

专题: 二维材料与未来信息器件

二维非层状磁性材料的研究进展*

王涛^{1)2)#} 史佳欣^{1)2)#} 薛武红^{1)2)†} 许小红^{1)2)‡}

1) (山西师范大学材料科学与工程学院, 磁性分子与磁信息材料教育部重点实验室, 太原 030031)

2) (山西师范大学材料科学研究院, 先进磁性材料与器件山西省重点实验室, 太原 030031)

(2025年8月30日收到; 2025年10月2日收到修改稿)

二维磁性材料是指厚度极薄且能够维持长程磁有序的纳米材料. 这类材料展现出明显的磁各向异性, 并由量子限制效应与高比表面积特性, 导致电子能带结构与表面状态发生显著变化, 因此具有丰富而可调控的磁性, 并在自旋电子学领域展现出巨大的应用潜力. 二维磁性材料包含层间通过弱范德瓦耳斯力堆叠而成的层状材料和三维方向均通过化学键结合的非层状材料. 当前大多数研究都集中在二维层状材料, 而这些材料的居里温度普遍远低于室温, 且空气稳定性差. 相比之下, 非层状结构增强了材料的结构稳定性, 同时表面丰富的悬挂键增加了修饰其物理性质的维度. 这类材料正日益受到学术界的广泛关注, 并且它们的合成与应用已取得了重大进展. 本综述首先梳理了各种二维非层状磁性材料的制备方法, 并系统介绍了近5年来在各类材料中获得的二维非层状本征磁性材料以及它们在超薄极限下涌现出的一系列新奇物理现象, 同时也讨论了理论计算在揭示这些新奇现象时的关键作用以及修饰磁性的一些重要手段. 最后展望了二维非层状磁性材料在自旋电子器件中的应用潜力与发展方向.

关键词: 二维磁性材料, 非层状材料, 自旋电子学**PACS:** 75.50.-y, 75.70.-i, 81.07.-b, 85.75.-d**CSTR:** 32037.14.aps.74.20251177**DOI:** 10.7498/aps.74.20251177

1 引言

二维磁性材料以其独特的原子级厚度和二维平面内的长程磁有序特性, 正逐渐成为信息存储、量子计算及自旋电子学等领域的关键材料, 对推动未来信息技术的发展具有重要意义. 这类材料不仅具有传统二维材料堆叠灵活、尺寸和量子限制效应显著、比表面积极高、与硅基工艺兼容的特性, 更因其独特的磁学性质在极薄厚度下仍能保持稳定的磁有序状态, 并且有望展现出区别于块体材料的奇异磁性而备受关注. 它们为探索二维极限下的非凡

磁性提供了理想的研究平台, 并且为新型自旋电子器件的微型化和高集成化提供了可行性. 1966年, Mermin 和 Wagner^[1] 提出, 二维各向同性材料中热涨落会强烈抑制长程磁有序的自发形成. 在很长一段时间内, 这一理论被广泛误解为二维材料中不存在本征磁有序, 其表现出的磁性往往是由缺陷或者应变等外部因素引起. 直到2017年, Gong 等^[2] 首次通过实验发现在双层及更厚的 $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ 中存在本征的长程铁磁序, 揭示了磁各向异性可抵消热涨落的影响. 尽管他们并未在单层中观测到铁磁有序, 但该研究依然为在单层晶体中发现本征磁性树立了信心. 两个月后, Sun 等^[3] 通过磁光克

* 国家重点研发计划 (批准号: 2024YFA1410200)、国家自然科学基金 (批准号: U24A6002, 12174237, 52371245, 12241403)、山西省自然科学基金 (批准号: 202303021224009) 和山西省高等学校青年学术带头人项目基金 (批准号: 2024Q015) 资助的课题.

同等贡献作者.

† 通信作者. E-mail: xuewuhong@sxnu.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: xuxh@sxnu.edu.cn

尔显微镜 (magneto-optical Kerr effect, MOKE) 观测到在 CrI_3 中层依赖的铁磁性行为, 并确认了单层 CrI_3 中稳定的磁性得益于其显著的磁各向异性. 单层 CrI_3 表现为伊辛铁磁体, 居里温度为 45 K. 至此, Mermin-Wagner 定理的限制被彻底解除. 实际材料中的自旋远非各向同性, 偶极相互作用或自旋-轨道耦合会产生磁各向异性. 因此, 科学家们开始聚焦层间通过弱范德瓦耳斯力连接的各种层状晶体材料, 以研究它们在单层或少层极限下的本征磁性. 在呈指数级增长的研究投入下, Fe_3GeTe_2 ^[4], Fe_5GeTe_2 ^[5], CrTe_2 ^[6], VSe_2 ^[7], CrCl_3 ^[8], Fe_3GaTe_2 ^[9], MnSe_2 ^[10] 等材料陆续被证实在原子级厚度下具有稳健的铁磁性. 然而, 这些层状晶体材料局限性显著. 因维度降低使热涨落对磁有序破坏加剧、层间磁交换作用骤减, 其居里温度普遍远低于室温, 极大限制了室温环境下的使用, 还导致数据存储的稳定性与可靠性大幅降低. 此外, 多数层状材料在环境或后处理条件下不稳定, 需在无氧/水或高真空环境使用. 这在实际生产应用中, 需投入大量成本构建特殊环境, 增加了技术难度与成本, 严重阻碍了二维磁性材料的研究及应用.

自然界中种类和数量更丰富的是非层状晶体 (三维空间中原子间通过强化学键连接)^[11,12]. 这类材料也具有在二维极限下实现长程磁有序所必需的强自旋-轨道耦合和磁晶各向异性, 所以研究人员开始探索将非层状晶体合成为二维结构, 以验证其磁性稳定性及可能引发的新物理现象. 可以预期非层状材料二维化后将展现出以下显著优势: 1) 由于非层状晶体中的原子间通过各向同性的化学键结合, 原子间距更小, 电子轨道重叠多, 因此这些材料具有比层间通过弱范德瓦耳斯力结合的层状晶体更强的磁交换作用, 进而有潜力获得相对较高的居里温度; 2) 非层状材料的强化学键和致密结构使其对温度、湿度等环境因素不敏感, 这有助于提升其空气稳定性; 3) 非层状材料表面因晶格终止而具有大量不饱和悬挂键, 这些键具有高反应活性, 为磁性调控引入了丰富的化学修饰或缺陷工程的活性中心. 然而, 三维方向的强化学键也限制了非层状晶体的层层剥离和二维各向异性生长, 这使得利用这类材料的原子级薄片实现本征长程磁有序的实验进展十分缓慢. 2018年, Balan 等^[13]首次通过超声剥离法从天然赤铁矿中分离出二维单层及少层 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 薄片,

命名为“赤铁矿烯”. 磁性测量表明, 赤铁矿烯表现出室温铁磁性, 而其母体赤铁矿则表现为反铁磁性. 二维形态下的表面自旋贡献了这种前所未有的室温磁性. 这份研究报告的一个重要意义是其证明了即使在主要以共价/离子键结合的自然矿物矿石中, 也存在优良的解理面, 沿着这些解理面进行解理或择优生长在能量上是可行的. 随着实验技术的不断进步, 越来越多的二维非层状晶体陆续被研究人员成功制备. 图 1 总结了当前实验报道的二维非层状磁性材料的主要类别, 包括金属氧化物、金属硫族化合物、单元素金属以及其他材料 (如 III-V 族化合物) 等. 这些二维非层状磁性材料不仅极大拓展了二维磁性材料的种类与数目, 更为探索超薄维度下的独特磁性和新型信息存储设备提供了新的研究平台. 在这一研究进程中, 理论计算扮演了不可或缺的角色, 其在预测新材料、揭示微观机理以及验证实验现象等方面提供了可靠的理论解释. 本文首先介绍了二维非层状磁性材料的制备方法. 其次, 综述了这些材料所展现出的新奇磁学性质, 并简要介绍了理论计算在二维非层状磁性材料中的应用. 然后讨论了修饰磁性的一些重要手段, 并且总结了非层状二维磁性材料相较于二维层状磁性材料的显著优势. 最后, 展望了未来二维非层状磁性材料在自旋电子器件方面的应用前景.

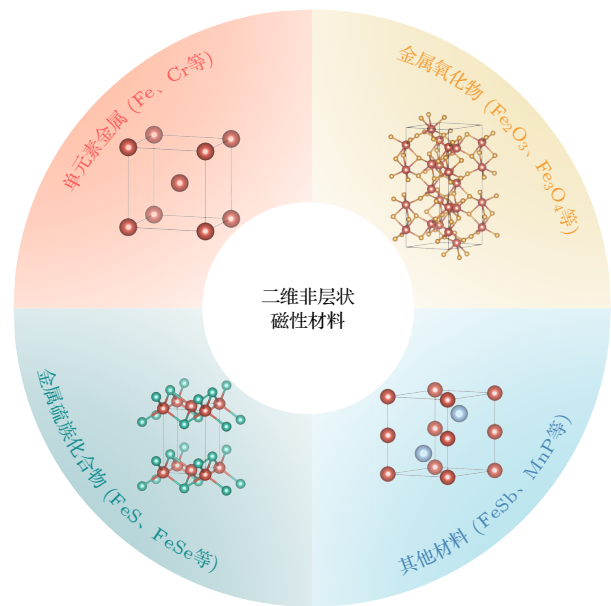


图 1 二维非层状磁性材料的分类^[11]

Fig. 1. Classification of two-dimensional non-layered magnetic materials^[11].

2 制备方法

二维非层状磁性材料因其独特的物理性质,在自旋电子学领域展现出巨大的应用潜力.然而,要实现这些材料的广泛研究与应用,首先需要解决的是其高效、可控的制备方法.然而,二维非层状磁性材料的制备难度显著高于层状材料:1)各向同性的化学键阻碍了在厚度方向上的层层剥离或各向异性生长;2)当薄片厚度达到原子级薄时,不饱和的悬挂键会引入额外的表面能,使系统倾向于恢复三维结构以降低能量;3)由于非层状材料相态的多样性以及原子价态的多变性,合成具有可控结构相和组成的二维非层状晶体也是一个重大挑战.探索先进的合成方法以获得具有理想形貌和性能的新型二维非层状磁性材料显得尤为关键.本部分将重点介绍二维非层状磁性材料的几种重要合成策略以及一些新兴的改良方法,并讨论相应的合成机理、优势及局限性.

2.1 自上而下的合成方法

自上而下的制备方法,即通过物理或化学手段将块体材料逐步减薄至二维形态,是制备二维非层状材料的重要途径之一.其主要包括:软化学刻蚀法、超声辅助剥离法、电化学剥离法.软化学刻蚀法是一种通过化学溶液对块体材料进行选择性蚀刻,逐步去除表面层或特定成分,从而获得二维纳米结构的方法.其核心在于利用化学试剂与材料表面的相互作用,实现原子级精度的减薄和形貌控制.例如, Hu 等^[14]使用强还原剂 NaBH_4 溶液溶解 $\alpha\text{-MnSe}_2/\text{Se}$ 表面硒原子.表面 Se 的缺失导致 MnSe_2 层间作用力减弱,进而形成矩形纳米片,如图 2(a) 所示.该方法强调通过非破坏性、低能量的化学手段实现材料的高精度加工.然而,此类方法仅适用于对蚀刻剂敏感的材料体系,通用性有限.超声辅助剥离法是一种利用超声波能量来辅助解离材料的方法.超声波在液体中传播时,会产生高频的振动,进而产生局部的高温高压环境,以及强烈的冲击波和微射流.这种强大的物理外力,能够克服非层状材料内部各向同性的强化学键,从而将块体材料“撕开”成薄层.如图 2(b) 所示, Hu 等^[15]通过超声处理成功实现了对非层状 TiC 块体的剥离.在超声作用下, TiC 晶体倾向于沿着结合

能最弱的晶面(如 $\{110\}$ 面)发生裂解,形成二维纳米片.要实现最佳的剥离效果需要精准调控超声波处理器的参数,但是高质量的超声波设备可能成本较高,这限制了其在大规模生产中的应用.电化学剥离法也是一种用于从块体非层状材料中剥离出二维薄片的有效方法.在电化学剥离过程中,通过施加一定的电压或电流,电解液中的离子在材料表面发生氧化还原反应.这些反应导致材料层间的化学键断裂,从而实现层间的剥离.如图 2(c) 所示, Peng 等^[16]通过利用电化学还原反应将 CuCrSe_2 中 Cu^+ 离子从晶体中部分溶出,最终导致晶体被逐渐剥离成二维纳米片.原子力显微镜 (atomic force microscope, AFM) 图像确认了剥离后最薄 CuCrSe_2 纳米片的厚度约为 1.49 nm (图 2(d)).然而,对于某些化学性质稳定或层间作用力较强的材料,剥离效果可能不佳.电解液中的离子也有可能残留在剥离后的二维材料表面,导致表面污染并影响材料的性能和应用效果.

2.2 自下而上的合成方法

自上而下的剥离方法需要大量能量来打破化学键,且往往难以保持良好形态和化学计量均匀性,相比之下,自下而上的合成方法则能够在原子级尺度上精确控制材料的生长,为制备高质量二维非层状磁性材料提供了新的思路.典型的自下而上合成方法包括:分子束外延法 (molecular beam epitaxy, MBE)、直接化学气相沉积法 (chemical vapor deposition, CVD)、空间限域 CVD 法、盐辅助 CVD 法. MBE 是一种先进的薄膜生长技术,其通过在超高真空环境下将构成薄膜的各种元素的原子或分子束直接喷射到加热的基底表面上,实现单层或多层薄膜的精确生长,如图 3(a) 所示.例如, Zhang 等^[17]在超高真空环境下,通过调节 Sb/Fe 的合适束流比在 SrTiO_3 衬底上外延生长了双层 FeSb 薄膜.薄膜以层状模式生长,单层薄膜 (0.6 BL) 在衬底上的覆盖率约为 60% (图 3(b)),最终形成的双层 (2BL) FeSb 薄膜覆盖率达到 100% (图 3(c)).但是由于高昂的设备成本和苛刻的制备条件,该技术在自旋电子器件应用中的可扩展性和工业经济上受到限制. CVD 技术是一种利用气态反应物在固态基底表面进行化学反应并沉积形成固态薄膜或涂层的方法.在直接 CVD 过程中,源材料在没有特定助剂的情况下直接反应.因此通常需要选择

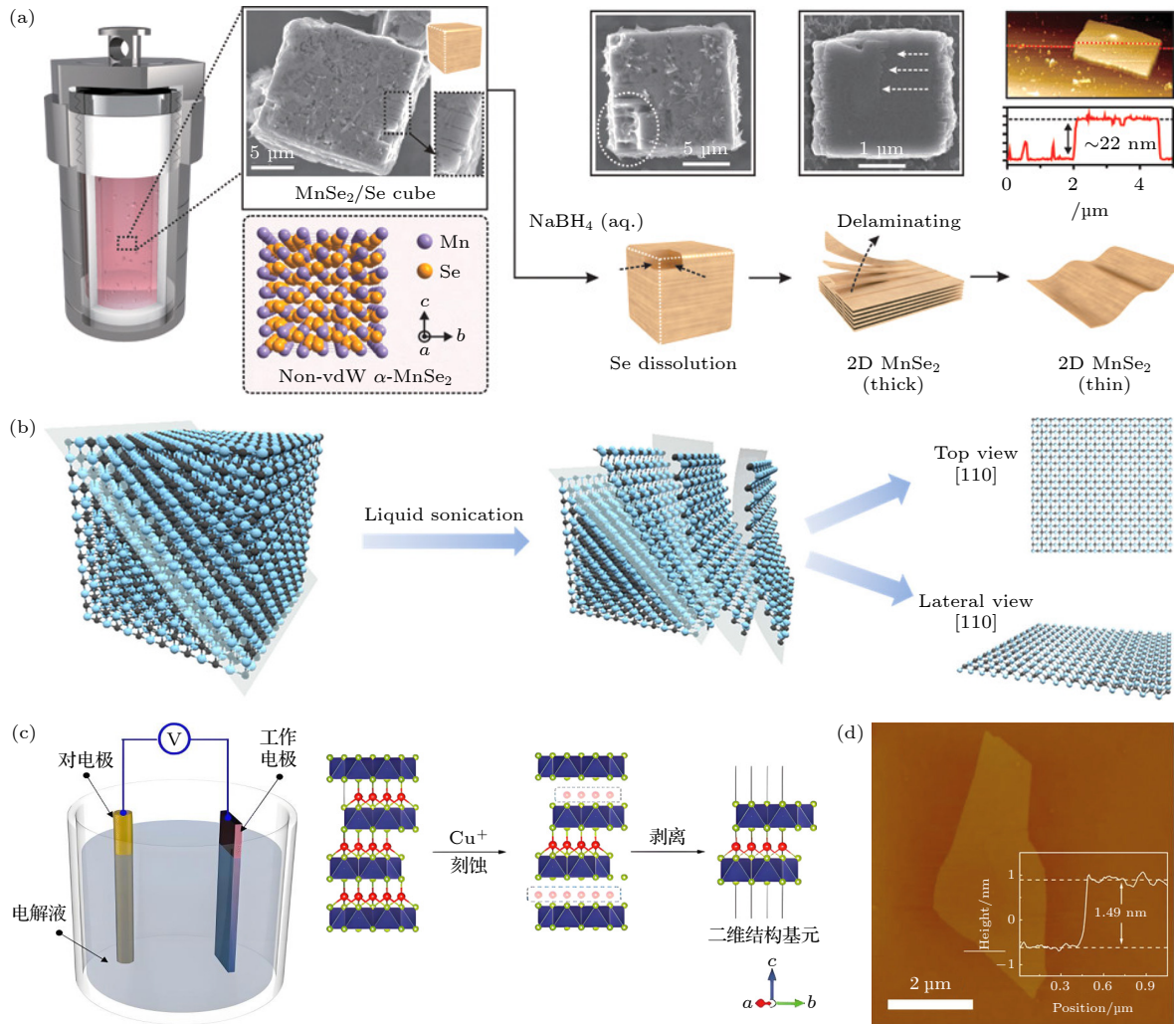


图 2 自上而下的制备方法 (a) 软化学刻蚀法制备二维 MnSe_2 示意图^[14]; (b) 超声辅助剥离法制备二维 TiC 示意图^[15]; (c) 电化学剥离法制备二维 CuCrSe_2 示意图^[16]; (d) 二维 CuCrSe_2 的 AFM 图像^[16]

Fig. 2. Top-down preparation methods: (a) Schematic illustration of two-dimensional MnSe_2 prepared by soft chemical etching^[14]; (b) schematic illustration of two-dimensional TiC prepared by ultrasound-assisted exfoliation^[15]; (c) schematic illustration of two-dimensional CuCrSe_2 prepared by electrochemical exfoliation^[16]; (d) AFM image of two-dimensional CuCrSe_2 ^[16].

