磁性材料的磁性.

4.1.1 双轴应变

这里以二维单层 $\text{Cr}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ 为例说明面内双轴应变对二维材料磁性的调控作用^[164]. 该体系中, Cr 与 Cr 原子间存在两种交换路径: 一种是短程的 Cr-Cr 反铁磁直接交换 (J_D), 另一种是相对长程的 Cr-Te-Cr 铁磁超交换 (J_S)^[164], 两者的竞争决定单层 $\text{Cr}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ 的磁基态性质. 单层 $\text{Cr}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ 中的 Cr^{3+} 离子具有 d^3 高自旋态, 其三条近似正交的 t_{2g} 轨道分别被 3 个 d 电子占据. 随着面内拉伸应变增大, Cr-Te-Cr 夹角逐渐逼近 90° , J_S 逐渐增加. 当 $|J_D| < J_S$, 且 $J_D + J_S > 0$ 时, 铁磁耦合比反铁磁耦合更稳定; 当 $|J_D| > J_S$, 且 $J_D + J_S < 0$ 时, 反铁磁耦合比铁磁耦合更稳定. 完全弛豫状态下的 $\text{Cr}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ 单层呈铁磁性. 当施加面内压缩应变时, Cr-Cr 反铁磁 J_D 在与 Cr-Te-Cr 铁磁超交换的竞争逐渐中逐渐占优, 整体表现为反铁磁性. 而当施加面内拉伸应变时, 由于随着 Cr-Cr 间距的变大, J_D 和 J_S 均会减小, 但由于 J_D 是个短程作用, 减幅要比 J_S 大, 因此整体 J_S 占优, 总的交换系数 J 会从反铁磁变为铁磁性. 也就是说, 在 Cr-Cr 距离比较近的时候, 体系展现出反铁磁性, 而逐渐增加面内拉伸应变则会使整个体系更倾向于铁磁性, 对应其 T_C 随着面内应变的增大而增大. 通过平均场理论估算的 T_C 变化显著, 从完全弛豫状态下的 22.5 K 增大到 8% 面内拉伸应变下的 290 K. 类似现象也存在于其他二维磁体中, 如 CrSBr ^[165], CrI_3 ^[166,167] 和 MnO_2 ^[168]. 可见, 面内应变是一种非常有效的二维磁性调控手段.

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

此外, 面内双轴应变还可在非磁二维材料中引入磁性. Gao 课题组^[169]通过理论计算发现, 面内双轴拉伸应变下的 NbS₂ 和 NbSe₂ 可以表现出铁磁性特征. 该工作通过平均场理论估算, 在 10% 面内双轴拉应变下的 NbS₂ 和 NbSe₂ 的 T_C 可分别达到 387 和 542 K, 并推测这两个体系在室温以上依然可能保持铁磁性. 从机理上讲, 费米能级附近自旋上和向下的电子态分别由 Nb 原子的 $d_{x^2-y^2}$ 轨道杂化和 d_{xz} 轨道杂化, 施加面内应变改变 Nb 与 S/Se 原子的键长会诱导上述轨道发生劈裂, 进而改变从 Nb 到 S/Se 的电子转移大小, 最终引入磁矩. 这些磁矩平行排列, 表现出一种集体效应, 即长程铁磁性. 这种通过应变在非磁材料引入磁长程序的方法为筛选二维自旋电子学材料及其潜在应用提供了一种新方式.

4.1.2 单轴应变

还有一类应变是沿着二维磁性材料的某一个面内方向, 如易磁化轴或者难磁化轴施加应变, 其他方向需要满足材料的层内泊松关系, 这种应变也会有效调控二维磁性材料的磁性, 如矫顽场、转变温度等. 南京大学缪峰和季威研究组^[37]合作, 将 Fe₃GeTe₂ 薄膜放置在聚酰亚胺 (PI) 膜上, 当给 Fe₃GeTe₂ 薄膜上施加一个 0.32% 的面内单轴拉应变时, 其矫顽场可增大 150%. 随着应变从 0% 增大到 0.65%, Fe₃GeTe₂ 薄膜的 T_C 从 180 K 变为 210 K. 理论计算发现, 施加应力会破坏块体 Fe₃GeTe₂ 的高对称结构. 矫顽场的变化与 MAE 大小有关, 结果表明, MAE 在 0.6% 应变时达到最大. 单轴应变还会调控二维磁性材料的层间磁耦合. 朱晓阳、许晓栋等合作团队^[145]对 A 型反铁磁 CrSBr 纳米片沿着 x 方向 (图 9(c)) 施加一个单轴拉伸应变, 在零磁场下观察到了可逆的层间反铁磁-铁磁转变. 理论计算发现, 面内单轴应变会修正层间磁交换作用, 当应变达到一定大小时, 其层间交换发生从反铁磁到铁磁耦合的转变.

4.1.3 外延应变

上面提到的应变效应要么是均一的 (双轴应变), 要么需要满足材料的泊松关系 (单轴应变). 而在材料外延生长时, 其与衬底之间的晶格失配常常会在外延层内引入一个面内应变, 即外延应变, 此时应变并不遵循面内的泊松关系^[60]. 目前对沿着二维磁性材料两个方向施加不同应变鲜有研究.

季威研究组^[170]最近在单层和双层 CrSe₂ (CrTe₂) 中详细研究了外延应变对其层内和层间磁耦合的影响. 计算结果发现, 给单层 CrSe₂(CrTe₂) 施加 2.5% (4.5%) 的面内应变可以将其磁基态在铁磁和三种反铁磁序之间调控. 这种磁基态的变化与 Cr—Se—Cr (Cr—Te—Cr) 键角的改变相关, 伴随着近邻 Cr 原子之间的超交换强度变化. 此外, 通过面内应变还可以改变层间 Se-Se 和 Te-Te 距离, 进而调控层间磁性.

4.1.4 垂直应变

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

4.2 静水压

面内应变会极大地改变二维磁体层内的磁性, 而作为连带效应, 面内应变也可能改变多层二维磁性材料的层间磁耦合情况. 更直接地, 直接施加在垂直于原子层方向上的压应力也应具备调控二维磁体的磁性 (尤其是层间磁性) 的能力 (图 11(a))^[171]. 许晓栋和卡内基梅隆大学肖迪课题组^[65]合作, 观察到 CrI₃ 少层在施加垂直静水压后发生了压力导致的宏观反铁磁-铁磁转变. 该工作的磁圆二色性光谱测量结果表明, 在静水压作用下, 双层 CrI₃ 的层间磁耦合可随着压力增大由反铁磁转变为铁磁. 卸压后, 样品依然保持了该状态, 说明其发生了不可逆转变. 这种新奇的静水压力作用导致的层间磁耦转变源于外加静水压改变了层间堆叠方式, 而最终影响了 CrI₃ 的层间磁耦合方式. 此外, Li 等^[66]也报道了一致的结果, 在 2 GPa 静水压强的作用下, 2—9 层 CrI₃ 会改变层间堆叠方式, 使其发生

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

4.3 外加垂直磁场

磁场是调控二维材料磁性的最直接手段. 外加磁场不仅使磁性体系发生塞曼劈裂, 而且使体系自旋发生倾斜, 在足够大的磁场下还会强制自旋指向外磁场方向, 不同自旋方向最终影响体系的电子结构等物理性质. 张翔课题组 [17] 发现双层 $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ 是海森伯型的铁磁体, 在非常小的垂直磁场 (0.075 T) 下, 其从类铁磁到顺磁态的转变温度 (T_C^*) 约为 30 K, 随着样品厚度增加, T_C^* 逐渐增大. 此外, 在该外磁场下 $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ 显现出明显的磁晶各向异性.

朱晓阳、许晓栋等合作团队 [144] 利用外磁场改变了双层 A 型反铁磁材料 CrSBr 的层间磁耦合, 将其由 A 型层间反铁磁转变为层间铁磁型. 如 3.5 节所述, CrSBr 的易磁化轴沿着 y 方向 (图 9(c)), 当外磁场平行于双层 CrSBr 的 y 方向时, 磁场大于 (0.134 ± 0.003) T 会诱导体系的自旋重取向, 表明体系由层间反铁磁耦合转变为层间铁磁耦合; 而当磁场平行于 x 或者 z 方向时, CrSBr 的光致发光为渐变特征, 即自旋在磁场下发生自旋倾斜, 在足够大的磁场强度下, 体系最终也会转变为层间铁磁性. 基于格林函数-Bethe-Salpeter 方

程 (GW-BSE) 计算, 这种自旋方向改变可显著影响其电子-空穴波函数在实空间的分布情况, 进而明显改变体系的激子跃迁过程, 导致完全不同的光致发光信号. 朱晓阳、许晓栋等合作团队指出, 这种沿着层间反铁磁耦合的双层或者多层体系的不同磁化轴方向施加磁场调控层间电子性质 (如激子跃迁) 有很广阔的应用前景, 如磁场加在易磁化轴方向可以看作一种特殊的“开/关”, 而在难轴或者第二易磁化轴方向施加外磁场可以用于“调光器”. 钟志诚课题组 [69] 通过模拟发现, 旋转体系磁矩方向可以有效改变单层 CrI_3 的电子性质 (图 11(b)). 具体地, 当将单层 CrI_3 的磁矩方向由垂直平面方向旋转到面内方向时, CrI_3 则由直接带隙转变为间接带隙半导体, 同时还改变了材料费米面的具体形状, 进而可调控其拓扑性质. 付英双课题组和季威研究组 [60] 发现, 由于单层 CrTe_2 具有适中的磁各向异性, 在外加磁场下, 其面内条纹锯齿形反铁磁序会发生一个非线性的自旋重取向, 与理论计算结果一致. 北京大学侯仰龙课题组联合南京大学黎松林和中国科学院金属研究所杨腾 [172] 通过 CVD 方法制备出二维 Fe_7Se_8 纳米片, 转变温度可以达到室温. 在磁场下的变温测量发现, Fe_7Se_8 在 130 K 也发生一个自旋重取向.

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

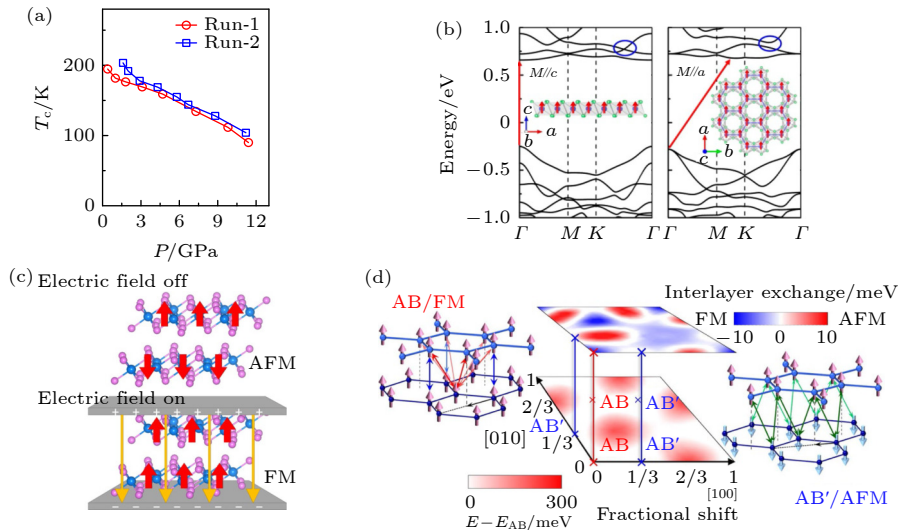


图 11 二维磁体中几种常见的调控手段 (a) $\text{Fe}_3\text{Ge}_2\text{Te}_2$ 的居里温度随施加压力的变化 [171]; (b) 自旋垂直和平行于单层 CrI_3 的能带结构 [69]; (c) 双层 CrI_3 的磁矩在外加电场下的变化示意图 [67]; (d) 双层 CrI_3 的层间交换能与层间相对平移的关系 [31]

Fig. 11. Several common manipulation methods in 2D magnets: (a) The Curie temperature of $\text{Fe}_3\text{Ge}_2\text{Te}_2$ as a function of pressure [171]; (b) band structures of CrI_3 monolayer with spin perpendicular and parallel to CrI_3 plane [69]; (c) schematic diagram of spin configuration of bilayer CrI_3 under external field [67]; (d) interlayer exchange energy of bilayer CrI_3 as a function of in-plane shifts [31].