熔点低、挥发性中等的金属氯化物作为前驱体来调节反应速率. 典型的直接 CVD 过程如图 3(d) 所示, 炉膛内的高温促使 CrCl_2 分解并被 H_2 还原为气态金属 Cr , 同时 Se 蒸气被 Ar 和 H_2 的混合载气运输至沉积区, 气态 Cr 与 Se 在基底表面吸附、扩散, 反应形成 Cr_2Se_3 晶核, 晶核通过持续吸附 Cr/Se 原子横向生长, 最终形成连续纳米片, 其横向尺寸达微米级 (图 3(e))^[18]. 但是, 直接 CVD 法开放的反应腔导致沉积区前驱体浓度不均, 且前驱体输送速率易受载气流扰动影响, 引发厚度不均、形貌不可控以及晶体质量下降. 在直接 CVD 法的基础上, 研究人员开发了空间限域 CVD 法. 如图 3(f) 所示, 在这种方法中, 两个衬底面对面地放在一起, 形成一个封闭的空间, 供前驱体蒸气的转移和沉积. 这

种方法可以通过构建一个前驱体浓度降低的局部环境, 使限域空间内反应物浓度和表面扩散速率高度可控. 例如, 在二维非层状 Fe_2O_3 合成中, 通过构建狭窄的沉积空间, 形成了低反应物浓度且相对稳定的生长环境, 从而抑制了厚度方向上的生长速率并最终形成了形态良好的二维纳米片 (图 3(g))^[19]. 盐辅助 CVD 法也是生长高质量二维非层状材料的理想方法之一. 其通过引入金属盐 (如 NaCl) 作为生长调节剂, 降低具有高熔点和低蒸气压的金属前驱体的熔点, 调控前驱体的扩散与结晶过程, 从而实现目标材料在低温、低压条件下的生长. 此外, 金属盐可以通过在二维晶核表面上的吸附, 能够有效抑制其沿三维方向的各项同性生长, 并且碱金属离子作为一种有效的催化剂, 可以降低生长能垒来

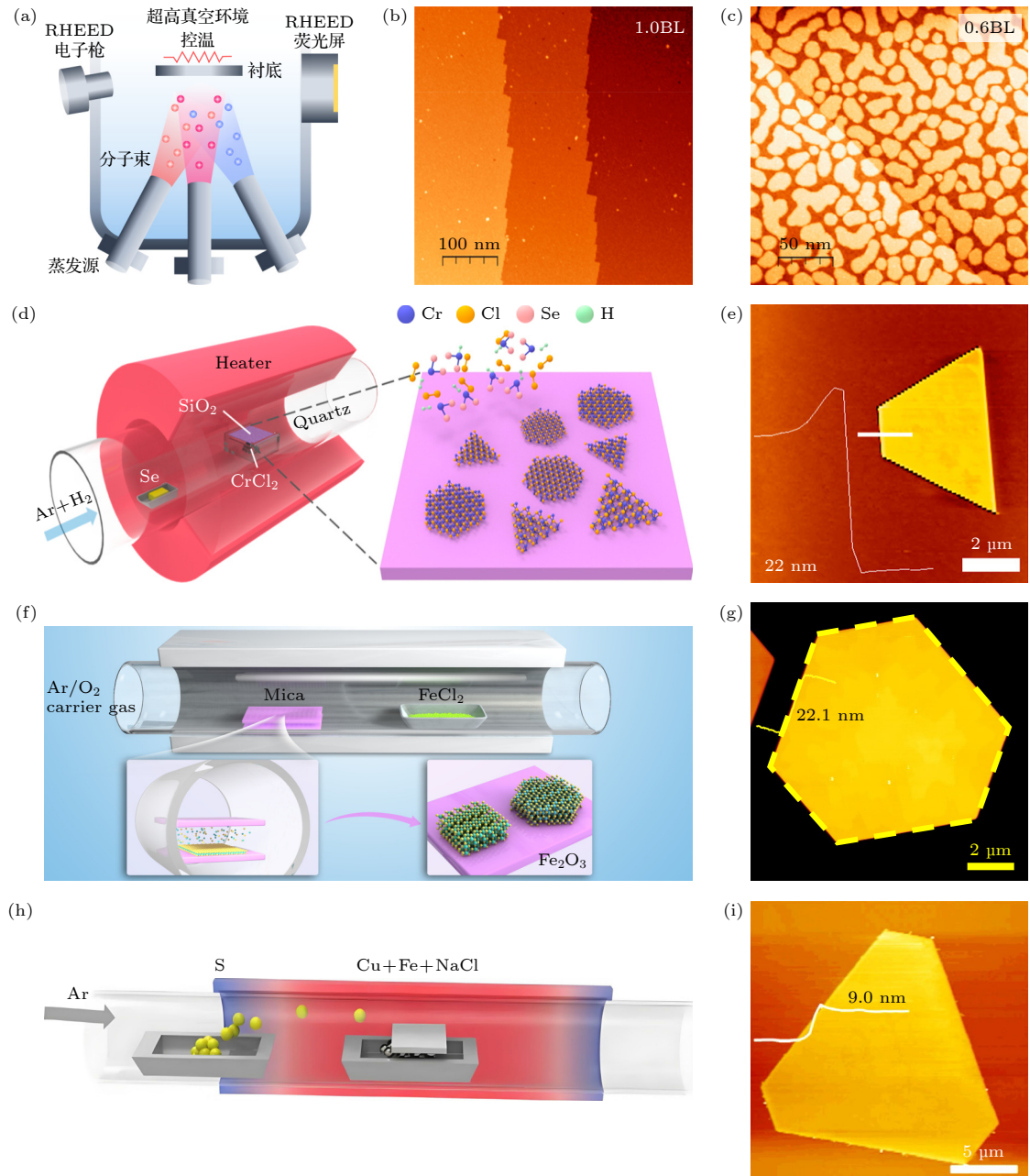


图3 自下而上的制备方法 (a) 分子束外延法生长二维薄膜示意图^[17]; (b), (c) 双层和单层二维 FeSb 薄膜的扫描隧道显微镜 (scanning tunneling microscope, STM) 形貌图^[17]; (d) 直接 CVD 法合成二维 Cr_2Se_3 示意图^[18]; (e) 二维 Cr_2Se_3 的 AFM 图像^[18]; (f) 空间限域 CVD 法合成二维 $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 示意图^[19]; (g) 二维 $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的 AFM 图像^[19]; (h) 盐辅助 CVD 法合成二维 CuFeS_2 示意图^[20]; (i) 二维 CuFeS_2 的 AFM 图像^[20]

Fig. 3. Bottom-up preparation methods: (a) Schematic illustration of two-dimensional thin film grown by molecular beam epitaxy^[17]; (b), (c) scanning tunneling microscope (STM) topography images of bilayer and monolayer two-dimensional FeSb thin films^[17]; (d) schematic illustration of two-dimensional Cr_2Se_3 synthesized by direct CVD^[18]; (e) AFM image of two-dimensional Cr_2Se_3 ^[18]; (f) schematic illustration of two-dimensional $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ synthesized by space-confined CVD^[19]; (g) AFM image of two-dimensional $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ^[19]; (h) schematic illustration of two-dimensional CuFeS_2 synthesized by salt-assisted CVD^[20]; (i) AFM image of two-dimensional CuFeS_2 ^[20].

提高总体反应速度. Wang 等^[20]用 NaCl 盐辅助 CVD 法生长非层状 CuFeS_2 单晶纳米片, 如图 3(h), (i) 所示. 此外, 有研究也探索了一些改良的 CVD 法. 例如, Song 等^[21]提出了一种新型的界面调制

CVD 法, 通过调控衬底与外延层之间的界面相互作用, 可以促进生长材料的定向成核与有序生长. 他们利用该方法生长了非层状结构的 1 英寸单层 Cr_2S_3 单晶. Luo 等^[22]报道了一种衬底预处理的

CVD 法, 其核心在于利用预处理步骤改善衬底表面的活性, 从而实现材料的可控合成. 通过 KOH 溶液处理 SiO_2/Si 衬底后, 外延材料的横向迁移能垒被显著降低, 垂直生长得到抑制. 除此之外, 研究人员也开发了一些其他自下而上的合成策略, 例如阳离子交换介导的二维模板法^[23-25]、胶体模板法^[26,27] 和水热合成法^[28,29] 等. 这类方法具有高度的可控性和灵活性, 能够精确调控反应条件来制备具有特定形貌、尺寸和性质的产物, 但也面临着产物形貌与尺寸不均一, 后续纯化步骤繁琐等问题. 总体而言, 上述生长策略加深了人们对二维非层状材料生长机制的理解, 同时也推动了对二维非层状磁性材料的物性探索与应用.

3 本征磁性

得益于制备方法的进步, 二维非层状磁性材料的种类和质量得到了显著提升, 这为深入研究其本征磁性提供了坚实的物质基础. 二维非层状磁性材料的本征磁性呈现出独特而丰富的特征与物理效应, 主要体现在量子限制效应主导的厚度依赖性磁性重构、二维结构诱导的平面拓扑自旋织构以及独特而丰富的磁性调控手段这 3 个方面. 接下来, 本节将主要围绕这 3 个方面, 系统介绍近年来在各类二维非层状磁性材料中发现的本征磁性.

3.1 金属氧化物

磁性金属氧化物在二维非层状磁性材料中占据了重要的部分, 其通常具有紧密排列的结构, 其中金属阳离子嵌入氧阴离子的晶格中, 具有稳定的 $2p^6$ 构型. 当前已被成功制备的典型二维晶体包括 Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , CoFe_2O_4 , SrRu_2O_6 等.

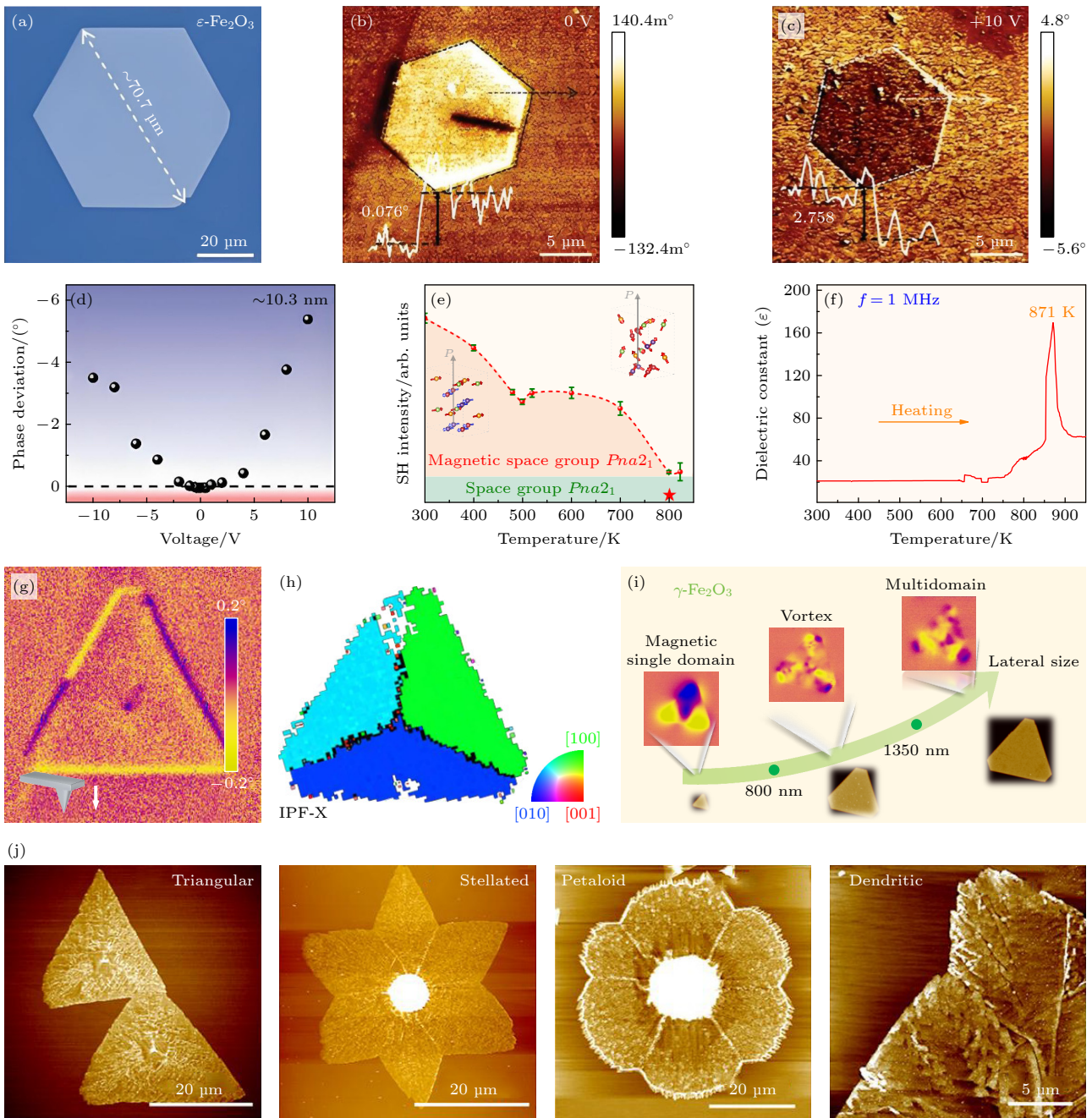
Fe_2O_3 是自然界中最常见的非层状铁化合物, 其有 3 种主要物相: ($\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). ϵ 晶型具有亚铁磁性, 而 γ 和 α 晶型则分别表现出亚铁磁性和反铁磁性. 丰富的晶型与磁性使得 Fe_2O_3 成为氧化铁中最有趣且最具应用潜力的物相之一. 继 2018 年 Balan 等^[13] 通过超声剥离法成功制备出单层 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的报道之后, 许多研究小组也相继通过 CVD 法制备出了其他物相的二维 Fe_2O_3 . 2022 年, Wang 等^[30] 通过空间限域 CVD 法成功制备出大尺寸 ($\sim 70 \mu\text{m}$)、原子级薄的 $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米片, 如图 4(a) 所示. 并且他们利用压电

力显微镜 (piezoresponse force microscopy, PFM)、磁力显微镜 (magnetic force microscope, MFM) 和 MOKE 等技术发现了材料中明显的亚铁磁性、铁电性以及由电场控制磁性的强磁电耦合效应. 他们首先通过 MFM 测量了在 0 V 电压下, $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 与 SiO_2/Si 衬底的相位差为 0.076° (图 4(b)). 然而, 当电压到 +10 V 时, 相位差也相应从 0.076° 变化到 -2.758° (图 4(c)), 这表明二维 $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 中存在强烈的磁电耦合. 相应的磁相位差随电压的依赖关系也进一步证明了电场对磁性的强控制能力, 如图 4(d) 所示. 2024 年, 我们探索了二维 $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的居里温度^[19]. 通过变温二次谐波 (second Harmonic generation, SHG) 测试, 二维 $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的亚铁磁居里温度被确认大约在 800 K (图 4(e)). 高温介电常数测试表明其铁电居里温度高达 871 K (图 4(f)). 超高的磁性和铁电性居里温度体现了磁性金属氧化物在实现高居里温度方面的巨大潜力. 此外, 我们在截角三角形二维 $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 中发现了一种新奇的磁畴构型——磁反涡旋^[31], 其在 MFM 相位图像中体现为纳米片边缘交替变化的明暗对比与中心区域一个直径为几十纳米的圆点 (图 4(g)). 磁反涡旋核在信息存储领域有着重要的应用潜力. 例如核的磁化方向向上或向下可以被编码为二进制信息 0 和 1. 磁反涡旋的形成得益于 CVD 生长过程中的多重形核以及多晶拼接现象. 通过精确控制生长条件, 3 个不同面内取向的晶粒以几乎相同的生长速率外延并最终合并为一个包含 3 条彼此成 120° 角晶界的截角三角形多晶, 如图 4(h) 所示. 特殊的几何形状与强磁晶各向异性协同产生了一个稳定的磁反涡旋基态. $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 是自然界中第二常见的 Fe_2O_3 晶型, 具有包含两种磁亚晶格的尖晶石型立方晶体结构, 也是一种典型的亚铁磁材料^[32]. 不幸的是, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 在热力学上不稳定, 其纳米颗粒尺寸达到一定值后, 会触发相变并转化为 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. 通过空间限域的 CVD 法实现了微米级 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 单晶纳米片的纯相制备, 并且通过精确地控制生长时间可以有效控制 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米片的尺寸^[33]. 有趣的是, 我们发现 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米片的磁畴结构由其横向尺寸决定. 如图 4(i) 所示, 随着尺寸的增大, 磁畴结构发生从单畴到涡旋态再到多畴的顺序转变. 这为开发具有特定磁畴结构的材料提供了重要的参考. Fe_2O_3 中观测到的磁涡旋与磁反涡旋结构均属于二维结构诱导的平面拓扑自旋织构, 这在其

块体对应物中无法稳定存在. Jia 等^[34]采用 Co 助熔的 CVD 法, 在 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (蓝宝石) 衬底上合成超薄 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米片, 并通过调节生长温度成功实现了不同形貌 (包括三角形、星形、花瓣形和树状) 的可控转化. 研究发现, 所有形貌的纳米片均表现出室温亚铁磁性, 而花瓣形和树状纳米片的矫顽力高于三角形和星形纳米片 (图 4(j)), 体现了形貌调控对磁性调节的潜力.

Fe_3O_4 在矿物学中又被称为磁铁矿, 是自然界中重要的磁性矿物之一, 具有立方反尖晶石结构并表现出宏观亚铁磁性. 2023 年, Wang 等^[35]设计了

一种岛间距介导的合成策略, 在云母上合成了厘米级原子级薄的 Fe_3O_4 薄膜. 单向排列的三角形 Fe_3O_4 纳米片可以形成连续的单晶薄膜并避免晶界的产生, 如图 5(a) 所示. 对晶畴取向的统计分析进一步证实了 Fe_3O_4 纳米片的单取向生长 (图 5(b)). Fe_3O_4 /云母间的相互作用可以诱导两个择优的反对称取向 (图 5(c)), 而当二维 Fe_3O_4 岛间的距离减小到一定程度时, 岛间相互作用会打破反对称取向的能量简并 (图 5(d)), 并导致单向排列. 2024 年, Jia 等^[36]采用直接 CVD 法合成了单胞厚的二维 Fe_3O_4 纳米片. 透射电子显微镜 (transmission electron



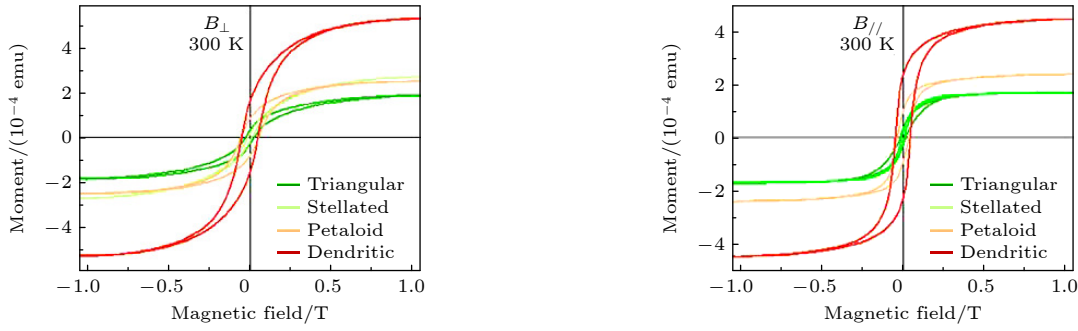


图4 二维 Fe_2O_3 的研究进展 (a) 二维 $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的光学显微镜(optical microscope, OM)图像^[30]; (b), (c) 分别施加0 V、+10 V电压后二维 $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的MFM相位图像^[30]; (d) 磁相位差随施加原位电压的变化关系^[30]; (e), (f) 二维 $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ SHG信号与介电常数 ε 随温度的变化关系^[19]; (g) 磁反涡旋的MFM相位图像^[31]; (h) 相应样品沿面内 X 方向的逆极图(inverse pole figure along the in-plane X , IPF- X)^[31]; (i) 二维 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 横向尺寸依赖的磁畴构型^[33]; (j) 多样的二维 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 形貌及相应的磁滞回线^[34]

Fig. 4. Research progress of two-dimensional Fe_2O_3 : (a) Optical microscope (OM) image of two-dimensional $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ^[30]; (b), (c) MFM phase images of two-dimensional $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ after applying 0 V and +10 V voltages, respectively^[30]; (d) relationship between magnetic phase difference and applied in-situ voltage^[30]; (e), (f) temperature dependence of SHG signal and dielectric constant ε of two-dimensional $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ^[19]; (g) MFM phase image of magnetic antivortex^[31]; (h) inverse Pole figure along the in-plane X direction (IPF- X) of the corresponding sample^[31]; (i) lateral size-dependent magnetic domain configuration of two-dimensional $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ^[33]; (j) diverse morphologies of two-dimensional $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and their corresponding hysteresis loops^[34].

microscope, TEM) 表征发现这些超薄的 Fe_3O_4 中出现了反相畴界(antiphase boundary, APB)(图5(e)), 可能是因为生长条件的微小变化或基底表面的不平整导致的. 这些 APBs 对磁畴的磁场调控产生显著影响. 图5(f), (g) 分别展示了合成的 Fe_3O_4 纳米片形貌图像和MFM相位图像. 在退火处理并施加垂直于纳米片边缘的磁场时, 纳米片表面出现了明显的条纹状磁畴结构(图5(h)). 当磁场方向在退火过程中旋转 90° 时(图5(i)), 这些条纹状磁畴可以被擦除. 因此改变磁场方向可以实现磁畴的“写入”和“擦除”, 类似于“0”和“1”的切换信号. 此外, 他们发现通过调控微波场的强度和方向, 可以实现器件磁阻的多级变化. 图5(j)展示了在不同功率强度的微波场下, 器件的磁阻随磁场的变化情况. 与无微波场时测量的磁阻(图5(j)插图)相比, 微波场的引入显著改变了磁阻的特性, 显示出多级电阻状态. 图5(k)展示了器件在不同磁场方向下的磁阻测量结果. 磁场方向和微波场的频率、功率分别设置为特定值, 结果显示磁阻依赖于磁场的方向, 进一步证实了磁化方向对电阻的影响. 为了揭示多级磁化切换的物理机制, 他们对MFM图像中观察到的磁畴结构进行了建模(图5(l)), 并给出了模拟的磁滞回线(图5(m)). 仿真结果表明材料内部的多自旋纹理和随机分布的 APBs 协同作用导致了磁化的多级切换. 他们还探索了二维 Fe_3O_4 的Verwey相变对自旋输运性质的影响^[37]. Verwey

相变温度(Verwey phase transition temperature, T_V)通过拉曼光谱进行测量, 如图5(n)所示. 研究发现 T_V 随纳米片厚度减小而降低. 随着温度接近 T_V , 各向异性磁阻(anisotropy magnetoresistance, AMR)比率减小, 而自旋霍尔磁阻(spin Hall magnetoresistance, SMR)比率和自旋混合电导(spin mixing conductance, G_r)突然增大(最大 G_r 可达 $\sim 5 \times 10^{15} \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$). 反常霍尔效应(anomalous Hall effect, AHE)比率在温度从300 K降低到5 K时呈现相反的变化趋势, 并在接近 T_V 时趋于零, 如图5(o)—(q)所示. 这些发现揭示了温度对二维 Fe_3O_4 自旋输运性质的显著影响, 也展示了二维 Fe_3O_4 在自旋电子器件中的优异性能, 特别是自旋混合电导值达到了较高水平. 除了 Fe_2O_3 和 Fe_3O_4 , 近年来也涌现出了一些其他性质优异的二维非层状磁性金属氧化物. 例如, Cheng等^[38]成功制备了超薄的 CoFe_2O_4 纳米片, 并发现其具有典型的半导体特性和室温磁性. Homkar等^[39]采用超声辅助剥离技术制备了超薄的反铁磁 SrRu_2O_6 纳米片.

3.2 金属硫族化合物

金属氧化物展现出丰富的磁学性质和调控手段, 而金属硫族化合物同样以其独特的磁性和可控的生长特性吸引了广泛关注. 接下来将详细探讨二维非层状金属硫族化合物的磁性研究进展.

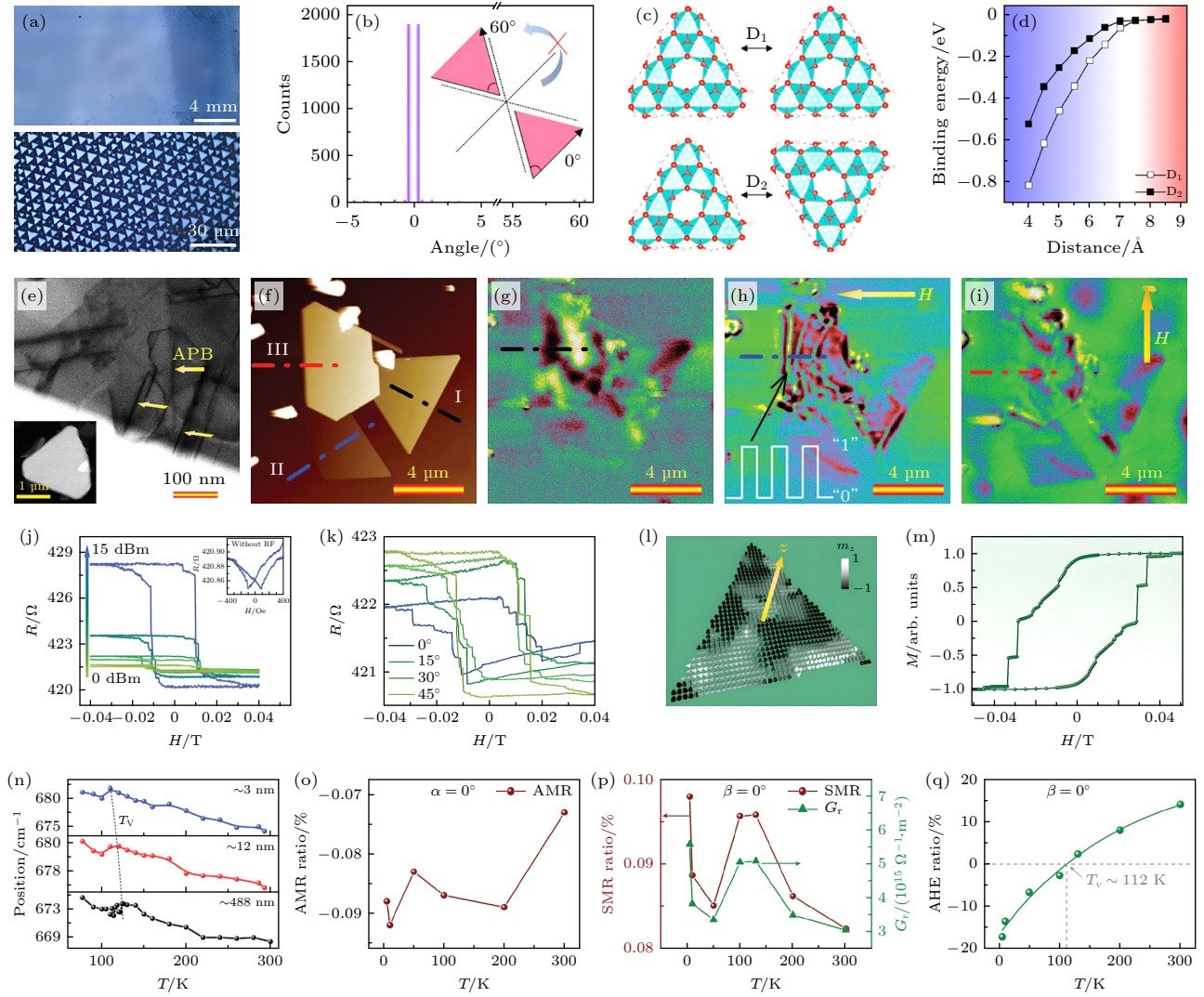


图 5 二维 Fe_3O_4 的研究进展 (a) 由单取向 Fe_3O_4 纳米片形成的连续薄膜的 OM 图像^[35]; (b) Fe_3O_4 晶畴取向统计分析^[35]; (c) 不同取向晶畴的构型示意图^[35]; (d) 结合能与 Fe_3O_4 岛间距离的关系^[35]; (e), (f) 二维 Fe_3O_4 的扫描透射电子显微镜 (scanning transmission electron microscope, STEM) 图像与 AFM 图像^[36]; (g)–(i) 磁畴的磁场调控过程^[36]; (j) 磁阻随磁场强度变化的曲线^[36]; (k) 磁阻的磁场方向依赖性曲线^[36]; (l), (m) 二维 Fe_3O_4 多自旋纹理及相应的磁滞回线的微磁学仿真^[36]; (n) 不同厚度下二维 Fe_3O_4 拉曼峰随温度的变化曲线^[37]; (o) AMR 比率随温度的变化关系^[37]; (p) SMR 比率和 G_r 的温度依赖性关系^[37]; (q) AHE 比率随温度的变化关系^[37]

Fig. 5. Research progress of two-dimensional Fe_3O_4 : (a) OM image of continuous thin film formed by unidirectionally oriented Fe_3O_4 nanosheets^[35]; (b) statistical analysis of Fe_3O_4 domain orientations^[35]; (c) schematic diagrams of domain configurations with different orientations^[35]; (d) relationship between binding energy and inter-island distance of Fe_3O_4 ^[35]; (e), (f) scanning transmission electron microscope (STEM) image and AFM image of two-dimensional Fe_3O_4 ^[36]; (g)–(i) magnetic field manipulation process of magnetic domains^[36]; (j) curve of magnetoresistance versus magnetic field strength^[36]; (k) curve of magnetic field direction dependence of magnetoresistance^[36]; (l), (m) micromagnetic simulations of multi-spin textures and corresponding hysteresis loops of two-dimensional Fe_3O_4 ^[36]; (n) curves of Raman peaks of two-dimensional Fe_3O_4 with temperature under different thicknesses^[37]; (o) temperature dependence of AMR ratio^[37]; (p) temperature dependence of SMR ratio and G_r ^[37]; (q) temperature dependence of AHE ratio^[37].

Cr 基硫族化合物是这一家族中的杰出代表。2024 年, Jiang 等^[40] 使用空间限域的 CVD 法实现了对 Cr_5Te_8 纳米片尺寸和厚度的调控。制备的单胞厚度单晶纳米片最大横向尺寸为 $450\ \mu\text{m}$, 这在同类研究中处于领先地位 (图 6(a))。随后我们使用高分辨 MOKE 观察了 Cr_5Te_8 纳米片的磁畴演化

过程。当在一个良好磁饱和的样品上施加磁场时, 磁化方向突然切换, 磁化反转过程难以精确捕捉 (图 6(b))。为了观察磁畴结构的具体演化过程, 采用交替衰减磁场的方式使样品处于不完全磁饱和状态。在后续逐渐增大磁场的过程中, 磁畴壁的逐步传播过程被清晰地捕捉到, 如图 6(c) 所示。这揭

示了磁畴壁形核在磁化反转过程中的主导作用。2025年, Jang 等^[18]通过直接 CVD 法合成了超薄的 Cr_2Se_3 纳米片(图 6(d)). 磁性测量系统(magnetic property measurement system, MPMS)表征结果显示这些 Cr_2Se_3 纳米片具有反铁磁性, 奈尔温度

(Néel temperature, T_N) 为 46 K(图 6(e)). 有趣的是, 3 个月后 Sato 等^[41]通过 MBE 技术生长了单层 Cr_2Se_3 薄膜, 并观察到其具有高居里温度(high-Curie temperature, $T_C \sim 225$ K)的铁磁性. 反射高能电子衍射(reflection high-energy electron diff-

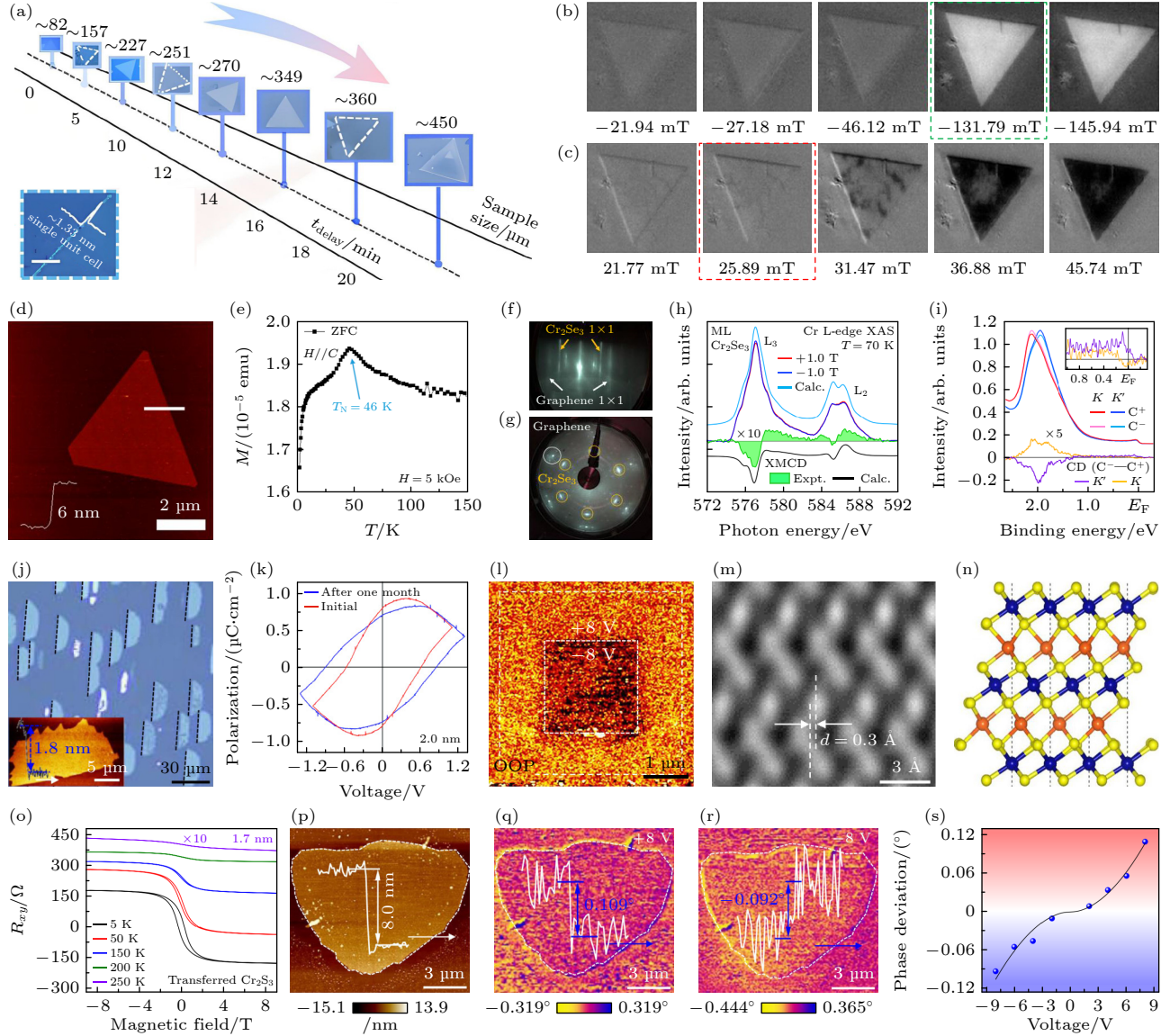


图 6 Cr 基硫族化合物的研究进展 (a) Cr_5Te_8 纳米片尺寸随延迟时间的演变^[40]; 对充分磁饱和和 (b) 和未完全磁饱和和 (c) 的 Cr_5Te_8 施加磁场时的磁畴翻转现象^[40]; (d) 直接 CVD 法合成 Cr_2Se_3 纳米片的 AFM 图像^[18]; (e) Cr_2Se_3 薄片随温度依赖的磁化曲线^[18]; (f), (g) 单层 Cr_2Se_3 的 RHEED 和 LEED 图案^[41]; (h) 对 Cr_2Se_3 进行 XAS 及 XMCD 测量的结果^[41]; (i) 单层 Cr_2Se_3 的 EDCs^[41]; (j)–(m) Cr_2S_3 的 OM 图像、电滞回线、PFM 相位图像和 STEM 图像^[21]; (n) 含自插层铬原子层内滑动的 Cr_2S_3 单胞原子结构示意图^[21]; (o) Cr_2S_3 单胞的 AHE 随温度的依赖关系^[21]; (p)–(r) Cr_2S_3 纳米片的 AFM 图像及施加正负不同电压后的 MFM 图像^[21]; (s) Cr_2S_3 纳米片的相位差随电压的依赖关系^[21]

Fig. 6. Research progress of Cr-based chalcogenides: (a) Evolution of Cr_5Te_8 nanosheet size with delay time^[40]; magnetic domain reversal phenomena of Cr_5Te_8 under applied magnetic field when fully magnetically saturated (b) and incompletely magnetically saturated (c)^[40]; (d) AFM image of Cr_2Se_3 nanosheets synthesized by direct CVD^[18]; (e) temperature-dependent magnetization curves of Cr_2Se_3 flakes^[18]; (f), (g) RHEED and LEED patterns of monolayer Cr_2Se_3 ^[41]; (h) results of XAS and XMCD measurements on Cr_2Se_3 ^[41]; (i) EDCs of monolayer Cr_2Se_3 ^[41]; (j)–(m) OM image, electric hysteresis loop, PFM phase image, and STEM image of Cr_2S_3 ^[21]; (n) schematic diagram of atomic structure of Cr_2S_3 unit cell with in-layer sliding of self-intercalated chromium atomic layers^[21]; (o) temperature dependence of AHE of Cr_2S_3 unit cell^[21]; (p)–(r) AFM image of Cr_2S_3 nanosheets and MFM images after applying positive and negative voltages^[21]; (s) voltage dependence of phase difference of Cr_2S_3 nanosheets^[21].