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

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

温度低于 19 K 时, A_{g}^3 劈裂为两个峰 (A_{g}^{3-} 和 A_{g}^{3+}), A_{g}^1 和 A_{g}^2 并没有发生变化, 对应着磁性转变为 AAA BB 亚铁磁.

4.4 外加垂直电场

通过在材料垂直方向直接施加静电场^[68]、插层锂离子^[178]或离子栅控^[18]等手段, 可在二维材料层间方向引入外电场, 并伴随着其导致的电荷掺杂. 这类手段也是一类有效调控二维材料磁性的方式, 为未来的自旋电子学器件的潜在应用提供了丰富的策略^[179–182]. 得益于二维磁体的厚度仅为几个原子层, 外加电场或电荷掺杂等手段可以极大程度上调节材料载流子浓度、轨道占据数和电子结构, 并进而影响材料的磁基态、交换常数及磁各向异性等性质. 在双层 CrI_3 中, 外加电场可以有效地调控其层间磁耦合. 康乃尔大学的 Mak 课题组^[183]构造了双层 CrI_3 的场效应晶体管器件, 通过改变栅压调控其磁基态. 被施加的外电场可在 A 型层间反铁磁双层 CrI_3 的层间产生一个电势差, 导致明显的线性磁电效应. 通过改变电场大小, 双层 CrI_3 可以在层间反铁磁和铁磁耦合之间来回切换. 清华大学深圳伯克利分校的邹小龙课题组^[67]的计算结果表明, 双层 CrI_3 的层间反铁磁序在施加 $0.12 \text{ V}/\text{\AA}$ 的垂直外电场后即可转变为铁磁序 (图 11(c)), 并且其铁磁-反铁磁能量差随着外电场增强而增大, 与实验结果一致. 紧束缚模型给出了该现象的起因可归因于电场导致的轨道劈裂、交换劈裂和晶体场劈裂的共同作用. 类似的现象在 $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ 中也观察到^[184].

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

另一种电场效应可以通过改变材料中原子的化学势实现, 达到掺杂的目的. 韩国科学技术研究院的 Jang 课题组与 Choi 和 Ryu^[186]联合研究了空穴掺杂对 Fe_3GeTe_2 纳米片磁性的影响. 研究发现, 空穴掺杂可以抑制 $\text{Fe}_{3-x}\text{GeTe}_2$ 的磁各向异性. 电学测量和电子结构计算解释了空穴掺杂导致的化学势变化会降低因自旋轨道效应引起的能带

劈裂, 进而减小磁各向异性性能. 此外, 异质原子也可以进入磁性材料晶格内, 形成替位掺杂. 中国人民大学的程鹏研究组^[187]将 Co 原子替位掺杂进块体 Fe_3GeTe_2 形成 $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_3\text{GeTe}_2$, x 变化范围为 0—0.78, 研究表明, Co 原子掺杂之后可以限制 Curie-Weiss 温度和磁矩. 此外, Co 原子掺杂还会影响 Fe_3GeTe_2 的磁输运性质, 包括非常规霍尔效应等^[188].

另外, 利用铁电衬底的电极化翻转在二维磁性材料中引入一个外加电场, 进而非易失地调控其电子结构和磁性. 波多黎各大学陈中方课题组^[189]理论设计了 CrI_3 和铁电材料 Sc_2CO_2 异质结, 发现通过改变 Sc_2CO_2 的极化方向可以改变 CrI_3 的电子结构, 诱导其从半导体转变为半金属. 换言之, 通过非易失地调控铁电材料的极化方向可以使 CrI_3 在半导体和半金属之间可逆转变. 此外, 季威研究组和电子科技大学张妍宁研究组^[190]发现, 双层 CrI_3 的层间磁耦合源于其层间相邻的 I 原子之间的交换相互作用. 磁性材料 CrI_3 和铁电材料 $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ 形成异质结后, 处于基态的反铁磁交换作用被发现可通过改变 In_2Se_3 的极化方向来调控, 并实现在铁磁和反铁磁基态之间可逆切换.

4.5 光学手段

光控磁性为二维材料磁性的调控提供了一种新兴的手段. 目前对光诱导和调控二维磁性材料磁性的研究主要集中在磁性单层体系、磁性-非磁双层体系以及非磁-非磁双层体系的理论计算中, 实验的进展还不充分, 主要原因是光与物质的相互作用会诱导出复杂的结构相变, 这种结构相变会伴随着丰富的物性转变; 此外, 这一过程是非平衡过程, 为研究带来了额外的难度^[191]. 含时密度泛函理论则是研究光与物质相互作用的有效手段, 目前有很多理论计算研究了在二维磁性体系中的光诱导磁性, 为光控磁现象的研究提供指导^[192]. 基于第一性原理计算和蒙特卡罗模拟方法, 华盛顿大学杨理和德克萨斯大学奥斯汀分校 Chelikowsky 合作团队^[193]研究了光与单层 RuCl_3 之间的相互作用, 并发现泵浦光可激发材料光生电子-空穴对, 并在多序竞争中显著稳定铁磁序, 从而调控其磁序. 特别地, 在适中的电子-空穴对浓度 ($1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$) 下, 单层 RuCl_3 的铁磁相比 zigzag 反铁磁相稳定 10 meV/f.u. 详细的分析表明, 这种光照下格外稳定的铁磁性源

于两个效应, 即由导带电子掺杂诱导的拉伸应变所改变的 Ru 原子 4d 轨道之间的交换耦合, 和由价带空穴掺杂增强的巡游电子铁磁性^[193]. 这两种效应随光生电子-空穴对浓度的增大而增强, 继而提高单层 RuCl_3 的居里温度. 可见, 通过光学方法调控单层二维磁性材料的磁性为非接触影响二维材料磁性和潜在的自旋电子学应用提供了新思路.

不满足于对单层材料的调控能力, 研究者们把目光移向了二维铁磁/非磁异质结, 把非磁性二维衬底引入二维磁性材料中, 并进行了大量理论计算模拟. 利用含时密度泛函理论, 德国不来梅大学 Frauenheimyan 研究组^[194]计算了 Fe_3GeTe_2 和一系列非磁二维材料 (如 graphene, silicene, germanene, antimonene 和 h-BN) 异质结界面处的光诱导自旋注入现象. 模拟结果显示, 在超快激光脉冲入射后的若干飞秒内, Fe^{2+} 上产生的自旋可经由面内 Te 原子被注入到非磁层内. 此外, 这些异质结中自旋注入和退磁化的强度由非磁材料未占据的态密度所决定. 该研究组还发现, 许多二维 MXene 材料, 如 $\text{Cr}_2\text{VC}_2\text{F}_2$, $\text{Mo}_2\text{VC}_2\text{F}_2$, $\text{Mo}_2\text{VN}_2\text{F}_2$, $\text{Mo}_3\text{C}_2\text{F}_2$ 和 $\text{Mo}_3\text{N}_2\text{F}_2$ 等可在光激发下呈现亚铁磁性^[195].

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

除磁序外, 泵浦光也可改变二维磁性材料的磁各向异性情况. 韩国国立蔚山科学技术研究所的 Park 研究组^[197]模拟了光激发下 $\text{CrI}_3/\text{graphene}$ 异质结的磁各向异性变化情况. 模拟结果表明, 随着入射时间增加, CrI_3 单层中自旋极化的瞬态电荷分布发生改变, 导致磁矩方向逐渐由面外转向面内, 在入射时间达到 1.2 ps 时则完全指向面内.

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

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

4.6 衬底的近邻效应

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

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

异质界面的作用主要有: 1) 由于二维磁性材

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

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

相反, 在其他一些衬底上生长的二维磁体磁性的变化则与界面电荷转移相关. 段熙东研究组^[100]在 WSe_2 衬底上外延生长的 CrSe_2 纳米片中观察到了铁磁性, 而自由 CrSe_2 单层的磁基态应该为面内锯齿形反铁磁. 理论计算表明, CrSe_2 与 WSe_2 之间的电荷转移和 CrSe_2 的层间耦合是影响其磁性的主要原因. 由于 CrSe_2 和 WSe_2 的功函数差别, 电子会从 WSe_2 转移到 CrSe_2 . 尽管界面电荷转移不会对 CrSe_2 的面内磁序产生明显的影响, 但是由于 WSe_2 与 CrSe_2 之间形成一个莫尔超晶格, 导致面内铁磁强度有一个空间分布, 进而形成一个磁性的纳米畴. 复旦大学修发贤研究组^[227]通过X射线磁圆二色性测量了 $\text{Fe}_3\text{GeTe}_2/\text{CrSb}$ 界面的磁性, 发现界面Cr原子导致的自旋极化电子掺杂进 Fe_3GeTe_2 中, 将四层 Fe_3GeTe_2 的居里温度从140 K提高至230 K. 反过来, Fe_3GeTe_2 也可以将反铁磁的 CrSb 转变为铁磁态, Fe-Te/Cr-Sb 界面是强铁磁耦合的.

在理论上, 界面电荷转移还会提供额外的自旋交换通道, 进而影响磁体的转变温度. 阚二军课题组^[207]证明了 $\text{MoTe}_2/\text{CrI}_3$ 异质结具有本征的铁磁性, 其 T_C 约为60 K, 比完美单层 CrI_3 提高了15 K. 通过施加面外的压力减小层间距, 其 T_C 还可以提高至85 K. 他们提出 MoTe_2 的存在为 CrI_3 提供了额外的Cr-Te-Cr超交换通道, 进而提高居里温度(图12(c)). 赵纪军课题组^[206]将双层高温相的 CrI_3 置于不同的半导体衬底上, 利用衬底的近邻效应调控了双层 CrI_3 的层间磁耦合, 研究了近邻效

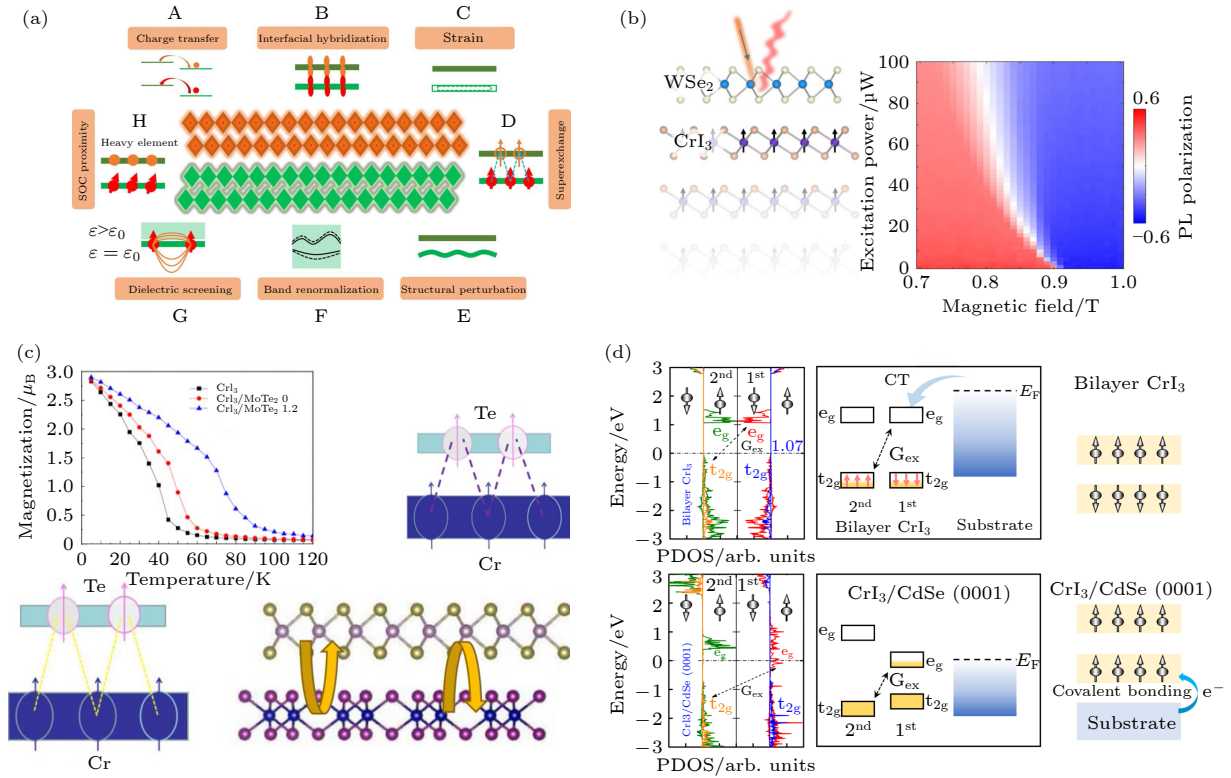


图 12 (a) 二维磁性的界面工程^[201]; (b) 光学手段调控 WSe₂/CrI₃ 异质结的磁近邻效应^[203]; (c) CrI₃/MoTe₂ 之间提供额外的超交换通道来提高磁耦合^[207]; (d) 块体半导体衬底的近邻效应调控高温相双层 CrI₃ 的居里温度^[206]

Fig. 12. (a) Interfacial engineering of 2D magnets^[201]; (b) optically tuning the magnetic proximity effect in WSe₂/CrI₃ heterostructure^[203]; (c) improving magnetic coupling of CrI₃/MoTe₂ heterostructure by extra spin superexchange paths^[207]; (d) increasing Curie temperature of bilayer CrI₃ in high-temperature phase on bulk semiconducting substrate^[206].