raction, RHEED)(图 6(f)) 和低能电子衍射 (low-energy electron diffraction, LEED)(图 6(g)) 证实了单层薄膜的生长. X 射线吸收光谱 (X-ray absorption spectroscopy, XAS) 与 X 射线磁圆二色性 (X-ray magnetic circular dichroism, XMCD) 测量显示在 ± 1.0 T 磁场下存在明显的磁圆二色性信号, 表明 Cr_2Se_3 铁磁性的存在 (图 6(h)). Cr_2Se_3 在不同厚度下的磁性表现充分体现了量子限制效应主导的厚度依赖性磁性重构. 少层 Cr_2Se_3 表现为反铁磁性, 而单层 Cr_2Se_3 却出现了铁磁性. 反常的铁磁性来源于自旋与谷自由度的耦合. 在六边形布里渊区的 K/K' 点处, $t_{2g}-e_g$ 自旋-谷耦合作用会引发铁磁序. 如图 6(i) 所示, 在单层 Cr_2Se_3 的 K 和 K' 点, 使用圆偏振光 (C^+ 和 C^-) 测量能量分布曲线 (energy distribution curves, EDCs), K 点的 EDCs 在 C^+ 和 C^- 光下峰强度不同, 表明存在圆形二色性 (circular dichroism, CD). CD 的符号反转直接证明了 K/K' 点谷电子的自旋极化方向相反, 即自旋-谷耦合的存在. 近期研究人员在二维 Cr_2S_3 中发现了罕见的室温多铁性. Song 等^[21] 在 CVD 过程中引入铬粉以促进蓝宝石衬底表面平行台阶的形成, 诱导了 Cr_2S_3 岛的单取向排列并最终形成 1 英寸单胞厚度的 Cr_2S_3 薄膜 (图 6(j)). 二维 Cr_2S_3 展现出强大的室温铁电性, 剩余极化值高达 $0.80 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, 且在一个月內保持稳定 (图 6(k)). 使用 ± 8 V 电压极化后, PFM 测量的相位对比度也证明了二维 Cr_2S_3 可切换的极化特性 (图 6(l)). Cr_2S_3 的铁电性起源于自插层铬原子的层内滑动, 这种滑动打破了空间反演对称性, 导致非中心对称结构的形成, 进而产生自发极化. 如图 6(m) 所示, STEM 证实了自插层的铬原子存在显著的层内位移 ($\sim 0.3 \text{ \AA}$), 图 6(n) 给出了含自插层铬原子层内滑动的 Cr_2S_3 单胞原子结构. 在 150 K 温度以下, 明显的反常霍尔效应证实了二维 Cr_2S_3 ($\sim 1.7 \text{ nm}$ 厚) 中的自发磁化和长程铁磁序 (图 6(o)). 通过电场辅助的 MFM 测量, 他们在 8 nm 厚的二维 Cr_2S_3 (图 6(p)) 中进一步观察到强大的磁电耦合效应. 通过施加正负不同的电压, 采集的 MFM 相位图像中 Cr_2S_3 与非磁性蓝宝石衬底之间的相位差发生显著变化, 如图 6(q), (r) 所示, 这表明 Cr_2S_3 中存在磁电耦合效应. 绘制的电压-相位差曲线清晰地展示了相位差随电压方向和大小的变化趋势, 进一步证实了电场对磁性的调制作用 (图 6(s)).

Fe 基硫族化合物也是该家族中重要的一员. 2023 年, Zhang 等^[42] 采用直接 CVD 法制备了非层状 FeS 纳米片. 磁性测量结果显示 FeS 纳米片在室温下表现出明显的铁磁性. 该材料的块体形式在约 590 K 的奈尔温度以下表现为反铁磁性, 而二维 FeS 极薄的结构导致表面和边缘原子占比增大, 引入结构畸变 (如 Fe 空位) 并破坏了原有结构中的反铁磁交换作用, 形成局域磁矩并通过短程交换作用形成铁磁或亚铁磁序. 块体 FeS 的反铁磁性限制了其实际应用. 而二维 FeS 中出现了可通过厚度和缺陷进行调节的室温磁性, 并在自旋电子器件中展现出巨大的应用潜力. Fe_7Se_8 作为一种高奈尔温度 (455 K) 的亚铁磁性材料, 自然也引起了科学家们研究其二维形态下磁性的兴趣. Zhao 等^[43] 采用空间限域 CVD 法成功合成了非化学计量比 Fe_7Se_8 纳米片. MFM 测量表明, Fe_7Se_8 纳米片 (图 7(a)) 即使在室温下也具有清晰的磁畴结构 (图 7(b)). 宏观磁性表征支持了 MFM 的测量结果. Fe_7Se_8 纳米片在大约 130 K 时, 零场冷却 (zero-field cooling, ZFC) 磁化曲线显示出磁化强度的急剧下降, 而场冷却 (field cooling, FC) 磁化曲线则出现一个峰值, 如图 7(c) 所示. 这归因于随着温度的降低, 自旋方向从 c 平面重新取向为 c 轴. 这种自旋重取向过程在磁学研究中具有重要意义, 其反映了材料内部磁结构的转变. 图 7(d) 中 Fe_7Se_8 明显的磁滞也进一步支持其在室温下具有长程磁有序. 改变 Fe_xSe_y 中 Fe 自插层的比例也会对其磁性产生调节作用. Huan 等^[44] 通过设计两种不同的 Se 前驱体供应方式 (路线 I 和路线 II), 成功合成了两种铁插层诱导的二维铁硒化物纳米片: $\sim 25\%$ Fe 插层的三斜晶系 Fe_5Se_8 和 $\sim 50\%$ Fe 插层的单斜晶系 Fe_3Se_4 , 如图 7(e) 所示. Fe_3Se_4 纳米片并未表现出明显的磁性, 而 Fe_5Se_8 却展现出室温铁磁性. 图 7(f) 展示了聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 支撑的 Fe_5Se_8 纳米片在去离子水表面时, 被附近磁铁吸引的现象. 宏观磁性测量结果证明其存在长程铁磁序 (图 7(g)). 他们通过计算自旋密度差发现, 插层 Fe 原子与层内 Fe 原子之间自旋密度的重新分布导致了铁磁耦合, 解释了 Fe_5Se_8 铁磁性的起源. 材料的相结构对其磁性也有着重要的影响. Kang 等^[45] 通过调节 CVD 过程中的生长温度, 可控地制备了具有四方和六方结构的超薄二维 FeTe 纳米片, 如图 7(h)

所示. 四方 FeTe 表现为反铁磁性, 而六方 FeTe 却表现为铁磁性, 其 T_C 随厚度减小而降低 (图 7(i)). 30 nm 厚的六方相 FeTe 的反常霍尔效应在温度超过 T_C (约 220 K) 时消失, 再次证实了其铁磁性 (图 7(j)). 这充分体现了组分设计和物相工程等手段可对磁性进行有效调控, 为器件设计提供多样化选择.

一些其他二维非层状硫族化合物也因其新颖而独特的性质而备受青睐. 2025 年, Wang 等 [46] 通过直接 CVD 法合成了高质量的单晶 NiSe 纳米片并证明了其室温下的长程铁磁序, 这终结了此前其磁性由于微观结构的不完美和晶体缺陷而存在的争议. 磁性测量结果显示这些单晶 NiSe 纳米片具有室温铁磁性, 且易磁化轴沿面内方向. Roy 等 [47]

采用湿化学合成与溶剂热硒化相结合的方法, 在表面活性剂辅助作用下制备出均匀的准二维结构的 MnSe₂ 薄片. 与表现为顺磁性的块体对应物相反, 准二维的 MnSe₂ 在室温下表现出显著的铁磁性. 图 8(a) 展示了块体 MnSe₂ 和准二维 MnSe₂ 在 ZFC 和 FC 条件下磁化强度随温度的变化曲线. 块体 MnSe₂ 在 51 K 附近表现出顺磁到反铁磁性的转变 (奈尔温度 ~51 K). 而准二维 MnSe₂ 在 309 K (居里温度) 附近表现出顺磁到铁磁性的转变. 准二维 MnSe₂ 和块体 MnSe₂ 在 300 K 和 10 K 下的磁滞回线分别如图 8(b), (c) 所示. 结果显示低温下准二维 MnSe₂ 的铁磁性增强, 而块体 MnSe₂ 仍保持反铁磁性, 这进一步证明了准二维 MnSe₂ 的长程铁磁序以及维度控制对磁性的显著影响. 他们通

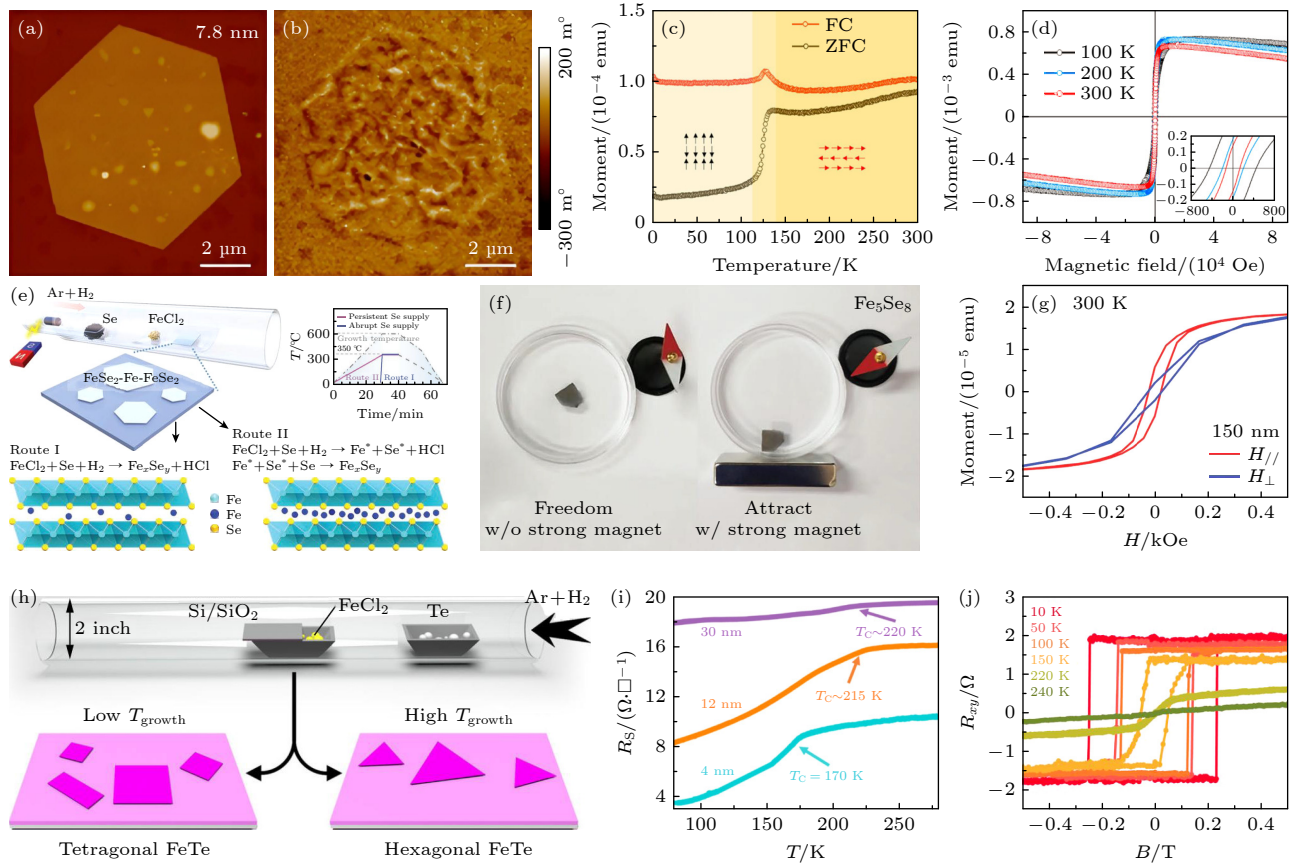


图 7 Fe 基硫族化合物的研究进展 (a), (b) Fe₇Se₈ 纳米片的形貌及 MFM 图像 [43]; (c) Fe₇Se₈ 纳米片随温度变化的磁化曲线 [43]; (d) Fe₇Se₈ 纳米片的磁化强度-磁场曲线 [43]; (e) 两类 Fe_xSe_y 纳米片的生长过程示意图 [44]; (f) Fe₅Se₈ 纳米片被强磁铁吸引的现象 [44]; (g) Fe₅Se₈ 纳米片的磁化曲线 [44]; (h) FeTe 纳米片生长过程示意图 [45]; (i) FeTe 器件的纵向方块电阻 (sheet resistance, R_S) 随温度的变化关系 [45]; (j) FeTe 纳米片的 AHE 随温度的变化关系 [45]

Fig. 7. Research progress of Fe-based chalcogenides: (a), (b) Morphology and MFM images of Fe₇Se₈ nanosheets [43]; (c) temperature-dependent magnetization curves of Fe₇Se₈ nanosheets [43]; (d) magnetization-field curves of Fe₇Se₈ nanosheets [43]; (e) schematic diagrams of the growth process of two types of Fe_xSe_y nanosheets [44]; (f) phenomenon of Fe₅Se₈ nanosheets being attracted by a strong magnet [44]; (g) magnetization curves of Fe₅Se₈ nanosheets [44]; (h) schematic diagram of the growth process of FeTe nanosheets [45]; (i) relationship between longitudinal sheet resistance (R_S) of FeTe devices and temperature [45]; (j) temperature dependence of AHE of FeTe nanosheets [45].

过密度泛函理论 (density functional theory, DFT) 计算发现, 准二维 MnSe_2 因维度降低而增强了 Mn 原子间的层间化学键合和交换相互作用, 从而稳定了铁磁态. Peng 等^[16] 在非层状三元硫族化合物 CuCrSe_2 中也发现了磁性的厚度依赖性行为. 他们采用电化学剥离法剥离出二维 CuCrSe_2 纳米片. 块体的 CuCrSe_2 在低于 55 K 的温度下表现出反铁磁性. 单层和偶数层超薄纳米片表现出具有显著 AHE 的铁磁性 (图 8(d)), 奇数层纳米片则表现出线性霍尔效应, 为反铁磁性 (图 8(e)). 通过 DFT 计算, 他们将这种奇偶层依赖的磁性变化归因于层数依赖的磁耦合变化. 铁磁 CrSe_2 层在块体 CuCrSe_2 层间发生反铁磁性耦合, 从而形成反铁磁基态. 在少层情况下, 对称性较高的偶数层中 Cu^+ 配位环境能有效促进层内和层间的铁磁耦合. 而奇数层中层

间不对称性干扰轨道重构效应, 导致层间耦合减弱, 反铁磁性占主导. Luo 等^[48] 随后也在 AgCrS_2 中发现了厚度依赖的磁性重构现象. 磁性测量结果显示块体 AgCrS_2 表现为反铁磁性, 如图 8(f) 所示. 而单层 AgCrS_2 则在 115 K 以下出现铁磁性 (图 8(g)). DFT 计算揭示了在单层 AgCrS_2 中, Cr 原子的 3d 轨道发生偏移, 导致上下 CrS_2 层之间的反铁磁排列转变为铁磁耦合. 研究人员不仅在非层状三元硫族化合物中探索了通过厚度调控实现磁性转变的独特性质, 还在二维 CuFeS_2 发现了高奈尔温度的本征反铁磁性. 通过盐辅助 CVD 法, Wang 等^[20] 成功合成高质量的二维 CuFeS_2 纳米片, 如图 8(h) 所示. 通过制造场效应晶体管并测量其输出特性, CuFeS_2 表现出典型的半导体特性 (图 8(i)). SHG 信号随温度的变化揭示了在 473 K 时 CuFeS_2 发

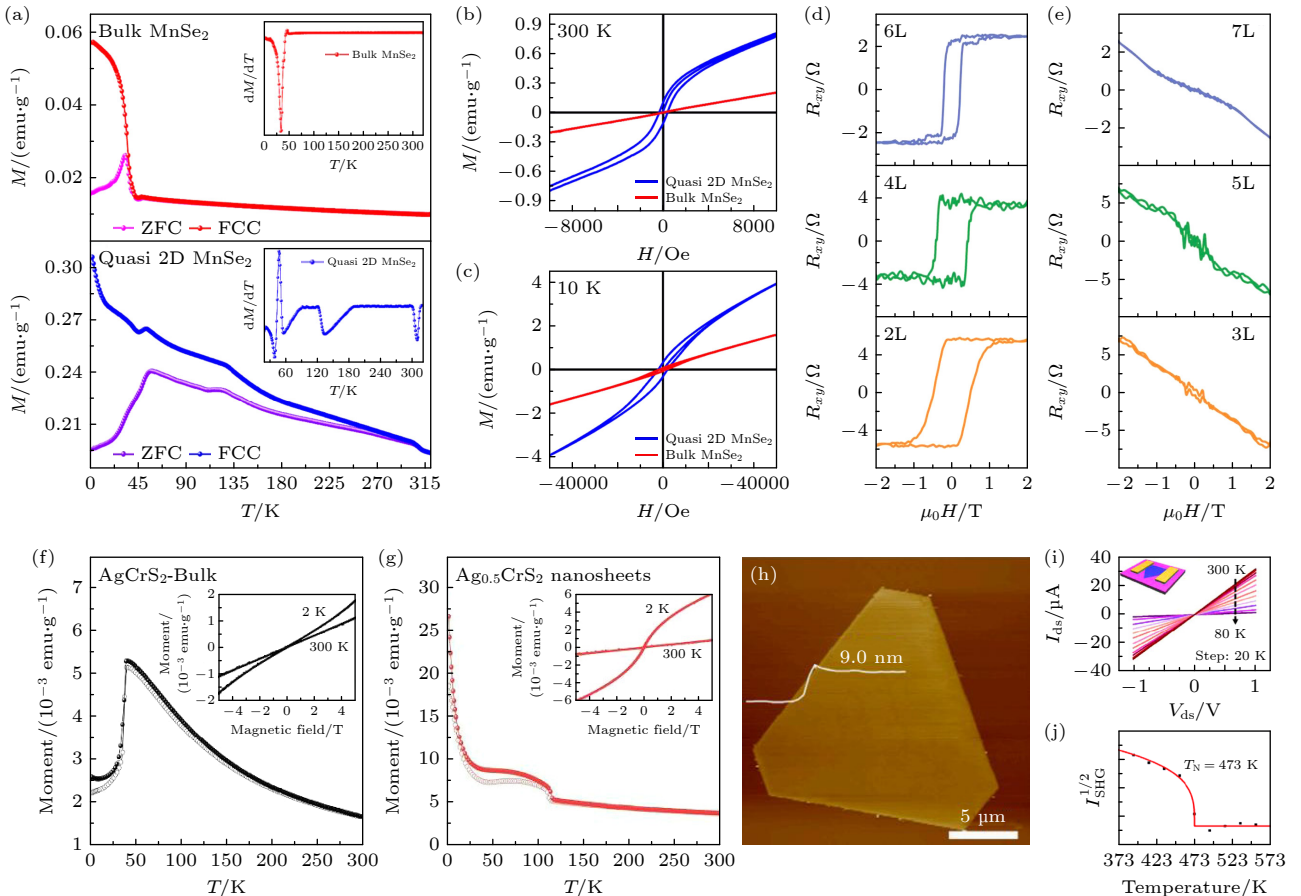


图 8 二元及其他金属的研究进展 (a) MnSe_2 纳米片随温度变化的磁化曲线^[47]; (b), (c) MnSe_2 在 300 K (b) 和 10 K (c) 下的磁化曲线^[47]; (d), (e) 奇、偶数层 CuCrSe_2 纳米片的霍尔电阻曲线^[16]; (f), (g) AgCrS_2 和 $\text{Ag}_{0.5}\text{CrS}_2$ 纳米片随温度变化的磁化曲线^[48]; (h) CuFeS_2 的 OM 图像^[20]; (i) CuFeS_2 的电流-电压曲线随温度的变化关系^[20]; (j) CuFeS_2 的 SHG 信号随温度的变化关系^[20]

Fig. 8. Research progress of binary and other metals: (a) Temperature-dependent magnetization curves of MnSe_2 nanosheets^[47]; (b), (c) magnetization curves of MnSe_2 at 300 K and 10 K^[47]; (d), (e) Hall resistance curves of CuCrSe_2 nanosheets with odd and even layers^[16]; (f), (g) temperature-dependent magnetization curves of AgCrS_2 and $\text{Ag}_{0.5}\text{CrS}_2$ nanosheets^[48]; (h) OM image of CuFeS_2 ^[20]; (i) temperature dependence of current-voltage curves of CuFeS_2 ^[20]; (j) temperature dependence of SHG signals of CuFeS_2 ^[20].

生从顺磁性到反铁磁性的相变 (图 8(j)). 这种结合了半导体的输运特性和磁性有序的材料, 在未来有望显著提升电子器件的性能.

3.3 单元素金属以及其他材料

近年来, 研究人员发现一些在块体形式下不具有层状结构的单元素金属, 也能以原子级厚度的二维结构稳定存在. 例如, 锗可以形成锗烯^[49], 铟可以形成铟烯^[50]. 这类新型的二维材料具有包括可调磁性在内的丰富理论性质. 然而金属键合的系统更倾向于形成紧密堆积的结构, 这使得单元素金属晶体的二维各向异性生长很难可控进行. 因此与金属氧化物和金属硫族化合物相比, 研究人员对其磁性的研究在很大程度上仍然是初级的. 典型的进展是在 2022 年, Li 等^[51]通过 Te 辅助的空间限域 CVD 法, 合成了二维铁单晶并将其命名为“铁烯”并具有良好的结晶质量. MFM 测量表明, 铁烯在室温下具有本征铁磁性. 有趣的是, 他们在铁烯中观察到了独特的磁涡旋结构. 这也是平面拓扑自旋织构的典型例子, 磁涡旋织构在二维形态下具有较低的基态能量. 微磁学模拟的磁化矢量分布显示其磁化矢量沿着纳米片边缘循环, 这种磁通闭合的磁畴构型可以显著降低退磁能. 此外, 他们还通过施加外部磁场原位观察了磁畴演化和磁畴壁运动的过程. 随着外部磁场强度的增加, 沿外

磁场方向具有较大磁化分量的磁畴逐渐扩大并最终形成单畴结构, 且微磁学模拟与实验结果高度一致. 除了金属氧化物、金属硫族化合物以及单元素金属材料以外, 研究人员也发展了一些其他二维非层状磁性材料, 例如 MnP, FeSb 等. 这些材料也因其独特的磁性而吸引了大量关注. 2020 年, Sun 等^[52]采用直接 CVD 技术在液态金属 Sn 上成功合成了高质量的二维 MnP 单晶. 扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM) 结果显示二维 MnP 单晶具有均匀的形态和良好的结晶质量, 如图 9(a) 所示. 测量的磁化强度-温度曲线显示, 二维 MnP 单晶在室温以上表现出本征铁磁性, 居里温度高达 303 K (图 9(b), (c)). 磁滞回线明确的磁滞特性提供了铁磁性的直接证据 (图 9(d)). 2024 年, Zhang 等^[17]在 SrTiO₃ 基板上合成了双层 FeSb 薄膜 (图 9(e), (f)). 磁性测量结果显示, FeSb 薄膜在 300 K 温度下具有稳健的室温铁磁性 (图 9(g)). 由图 9(h) 可以看出在 390 K 下, 双层 FeSb 薄膜的磁化强度-磁场曲线仍然保持着明显的磁滞现象, 这说明其作为高温铁磁体的潜力. DFT 计算结果表明, FeSb 薄膜中的 Fe 原子形成 FeSb₆ 八面体, Fe-3d 轨道在三角反棱柱晶体场下分裂进而导致长程磁序. 基于平均场伊辛模型, 他们计算出单层 FeSb 的 T_C 为 377.9 K, 该值与实验结果相符.

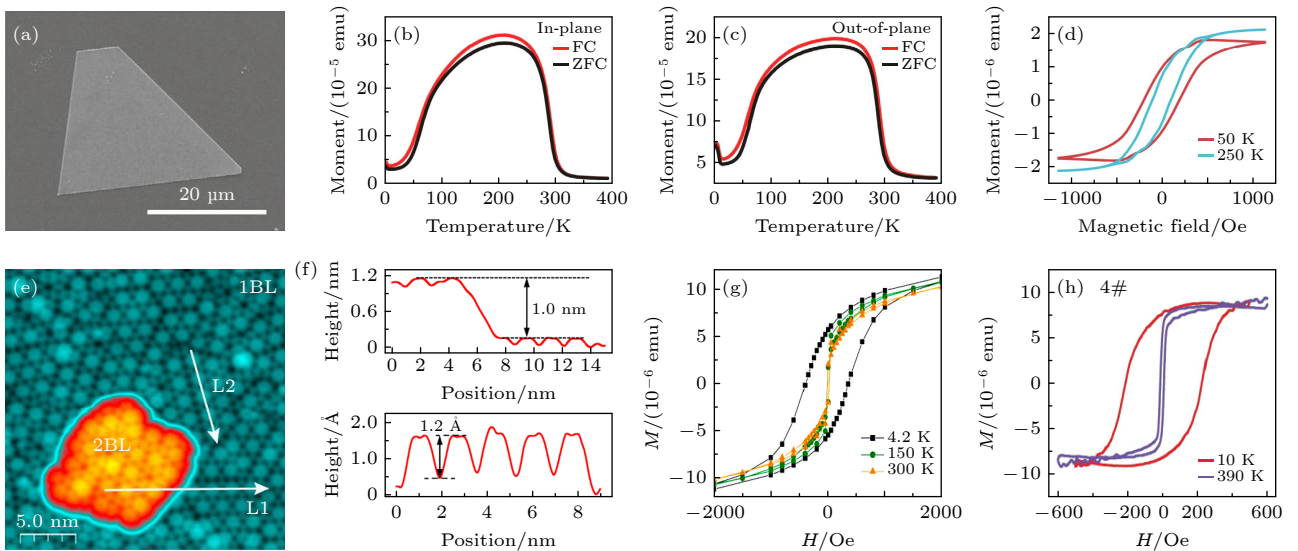


图 9 单元素及其他材料的研究进展 (a) MnP 单晶的 SEM 图像^[52]; (b), (c) MnP 单晶随温度变化的磁化曲线^[52]; (d) MnP 单晶的磁滞回线^[52]; (e) 双层 FeSb 岛的 STM 形貌图^[17]; (f) 沿图 (e) 中 L1, L2 的线轮廓^[17]; (g), (h) 双层 FeSb 在不同温度下的磁滞回线^[17]

Fig. 9. Research progress of single-element and other materials: (a) SEM image of MnP single crystal^[52]; (b), (c) temperature-dependent magnetization curves of MnP single crystal^[52]; (d) hysteresis loop of MnP single crystal^[52]; (e) STM topography of bilayer FeSb islands^[17]; (f) line profiles along L1 and L2 in panel (e)^[17]; (g), (h) hysteresis loops of bilayer FeSb at different temperatures^[17].

总体来说,近年来二维非层状磁性材料的本征磁性研究取得了显著的突破.其核心表现为量子限制效应主导的厚度依赖性磁性重构:例如,块体反铁磁材料(如 Cr_2Se_3 , FeS 等)在减薄至单/少层时发生铁磁性相变.单层和偶数层的 CuCrSe_2 表现为铁磁性,而奇数层则表现为反铁磁性.维度降低导致电子波函数在垂直方向被压缩,打破了块体材料中原本的某些对称性约束,使得原本在块体中可能被平均掉的磁性相互作用在二维中变得突出或引发原子间的交换相互作用强度与类型发生改变;二维结构诱导的平面拓扑自旋结构:例如 $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 中观测到磁反涡旋及铁烯中的磁涡旋.当材料的磁各向异性倾向于面内方向时,磁矩更倾向于排列在材料平面内,而非垂直于平面.通过形状各向异性、磁晶各向异性或应力诱导可以促使自旋在平面内形成拓扑自旋结构,为高密度信息的磁存储提供了新范式;二维形态下独特而丰富的磁性调控手段:形貌调控(如 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米片尺寸诱导的磁单畴-涡旋态转变)、组分设计(Fe_xSe_y 中 Fe 插层比例调控实现无磁性的 Fe_3Se_4 向铁磁性 Fe_5Se_8 的转变)及物相工程(FeTe 中四方相与六方相的磁序切换).这些调控手段利用了二维材料独有的表面效应、量子限制效应及低维相变机制,为磁性从微观到宏观的精准设计与调控提供了多样的选择与机会.值得一提的是,部分二维非层状材料体系(如 $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Cr_2S_3)继承并拓展了其块体对应物的优异物性,展现出超高温铁磁性、多铁性及强磁电耦合效应.这使得其块体形式下无法有效利用的物性得以崭露头角,并为微型自旋电子器件的集成提供了关键材料选择.

4 理论计算在二维非层状磁性材料中的应用

二维非层状磁性材料中涌现出的丰富磁学现象,不仅为实验研究提供了广阔的空间,也对理论计算提出了更高的要求.本节将介绍理论计算在二维非层状磁性材料研究中的应用.首先,理论计算在预测和筛选新型二维非层状磁性材料方面发挥了关键作用.通过高通量计算, Mounet 等^[53,54]能够快速评估大量候选材料的稳定性、磁学性质以及可能的合成路径,从而大大加速了新材料的发现过程.例如,2022年 Shen 等^[55]通过高通量第一性原理计算,系统搜索了具有高 T_C 的 2D 铁磁材料,共

发现 79 种稳定铁磁基态的 2D 材料.其中双层 Co_2F_2 展现出远高于室温的最高 T_C 值 (541 K).该研究特别指出,这些材料层间形成的是强化学键,而非弱范德瓦耳斯力键合.此外, Ahmed 等^[56]展示了将图神经网络与高通量 DFT 计算相结合,以加速新型二维磁性材料的发现.这种通过数据驱动的方法大幅提升了材料筛选的效率.理论计算还可以通过解析材料内部的磁相互作用,深入揭示二维磁性材料中磁序的起源^[57]、磁各向异性来源^[58]、磁控电子能带效应^[59]以及界/表面或堆垛结构^[60]对磁性的影响等关键微观物理机理. Bandyopadhyay 等^[61]通过 DFT 计算深入研究了非层状二维金属氧化物赤铁烯中条纹铁磁基态的起源及调控方法,并基于赤铁烯的研究,预测了新的具有铁磁基态的 2D 非层状磁性材料 Chromene. Barnowsky 等^[62]利用数据挖掘和高通量 DFT 计算系统揭示了非层状二维磁性材料在经过表面氢化修饰后其磁性显著变化的机制.此外,理论计算还能够模拟二维非层状磁性材料的光谱及自旋输运等方面的现象. Yang 等^[63]基于 DFT 计算和格林函数方法论,在 SiC 上的二维单层 Pb 中发现了自旋反涡旋.当费米能级调整到自旋反涡旋附近时,他们发现电流诱导的自旋极化和自旋霍尔电导的响应系数发生了快速变化.理论计算不仅加深了研究人员对二维非层状材料磁性的理解,也为实验结果的解释提供有力参考.

5 修饰磁性的其他重要方法

理论计算在揭示二维非层状磁性材料的微观机理方面发挥了重要作用,但具有本征磁性的材料种类和数量是有局限的.材料更广泛的应用往往需要通过修饰手段来超越本征磁性的限制,进而实现性能的优化.目前,研究人员已证明一些有效的修饰策略,例如元素掺杂、构建异质结、应变工程和形成二次相等,可以使材料展现出较本征磁性更令人满意的性质,甚至可以在一些非磁性材料中诱导出磁性.

元素掺杂通过引入异质原子以改变材料的电子结构、晶格参数和自旋排列,从而直接影响磁性特性^[64]. Jiang 等^[65]报道了通过高浓度的镍掺杂实现原始非铁磁性 CoO 向铁磁性的转变. Ni 原子在保留原有 CoO 晶格的基础上部分替代了 Co 原子(图 10(a), (b)).磁性测量显示,原始 CoO 为非

铁磁性. Ni 掺杂 CoO 在低温下具有明确的铁磁转变特征, 居里温度约为 180 K, 如图 10(c) 所示. DFT 计算表明, Ni 掺杂剂的引入改变了 CoO 原有的能带结构和态密度分布, Ni 的 3d 轨道与 Co 的 3d 轨道发生杂化, 促进铁磁序的形成并支持实验结果. 将二维磁体集成到异质结构中也被认为是定制磁性的一种有前途的方案. 由于界面效应, 材料的磁学性质可以通过操纵磁性-磁性界面之间的交换耦合作用来修饰. Hu 等 [66] 开发了一种可控且

可扩展的二维磁性异质结构制备方法. 他们通过调节 CVD 过程中前驱体的蒸气浓度, 选择性地获得了横向或垂直的 α -MnSe/Cr₂Se₃ 磁性异质结构, 如图 10(d), (e) 所示. 这是由于在不同 MnCl₂ 浓度下, 活性簇的扩散能垒不同, 导致横向或垂直生长模式的转变. 应变工程在修饰材料磁性方面也展现出巨大的潜力, 其可以通过改变材料的晶格结构, 进而调控电子结构、自旋排列及磁各向异性等关键磁性参数来实现对磁性的调控. 例如, Zhang

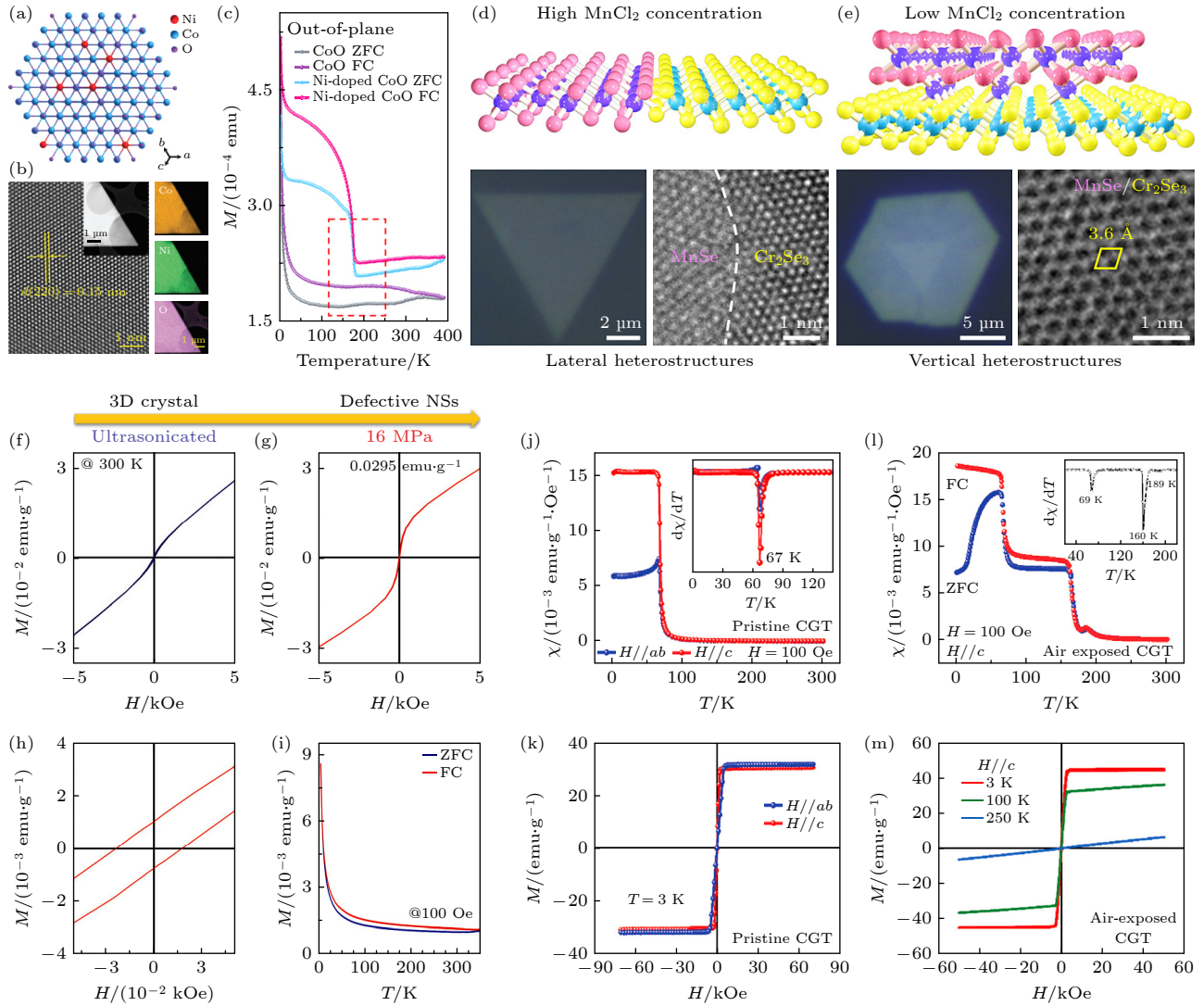


图 10 掺杂、异质结的磁性与应力调控 (a) Ni 掺杂 CoO 的原子结构 [65]; (b) Ni 掺杂 CoO 的高分辨 TEM 图像 [65]; (c) Ni 掺杂 CoO 的磁化率随温度的变化关系 [65]; (d), (e) α -MnSe/Cr₂Se₃ 横向、纵向异质结构 [66]; 原始 VO₂ 晶体 (f) 和 SC CO₂ 处理后 (g) 样品的磁化强度-磁场曲线 [67]; (h) 图 (f), (g) 在 $H = 0$ 附近区域的放大图 [67]; (i) 二维缺陷 VO₂ 纳米结构随温度变化的磁化曲线 [67]; (j)–(m) 母相 Cr₂Ge₂Te₆ 和混合相系统的磁化率-温度曲线及磁化强度-磁场曲线 [69]

Fig. 10. Magnetic and stress regulation of doping and heterojunctions: (a) Atomic structure of Ni-doped CoO [65]; (b) high-resolution TEM image of Ni-doped CoO [65]; (c) temperature dependence of magnetic susceptibility of Ni-doped CoO [65]; (d), (e) lateral and vertical heterostructures of α -MnSe/Cr₂Se₃ [66]; magnetization-field curves of pristine VO₂ crystals (f) and samples after SC CO₂ treatment (g) [67]; (h) magnified view of the region near $H = 0$ in panels (f), (g) [67]; (i) temperature-dependent magnetization curves of two-dimensional defective VO₂ nanostructures [67]; (j)–(m) magnetic susceptibility-temperature curves and magnetization-field curves of parent phase Cr₂Ge₂Te₆ and mixed-phase systems [69].