应对其磁性的调控规律 (图 12(d)). 通过第一性原理计算和蒙特卡罗模拟, 他们发现在双层 CrI₃ 与合适块体半导体和二维衬底形成的异质结中, CrI₃ 的层间反铁磁基态可以转变为层间铁磁性. 块体半导体衬底 (如 II-VI 族和 Si) 可以极大地增强 Cr 原子 e_g-t_{2g} 轨道的耦合强度和 e_g 轨道的占据数, 进而提高 CrI₃ 的铁磁最近邻交换系数, 导致双层 CrI₃ 发生 AFM 到 FM 相的转变以及面内铁磁耦合的增强, 居里温度可达 130 K. 深入分析表明, 这些块体半导体衬底与 CrI₃ 之间具有较强的相互作用, 界面处发生明显的电荷转移, 导致巡游电子掺杂到 CrI₃ 的能带结构中, 显著增强了 e_g-t_{2g} 杂化和铁磁近邻交换. 这些结果为在半导体衬底上获得高居里温度二维铁磁材料提供了重要指导.

此外, 近邻效应还可以为非磁材料^[127,228–231] 引入磁性. 通过衬底的近邻效应为石墨烯引入磁性受到广泛的关注^[232]. 例如, 新加坡南洋理工大学 Gao 课题组^[233] 将石墨烯与 CrBr₃ 形成异质结, 通过塞曼自旋霍尔效应研究了磁近邻效应对石墨烯的影响. 研究表明, 即使在很低的磁场下也能观

测到塞曼劈裂场, 证明了该异质结之间存在较强的磁近邻效应. Storchak 课题组^[234] 利用外延生长将石墨烯与磁性半导体 EuO 集成在一起, 电输运测量揭示了在 T_C 约为 220 K 的时候存在一个磁性相变, 大大高于 EuO 的居里温度 (69 K), 表明该异质结可以用于自旋电子学器件中. 此外, 利用相同的方法也可以为其他二维半导体材料, 如 MoS₂, WS₂ 等诱导出磁性, 这些体系在磁近邻效应作用下还会表现出谷极化劈裂现象^[235–239].

4.7 插层

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

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

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

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

除了上述自插层调控二维磁性材料的层间和层内磁耦合外, 通过电化学方法对其进行分子/离子插层也是一种常见的手段. 由于二维磁体具有很大的比表面积, 因此可以用来吸附一些其他的分子或者原子. 在范德瓦耳斯间隙插入上述插层物会改变二维磁性材料的层间距和进行一定程度的电荷掺杂, 进而改变其层内和层间磁耦合. 通过电化学插层的方法, 陈仙辉教授团队^[255]将有机分子离子

四丁基铵 (tetrabutyl ammonium, TBA^+) 插层在三层 $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ 的范德瓦耳斯层间, 使该超晶格表现出金属铁磁性. 理论计算表明, 插入层间的 TBA^+ 起到了显著的电荷掺杂效果, 使体系原有的弱面外超交换磁耦合转变为插层后较强的面内双交换作用, 居里温度由原有的 67 K 提高到了 208 K . 其他研究组也观察到了类似的调控机理. 以交换偏置为手段, 皇家墨尔本理工学院的王澜课题组联合华南理工大学赵宇君课题组^[256]研究了 Fe_3GeTe_2 纳米片在质子栅压下的磁性. 他们发现, 增加 Fe_3GeTe_2 层间的质子插层浓度会增强其层间磁耦合. 理论计算发现, 质子的引入会大大减小层间 Te 原子的距离, 进而增强层间磁耦合. 加州大学伯克利分校的邱子强团队^[257]通过 Ga^+ 照射的方法调控 Fe_3GeTe_2 纳米片 (厚度为 170 nm) 的居里温度. 研究发现, Fe_3GeTe_2 的 T_{C} 跟 Ga 照射密度密切相关, 通过控制 Ga 的照射密度可以将 T_{C} 提高至 450 K . 另外, Ga^+ 照射可以将 Fe_3GeTe_2 的易轴从低温下的面外方向转变为高温下的面内方向. 班加罗尔印度科学院的 Kabiraj 课题组^[258]通过高通量的第一性原理计算, 证明了将 Li^+ 和 Mg^{2+} 的混合物插层在本征反铁磁体系 FeO_2 中可以引入强健的磁性. 这种插层后的 FeO_2 表现出 Ising 亚铁磁, 其磁矩方向在面内. 在 CrI_3 表面吸附 Li 原子可以使其从铁磁半导体转变为铁磁半金属^[259], 且原子磁矩和铁磁-反铁磁交换能随着 Li 原子吸附浓度的增大而增大. 100% 的 Li 覆盖浓度下, 铁磁-反铁磁能量差可达到 150 meV , 比 CrI_3 单层提高了 50% , 表明其居里温度会有一个非常明显的提高. Bader 电荷分析表明, 每个 Li 原子会给周围的 6 个 I 原子贡献 0.83 个电子, 这种明显的电荷转移会极大地影响 CrI_3 的磁性. 在 $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ 上面吸附一系列小分子, 包括 CO , CO_2 , H_2O , N_2 , NH_3 , NO , NO_2 , O_2 和 SO_2 等, 可以改变其居里温度^[260]. 如 NO 和 NO_2 可以将 $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ 的居里温度分别提高 38% 和 32% . 此外, NO_2 还使 $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ 从一个铁磁半导体转变为铁磁金属. $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ 和分子之间的电荷转移以及它们的前线轨道之间的能级排列造成了 $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ 铁磁性的增强和电子结构的改变.

4.8 层间堆叠

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

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

除了 CrI_3 之外, 其他过渡金属硫化物也具有层间依赖的磁耦合. 季威团队^[32]研究了一系列双层过渡金属硫化物 (MX_2 , $M = \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}$; $X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$), 发现其铁磁-反铁磁能量差与层间距呈现一个类似于 Bethe-Slater-curve(BSC) 现象. 并且建立了范德瓦耳斯层间的交换机制. 特别地, 这些双层体系在层间距比较小的时候表现为反铁磁性, 而在层间距较大时表现为铁磁性. 这种反铁磁-铁磁转变归因于层间区域的泡利(库仑)排斥和电子沿着 CrSe_2 层间方向运动的动能的竞争. 他们发现这种现象是普适的, 与过渡金属原子和硫族原子的种类无关. 与三维体系中的 BSC 现象不同, 仅 0.05 Å 的层间距变化会将交换能改变至几十个 meV, 进而导致层间反铁磁到铁磁的转变, 这为改变层间距来调控二维磁体的磁性提供了可行性. 详细的分析发现, 铁磁耦合主要是由“多媒介的双交换”引起的, 而层间反铁磁则主要是两层硫族原子之间的“超轨道媒介的超交换”机制造成的. 这两种层间耦合机制也能够存在于 CrSe_2 多层体系与其他层间相互作用较强的二维磁体中存在^[100], 如

Fe_3GeTe_2 ^[61] 和 MnS_2 ^[261] 中. 此外, 他们还发现, 在单层和多层 CrS_2 中, 通过改变 Cr 原子 t_{2g} 和 e_g 轨道间的电荷转移可以调控其面内的磁序, 在条纹反铁磁和铁磁序之间转变. 这种电荷转移可以通过层间耦合、直接的电荷掺杂、将 S 原子替换为 Cl 原子来实现. 特别地, 电荷转移使得 Cr 原子的价态从 Cr^{4+} 变为 Cr^{3+} , 这种价态的变化和 S 原子非局域的 p 轨道以及直接的 S-S 层间跳跃会极大地稳定双交换机制, 最后导致铁磁性. 此外, 电荷掺杂可以使得 CrS_2 从 n 型转变为 p 型磁性半导体.

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

4.9 缺陷

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

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

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

5 潜在应用

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

5.1 二维磁性材料的主要物理机制

5.1.1 自旋轨道矩

电流诱导的自旋-轨道矩可以将角动量从晶格转移到磁性层, 导致持续的磁振荡或者磁结构的开关^[271–274], 是今后磁性数据存储、高频磁性设备和神经计算网络中一种重要的潜在实现机制 (图 13(a))^[275]. 阿卜杜拉国王科技大学 Smaili 等^[276] 通过理论计算发现, V 基的二维“双面神”双硫化合物可以作为 SOT 存储的理想体系. 较重的硫族元素具有较大的磁交换能和磁各向异性, 加之“双面神”结构破缺了体系的空间反演对称性, 该类体系中应具有比较明显的类 Rashba 自旋-轨道耦合效应. 通过筛选和模拟, 该工作发现 VSeTe 具有最大的磁各向异性、交换作用以及类 Rashba 行为. 此外, SOT 不一定只存在于强自旋轨道耦合的体

系中, 在弱自旋轨道耦合体系里面通过合理构筑界面结构也可以实现. 将二维材料插层进不同的二维衬底间, 利用非对称衬底的近邻效应, 可以诱导出比较明显的 SOT. 例如, 雷根斯堡大学的 Zollner 课题组^[277] 将石墨烯嵌进 $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ 与 WS_2 的异质结中, 构造出三明治结构, 发现可以利用非自旋极化的电流驱动出 SOT.

5.1.2 反常霍尔效应

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

5.1.3 磁斯格明子

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

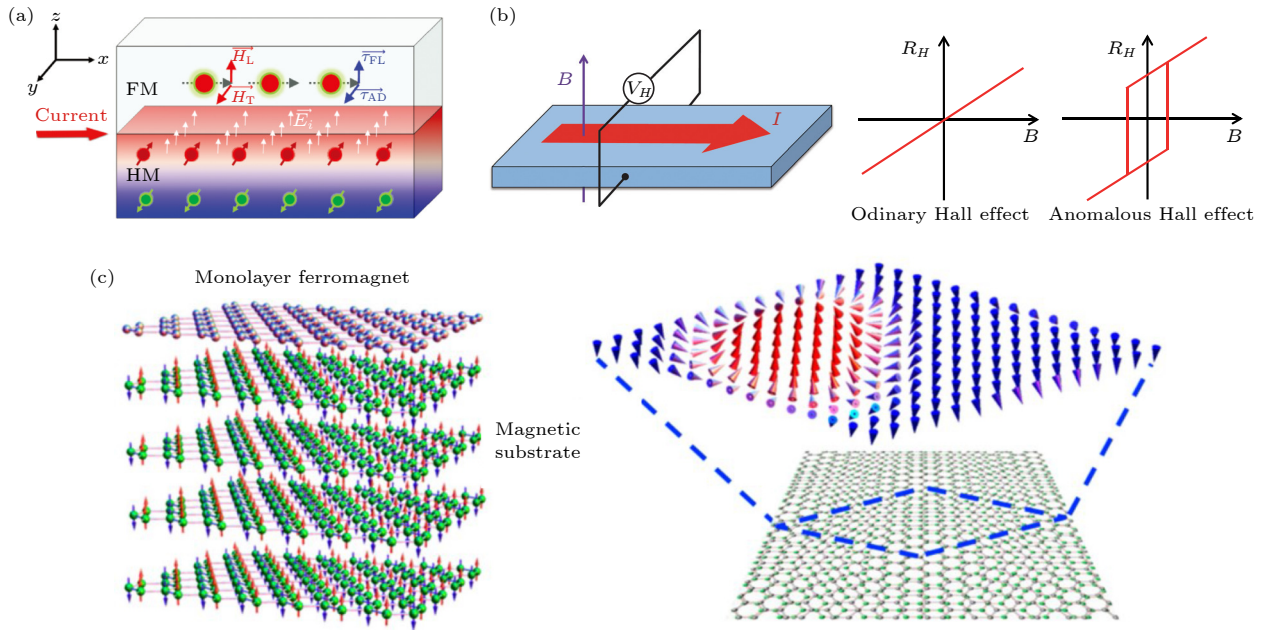

 图 13 二维磁性材料的主要物理性质 (a) 自旋-轨道矩^[275]; (b) 反常霍尔效应^[278]; (c) 磁斯格明子^[281]

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

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

5.2 主要应用

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

5.2.1 磁隧道结

未来电子器件追求更高数据储存密度和更快的数据读取速度, 磁隧道结 (magnetic tunneling junction, MTJ) 在这方面具有得天独厚的优越性.