等^[67]通过应变工程,利用超临界 CO₂ (supercritical CO₂, SC CO₂)成功制备了具有室温铁磁性的二维非层状 VO₂ 纳米片. SC CO₂ 处理产生的强剪切应变有效地破坏了原始的三维 V—O 键合网络,促使其向不稳定的缺陷网络转变,最终坍塌为二维纳米片. 图 10(f), (g) 中分别展示了原始 VO₂ 晶体和 SC CO₂ 处理后样品的磁化强度-磁场曲线. 与呈现弱顺磁性的原始 VO₂ 晶体相比,二维 VO₂ 纳米片的曲线呈明显的“S 形”信号,表明其铁磁性. 二维 VO₂ 的矫顽场约 17 Oe, 剩余磁化强度约 0.00106 emu/g (图 10(h)). ZFC 曲线与 FC 曲线在 300 K 以上仍明显分裂,表明其居里温度高于室温 (图 10(i)). 铁磁性的出现可归因于三维到二维的转变以及局部无序原子结构导致的对称性破缺. 这种对称性破缺促进了铁磁序的产生. 随后他们采用相同的应变工程在原始非磁性的 γ -Ga₂O₃ 中诱导出明显的铁磁性^[68]. 在单一物相结构中形成次生相也是优化母相磁性的有趣思路. Das 等^[69]意外发现, Cr₂Ge₂Te₆ 在空气中暴露后形成了一种稳定的非层状铁磁次生相 Cr₂Te₃. 混合相系统不仅保持母相 Cr₂Ge₂Te₆ 良好的剥离性,显示出范德瓦耳斯 (van der Waals, vdW) 特性,并将原本较低的居里温度 (~69 K) 提升到 160 K, 如图 10(j)—(m) 所示.

6 二维非层状磁性材料的优势

得益于制备方法的进步,二维非层状磁性材料的研究已取得了巨大的成功. 表 1 列出了近 5 年来研究人员开发的各类二维非层状磁性材料、制备方法、厚度/尺寸、磁性、居里温度以及空气稳定性等一些关键信息^[70-82]. 二维非层状磁性材料在高居里 (奈尔) 温度方面展现出巨大优势,部分材料如 ϵ -Fe₂O₃ (~800 K), Fe₃O₄ (>850 K), FeSe (~553 K)

的居里 (奈尔) 温度远超室温.

将已报道的二维层状与非层状磁性材料的居里 (奈尔) 温度汇总在图 11 中,可以看到 25 种二维非层状磁性材料中有 18 种达到室温,占比超过 70%,而 20 种的层状磁性材料仅有 2 种 (VSe₂ 和 Fe₃GaTe₂) 达到室温,占比仅为 10%. 统计后得到二维层状磁性材料居里温度的中位数为 100.5 K, 这表明其集中分布在远低于室温的低温下. 因此在室温甚至更高温度下工作的器件只能从二维层状磁性材料中找到一种选择 (Fe₃GaTe₂), 但在非层状材料中可以找到大量候选. 由图 11 还可以发现,二维非层状磁性材料的种类和数量比层状材料更加丰富. 这是由于层状材料则受限于层间范德瓦耳斯力和层内键合方式的单一性,导致其种类相对较少. 非层状材料在晶体结构上具有更高的多样性,化学键合方式更为灵活,因此可以提供更多样的选择. 总体而言,近年来二维磁性材料的居里温度在不断提升,并且研究重点逐渐向具有更高居里温度潜力的二维非层状磁性材料转移. 此外,从表 1 中可以得知,二维非层状磁性材料普遍具有良好的空气稳定性. 其中大部分空气稳定性测试都是以月为评估单位,而金属氧化物材料甚至展现出以年为衡量单位的优异稳定性. 这不仅可以提升电子器件的可靠性和使用寿命,还降低器件制备过程中对复杂封装技术的需求,从而大幅降低制造成本和工艺复杂度. 此外,由于晶体结构中原子间通过强共价键或离子键连接,导致非层状结构表面存在大量不饱和的悬挂键. 这些悬挂键提供了更多的活性位点,使得材料对外界刺激 (如电场、磁场、应力等) 更加敏感,更容易通过外部调控手段来改变其磁性状态. 综上所述,二维非层状磁性材料凭借其在居里温度、材料种类、空气稳定性以及对外界刺激敏感性等方面的突出优势,为开发高性能的自旋电子器件提供了理想平台.

表 1 近 5 年来二维非层状磁性材料的磁性总结

Table 1. Summary of magnetism in two-dimensional non-layered magnetic materials over the past five years.

材料	分类	制备方法	厚度/尺寸	磁性	居里(奈尔)温度/K	空气稳定性	发表年份
Cr ^[70]	单元素金属	电子束驱动的原位还原法	单原子层/8 nm ²	反铁磁性	—	—	
Cr ₂ Te ₃ ^[71]	金属硫族化合物	盐辅助CVD法	1.6—7.1 nm />0.93 mm	铁磁性	~280	—	2020
六方FeTe ^[45]	金属硫族化合物	直接CVD法	2.8 nm/>60 μ m	铁磁性	170(4 nm)— 220(30 nm)	0.5 h	
MnP ^[52]	其他	直接CVD法	30—50 nm /数十微米	铁磁性	>303	—	

表 1 (续) 近 5 年来二维非层状磁性材料的磁性总结

Table 1 (continued). Summary of magnetism in two-dimensional non-layered magnetic materials over the past five years.

材料	分类	制备方法	厚度/尺寸	磁性	居里(奈尔)温度/K	空气稳定性	发表年份
六方FeTe ^[72]	金属硫族化合物	直接CVD法	平均~3.7 nm /~120 μm	铁磁性	~300	—	2021
γ-Fe ₂ O ₃ ^[34]	金属氧化物	Co催化的CVD法	4—9 nm />20 μm	亚铁磁性	>300	>3 m	
VO ₂ ^[67]	金属氧化物	应变工程 诱导二维化	4.8 nm /平均~200 nm	铁磁性	>300	>3 m	
Fe ₇ Se ₈ ^[43]	金属硫族化合物	空间限域CVD法	3.5—45 nm />20 μm	亚铁磁性	>300 K	>1 m	
MnSe ₂ ^[14]	金属硫族化合物	软化学刻蚀法	(21.4±0.7) nm /(2.3±0.1) μm	铁磁性	~320 K	—	
α-MnSe ^[73]	金属硫族化合物	盐辅助CVD法	5.63—7.82 nm /19.5—42.6 μm	反铁磁性	~160 K	—	
SrRu ₂ O ₆ ^[39]	金属氧化物	超声辅助剥离法	~1.3—2.2 nm /数十纳米-数百纳米	反铁磁性	—	—	
CrTe ^[74]	金属硫族化合物	直接CVD法 +超声辅助剥离法	0.8—50 nm /数微米-数十微米	铁磁性	~367 K	>1 m	2022
ε-Fe ₂ O ₃ ^[30]	金属氧化物	空间限域CVD法	4.0—44.6 nm	亚铁磁性	~291 K	>3 m	
Fe ^[51]	单元素金属	空间限域CVD法	4.0—37.4 nm /数微米-数十微米	铁磁性	>300 K	>6 d	
Cr ₂ X ₃ (X = S, Se, Te) ^[22]	金属硫族化合物	衬底预处理的 CVD法	3.5 nm/30 μm(Cr ₂ S ₃), 1.6 nm/30 μm(Cr ₂ Se ₃), 2.3 nm/200 μm (Cr ₂ Te ₃)	亚铁磁性(Cr ₂ S ₃)、 自旋玻璃态(Cr ₂ Se ₃)、 ~170 K(Cr ₂ Te ₃) 铁磁性(Cr ₂ Te ₃)	—	—	
CoFe ₂ O ₄ ^[38]	金属氧化物	分子筛辅助的 CVD法	2—4 nm/数十微米	亚铁磁性	>390 K	>1 m	
FeSe ^[75]	金属硫族化合物	溶剂热法	2.90—2.95 nm /1.0—2.2 μm	反铁磁性	~553 K	>1 m	
Cr ₅ Te ₈ /vdW 垂直异质结 ^[76]	金属硫族化合物	直接CVD法	1.6—52.1 nm /~144 μm	铁磁性	~165 K (7.2 nm)	>1 m	
Fe ₅ Se ₈ , Fe ₃ Se ₄ ^[44]	金属硫族化合物	直接CVD法	—/0.5—4 μm (Fe ₅ Se ₈), 8 nm/20 μm(Fe ₃ Se ₄)	铁磁性(Fe ₅ Se ₈)	~300 K	>6 h(酸性 溶液中)	2023
γ-Fe ₂ O ₃ ^[33]	金属氧化物	空间限域CVD法	10—47 nm /数百纳米-数十微米	亚铁磁性	—	>4 m	
Ni掺杂的CoO ^[65]	金属氧化物	直接CVD法	6.1 nm /11.4 μm	铁磁性	~180 K	—	
Fe ₇ S ₈ ^[77]	金属硫族化合物	分子筛辅助的 CVD法	2.0—22.6 nm /2—22 μm	亚铁磁性	>300 K	—	
FeS ^[42]	金属硫族化合物	直接CVD法	6.1—30.6 nm (SiO ₂ /Si衬底)/— 0.6 nm (WSe ₂ 衬底)/—	亚铁磁性	>300 K	—	
CuCrSe ₂ ^[16]	金属硫族化合物	电化学剥离法	1.49 nm/—	铁磁性(单层和 偶数层)、 反铁磁性(奇数层)	~120 K	—	
α-MnSe/Cr ₂ Se ₃ 横向和纵向 异质结 ^[66]	金属硫族化合物	直接CVD法	1.1 nm(横向异质结) 5 nm(纵向异质结)/—	反铁磁(α- MnSe), 铁磁性(Cr ₂ Se ₃)	—	>7 d (α-MnSe)	
Cr ₂ Ge ₂ Te ₆ @ Cr ₂ Te ₃ ^[69]	金属硫族化合物	自然氧化 形成二次相	—	铁磁性	~160 K	—	
Fe ₃ O ₄ ^[35]	金属氧化物	分子筛辅助的 CVD法	1.9—38.2 nm /毫米级薄膜	亚铁磁性	~350 K	>5 m	

表 1 (续) 近 5 年来二维非层状磁性材料的磁性总结

Table 1 (continued). Summary of magnetism in two-dimensional non-layered magnetic materials over the past five years.

材料	分类	制备方法	厚度/尺寸	磁性	居里(奈尔)温度/K	空气稳定性	发表年份
Fe ₃ O ₄ ^[36]	金属氧化物	直接CVD法	0.5—25 nm /数微米-数十微米	亚铁磁性	>850 K	>2 y	
Cr ₂ S ₃ ^[21]	金属硫族化合物	界面调制的CVD	1.8 nm/1英寸薄膜	铁磁性	~200 K	>7 m	
Fe ₃ O ₄ ^[37]	金属氧化物	直接CVD法	3—488 nm /数微米-数十微米	亚铁磁性	—	>2 y	
ε-Fe ₂ O ₃ ^[19]	金属氧化物	空间限域CVD法	5.5—77.4 nm/165 μm	亚铁磁性	800 K	>1 m	
MnTe ^[82]	金属硫族化合物	超声辅助剥离法	2—7 nm/数百纳米	反铁磁性(单层), 铁磁性(双层至四层), 反铁磁性(厚度超过 5 nm时)	—	—	2024
MnSe ₂ ^[47]	金属硫族化合物	溶剂热法	4—6 nm /数十纳米-数百纳米	铁磁性	~309 K	—	
Cr ₅ Te ₈ ^[40]	金属硫族化合物	空间限域CVD法	0.66 nm/450 μm	铁磁性	~176 K	>10 d	
AgCrS ₂ ^[48]	金属硫族化合物	电化学剥离法	1.25 nm/数十微米	铁磁性	~115 K	—	
Cr ₂ S ₃ ^[78]	金属硫族化合物	超声辅助剥离法	3.4 nm /几纳米-几微米	反铁磁性	—	>1 m (在NMP中)	
γ-Ga ₂ O ₃ ^[68]	金属氧化物	应变工程 诱导二维化	(3.7±0.2) nm/数百纳米	铁磁性	~300 K	—	
FeSb ^[17]	其他材料	分子束外延法	1 nm/数十纳米	铁磁性	>390 K	—	
ε-Fe ₂ O ₃ ^[31]	金属氧化物	空间限域CVD法	6.6—42.6 nm /2.9—16.7 μm	亚铁磁性	—	>10 m	
Cr ₂ Se ₃ ^[18]	金属硫族化合物	直接CVD法	4—22 nm /数微米-数十微米	反铁磁性	~46 K	—	
CuFeS ₂ ^[20]	金属硫族化合物	盐辅助CVD法	~9 nm /数微米-数十微米	反铁磁性	~(473.0±0.4) K	>14 d	
CoS ₂ , Co ₃ S ₄ , CoS ^[79]	金属硫族化合物	直接CVD法	10—15 nm/2—25 μm	铁磁性(CoS ₂)	~123 K	—	2025
NiSe ^[46]	金属硫族化合物	直接CVD法	6—43 nm/7—70 μm	铁磁性	>400 K	—	
Cr ₅ Te ₈ ^[80]	金属硫族化合物	直接CVD法	4.8—12 nm/~0.19 mm	铁磁性	~172 K	—	
Cr ₂ Se ₃ ^[41]	金属硫族化合物	分子束外延法	单层/—	铁磁性	~225 K	—	
CuFeSeS ^[81]	二元金属硫族化合物	溶剂热法	20—45 nm /平均约2.6 μm	铁磁性	~380 K	>28 d	

7 二维非层状磁性材料的应用前景

二维非层状磁性材料凭借其高居里温度、优异的空气稳定性以及灵活多样的磁性调控手段,为探索新型量子物理现象提供了理想的材料平台,也为开发高性能自旋电子器件开辟了新的路径.接下来,本节将重点探讨这些材料在自旋电子器件中的具体应用前景及面临的挑战.自旋电子器件利用电子的自旋而非电荷来传递和处理信息,能够

显著提升信息处理速度并降低能耗,是未来信息器件的理想元件^[83].性质优越的二维非层状磁性材料为开发高性能自旋电子器件提供了理想的材料基础.下面将简单介绍4种典型自旋电子器件的工作原理并讨论二维非层状磁性材料在其中的应用潜力.

自旋阀器件是一种基于巨磁阻(giant magnetoresistance, GMR)效应的磁阻器件.其通常由两层铁磁层以及中间的非磁性金属间隔层组成,其具体的工作原理如图12(a)所示^[84].当电子的自旋方

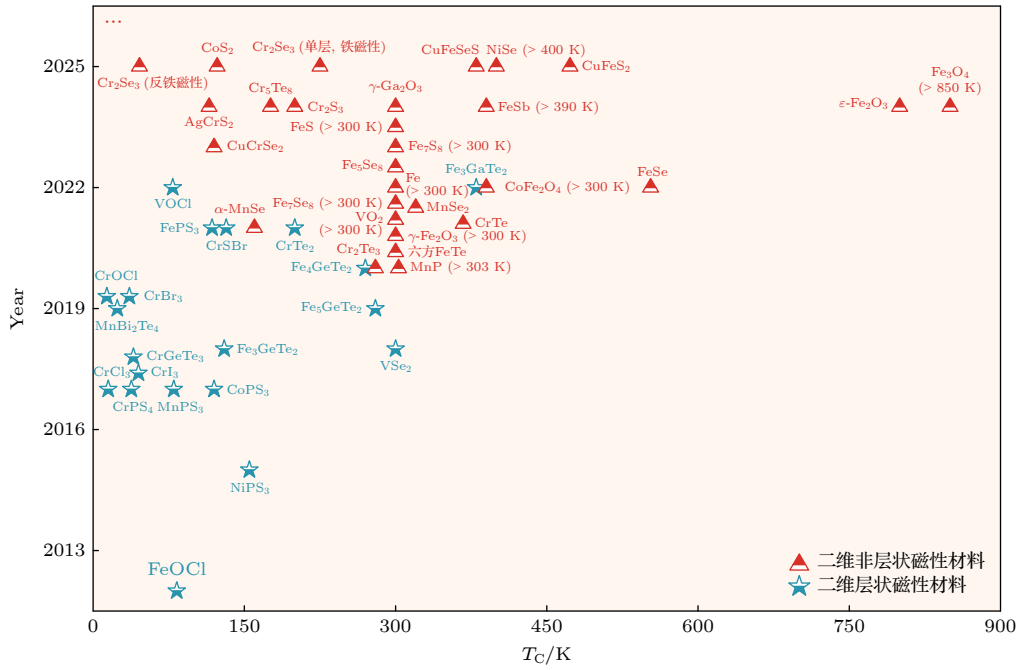


图 11 二维层状与非层状磁性材料的居里温度和发表年份对比统计

Fig. 11. Statistical comparison of Curie temperatures and publication years between two-dimensional layered and non-layered magnetic materials.