如图 14 所示, 一个基本的磁隧道结包含两个铁磁层, 中间通过绝缘层连接^[290]. 该器件的隧穿电导或者电阻与两个磁性电极的自旋是平行排列还是反平行排列有关. 隧穿磁阻 (tunneling magnetic resistance, TMR) 可以表示为

$$\text{TMR} = \frac{R_{\text{AP}} - R_{\text{P}}}{R_{\text{P}}} = \frac{2P_1P_2}{1 - P_1P_2}, \quad (8)$$

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

二维磁性材料具有层数可控、清晰且平整的界面结构, 为高性能磁性器件的发展提供了必要条件. 例如, CrI_3 是一类 A 型反铁磁材料, 层内铁磁耦合, 层间反铁磁耦合, 因此可以设计出三明治的器件结构来构造自旋过滤器. 例如在 $\text{CrI}_3/\text{h-BN}/n\text{-CrI}_3$ ($n = 1, 2, 3, 4$) 磁隧道结中, 当 $n = 3$ 时的隧穿磁电阻 (TMR) 可以达到约 3600%, 其电流是

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

值得注意的是, 二维 Fe_3GeTe_2 材料具有较高的居里温度, 有潜力应用到自旋电子器件中. 日内瓦大学的 Wang 与 Morpurgo 课题组^[292] 构造出 $\text{Fe}_3\text{GeTe}_2/\text{h-BN}/\text{Fe}_3\text{GeTe}_2$ 异质结, 低温反常霍尔效应测量发现, 当 Fe_3GeTe_2 电极的自旋平行或者反平行排列时, 该异质结的隧穿电阻达到最小和最大. 此外, 理论计算也证明 Fe_3GeTe_2 是一类优异的自旋过滤材料. 利用非平衡格林函数法, 西安电子科技大学林正喆研究组^[293] 模拟了 $\text{Fe}_3\text{GeTe}_2/\text{h-BN}/\text{Fe}_3\text{GeTe}_2$ 隧道结的 TMR 效应, 发现在零偏压下的单层和双层 Fe_3GeTe_2 异质结的 TMR 分别为 183% 和 252%, 该磁隧道结在自旋平行下的自旋极化率大于 75%. 可见, 二维磁性材料因其本征的磁长程序以及层数相关的磁性可以在磁隧道结中有广泛的应用.

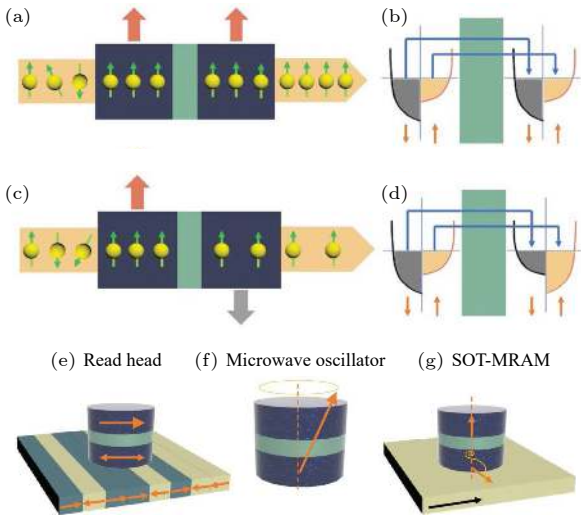


图 14 (a), (b) 两边电极平行排列磁隧道结的示意图及其能带; (c), (d) 两边电极反平行排列磁隧道结的示意图及其能带; (e)–(g) 三种基于磁隧道结的可能自旋电子学器件应用^[290]

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

5.2.2 自旋场效应管

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

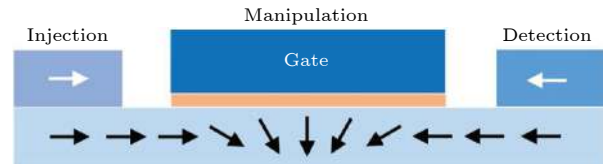


图 15 自旋场效应管^[294]

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

由于目前二维铁磁半导体材料的居里温度均比较低, 其他种类的二维磁性材料在自旋场效应管中的应用仅存在理论计算中. 加州大学伯克利分校的张翔课题组和华东师范大学的龚士静课题组^[270] 研究了双层 A 型反铁磁材料 $2H\text{-VSe}_2$ 中, 在垂直方向的电场作用下, 其表现出半金属性. 他们还以双层 $2H\text{-VSe}_2$ 设计出了自旋场效应管, 在不同的电场方向下, 可以得到完全自旋极化的电流, 在实际自旋电子学器件应用中具有重要意义. 北京大学吕劲课题组和杜红林课题组^[298] 利用非平衡格林函数法研究了双层 $2H\text{-VSe}_2$ 场效应管的输运行为, 发现该器件的自旋过滤效率可以达到 99%, 开关比

为 10^6 , 当自旋方向翻转之后, 开关比为 4×10^3 , 表明双层 $2H\text{-VSe}_2$ 自旋场效应管具有非常优异的性能. 可见, 二维本征铁磁半导体可以作为自旋场效应管的沟道材料, 并且具有非常优异的器件性能. 然而, 大部分铁磁半导体的居里温度均比较低, 因此, 寻找高居里温度的本征铁磁半导体为自旋场效应管的发展具有重要意义.

6 总结与展望

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

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

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

参考文献

- [1] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Zhang Y, Dubonos S V, Grigorieva I V, Firsov A A 2004 *Science* **306** 666
- [2] Lee H, Son Y W, Park N, Han S W, Yu J J 2005 *Phys. Rev. B* **72** 174431
- [3] Schmidt M J, Loss D 2010 *Phys. Rev. B* **82** 085422
- [4] Son Y W, Cohen M L, Louie S G 2006 *Nature* **444** 347
- [5] Kan E J, Li Z Y, Yang J L, Hou J G 2008 *J. Am. Chem. Soc.* **130** 4224
- [6] Kou L Z, Tang C, Guo W L, Chen C F 2011 *ACS Nano* **5** 1012
- [7] Yazyev O V, Helm L 2007 *Phys. Rev. B* **75** 125408
- [8] Li B, Xing T, Zhong M Z, Huang L, Lei N, Zhang J, Li J B, Wei Z M 2017 *Nat. Commun.* **8** 1958
- [9] González-Herrero H, Gómez-Rodríguez J M, Mallet P, Moaiad M, Palacios J J, Salgado C, Ugeda M M, Veuillen J, Yndurain F, Brihuega I 2016 *Science* **6284** 437
- [10] Tong Y, Guo Y Q, Mu K J, Shan H, Dai J, Liu Y, Sun Z, Zhao A D, Zeng X C, Wu C Z, Xie Y 2017 *Adv. Mater.* **29** 1703123
- [11] Seixas L, Rodin A S, Carvalho A, Neto A H C 2016 *Phys. Rev. Lett.* **116** 206803
- [12] Castro E V, Peres N M R, Stauber T, Silva N A P 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 186803
- [13] Cao T, Li Z L, Louie S G 2015 *Phys. Rev. Lett.* **114** 236602
- [14] Iordanidou K, Houssa M, Kioseoglou J, Afanas'ev V V, Stesmans A, Persson C 2018 *ACS Appl. Nano Mater.* **1** 6656
- [15] Mermin N D, Wagner H 1966 *Phys. Rev. Lett.* **17** 1133
- [16] Huang B, Clark G, Navarro-Moratalla E, Klein D R, Cheng R, Seyler K L, Zhong D, Schmidgall E, McGuire M A, Cobden D H, Yao W, Xiao D, Jarillo-Herrero P, Xu X D 2017 *Nature* **546** 270
- [17] Gong C, Li L, Li Z L, Ji H W, Stern A, Xia Y, Cao T, Bao W, Wang C Z, Wang Y A, Qiu Z Q, Cava R J, Louie S G, Xia J, Zhang X 2017 *Nature* **546** 265
- [18] Deng Y, Yu Y, Song Y, Zhang J, Wang N Z, Sun Z, Yi Y, Wu Y Z, Wu S, Zhu J, Wang J, Chen X H, Zhang Y 2018 *Nature* **563** 94
- [19] Jin W C, Kim H H, Ye Z P, Li S W, Rezaie P, Diaz F B, Siddiq S, Wauer E, Yang B W, Li C H, Tian S J, Sun K, Lei H C, Tsen A W, Zhao L Y, He R 2018 *Nat. Commun.* **9** 5122
- [20] Kong T, Stolze K, Timmons E I, Tao J, Ni D R, Guo S, Yang Z, Prozorov R, Cava R J 2019 *Adv. Mater.* **31** 1808074
- [21] Yu W, Li J, Herng T S, Wang Z S, Zhao X X, Chi X, Fu W, Abdelwahab I, Zhou J, Dan J D, Chen Z X, Chen Z, Li Z J, Lu J, Pennycook S J, Feng Y P, Ding J, Loh K P 2019 *Adv. Mater.* **31** 1903779
- [22] Li J, Zhao B, Chen P, Wu R X, Li B, Xia Q L, Guo G H, Luo J, Zang K T, Zhang Z W, Ma H F, Sun G Z, Duan X D, Duan X F 2018 *Adv. Mater.* **30** 1801043
- [23] Frey N C, Kumar H, Anasori B, Gogotsi Y, Shenoy V B 2018 *ACS Nano* **12** 6319
- [24] Kargar F, Coleman E A, Ghosh S, Lee J, Gomez M J, Liu Y H, Magana A S, Barani Z, Mohammadzadeh A, Debnath B, Wilson R B, Lake R K, Balandin A A 2020 *ACS Nano* **14** 2424
- [25] Deng Y J, Yu Y J, Shi M Z, Guo Z X, Xu Z H, Wang J, Chen X H, Zhang Y B 2020 *Science* **367** 895
- [26] Joyce G S 1967 *Phys. Rev.* **155** 478
- [27] Cipra B A 1987 *Am. Math. Mon.* **94** 937

- [28] Wang X G 2001 *Phys. Rev. A* **64** 012313
- [29] Jiang X, Liu Q X, Xing J P, Liu N S, Guo Y, Liu Z F, Zhao J J 2021 *Appl. Phys. Rev.* **8** 031305
- [30] Guo Y, Zhou S, Zhao J J 2021 *J. Mater. Chem. C* **9** 6103
- [31] Sivadas N, Okamoto S, Xu X D, Fennie C J, Xiao D 2018 *Nano Lett.* **18** 7658
- [32] Wang C, Zhou X, Zhou L, Pan Y, Lu Z Y, Wan X, Wang X, Ji W 2020 *Phys. Rev. B* **102** 020402
- [33] Streltsov S V, Khomskii D I 2017 *Phys. Usp.* **60** 1121
- [34] Goodenough J B 1955 *Phys. Rev.* **100** 564
- [35] Kanamori J 1960 *J. Appl. Phys.* **31** S14
- [36] Anderson P W 1959 *Phys. Rev.* **115** 2
- [37] Wang Y, Wang C, Liang S J, Ma Z C, Xu K, Liu X W, Zhang L L, Admasu A S, Cheong S W, Wang L Z, Chen M Y, Liu Z L, Cheng B, Ji W, Miao F 2020 *Adv. Mater.* **32** 2004533
- [38] Fei Z Y, Huang B, Malinowski P, Wang W B, Song T C, Sanchez J, Yao W, Xiao D, Zhu X Y, May A F, Wu W D, Cobden D H, Chu J H, Xu X D 2018 *Nat. Mater.* **17** 778
- [39] Kang L X, Ye C, Zhao X X, Zhou X Y, Hu J X, Li Q, Liu D, Das C M, Yang J F, Hu D Y, Chen J Q, Cao X, Zhang Y, Xu M Z, Di J, Tian D, Song P, Kutty G, Zeng Q S, Fu Q D, Deng Y, Zhou J D, Ariando A, Miao F, Hong G, Huang Y Z, Pennycook S J, Yong K T, Ji W, Wang X R S, Liu Z 2020 *Nat. Commun.* **11** 3729
- [40] Ruderman M A, Kittel C 1954 *Phys. Rev.* **96** 99
- [41] Kasuya T 1956 *Prog. Theor. Phys.* **16** 45
- [42] Yosida K 1957 *Phys. Rev.* **106** 893
- [43] Cao Y, Huang Z, Yin Y, Xie H, Liu B, Wang W, Zhu C, Mandrus D, Wang L, Huang W 2020 *Mater. Today Adv.* **7** 100080
- [44] Fiebig M, Lottermoser T, Meier D, Trassin M 2016 *Nat. Rev. Mater.* **1** 16046
- [45] Sun W, Wang W X, Zang J D, Li H, Zhang G B A, Wang J L, Cheng Z X 2021 *Adv. Funct. Mater.* **31** 2104452
- [46] Zhang S L, Wang W W, Burn D M, Peng H, Berger H, Bauer A, Pfeleiderer C, Van Der Laan G, Hesjedal T 2018 *Nat. Commun.* **9** 2115
- [47] Kitaev A 2006 *Ann. Phys.* **321** 2
- [48] Fulga I C, Maksymenko M, Rieder M T, Lindner N H, Berg E 2019 *Phys. Rev. B* **99** 235408
- [49] Brown H A 1986 *Phys. Status Solidi B* **137** K21
- [50] Kartsev A, Augustin M, Evans R F L, Novoselov K S, Santos E J G 2020 *Npj Comput. Mater.* **6** 150
- [51] Ni J Y, Li X Y, Amoroso D, He X, Feng J S, Kan E J, Picozzi S, Xiang H J 2021 *Phys. Rev. Lett.* **127** 247204
- [52] Shi Y G, Guo Y F, Yu S, Arai M, Sato A, Belik A A, Yamaura K, Takayama-Muromachi E 2010 *J. Am. Chem. Soc.* **132** 8474
- [53] Sun Z Y, Yi Y F, Song T C, Clark G, Huang B, Shan Y W, Wu S, Huang D, Gao C L, Chen Z H, Mcguire M, Cao T, Xiao D, Liu W T, Yao W, Xu X D, Wu S W 2019 *Nature* **572** 497
- [54] Jiang P H, Wang C, Chen D C, Zhong Z C, Yuan Z, Lu Z Y, Ji W 2019 *Phys. Rev. B* **99** 144401
- [55] Thiel L, Wang Z, Tschudin M A, Rohner D, Gutierrez-Lezama I, Ubrig N, Gibertini M, Giannini E, Morpurgo A F, Maletinsky P 2019 *Science* **364** 973
- [56] Chen W O, Sun Z Y, Wang Z J, Gu L H, Xu X D, Wu S W, Gao C L 2019 *Science* **366** 983
- [57] Soriano D, Cardoso C, Fernandez-Rossier J 2019 *Solid State Commun.* **299** 113662
- [58] Jang S W, Jeong M Y, Yoon H, Ryee S, Han M J 2019 *Phys. Rev. Mater.* **3** 031001(R)
- [59] Wang C, Zhou X Y, Pan Y H, Qiao J S, Kong X H, Kaun C C, Ji W 2018 *Phys. Rev. B* **97** 245409
- [60] Xian J J, Wang C, Nie J H, Li R, Han M J, Lin J H, Zhang W H, Liu Z Y, Zhang Z M, Miao M P, Yi Y F, Wu S W, Chen X D, Han J B, Xia Z C, Ji W, Fu Y S 2022 *Nat. Commun.* **13** 257
- [61] Park I K, Gong C, Kim K, Lee G 2022 *Phys. Rev. B* **105** 014406
- [62] Jiang X H, Qin S C, Xing Z Y, Zou X Y, Deng Y F, Wang W, Wang L 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 127801 (in Chinese) [蒋小红, 秦泗晨, 幸子越, 邹星宇, 邓一帆, 王伟, 王琳 2021 物理学报 **70** 127801]
- [63] Zhang S G, Chen Y T, Wang N, Chai Y, Long G, Zhang G Y 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 127504 (in Chinese) [张颂歌, 陈雨彤, 王宁, 柴扬, 龙根, 张广宇 2021 物理学报 **70** 127504]
- [64] Song T C, Cai X H, Tu M W Y, Zhang X O, Huang B V, Wilson N P, Seyler K L, Zhu L, Taniguchi T, Watanabe K, McGuire M A, Cobden D H, Xiao D, Yao W, Xu X D 2018 *Science* **360** 1214
- [65] Song T C, Fei Z Y, Yankowitz M, Lin Z, Jiang Q N, Hwangbo K, Zhang Q, Sun B S, Taniguchi T, Watanabe K, McGuire M A, Graf D, Cao T, Chu J H, Cobden D H, Dean C R, Xiao D, Xu X D 2019 *Nat. Mater.* **18** 1298
- [66] Li T X, Jiang S W, Sivadas N, Wang Z F, Xu Y, Weber D, Goldberger J E, Watanabe K, Taniguchi T, Fennie C J, Mak K F, Shan J 2019 *Nat. Mater.* **18** 1303
- [67] Xu R Z, Zou X L 2020 *J. Phys. Chem. Lett.* **11** 3152
- [68] Huang B, Clark G, Klein D R, Macneill D, Navarro-Moratalla E, Seyler K L, Wilson N, McGuire M A, Cobden D H, Xiao D, Yao W, Jarillo-Herrero P, Xu X 2018 *Nat. Nanotechnol.* **13** 544
- [69] Jiang P, Li L, Liao Z, Zhao Y X, Zhong Z C 2018 *Nano Lett.* **18** 3844
- [70] Pan L F, Huang L, Zhong M Z, Jiang X W, Deng H X, Li J B, Xia J B, Wei Z M 2018 *Nanoscale* **10** 22196
- [71] Akram M, Labollita H, Dey D, Kapeghian J, Erten O, Botana A S 2021 *Nano Lett.* **21** 6633
- [72] Gronke M, Buschbeck B, Schmidt P, Valldor M, Oswald S, Hao Q, Lubk A, Wolf D, Steiner U, Buchner B, Hampel S 2019 *Adv. Mater. Interfaces* **6** 1901410
- [73] Singamaneni S R, Martinez L M, Niklas J, Poluektov O G, Yadav R, Pizzochero M, Yazyev O V, McGuire M A 2020 *Appl. Phys. Lett.* **117** 082406
- [74] Ghazaryan D, Greenaway M T, Wang Z, Guarochico-Moreira V H, Vera-Marun I J, Yin J, Liao Y, Morozov S V, Kristanovski O, Lichtenstein A I, Katsnelson M I, Withers F, Mishchenko A, Eaves L, Geim A K, Novoselov K S, Misra A 2018 *Nat. Electron.* **1** 344
- [75] Kulish V V, Huang W 2017 *J. Mater. Chem. C* **5** 8734
- [76] Song Q, Occhialini C A, Ergecen E, Ilyas B, Amoroso D, Barone P, Kapeghian J, Watanabe K, Taniguchi T, Botana A S, Picozzi S, Gedik N, Comin R 2022 *Nature* **602** 601
- [77] Ju H, Lee Y, Kim K T, Choi I H, Roh C J, Son S, Park P, Kim J H, Jung T S, Kim J H, Kim K H, Park J G, Lee J S 2021 *Nano Lett.* **21** 5126
- [78] Liu H, Wang X, Wu J, Chen Y, Wan J, Wen R, Yang J, Liu Y, Song Z, Xie L M 2020 *ACS Nano* **14** 10544
- [79] Bikaljevic D, Gonzalez-Orellana C, Pena-Diaz M, Steiner D, Dreiser J, Gargiani P, Foerster M, Nino M A, Aballe L, Ruiz-Gomez S, Friedrich N, Huelle J, Li J C, Ilyn M, Rogero C, Pascual J I 2021 *ACS Nano* **15** 14985
- [80] Amoroso D, Barone P, Picozzi S 2020 *Nat. Commun.* **11**