向与铁磁层的磁化方向平行时，散射较弱；而当两者反平行时，散射较强。对于磁化方向平行向上的铁磁层，自旋向上的电子在通过三层薄膜时几乎不受散射，因此在两个铁磁层中都表现出较低的电阻。相反，自旋向下的电子则受到强烈散射，表现出相对较高的电阻。由于两个导电通道是并行的，总电导主要由高导电性的自旋向上电子决定。因此，铁磁层磁化方向平行的结构呈现出低电阻状态 R_P 。而磁化方向反平行的结构则呈现出高电阻状态 R_{AP} 。高低阻态可分别定义为二进制数据的“0”和“1”。通过施加外部磁场或电流脉冲，可切换某一铁磁层的磁化方向，从而在平行态（低电阻）和反平行态（高电阻）之间切换，实现非易失性存储。例如， Fe_3GeTe_2 /碲烯/ Fe_3GeTe_2 自旋阀在正负磁场扫描中出现了高低阻态的切换现象 (图 12(b))^[85]。磁阻比 (magnetoresistance ratio, MR) 定义为器件在磁场作用下的电阻变化率，通常表示为

$$MR = \frac{R_{AP} - R_P}{R_P} \times 100\% \quad (1)$$

其是衡量磁性材料或器件中电阻随磁场变化敏感程度的核心参数。更高的 MR 将实现高/低阻态更大的差异，从而有助于降低器件的误码率。受限于 Fe_3GeTe_2 较低的居里温度，该自旋阀器件的 MR 在 ~ 160 K 时几乎衰减至 0.1 (图 12(c))，这样小的

MR 已经无法满足数据写入的要求。

磁隧道结器件也是一种磁阻器件，其是基于隧穿磁阻效应设计的，同样具有三明治结构，两个铁磁层中间夹着一个薄而绝缘的间隔层。其工作原理利用了自旋相关的量子隧穿效应。如图 12(d) 所示^[86]，电子通过两个铁磁层之间的绝缘层进行隧穿，且隧穿概率取决于每个铁磁层费米能级附近自旋极化的态密度。当两个铁磁层的磁化方向平行时，铁磁层 1 (ferromagnetic, FM1) 中的多数自旋电子隧穿到铁磁层 2 (FM2) 中的多数自旋态，同时少数自旋电子也更容易隧穿到对应的少数自旋态。这种匹配的自旋态导致大的隧穿电流和低电阻状态。相反，当两个铁磁层的磁化方向反平行时，多数自旋电子需要隧穿到少数自旋态，而少数自旋电子需要隧穿到多数自旋态，这种不匹配导致小的隧穿电流和高电阻状态。图 12(e) 展示了在 10 K 温度下， $Fe_3GaTe_2/WS_2/Fe_3GaTe_2$ 磁隧道结的磁阻 (R) 与隧穿磁阻比 (tunneling magnetoresistance ratio, TMR) 随磁场 (B) 的变化曲线。当外部磁场从 ± 1.5 T 来回扫描时，磁阻在高阻态与低阻态之间明显切换。根据 (1) 式计算得出的 TMR 比约为 173%。随着温度从 10 K 升高至 300 K，TMR 比逐渐下降，但室温下仍保留约 11% 的 TMR 值 (图 12(f))^[87]。尽管该实验在基于二维层状磁性材料的磁隧道结

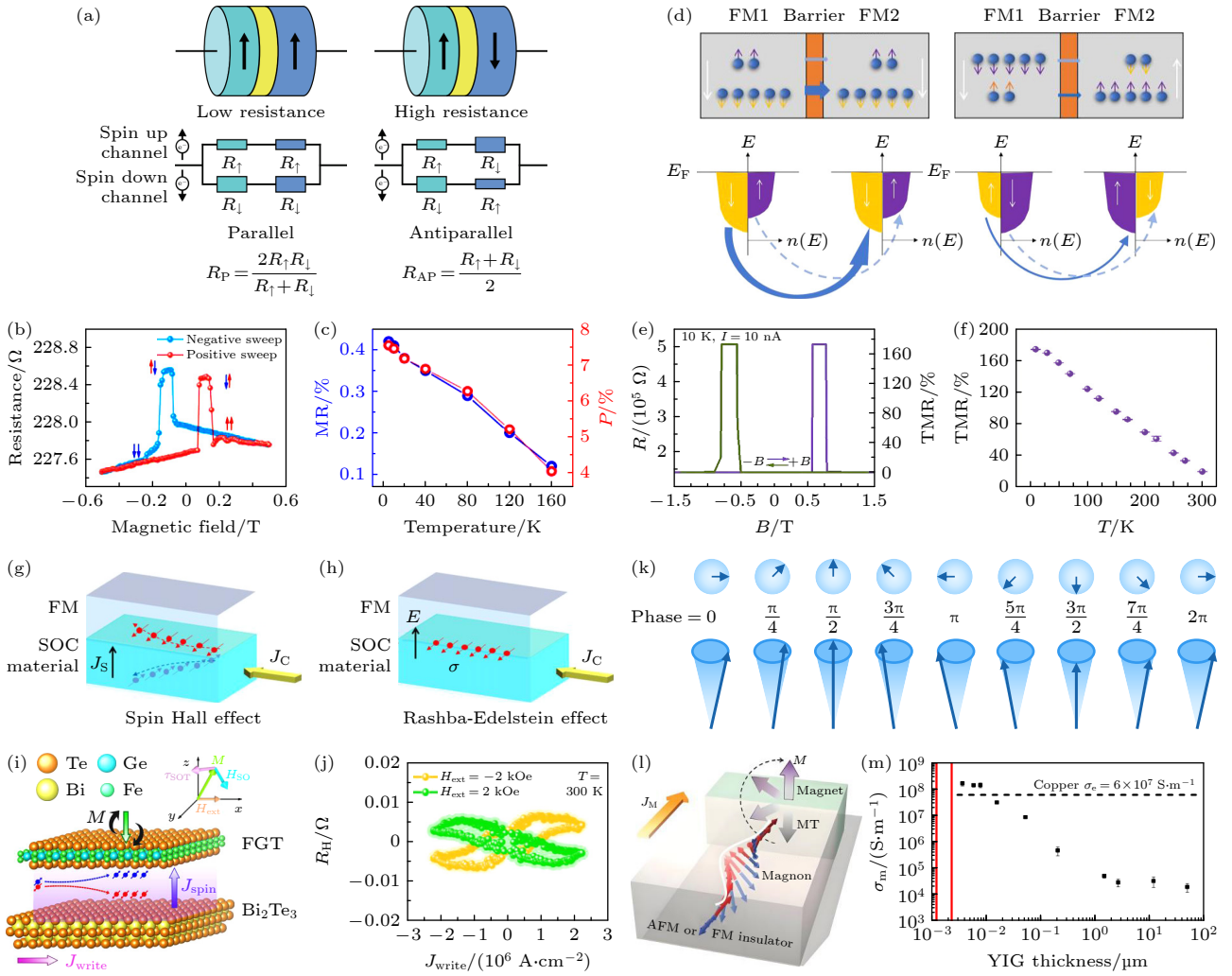


图 12 层状材料在自旋电子学中的应用潜力 (a) 自旋阀器件工作原理示意图^[84]; (b) Fe_3GeTe_2 /碲烯/ Fe_3GeTe_2 自旋阀的磁阻性能^[85]; (c) 自旋阀器件的 MR 随温度的变化^[85]; (d) 磁隧道结器件工作原理示意图^[86]; (e) $\text{Fe}_3\text{GaTe}_2/\text{WS}_2/\text{Fe}_3\text{GaTe}_2$ 磁隧道结的 R 与 TMR 随 B 的变化曲线^[87]; (f) 磁隧道结的 TMR 随温度的变化^[87]; (g), (h) SHE 和 REE 原理示意图^[88]; (i) 高效率 SOT 驱动的磁化翻转示意图^[89]; (j) $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Fe}_3\text{GeTe}_2$ 异质结构的电流诱导磁化切换现象^[89]; (k) 自旋波形成的示意图; (l) 自旋波器件的工作示意图^[90]; (m) 二维非层状 YIG 的 σ_m 随厚度的变化关系^[91]

Fig. 12. Application potential of layered materials in spintronics: (a) Schematic diagram of the working principle of spin valve devices^[84]; (b) magnetoresistance performance of Fe_3GeTe_2 /tellurene/ Fe_3GeTe_2 spin valves^[85]; (c) temperature dependence of MR in spin valve devices^[85]; (d) schematic diagram of the working principle of magnetic tunnel junction devices^[86]; (e) curves of R and TMR versus B for $\text{Fe}_3\text{GaTe}_2/\text{WS}_2/\text{Fe}_3\text{GaTe}_2$ magnetic tunnel junctions^[87]; (f) temperature dependence of TMR in magnetic tunnel junctions^[87]; (g), (h) schematic diagrams of the principles of SHE and REE^[88]; (i) schematic illustration of high-efficiency SOT-driven magnetization switching^[89]; (j) current-induced magnetization switching phenomenon in $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Fe}_3\text{GeTe}_2$ heterostructures^[89]; (k) schematic diagram of spin wave formation; (l) schematic illustration of the operation of spin wave devices^[90]; (m) thickness dependence of σ_m for two-dimensional non-layered YIG^[91].

器件中实现了室温下的可观效应, 但室温下严重削弱的自旋相关输运难以满足日常使用场景等对室温磁稳定性的要求。

自旋轨道转矩器件是一种基于自旋轨道耦合效应 (spin-orbit coupling, SOC) 的新型自旋电子学器件, 其核心功能是通过电流诱导的自旋轨道转矩 (spin-orbit torque, SOT) 实现磁化状态的快速、低功耗操控。典型的 SOT 器件为多层异质结

结构, 核心结构包括: 强 SOC 材料、FM。在具有强 SOC 的材料中, 电荷流会通过自旋霍尔效应 (spin Hall effect, SHE) 或拉什巴-埃德尔斯坦效应 (Rashba-Edelstein effect, REE) 转化为自旋流, 分别如图 12(g), (h) 所示^[88]。当自旋流注入到相邻的铁磁层时, 会通过交换相互作用对铁磁层内的磁矩施加力矩, 从而改变磁化方向。SOT 器件具有超低功耗操作、超高速响应、高可靠性与长寿命等诸

多优势, 是后摩尔时代的关键技术之一. Wang 等^[89]通过搭建拓扑绝缘体 Bi_2Te_3 与二维层状铁磁材料 Fe_3GeTe_2 的异质结, 实现高效率 SOT 驱动的磁化翻转, 图 12(i) 示意性地展示了该过程. 图 12(j) 展示了 $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Fe}_3\text{GeTe}_2$ 异质结在外磁场作用下, 通过施加脉冲电流诱导磁化切换. 这种切换表现为 Hall 电阻 (Hall-resistance, R_H) 的突变, 是 SOT 作用下的直接结果. 然而, 居里温度较低的 Fe_3GeTe_2 无法有效抵御较高的电流密度下引起的热波动, 进而降低 SOT 效率. 此外 Fe_3GeTe_2 受限的空气稳定性可能会给异质结界面的破坏, 制约器件的长期可靠性.

自旋波器件是利用磁振子 (自旋波的量子) 作为信息载体进行信息处理和传输的新型自旋电子器件. 磁振子指的是磁有序材料中电子自旋集体激发的最小能量量子化单元, 由相邻电子自旋间的交换相互作用形成. 如图 12(k) 所示, 当电子自旋偏离平衡位置时, 相邻自旋会通过交换作用使其恢复平行排列, 这种扰动会以波的形式在磁体中传播, 形成自旋波. 其传播不依赖电荷流动, 而是通过自旋角动量的传递实现信息传递, 因此自旋波器件避免了因电子散射而产生的焦耳热. 这一特性使得自旋波器件在构建低功耗器件方面具有显著优势. 此外, 磁振子能够在磁性绝缘体中传播数微米甚至更远的距离, 这使得自旋波在长距离信息传输方面也具有巨大的潜力. 自旋波器件的核心组件包含: 磁振子源、磁振子通道、磁振子检测器. 图 12(l) 示意性地展示了一个自旋波器件在翻转铁磁层磁化方向的过程. 激发的磁振子携带自旋角动量并在绝缘体中传播, 当其与相邻的磁性层相互作用时, 通过交换耦合作用, 能够对其磁化方向施加转矩, 从而实现磁化方向重新取向^[90]. 二维非层状磁性材料的进步为自旋波器件的发展带来了新的机遇. 例如, Wei 等^[91]在室温下, 厚度为 3.7 nm 的二维非层状钇铁石榴石 (yttrium iron garnet, YIG) 薄膜中观察到高达 1.6×10^8 S/m 的磁振子自旋导率 (σ_m), 远超块体 YIG 的值, 甚至超过高纯度铜的电子导率 (图 12(m)). 他们认为, 在更薄的薄膜中观察到更大的自旋波输运信号源于自旋波从三维到二维的输运机制变化.

综上所述, 当前基于二维磁性材料的自旋电子学器件, 主要采用二维层状磁性材料. 然而, 此类器件普遍面临工作温度低、环境稳定性差等局限.

二维非层状磁性材料凭借高居里温度、优异空气稳定性以及灵活的磁性调控特性, 在自旋电子器件应用领域展现出独特优势与巨大潜力. 然而目前二维非层状磁性材料在自旋电子器件领域的应用也存在一定的挑战. 理想的自旋电子器件需采用具有垂直磁各向异性的磁性材料, 以增加工作单元密度, 实现高效磁矩操控. 但目前可供选择的本征垂直磁各向异性二维非层状材料种类有限, 亟待进一步探索开发. 此外, 为诱导目标外延层实现单取向生长、避免晶界产生, 研究人员常采用在晶格匹配的衬底上进行外延生长的方法. 然而, 非层状材料表面活泼的悬挂键易与衬底直接成键, 显著增加材料转移和器件加工的难度. 尽管存在上述挑战, 二维非层状磁性材料普遍较高的居里温度、优异的空气稳定性与灵活的磁性可调性, 与自旋电子学的应用需求高度契合. 随着研究的深入与技术的不断进步, 二维非层状磁性材料在来自旋电子器件领域必将展现出广泛的应用.

8 总结与展望

二维非层状磁性材料近年来发展迅速, 取得显著研究成果. 本文系统综述了其制备方法、本征磁性特征、理论计算进展、磁性修饰手段及自旋电子学应用潜力. 相较于二维层状磁性材料, 非层状材料因高居里温度、优异空气稳定性及灵活的磁性调控能力, 正逐步成为自旋电子器件领域的研究热点. 此外, 非层状磁性材料在二维形态下涌现出的丰富物理现象, 例如厚度依赖的磁性重构、新奇的平面拓扑自旋织构、独特的低维相变行为等, 也为其应用带来全新的视角与丰富的素材. 然而, 该领域仍面临挑战: 在材料层面, 产物的横向尺寸基本处在数微米或数十微米的范围内, 如何保持超薄厚度并进一步增大产物尺寸仍然面临着困难; 价态的多变性与产物相态的多样性也导致难以可控合成具有理想物相和组分的高质量晶体; 由于需要促进三维各向同性化学键合的晶体进行二维各向异性的生长, 因此通常需要较复杂且苛刻的合成条件. 在物理机制层面, 二维非层状磁性材料较低的晶体结构对称性以及表面不饱和键会增加磁交换作用与各向异性的复杂性; 这类材料对外场 (电场、磁场、应力等) 的高度敏感性也会导致多场耦合效应, 为深入理解磁性相互作用机制带来困难. 在器件层

面, 二维非层状磁性材料表面存在大量不饱和悬挂键, 这增大了材料与衬底之间的相互作用力, 导致其在转移过程中容易发生破裂或变形; 由于高质量样品制备及转移方面的挑战, 当前基于二维非层状磁性材料的自旋电子原型器件尚未得到演示; 此外, 自旋电子器件在高温环境下的应用需求也迫切需要研究人员对二维非层状磁性材料器件的高温性能进行深入探索. 在理论研究方面, DFT 等第一性原理计算的计算量随原子数增加呈指数级增长. 复杂磁性体系的计算周期长且成本高, 同时近似方法也会在复杂体系中引入显著误差. 此外, 实际实验过程中的复杂性往往导致其结果难以及时对理论计算提供关键反馈. 当前人工智能的发展为优化理论计算带来了重要契机, 例如通过数据驱动模型构建、物理约束混合建模以及小样本学习和迁移学习等技术可以优化计算流程, 加速材料发现与提升预测精度. 这种优化将强化指导实验从试错性探索转向精准设计, 从现象观测深入到机理澄清, 最终实现从宏观表象到微观机制的联通. 在未来, 改进材料制备方法以实现更大尺寸和更高质量晶体的可控合成、开发多维度原位表征技术以深入理解其磁性相互作用机制、优化器件加工工艺并探索高温磁性特征以推动自旋电子器件的实际应用以及在理论计算中引入人工智能技术以精确解释微观机理, 将是突破二维非层状磁性材料发展瓶颈的重要方向. 我们期待本综述能够激发更多研究者对该领域的兴趣, 共同推动二维非层状磁性材料在自旋电子学领域的深入研究和广泛应用.