5784

- [81] O'hara D J, Zhu T C, Trout A H, Ahmed A S, Luo Y K, Lee C H, Brenner M R, Rajan S, Gupta J A, McComb D W, Kawakami R K 2018 *Nano Lett.* **18** 3125
- [82] Coelho P M, Cong K N, Bonilla M, Kolekar S, Phan M H, Avila J, Asensio M C, Oleynik I I, Batzill M 2019 *J. Phys. Chem. C* **123** 14089
- [83] Bonilla M, Kolekar S, Ma Y J, Diaz H C, Kalappattil V, Das R, Eggers T, Gutierrez H R, Phan M H, Batzill M 2018 *Nat. Nanotechnol.* **13** 289
- [84] Pandey N, Kumar A, Chakrabarti S 2020 *Appl. Surf. Sci.* **504** 144411
- [85] Liu J, Hou W J, Cheng C, Fu H X, Sun J T, Meng S 2017 *J. Phys. Condens. Matter* **29** 255501
- [86] Chua R, Yang J, He X Y, Yu X J, Yu W, Bussolotti F, Wong P K J, Loh K P, Breese M B H, Goh K E J, Huang Y L, Wee A T S 2020 *Adv. Mater.* **32** 2000693
- [87] Duvjir G, Choi B K, Jang I, Ulstrup S, Kang S, Ly T T, Kim S, Choi Y H, Jozwiak C, Bostwick A, Rotenberg E, Park J G, Sankar R, Kim K S, Kim J, Chang Y J 2018 *Nano Lett.* **18** 5432
- [88] Feng J G, Biswas D, Rajan A, Watson M D, Mazzola F, Clark O J, Underwood K, Markovic I, McLaren M, Hunter A, Burn D M, Duffy L B, Barua S, Balakrishnan G, Bertran F, Le Fevre P, Kim T K, Van Der Laan G, Hesjedal T, Wahl P, King P D C 2018 *Nano Lett.* **18** 4493
- [89] Zhang W, Zhang L, Wong P K J, Yuan J R, Vinai G, Torelli P, Van Der Laan G, Feng Y P, Wee A T S 2019 *ACS Nano* **13** 8997
- [90] Li F Y, Tu K X, Chen Z F 2014 *J. Phys. Chem. C* **118** 21264
- [91] Liu Z L, Wu X, Shao Y, Qi J, Cao Y, Huang L, Liu C, Wang J O, Zheng Q, Zhu Z L, Ibrahim K, Wang Y L, Gao H J 2018 *Sci. Bull.* **63** 419
- [92] Wang Y, Sofer Z, Luxa J, Pumera M 2016 *Adv. Mater. Interfaces* **3** 1600433
- [93] Ma X Y, Dai T, Dang S, Kang S D, Chen X X, Zhou W Q, Wang G L, Li H W, Hu P, He Z H, Sun Y, Li D, Yu F M, Zhou X, Chen H J, Chen X M, Wu S X, Li S W 2019 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11** 10729
- [94] Wang Y, Ren J H, Li J H, Wang Y J, Peng H N, Yu P, Duan W H, Zhou S Y 2019 *Phys. Rev. B* **100** 241404(R)
- [95] Liu H T, Xue Y Z, Sho J A, Guzman R A, Zhan P P, Zhou Z, He Y G, Bian C, Wu L M, Ma R S, Chen J C, Yan J H, Yang H T, Shen C M, Zhou W, Bao L H, Gao H J 2019 *Nano Lett.* **19** 8572
- [96] Musle V, Kumar A, Choudhary S 2019 *J. Alloys Compd.* **770** 345
- [97] Sugawara K, Nakata Y, Fujii K, Nakayama K, Souma S, Takahashi T, Sato T 2019 *Phys. Rev. B* **99** 241404(R)
- [98] Coelho P M, Lasek K, Cong K N, Li J F, Niu W, Liu W Q, Oleynik I I, Batzill M 2019 *J. Phys. Chem. Lett.* **10** 4987
- [99] Ma Y D, Dai Y, Guo M, Niu C W, Zhu Y T, Huang B B 2012 *ACS Nano* **6** 1695
- [100] Li B, Wan Z, Wang C, Chen P, Huang B, Cheng X, Qian Q, Li J, Zhang Z, Sun G, Zhao B, Ma H, Wu R, Wei Z, Liu Y, Liao L, Ye Y, Huang Y, Xu X, Duan X, Ji W, Duan X 2021 *Nat. Mater.* **20** 818
- [101] Sun X D, Li W Y, Wang X, Sui Q, Zhang T Y, Wang Z, Liu L, Li D, Feng S, Zhong S Y, Wang H W, Bouchiat V, Regueiro M N, Rougemaille N, Coraux J, Purbawati A, Hadj-Azzem A, Wang Z H, Dong B J, Wu X, Yang T, Yu G Q, Wang B W, Han Z, Han X F, Zhang Z D 2020 *Nano Res.* **13** 3358
- [102] Wen Y, Liu Z H, Zhang Y, Xia C X, Zhai B X, Zhang X H, Zhai G H, Shen C, He P, Cheng R Q, Yin L, Yao Y Y, Sendeku M G, Wang Z X, Ye X B, Liu C S, Jiang C, Shan C X, Long Y W, He J 2020 *Nano Lett.* **20** 3130
- [103] Chua R, Zhou J, Yu X, Yu W, Gou J, Zhu R, Zhang L, Liu M, Breese M B H, Chen W, Loh K P, Feng Y P, Yang M, Huang Y L, Wee A T S 2021 *Adv. Mater.* **33** e2103360
- [104] Tang B J, Wang X W, Han M J, Xu X D, Zhang Z W, Zhu C, Cao X, Yang Y M, Fu Q D, Yang J Q, Li X J, Gao W B, Zhou J D, Lin J H, Liu Z 2022 *Nat. Electron.* **5** 224
- [105] Zhang R Z, Zhang Y Y, Du S X 2020 *Chin. Phys. B* **29** 077504
- [106] Lv P, Tang G, Yang C, Deng J, Liu Y, Wang X, Wang X, Hong J W 2018 *2D Mater.* **5** 045026
- [107] Lei J C, Zhang X, Zhou Z 2015 *Front. Phys.* **10** 276
- [108] Jiang Q, Lei Y J, Liang H F, Xi K, Xia C, Alshareef H N 2020 *Energy Storage Mater.* **27** 78
- [109] Zhan X X, Si C, Zhou J, Sun Z M 2020 *Nanoscale Horiz.* **5** 235
- [110] Zhang J J, Lin L, Zhang Y, Wu M, Yakobson B I, Dong S 2018 *J. Am. Chem. Soc.* **140** 9768
- [111] Tan H, Wang C, Duan H L, Tian J, Ji Q Q, Lu Y, Hu F C, Hu W, Li G N, Li N, Wang Y, Chu W S, Sun Z H, Yan W S 2021 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **13** 33363
- [112] Fatheema J, Fatima M, Monir N B, Khan S A, Rizwan S 2020 *Phys. E* **124** 114253
- [113] Siriwardane E M D, Kadir D 2019 *J. Appl. Phys.* **125** 082527
- [114] Jiang X T, Kuklin A V, Baev A, Ge Y Q, Agren H, Zhang H, Prasad P N 2020 *Phys. Rep.* **848** 1
- [115] Naguib M, Kurtoglu M, Presser V, Lu J, Niu J J, Heon M, Hultman L, Gogotsi Y, Barsoum M W 2011 *Adv. Mater.* **23** 4248
- [116] Khazaei M, Ranjbar A, Arai M, Sasaki T, Yunoki S 2017 *J. Mater. Chem. C* **5** 2488
- [117] Tang R D, Xiong S, Gong D X, Deng Y C, Wang Y C, Su L, Ding C X, Yang L H, Liao C J 2020 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12** 56663
- [118] Xie Y, Kent P R C 2013 *Phys. Rev. B* **87** 235441
- [119] Lane N J, Barsoum M W, Rondinelli J M 2013 *EPL Europhys. Lett.* **101** 57004
- [120] Yang J, Zhou X, Luo X, Zhang S, Chen L 2016 *Appl. Phys. Lett.* **109** 203109
- [121] Fang Y M, Wu S Q, Zhu Z Z, Guo G Y 2018 *Phys. Rev. B* **98** 125416
- [122] Liu Y, Petrovic C 2019 *Phys. Rev. Mater.* **3** 014001
- [123] Wang H Y, Liu Y J, Wu P C, Hou W J, Jiang Y H, Li X H, Pandey C, Chen D D, Yang Q, Wang H T, Wei D H, Lei N, Kang W, Wen L G, Nie T X, Zhao W S, Wang K L 2020 *ACS Nano* **14** 10045
- [124] Wang X, Tang J, Xia X X, He C L, Zhang J W, Liu Y Z, Wan C H, Fang C, Guo C Y, Yang W L, Guang Y, Zhang X M, Xu H J, Wei J W, Liao M Z, Lu X B, Feng J F, Li X X, Peng Y, Wei H X, Yang R, Shi D X, Zhang X, Han Z, Zhang Z D, Zhang G Y, Yu G, Han X F 2019 *Sci. Adv.* **5** eaaw8904
- [125] Li Q, Yang M M, Gong C, Chopdekar R V, N'diaye A T, Turner J, Chen G, Schol A, Shafer P, Arenholz E, Schmid A K, Wang S, Liu K, Gao N, Admasu A S, Cheong S W, Hwang C Y, Li J, Wang F, Zhang X, Qiu Z Q 2018 *Nano Lett.* **18** 5974
- [126] Kim D, Lee C, Jang B G, Kim K, Shim J H 2021 *Sci. Rep.* **11** 1

- [127] Seo J, Kim D Y, An E S, Kim K, Kim G Y, Hwang S Y, Kim D W, Jang B G, Kim H, Eom G, Seo S Y, Stania R, Muntwiler M, Lee J, Watanabe K, Taniguchi T, Jo Y J, Lee J, Min B I, Jo M H, Yeom H W, Choi S Y, Shim J H, Kim J S 2020 *Sci. Adv.* **6** eaay8912
- [128] Zhang H R, Chen R, Zhai K, Chen X, Caretta L, Huang X X, Chopdekar R V, Cao J H, Sun J R, Yao J, Birgeneau R, Ramesh R 2020 *Phys. Rev. B* **102** 064417
- [129] Yang X X, Zhou X D, Feng W X, Yao Y G 2021 *Phys. Rev. B* **104** 104427
- [130] Nair G K R, Zhang Z W, Hou F C, Abdelaziem A, Xu X D, Yang S W Q, Zhang N, Li W Q, Zhu C, Wu Y, Heng W L, Kang L X, Salim T, Zhou J D, Ke L, Lin J H, Li X J, Gao W B, Liu Z 2022 *Nano Res.* **15** 457
- [131] Tan C, Lee J, Jung S G, Park T, Albarakati S, Partridge J, Field M R, McCulloch D G, Wang L, Lee C 2018 *Nat. Commun.* **9** 1554
- [132] Nair A K, Rani S, Kamalakar M V, Ray S J 2020 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **22** 12806
- [133] Miao N H, Xu B, Zhu L G, Zhou J, Sun Z M 2018 *J. Am. Chem. Soc.* **140** 2417
- [134] Xu C Y, Zhang J, Guo Z X, Zhang S Q, Yuan X X, Wang L R 2021 *J. Phys. Condens. Matter* **33** 195804
- [135] Qing X M, Li H, Zhong C G, Zhou P X, Dong Z C, Liu J M 2020 *Phys. Chem. Phys.* **22** 17255
- [136] Rong Q Y, Hu A M, Zhang X H, Wang L L, Xiao W Z 2020 *J. Magn. Magn. Mater.* **515** 167310
- [137] Lee K, Dismukes A H, Telford E J, Wiscons R A, Wang J, Xu X D, Nuckolls C, Dean C R, Roy X, Zhu X Y 2021 *Nano Lett.* **21** 3511
- [138] Chen S B, Wu F, Li Q Y, Sun H S, Ding J F, Huang C X, Kan E J 2020 *Nanoscale* **12** 15670
- [139] Guo Y, Zhang Y H, Yuan S J, Wang B, Wang J L 2018 *Nanoscale* **10** 18036
- [140] Xu B, Li S C, Jiang K, Yin J, Liu Z G, Cheng Y C, Zhong W Y 2020 *Appl. Phys. Lett.* **116** 052403
- [141] Han R L, Jiang Z, Yan Y 2020 *J. Phys. Chem. C* **124** 7956
- [142] Wang C, Zhou X Y, Zhou L W, Tong N H, Lu Z Y, Ji W 2019 *Sci. Bull.* **64** 293
- [143] Jiang Z, Wang P, Xing J P, Jiang X, Zhao J J 2018 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10** 39032
- [144] Wilson N P, Lee K, Cenker J, Xie K C, Dismukes A H, Telford E J, Fonseca J, Sivakumar S, Dean C, Cao T, Roy X, Xu X D, Zhu X Y 2021 *Nat. Mater.* **20** 1657
- [145] Cenker J, Sivakumar S, Xie K C, Miller A, Thijssen P, Liu Z Y, Dismukes A, Fonseca J, Anderson E, Zhu X Y, Roy X, Xiao D, Chu J H, Cao T, Xu X D 2022 *Nat. Nanotechnol.* **17** 256
- [146] Zhang T L, Wang Y M, Li H X, Zhong F, Shi J, Wu M H, Sun Z Y, Shen W F, Wei B, Hu W D, Liu X F, Huang L, Hu C G, Wang Z C, Jiang C B, Yang S X, Zhang Q M, Qu Z 2019 *ACS Nano* **13** 11353
- [147] Wang M X, Zhang J, Wang Z P, Wang C, Van Smaalen S, Xiao H, Chen X, Du C L, Xu X G, Tao X T 2020 *Adv. Opt. Mater.* **8** 1901446
- [148] Gu P F, Sun Y J, Wang C, Peng Y X, Zhu Y Z, Cheng X, Yuan K, Lyu C, Liu X L, Tan Q H, Zhang Q H, Gu L, Wang Z, Wang H W, Han Z, Watanabe K, Taniguchi T, Yang J B, Zhang J, Ji W, Tan P H, Ye Y 2022 *Nano Lett.* **22** 1233
- [149] Xiang H, Xu B, Xia Y D, Yin J, Liu Z G 2016 *RSC Adv.* **6** 89901
- [150] Leflem G, Brec R, Ouvard G, Louisy A, Segransan P 1982 *J. Phys. Chem. Solids* **43** 455
- [151] Sen P, Chouhan R K 2020 *Electron. Struct.* **2** 025003
- [152] Du K Z, Wang X Z, Liu Y, Hu P, Utama M I B, Gan C K, Xiong Q H, Kloc C 2016 *ACS Nano* **10** 1738
- [153] Olsen T 2021 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **54** 314001
- [154] Son J, Son S, Park P, Kim M, Tao Z, Oh J, Lee T, Lee S, Kim J, Zhang K, Cho K, Kamiyama T, Lee J H, Mak K F, Shan J, Kim M, Park J G, Lee J 2021 *ACS Nano* **15** 16904
- [155] Torelli D, Moustafa H, Jacobsen K W, Olsen T 2020 *Npj Comput. Mater.* **6** 158
- [156] Kabiraj A, Kumar M, Mahapatra S 2020 *Npj Comput. Mater.* **6** 35
- [157] Mounet N, Gibertini M, Schwaller P, Campi D, Merkys A, Marrazzo A, Sohier T, Castelli I E, Cepellotti A, Pizzi G, Marzari N 2018 *Nat. Nanotechnol.* **13** 246
- [158] Zhu Y, Kong X H, Rhone T D, Guo H 2018 *Phys. Rev. Mater.* **2** 081001(R)
- [159] Zhao Y, Guo Y, Zhou S, Zhao J J 2022 *Phys. Rev. Mater.* **6** 044005
- [160] Lu S H, Zhou Q H, Guo Y L, Zhang Y H, Wu Y L, Wang J L 2020 *Adv. Mater.* **32** 2002658
- [161] Xiao H, Mi M J, Wang Y L 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 127503 (in Chinese) [肖寒, 弭孟娟, 王以林 2021 物理学报 **70** 127503]
- [162] Wang H Y, Liu Y J, Xun L L, Li J, Yang Q, Tian Q Y, Nie T X, Zhao W S 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 127301 (in Chinese) [王海宇, 刘英杰, 寻璐璐, 李竞, 杨晴, 田祺云, 聂天晓, 赵巍胜 2021 物理学报 **70** 127301]
- [163] Rijal S, Xu C S, Bellaiche L 2021 *Phys. Rev. B* **103** 014442
- [164] Chen X, Qi J, Shi D 2015 *Phys. Lett. A* **379** 60
- [165] Yang K, Wang G, Liu L, Lu D, Wu H 2021 *Phys. Rev. B* **104** 144416
- [166] Yang B S, Zhang X L, Yang H X, Han X F, Yan Y 2019 *Appl. Phys. Lett.* **114** 192405
- [167] Webster L, Yan J A 2018 *Phys. Rev. B* **98** 144411
- [168] Kan M, Zhou J, Sun Q, Kawazoe Y, Jena P 2013 *J. Phys. Chem. Lett.* **4** 3382
- [169] Zhou Y G, Wang Z G, Yang P, Zu X T, Yang L, Sun X, Gao F 2012 *ACS Nano* **6** 9727
- [170] Wu L L, Zhou L W, Zhou X Y, Wang C, Ji W 2022 *arXiv:2202.11956 [cond-mat.mtrl-sci]*
- [171] Wang X Q, Li Z Y, Zhang M, Hou T, Zhao J G, Li L, Rahman A, Xu Z L, Gong J B, Chi Z H, Dai R C, Wang Z P, Qiao Z H, Zhang Z M 2019 *Phys. Rev. B* **100** 014407
- [172] Zhao Z J, Zhou J, Liu L H, Liu N S, Huang J Q, Zhang B A, Li W, Zeng Y, Zhang T, Ji W, Yang T, Zhang Z D, Li S L, Hou Y L 2022 *Nano Lett.* **22** 1242
- [173] Guo Y, Zhang Y, Zhou Z, Zhang X, Wang B, Yuan S, Dong S, Wang J L 2021 *Mater. Horiz.* **8** 1323
- [174] Gao Y, Liu Q, Zhu Y, Jiang X, Zhao J J 2021 *Appl. Phys. Lett.* **119** 032103
- [175] Grüner G 1988 *Rev. Mod. Phys.* **60** 1129
- [176] Grüner G 1994 *Rev. Mod. Phys.* **66** 1
- [177] Bray J W, Hart H R, Interrante L V, Jacobs I S, Kasper J S, Watkins G D, Wee S H, Bonner J C 1975 *Phys. Rev. Lett.* **35** 744
- [178] Li Z X, Li D Y, Wang H Y, Chen P, Pi L J, Zhou X, Zhai T Y 2021 *Small Methods* **5** 2100567
- [179] Burch K S 2018 *Nat. Nanotechnol.* **13** 532
- [180] Tang C, Zhang L, Sanvito S, Du A J 2020 *J. Mater. Chem. C* **8** 7034
- [181] Cai J, Ovchinnikov D, Fei Z, He M, Song T, Lin Z, Wang C, Cobden D, Chu J H, Cui Y T, Chang C Z, Xiao D, Yan J, Xu X 2022 *Nat. Commun.* **13** 1668

- [182] Yuan H Y, Kamra A, Hartmann D M F, Duine R A 2021 *Phys. Rev. Appl.* **16** 024047
- [183] Jiang S, Shan J, Mak K F 2018 *Nat. Mater.* **17** 406
- [184] Sun Y Y, Zhu L Q, Li Z Y, Ju W W, Gong S J, Wang J Q, Chu J H 2019 *J. Phys. Condens. Matter* **31** 205501
- [185] Chen G Y, Zhang Y, Qi S M, Chen J H 2021 *Chin. Phys. B* **30** 097504
- [186] Park S Y, Kim D S, Liu Y, Hwang J, Kim Y, Kim W, Kim J Y, Petrovic C, Hwang C, Mo S K, Kim H, Min B C, Koo H C, Chang J, Jang C, Choi J W, Ryu H 2022 *Nano Lett.* **20** 95
- [187] Tian C K, Wang C, Ji W, Wang J C, Xia T L, Wang L, Liu J J, Zhang H X, Cheng P 2019 *Phys. Rev. B* **99** 184428
- [188] Chowdhury R R, Duttagupta S, Patra C, Tretiakov O A, Sharma S, Fukami S, Ohno H, Singh R P 2021 *Sci. Rep.* **11** 14121
- [189] Zhao Y, Zhang J J, Yuan S, Chen Z F 2019 *Adv. Funct. Mater.* **29** 1901420
- [190] Cheng H X, Zhou J, Wang C, Ji W, Zhang Y N 2021 *Phys. Rev. B* **104** 064443
- [191] Bao C H, Tang P Z, Sun D, Zhou S Y 2022 *Nat. Rev. Phys.* **4** 33
- [192] Zheng Z F, Jiang X, Chu W B, Zhang L L, Guo H L, Zhao C Y, Wang Y N, Wang A L, Zheng Q J, Zhao J 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 177101 (in Chinese) [郑镇法, 蒋翔, 褚维斌, 张丽丽, 郭宏礼, 赵传寓, 王亚南, 王傲雷, 郑奇靖, 赵瑾 2021 物理学报 **70** 177101]
- [193] Tian Y, Gao W, Henriksen E A, Chelikowsky J R, Yang L 2019 *Nano Lett.* **19** 7673
- [194] He J, Li S, Bandyopadhyay A, Frauenheim T 2021 *Nano Lett.* **21** 3237
- [195] He J, Frauenheim T 2020 *J. Phys. Chem. Lett.* **11** 6219
- [196] Liu N S, Zhou S, Zhao J J 2022 *J. Phys. Chem. Lett.* **13** 590
- [197] Kim J, Kim K W, Kim B, Kang C J, Shin D, Lee S H, Min B C, Park N 2020 *Nano Lett.* **20** 929
- [198] Wang X, Xiao C, Park H, Zhu J, Wang C, Taniguchi T, Watanabe K, Yan J, Xiao D, Gamelin D R, Yao W, Xu X D 2022 *Nature* **604** 468
- [199] Žutić I, Matos-Abiague A, Scharf B, Dery H, Belashchenko K 2019 *Mater. Today* **22** 85
- [200] Cheng G, Xiang Z 2019 *Science* **363** eaav4450
- [201] Gong C, Zhang X 2019 *Science* **363** 706
- [202] Ilyasov V V, Meshi B C, Nguyen V C, Ershov I V, Nguyen D C 2014 *J. Chem. Phys.* **141** 014708
- [203] Seyler K L, Zhong D, Huang B, Linpeng X Y, Wilson N P, Taniguchi T, Watanabe K, Yao W, Xiao D, McGuire M A, Fu K M C, Xu X D 2018 *Nano Lett.* **18** 3823
- [204] Chen P F, Huang Z, Li M S, Yu X J, Wu X H, Li C J, Bao N N, Zeng S W, Yang P, Qu L L, Chen J S, Ding J, Pennycook S J, Wu W B, Venkatesan T V, Ariando A, Chow G M 2020 *Adv. Funct. Mater.* **30** 1909536
- [205] Du L J, Hasan T, Castellanos-Gomez A, Liu G B, Yao Y G, Lau C N, Sun Z P 2021 *Nat. Rev. Phys.* **3** 193
- [206] Liu N, Zhou S, Zhao J J 2020 *Phys. Rev. Mater.* **4** 094003
- [207] Chen S B, Huang C X, Sun H S, Ding J F, Jena P, Kan E J 2019 *J. Phys. Chem. C* **123** 17987
- [208] Zhang Y, Shinokita K, Watanabe K, Taniguchi T, Goto M, Kan D S K, Shimakawa Y, Moritomo Y, Nishihara T, Miyauchi Y, Matsuda K 2020 *Adv. Mater.* **32** 2003501
- [209] Li W, Zeng Y, Zhao Z J, Zhang B, Xu J J, Huang X X, Hou Y L 2021 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **13** 50591
- [210] Sierra J F, Fabian J, Kawakami R K, Roche S, Valenzuela S O 2021 *Nat. Nanotechnol.* **16** 856
- [211] Ellis J K, Lucero M J, Scuseria G E 2011 *Appl. Phys. Lett.* **99** 261908
- [212] Liu N S, Zhang J F, Zhou S, Zhao J J 2020 *J. Mater. Chem. C* **8** 6264
- [213] Castellanos-Gomez A, Vicarelli L, Prada E, Island J O, Narasimha-Acharya K L, Blanter S I, Groenendijk D J, Buscema M, Steele G A, Alvarez J V, Zandbergen H W, Palacios J J, Van Der Zant H S J 2014 *2D Mater.* **1** 025001
- [214] Li Q, Lu J, Gupta P, Qiu M 2019 *Adv. Opt. Mater.* **7** 1900595
- [215] Song C Y, Huang S Y, Wang C, Luo J M, Yan H G 2020 *J. Appl. Phys.* **128** 060901
- [216] Hsueh H C, Li J X, Ho C H 2018 *Adv. Opt. Mater.* **6** 1701194
- [217] Xu X F, Pereira L F C, Wang Y, Wu J, Zhang K W, Zhao X M, Bae S, Bui C T, Xie R G, Thong J T L, Hong B H, Loh K P, Donadio D, Li B W, Ozyilmaz B 2014 *Nat. Commun.* **5** 3689
- [218] Zhang Q, Fu L 2019 *Chem* **5** 505
- [219] Kim J G, Yun W S, Jo S, Lee J, Cho C H 2016 *Sci. Rep.* **6** 29813
- [220] Qiao J S, Kong X H, Hu Z X, Yang F, Ji W 2014 *Nat. Commun.* **5** 4475
- [221] Zhao Y D, Qiao J S, Yu P, Hu Z X, Lin Z Y, Lau S P, Liu Z, Ji W, Chai Y 2016 *Adv. Mater.* **28** 2399
- [222] Zhao Y D, Qiao J S, Yu Z H, Yu P, Xu K, Lau S P, Zhou W, Liu Z, Wang X R, Ji W, Chai Y 2017 *Adv. Mater.* **29** 1604230
- [223] Zheng Z Y, Pan Y H, Pei T F, Xu R, Xu K Q, Lei L, Hussain S, Liu X J, Bao L H, Gao H J, Ji W, Cheng Z H 2020 *Front. Phys.* **15** 63505
- [224] Peng L, Qiao J S, Xian J J, Pan Y H, Ji W, Zhang W H, Fu Y S 2019 *ACS Nano* **13** 1885
- [225] Wang Y, Xiao C C, Chen M G, Hu C Q, Zou J D, Wu C, Jiang J Z, Yang S Y A, Lu Y H, Ji W 2018 *Mater. Horiz.* **5** 521
- [226] Qiao J S, Pan Y H, Yang F, Wang C, Chai Y, Ji W 2018 *Sci. Bull.* **63** 159
- [227] Liu S, Yang K, Liu W, Zhang E, Li Z, Zhang X, Liao Z, Zhang W, Sun J, Yang Y, Gao H, Huang C, Ai L, Wong P K J, Wee A T S, N'diaye A T, Morton S A, Kou X, Zou J, Xu Y, Wu H, Xiu F X 2020 *Natl. Sci. Rev.* **7** 745
- [228] Song S Y, Seo J 2021 *Appl. Phys. Lett.* **119** 052601
- [229] Magnus F, Brooks-Bartlett M E, Moubah R, Procter R A, Andersson G, Hase T P A, Banks S T, Hjorvarsson B 2016 *Nat. Commun.* **7** 11931
- [230] Takiguchi K, Anh L D, Chiba T, Koyama T, Chiba D, Tanaka M 2019 *Nat. Phys.* **15** 1134
- [231] Bhattacharyya S, Akhgar G, Gebert M, Karel J, Edmonds M T, Fuhrer M S 2021 *Adv. Mater.* **33** 2007795
- [232] Karpiak B, Cummings A W, Zollner K, Vila M, Khokhriakov D, Hoque A M, Dankert A, Svedlindh P, Fabian J, Roche S, Dash S P 2020 *2D Mater.* **7** 015026
- [233] Tang C L, Zhang Z W, Lai S, Tan Q H, Gao W B 2020 *Adv. Mater.* **32** 1908498
- [234] Averyanov D V, Sokolov I S, Tokmachev A M, Parfenov O E, Karateev I A, Taldenkov A N, Storchak V G 2018 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10** 20767
- [235] Norden T, Zhao C, Zhang P Y, Sabirianov R, Petrou A, Zeng H 2019 *Nat. Commun.* **10** 4163
- [236] Xu L, Yang M, Shen L, Zhou J, Zhu T, Feng Y P 2018 *Phys. Rev. B* **97** 041405(R)
- [237] Liang X, Deng L J, Huang F, Tang T T, Wang C T, Zhu Y

- P, Qin J, Zhang Y, Peng B, Bi L 2017 *Nanoscale* **9** 9502
- [238] Tu Z Y, Zhou T, Ersevimi T, Arachchige H S, Hanbicki A T, Friedman A L, Mandrus D, Ouyang M, Autic I, Gong C 2022 *Appl. Phys. Lett.* **120** 043102
- [239] Yin Z B, Chen X Y, Wang Y P, Long M Q 2022 *J. Phys. Condens. Matter* **34** 035002
- [240] Li K R, Chang T H, Xie Q D, Cheng Y D, Yang H T, Chen J S, Chen P Y 2019 *Adv. Electron. Mater.* **5** 1900040
- [241] Sangian D, Ide Y, Bando Y, Rowan A E, Yamauchi Y 2018 *Small* **14** 1800551
- [242] Rajapakse M, Karki B, Abu U O, Pishgar S, Musa M R K, Riyadh S M S, Yu M, Sumanasekera G, Jasinski J B 2021 *Npj 2 D Mater. Appl.* **5** 1
- [243] Wan J Y, Lacey S D, Dai J Q, Bao W Z, Fuhrer M S, Hu L B 2016 *Chem. Soc. Rev.* **45** 6742
- [244] Huang M, Ma Z W, Wang S, Li S, Li M, Xiang J X, Liu P, Hu G J, Zhang Z M, Sun Z, Lu Y L, Sheng Z G, Chen G, Chueh Y L, Yang S Y, Xiang B 2021 *2 D Mater.* **8** 031003
- [245] Rajapakse M, Karki B, Abu U O, Pishgar S, Musa M R K, Riyadh S M S, Yu M, Sumanasekera G, Jasinski J B 2021 *Npj 2 D Mater. Appl.* **5** 30
- [246] Stark M S, Kuntz K L, Martens S J, Warren S C 2019 *Adv. Mater.* **31** 1808213
- [247] Kim N, Kim K S, Jung N, Brus L, Kim P 2011 *Nano Lett.* **11** 860
- [248] Raza A, Hassan J Z, Ikram M, Ali S, Farooq U, Khan Q, Maqbool M 2021 *Adv. Mater. Interfaces* **8** 2002205
- [249] Jung Y, Zhou Y, Cha J J 2016 *Inorg. Chem. Front.* **3** 452
- [250] Bointon T H, Khrapach I, Yakimova R, Shytov A V, Craciun M F, Russo S 2014 *Nano Lett.* **14** 1751
- [251] Zhou J Y, Lin Z Y, Ren H Y, Duan X D, Shakir I, Huang Y, Duan X F 2021 *Adv. Mater.* **33** 2004557
- [252] Zhao X, Song P, Wang C, Riis-Jensen A C, Fu W, Deng Y, Wan D, Kang L, Ning S, Dan J, Venkatesan T, Liu Z, Zhou W, Thygesen K S, Luo X, Pennycook S J, Loh K P 2020 *Nature* **581** 171
- [253] Guo Y, Liu N, Zhao Y, Jiang X, Zhou S, Zhao J J 2020 *Chin. Phys. Lett.* **37** 107506
- [254] Li Q Q, Li S, Wu D, Ding Z K, Cao X H, Huang L, Pan H, Li B, Chen K Q, Duan X D 2021 *Appl. Phys. Lett.* **119** 162402
- [255] Wang N, Tang H, Shi M, Zhang H, Zhuo W, Liu D, Meng F, Ma L, Ying J, Zou L, Sun Z, Chen X H 2019 *J. Am. Chem. Soc.* **141** 17166
- [256] Zheng G L, Xie W Q, Albarakati S, Algarni M, Tan C, Wang Y H, Peng J Y, Partridge J, Farrar L, Yi J B, Xiong Y M, Tian M L, Zhao Y J, Wang L 2020 *Phys. Rev. Lett.* **125** 047202
- [257] Yang M, Li Q, Chopdekar R V, Stan C, Cabrini S, Choi J W, Wang S, Wang T, Gao N, Scholl A, Tamura N, Hwang C, Wang F, Qiu Z Q 2020 *Adv. Quantum Technol.* **3** 2000017
- [258] Kabiraj A, Mahapatra S 2020 *J. Phys. Chem. C* **124** 1146
- [259] Guo Y, Yuan S, Wang B, Shi L, Wang J 2018 *J. Mater. Chem. C* **6** 5716
- [260] He J J, Ding G Q, Zhong C Y, Li S, Li D F, Zhang G 2019 *J. Mater. Chem. C* **7** 5084
- [261] Zhu W X, Song C, Zhou Y J, Wang Q, Bai H, Pan F 2021 *Phys. Rev. B* **103** 224404
- [262] Zhang J, Guo Y, Li P, Wang J, Zhou S, Zhao J, Guo D, Zhong D Y 2021 *J. Phys. Chem. Lett.* **12** 2199
- [263] Zhao Y G, Lin L F, Zhou Q H, Li Y H, Yuan S J, Chen Q, Dong S, Wang J L 2018 *Nano Lett.* **18** 2943
- [264] Wang R, Su Y, Yang G, Zhang J F, Zhang S 2020 *Chem. Mater.* **32** 1545
- [265] Avsar A, Ciarrocchi A, Pizzochero M, Unuchek D, Yazyev O V, Kis A 2019 *Nat. Nanotechnol.* **14** 674
- [266] Yang L, Wu H, Zhang W F, Lou X, Xie Z J, Yu X, Liu Y, Chang H X 2019 *Adv. Electron. Mater.* **5** 1900552
- [267] Chen R, Luo F C, Liu Y Z, Song Y, Dong Y, Wu S, Cao J H, Yang F Y, N'diaye A, Shafer P, Liu Y, Lou S, Huang J W, Chen X, Fang Z X, Wang Q J, Jin D F, Cheng R, Yuan H T, Birgeneau R J, Yao J 2021 *Nat. Commun.* **12** 3952
- [268] Paudel T R, Tsymbal E Y 2019 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11** 15781
- [269] Li X L, Lu J T, Zhang J, You L, Su Y R, Tsymbal E Y 2019 *Nano Lett.* **19** 5133
- [270] Gong S J, Gong C, Sun Y Y, Tong W Y, Duan C G, Chu J H, Zhang X 2018 *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **115** 8511
- [271] Song C, Zhang R Q, Liao L Y, Zhou Y J, Zhou X F, Chen R Y, You Y F, Chen X Z, Pan F 2021 *Prog. Mater. Sci.* **118** 100761
- [272] Li Y C, Edmonds K W, Liu X H, Zheng H Z, Wang K Y 2019 *Adv. Quantum Technol.* **2** 1800052
- [273] Ramaswamy R, Lee J M, Cai K M, Yang H 2018 *Appl. Phys. Rev.* **5** 031107
- [274] Xue F, Haney P M 2021 *Phys. Rev. B* **104** 224414
- [275] Qiu X P, Shi Z, Fan W J, Zhou S M, Yang H 2018 *Adv. Mater.* **30** 1705699
- [276] Smaili I, Laref S, Garcia J H, Schwingenschlogl U, Roche S, Manchon A 2021 *Phys. Rev. B* **104** 104415
- [277] Zollner K, Petrovic M D, Dolui K, Plechac P, Nikolic B K, Fabian J 2020 *Phys. Rev. Res.* **2** 043057
- [278] He K, Wang Y Y, Xue Q K 2014 *Nat. Sci. Rev.* **1** 38
- [279] Chang C Z, Zhang J S, Feng X, Shen J, Zhang Z C, Guo M H, Li K, Ou Y B, Wei P, Wang L L, Ji Z Q, Feng Y, Ji S H, Chen X, Jia J F, Dai X, Fang Z, Zhang S C, He K, Wang Y Y, Lu L, Ma X C, Xue Q K 2013 *Science* **340** 167
- [280] Shi G, Zhang M J, Yan D Y, Feng H L, Yang M, Shi Y G, Li Y Q 2020 *Chin. Phys. Lett.* **37** 047301
- [281] Tong Q J, Liu F, Xiao J, Yao W 2018 *Nano Lett.* **18** 7194
- [282] Von Bergmann K, Kubetzka A 2017 *Phys. World* **30** 25
- [283] Fert A, Reyren N, Cros V 2017 *Nat. Rev. Mater.* **2** 17031
- [284] Finocchio G, Buttner F, Tomasello R, Carpentieri M, Klaui M 2016 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **49** 423001
- [285] Bogdanov A N, Panagopoulos C 2020 *Nat. Rev. Phys.* **2** 492
- [286] Garst M, Waizner J, Grundler D 2017 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **50** 293002
- [287] Everschor-Sitte K, Masell J, Reeve R M, Klaui M 2018 *J. Appl. Phys.* **124** 240901
- [288] Chen S Q, Yuan S, Hou Z P, Tang Y L, Zhang J P, Wang T, Li K, Zhao W W, Liu X J, Chen L, Martin L W, Chen Z H 2021 *Adv. Mater.* **33** 2000857
- [289] Yuan J R, Yang Y M, Cai Y Q, Wu Y H, Chen Y P, Yan X H, Shen L 2020 *Phys. Rev. B* **101** 094420
- [290] Zhang L S, Zhou J, Li H, Shen L, Feng Y P 2021 *Appl. Phys. Rev.* **8** 021308
- [291] Yan Z, Zhang R Q, Dong X L, Qi S F, Xu X H 2020 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **22** 14773
- [292] Wang Z, Sapkota D, Taniguchi T, Watanabe K, Mandrus D, Morpurgo A F 2018 *Nano Lett.* **18** 4303
- [293] Lin Z Z, Chen X 2020 *Adv. Electron. Mater.* **6** 1900968
- [294] Feng Y P, Shen L, Yang M, Wang A Z, Zeng M G, Wu Q Y, Chintalapati S, Chang C R 2017 *Wires. Comput. Mol. Sci.* **7** e1313
- [295] Datta S, Das B 1990 *Appl. Phys. Lett.* **56** 665

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

SPECIAL TOPIC—Novel properties of low-dimensional materials

Recent research advances in two-dimensional magnetic materials*

Liu Nan-Shu[†] Wang Cong Ji Wei[‡]

(Beijing Key Laboratory of Optoelectronic Functional Materials & Micro-Nano Devices,

Department of Physics, Renmin University of China, Beijing 100872, China)

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

Abstract

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

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

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

DOI: 10.7498/aps.71.20220301

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

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

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