参考文献

- [1] Mermin N D, Wagner H 1966 *Phys. Rev. Lett.* **17** 1133
- [2] 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
- [3] 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
- [4] 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
- [5] May A F, Ovchinnikov D, Zheng Q, Hermann R, Calder S, Huang B, Fei Z, Liu Y, Xu X, McGuire M A 2019 *ACS Nano* **13** 4436
- [6] Zhang X Q, Lu Q S, Liu W Q, Niu W, Sun J B, Cook J, Vaninger M, Miceli P F, Singh D J, Lian S W, Chang T R, He X Q, Du J, He L, Zhang R, Bian G, Xu Y B 2021 *Nat. Commun.* **12** 2492
- [7] Ci W J, Yang H L, Xue W H, Yang R L, Lü B H, Wang P, Li R W, Xu X H 2022 *Nano Res.* **15** 7597
- [8] McGuire M A, Clark G, Kc S, Chance W M, Jellison G E, Cooper V R, Xu X, Sales B C 2017 *Phys. Rev. Mater.* **1** 014001
- [9] Zhang G J, Guo F, Wu H, Wen X K, Yang L, Jin W, Zhang W F, Chang H X 2022 *Nat. Commun.* **13** 5067
- [10] O'Hara D J, Zhu T, 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
- [11] Zhou N, Yang R, Zhai T 2019 *Mater. Today Nano* **8** 100051
- [12] Ma H X, Xing Y H, Cui B Y, Han J, Wang B H, Zeng Z M 2022 *Chin. Phys. B* **31** 108502
- [13] Puthirath Balan A, Radhakrishnan S, Woellner C F, Sinha S K, Deng L, Reyes C L, Rao B M, Paulose M, Neupane R, Apte A, Kochat V, Vajtai R, Harutyunyan A R, Chu C W, Costin G, Galvao D S, Marti A A, van Aken P A, Varghese O K, Tiwary C S, Malie Madom Ramaswamy Iyer A, Ajayan P M 2018 *Nat. Nanotechnol.* **13** 602
- [14] Hu L, Cao L, Li L W, Duan J M, Liao X Q, Long F C, Zhou J, Xiao Y G, Zeng Y J, Zhou S Q 2021 *Mater. Horiz.* **8** 1286
- [15] Hu C X, Tian Z, Xiao Q, Zhu Z T, Li X Y, Dun G H, Wu H R, Tang Y L, Wang Q, Zhang H L 2021 *Small Struct.* **2** 2100039
- [16] Peng J, Su Y Q, Lü H F, Wu J J, Liu Y H, Wang M H, Zhao J Y, Guo Y Q, Wu X J, Wu C Z, Xie Y 2023 *Adv. Mater.* **35** 2209365
- [17] Zhang H M, Liu Q X, Deng L Z, Ma Y J, Daneshmandi S, Cen C, Zhang C Y, Voyles P M, Jiang X, Zhao J J, Chu C W, Gai Z, Li L 2024 *Nano Lett.* **24** 122
- [18] Jang J M, Srivastava P K, Joe M, Jung S G, Park T, Kim Y, Lee C 2025 *ACS Nano* **19** 999
- [19] Wang T, Xue W H, Yang H L, Zhang Y Z, Cheng S B, Fan Z W, Li R W, Zhou P, Xu X H 2024 *Adv. Mater.* **36** 2311041
- [20] Wang D, Liu Y Y, Zhang H, Liu Y, Li D, Zhang Z C, Lu P, Yi C, He K, Zhang L Q, Wang Y R, Li S H, Liu M M, Zhang H M, Chen S L, Chen Z H, Duan X D 2025 *Nano Lett.* **25** 5925
- [21] Song L Y, Zhao Y, Xu B Q, Du R F, Li H, Feng W, Yang J B, Li X H, Liu Z J, Wen X, Peng Y N, Wang Y Z, Sun H, Huang L, Jiang Y L, Cai Y, Jiang X, Shi J P, He J 2024 *Nat. Commun.* **15** 721
- [22] Luo S, Zhu X K, Liu H, Song S X, Chen Y, Liu C, Zhou W Z, Tang C S, Shao G L, Jin Y Y, Guan J, Tung V C, Li H M, Chen X L, Ouyang F P, Liu S 2022 *Chem. Mater.* **34** 2342
- [23] Yang H, Wang F, Zhang H S, Guo L H, Hu L Y, Wang L F, Xue D J, Xu X H 2020 *J. Am. Chem. Soc.* **142** 4438
- [24] Yang H, Zhang H S, Guo L H, Yang W J, Wu Y, Wang J J, Li X L, Du H F, Peng B, Liu Q X, Wang F, Xue D J, Xu X H 2024 *Nano Lett.* **24** 10519
- [25] Huang X, Li H, Li S Z, Wu S X, Boey F, Ma J, Zhang H 2011 *Angew. Chem. Int. Edit.* **50** 12245
- [26] Schliehe C, Juarez B H, Pelletier M, Jander S, Greshnykh D, Nagel M, Meyer A, Foerster S, Kornowski A, Klinke C, Weller H 2010 *Science* **329** 550
- [27] Bielewicz T, Dogan S, Klinke C 2015 *Small* **11** 826
- [28] Yang H, Qin B, Zuo L Y, Li H R, Li Y M, Wang F, Liu Y, Xu X H 2025 *Adv. Funct. Mater.* e04057
- [29] Xu Y, Zhao W W, Xu R, Shi Y M, Zhang B 2013 *Chem. Commun.* **49** 9803
- [30] Wang Y Z, Wang P, Wang H, Xu B Q, Li H, Cheng M, Feng W, Du R F, Song L Y, Wen X, Li X H, Yang J B, Cai Y, He J, Wang Z X, Shi J P 2023 *Adv. Mater.* **35** 2209465

- [31] Xue W H, Wang T, Yang H L, Zhang H H, Dai G H, Zhang S, Yang R L, Quan Z Y, Li R W, Tang J, Song C, Xu X H 2025 *Nat. Commun.* **16** 440
- [32] Machala L, Tuček J, Zbořil R 2011 *Chem. Mater.* **23** 3255
- [33] Wang T, Fan Z W, Xue W H, Yang H L, Li R W, Xu X H 2023 *Nano Lett.* **23** 10498
- [34] Jia Z Y, Wang W J, Li Z C, Sun R, Zhou S Q, Deepak F L, Su C L, Li Y, Wang Z C 2021 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **13** 24051
- [35] Wang P, Ge J, Luo J W, Wang H, Song L Y, Li Z W, Yang J B, Wang Y Z, Du R F, Feng W, Wang J, He J, Shi J P 2023 *Nano Lett.* **23** 1758
- [36] Jia Z Y, Chen Q, Wang W J, Sun R, Li Z C, Hubner R, Zhou S Q, Cai M M, Lü W M, Yu Z P, Zhang F, Zhao M F, Tian S, Liu L X, Zeng Z M, Jiang Y, Wang Z C 2024 *Adv. Sci.* **11** 2401944
- [37] Jia Z Y, Zhao M F, Chen Q, Sun R, Cao L L, Ye K, Zhu T, Liu L X, Tian Y X, Wang Y, Du J, Zhang F, Lü W M, Ling F F, Zhai Y, Jiang Y, Wang Z C 2024 *Adv. Sci.* **11** 2405945
- [38] Cheng R Q, Yin L, Wen Y, Zhai B X, Guo Y Z, Zhang Z F, Liao W T, Xiong W Q, Wang H, Yuan S J, Jiang J, Liu C S, He J 2022 *Nat. Commun.* **13** 5241
- [39] Homkar S, Chand B, Rajput S S, Gorantla S, Das T, Babar R, Patil S, Klingeler R, Nair S, Kabir M, Bajpai A 2021 *ACS Appl. Nano Mater.* **4** 9313
- [40] Jiang Q T, Yang H L, Xue W H, Yang R L, Shen J L, Zhang X Y, Li R W, Xu X H 2024 *Nano Lett.* **24** 1246
- [41] Chuang C W, Kawakami T, Sugawara K, Nakayama K, Souma S, Kitamura M, Amemiya K, Horiba K, Kumigashira H, Kremer G, Fagot-Revurat Y, Malterre D, Bigi C, Bertran F, Chang F H, Lin H J, Chen C T, Takahashi T, Chainani A, Sato T 2025 *Nat. Commun.* **16** 3448
- [42] Zhang H M, Tang J M, Li B, Li B L, Zhang Z C, He K, Shi S, Shen X H, Liu J L, Huang Z W, Wang D, Deng W, Liu M M, Zhou X Y, Duan X D 2023 *Nano Today* **49** 101794
- [43] Zhao Z J, Zhou J, Liu L H, Liu N S, Huang J Q, Zhang B, Li W, Zeng Y, Zhang T, Ji W, Yang T, Zhang Z D, Li S L, Hou YL 2022 *Nano Lett.* **22** 1242
- [44] Huan Y, Luo T, Han X, Ge J, Cui F, Zhu L, Hu J, Zheng F, Zhao X, Wang L, Wang J, Zhang Y Y 2023 *Adv. Mater.* **35** 2207276
- [45] 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, Liu Z 2020 *Nat. Commun.* **11** 3729
- [46] Wang Y, Yu L X, Li X H, Wang S Y, Yang J L, Yuan H, Peng X N, Shi J P, Wang Y L, Fu Y S, Wang X N 2025 *Appl. Surf. Sci.* **688** 162416
- [47] Roy K, Datta R, Maitra S, Kumar P 2024 *ACS Nano* **18** 24569
- [48] Luo N, Ma H, Zhang T, Wu J J, Chen Z J, Xu M W, Sun Y M, Peng J 2024 *2D Mater.* **11** 045015
- [49] Yuhara J, Shimazu H, Ito K, Ohta A, Araidai M, Kurosawa M, Nakatake M, Le Lay G 2018 *ACS Nano* **12** 11632
- [50] Fortin-Deschenes M, Waller O, Mentès T O, Locatelli A, Mukherjee S, Genuzio F, Levesque P L, Hebert A, Martel R, Moutanabbir O 2017 *Nano Lett.* **17** 4970
- [51] Li W, Qiu X, Lü B, Zhang B, Tang J, Xu J, Tian K, Zhao Z, Zeng Y, Huang X, Du H, Hou Y 2022 *Matter* **5** 291
- [52] Sun X, Zhao S S, Bachmatiuk A, Rummeli M H, Gorantla S, Zeng M Q, Fu L 2020 *Small* **16** 2001484
- [53] 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
- [54] Torelli D, Moustafa H, Jacobsen K W, Olsen T 2020 *npj Comput. Mater.* **6** 158
- [55] Shen Z X, Su C, He L X 2022 *npj Comput. Mater.* **8** 132
- [56] Elrashidy A, Della-Giustina J, Yan J A 2024 *J. Phys. Chem. C* **128** 6007
- [57] Roy D K, Kabir M 2024 *Phys. Rev. B* **110** L020403
- [58] Huang X K, Mo Y Y, Xu J L, Hu J N, Nie X, Chen C, Liu J Q, Jiang X P, Liu J M 2023 *Appl. Phys. Lett.* **123** 012405
- [59] Jiang P H, Li L, Liao Z L, Zhao Y X, Zhong Z C 2018 *Nano Lett.* **18** 3844
- [60] Jiang P H, Wang C, Chen D C, Zhong Z C, Yuan Z, Lu Z Y, Ji W 2019 *Phys. Rev. B* **99** 144401
- [61] Bandyopadhyay A, Frey N C, Jariwala D, Shenoy V B 2019 *Nano Lett.* **19** 7793
- [62] Barnowsky T, Curtarolo S, Krasheninnikov A V, Heine T, Friedrich R 2024 *Nano Lett.* **24** 3874
- [63] Yang K J, Wang Y X, Liu C X 2022 *Phys. Rev. Lett.* **128** 166601
- [64] Yang R L, Zhang Y Y, Yang K, Jiang Q T, Yang X T, Guo J Z, Xu X H 2023 *Acta Phys. Sin.* **72** 247501 (in Chinese) [杨瑞龙, 张钰樱, 杨柯, 姜琦涛, 杨晓婷, 郭金中, 许小红 2023 *物理学报* **72** 247501]
- [65] Jiang J, Feng W Y, Wen Y, Yin L, Wang H, Feng X Q, Pei Y L, Cheng R Q, He J 2023 *Adv. Mater.* **35** 2301668
- [66] Hu X Y, Jin Z T, Zhong Y L, Dai J X, Tao X W, Zhang X W, Han J B, Jiang S W, Zhou L 2023 *Chem. Mater.* **35** 4220
- [67] Zhang L, Zhou Y N, Zheng X L, Jiang J Y, Xu Q 2021 *Chem. Commun.* **57** 9072
- [68] Zhao L Y, Wu W Z, Gao B, Zhao Z L, An B, Xu Q 2024 *Small* **20** 2308187
- [69] Das B, Ghosh S, Sengupta S, Auban-Senzier P, Monteverde M, Dalui T K, Kundu T, Saha R A, Maity S, Paramanik R, Ghosh A, Palit M, Bhattacharjee J K, Mondal R, Datta S 2023 *Small* **19** 2302240
- [70] Ta H Q, Yang Q X, Liu S, Bachmatiuk A, Mendes R G, Gemming T, Liu Y, Liu L, Tokarska K, Patel R B, Choi J H, Rummeli M H 2020 *Nano Lett.* **20** 4354
- [71] 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, Getaye Sendeku M, Wang Z X, Ye X B, Liu C D, Jiang C, Shan C X, Long Y W, He J 2020 *Nano Lett.* **20** 3130
- [72] Cheng M, Zhao X X, Zeng Y, Wang P, Wang Y Z, Wang T, Pennycook S J, He J, Shi J P 2021 *ACS Nano* **15** 19089
- [73] Li N N, Zhu L L, Shang H H, Wang F, Zhang Y, Yao Y Y, Wang J J, Zhan X Y, Wang F M, He J, Wang Z X 2021 *Nanoscale* **13** 6953
- [74] Wu H X, Zhang W F, Yang L, Wang J, Li J, Li L Y, Gao Y H, Zhang L, Du J, Shu H B, Chang H X 2021 *Nat. Commun.* **12** 5688
- [75] Xu J J, Li W, Zhang B, Zha L, Hao W, Hu S X, Yang J B, Li S Z, Gao S, Hou Y L 2022 *Chem. Sci.* **13** 203
- [76] Jin Z T, Ji Z J, Zhong Y L, Jin Y M, Hu X Y, Zhang X X, Zhu L J, Huang X H, Li T, Cai X H, Zhou L 2022 *ACS Nano* **16** 7572
- [77] Wang B C, Yao Y, Hong W T, Hong Z A, He X, Wang T K, Jian C Y, Ju Q K, Cai Q K, Sun Z H, Liu W 2023 *Small* **19** 2207325
- [78] Su W J, Kuklin A, Jin L H, Engelgardt D, Zhang H, Agren H, Zhang Y 2024 *Adv. Sci.* **11** 2402875
- [79] Jang J, Jeong E, Joe M, Abraham T G, Jang Y, Yoon J,

- Song J, Lee Z, Park T, Kim Y, Lee C 2025 *Small* **21** 2406202
- [80] Wu H X, Guo J F, Xu H, Suonan Z, Mi S, Wang L, Chen S S, Xu R, Ji W, Cheng Z H, Pang F 2025 *J. Phys. Chem. C* **129** 9076
- [81] Liu W J, Li Y J, Ding R F, Zhang H, Hao Y Q, Liu Y, Wang L F, Xu X H 2025 *Rare Met.* **44** 4815
- [82] Slathia S, Tripathi M, Tromer R, Gowda C C, Pandey P, Galvao D S, Dalton A, Tiwary C S 2024 *Mater. Today Chem.* **38** 102134
- [83] Jia Z Y, Zhao M F, Chen Q, Tian Y X, Liu L X, Zhang F, Zhang D L, Ji Y, Camargo B, Ye K, Sun R, Wang Z C, Jiang Y 2025 *ACS Nano* **19** 9452
- [84] Peng S Z, Zhang Y, Wang M X, Zhang Y G, Zhao W S 2014 *Wiley Encycl. Electr. Electron. Eng.* pp1–16 <https://doi.org/10.1002/047134608X.W8231>
- [85] Zeng X Y, Zhang L, Zhang Y, Yang F Z, Zhou L Q, Wang Y, Fang C Z, Li X X, Zheng S Y, Liu Y, Liu Y, Wang X Z, Hao Y, Han G Q 2024 *Appl. Phys. Lett.* **125** 092406
- [86] Guo R, Lin W N, Yan X B, Venkatesan T, Chen J S 2020 *Appl. Phys. Rev.* **7** 011304
- [87] Jin W, Zhang G J, Wu H, Yang L, Zhang W F, Chang H X 2023 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **15** 36519
- [88] Husain S, Gupta R, Kumar A, Kumar P, Behera N, Brucas R, Chaudhary S, Svedlindh P 2020 *Appl. Phys. Rev.* **7** 041312
- [89] Wang H Y, Wu H, Zhang J, Liu Y J, Chen D D, Pandey C, Yin J L, Wei D H, Lei N, Shi S Y, Lu H C, Li P, Fert A, Wang K L, Nie T X, Zhao W S 2023 *Nat. Commun.* **14** 5173
- [90] Wang Y, Zhu D P, Yang Y M, Lee K, Mishra R, Go G, Oh S H, Kim D H, Cai K M, Liu E L, Pollard S D, Shi S Y, Lee J, Teo K L, Wu Y H, Lee K J, Yang H 2019 *Science* **366** 1125
- [91] Wei X Y, Santos O A, Lusero C H S, Bauer G E W, Ben Youssef J, van Wees B J 2022 *Nat. Mater.* **21** 1352

SPECIAL TOPIC—2D materials and future information devices

Research advances in two-dimensional non-layered magnetic materials*

WANG Tao^{1)2)#} SHI Jiaxin^{1)2)#} XUE Wuhong^{1)2)†} XU Xiaohong^{1)2)‡}

1) (*Key Laboratory of Magnetic Molecules and Magnetic Information Materials of Ministry of Education, School of Materials Science and Engineering, Shanxi Normal University, Taiyuan 030031, China*)

2) (*Research Institute of Materials Science, Shanxi Key Laboratory of Advanced Magnetic Materials and Devices, Shanxi Normal University, Taiyuan 030031, China*)

(Received 30 August 2025; revised manuscript received 2 October 2025)

Abstract

Two-dimensional (2D) magnetic materials refer to nanomaterials with an extremely thin thickness that can maintain long-range magnetic order. These materials exhibit significant magnetic anisotropy, and due to the quantum confinement effect and high specific surface area, their electronic band structures and surface states undergo remarkable changes. As a result, they possess rich and tunable magnetic properties, showing great application potential in the field of spintronics. The 2D magnetic materials include layered materials, where layers are stacked by weak van der Waals forces, and non-layered materials, which are bonded via chemical bonds in all three-dimensional directions. Currently, most of researches focus on 2D layered materials, but their Curie temperatures are generally much lower than room temperature, and they are always unstable when exposed to air. In contrast, the non-layered structure enhances the structural stability of the materials, and the abundant surface dangling bonds increase the possibility of modifying their physical properties. Such materials

* Project supported by the National Key Research and Development Program of China (Grant No. 2024YFA1410200), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. U24A6002, 12174237, 52371245, 12241403), the Natural Science Foundation of Shanxi Province, China (Grant No. 202303021224009), and the Higher Educational Institutions Young Academic Leaders Program of Shanxi Province, China (Grant No. 2024Q015).

These authors contributed equally.

† Corresponding author. E-mail: xuewuhong@sxnu.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: xuxh@sxnu.edu.cn

are attracting increasing attention, and significant progress has been made in their synthesis and applications. This review first systematically summarizes various preparation methods for 2D non-layered magnetic materials, including but not limited to ultrasound-assisted exfoliation, molecular beam epitaxy, and chemical vapor deposition. Meanwhile, it systematically reviews the 2D non-layered intrinsic magnetic materials obtained in various types of materials in the past five years, as well as a series of novel physical phenomena emerging under the ultrathin limit, such as thickness-dependent magnetic reconstruction dominated by quantum confinement effects and planar topological spin textures induced by 2D structures. Furthermore, it also discusses the critical role played by theoretical calculations in predicting new materials through high-throughput screening, revealing microscopic mechanisms by analyzing magnetic interactions, as well as some important methods of modifying magnetism. Finally, from the perspectives of material preparation, physical mechanisms, device fabrication, and theoretical calculations, the current challenges in the field are summarized, and the application potential and development directions of 2D non-layered magnetic materials in spintronic devices are prospected. This review aims to provide comprehensive references and scientific perspective for researchers engaged in this field, thereby promoting further exploration of the novel magnetic properties of 2D non-layered magnetic materials and their applications in spintronic devices.

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

PACS: 75.50.-y, 75.70.-i, 81.07.-b, 85.75.-d

DOI: [10.7498/aps.74.20251177](https://doi.org/10.7498/aps.74.20251177)

CSTR: [32037.14.aps.74.20251177](https://cstr.cn/32037.14.aps.74.20251177)



二维非层状磁性材料的研究进展

王涛 史佳欣 薛武红 许小红

Research advances in two-dimensional non-layered magnetic materials

WANG Tao SHI Jiaxin XUE Wuhong XU Xiaohong

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 74, 227501 (2025) DOI: 10.7498/aps.74.20251177

CSTR: 32037.14.aps.74.20251177

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.74.20251177>

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

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

磁性二维材料的近期研究进展

Recent research advances in two-dimensional magnetic materials

物理学报. 2022, 71(12): 127504 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220301>

基于二维磁性材料的自旋轨道力矩研究进展

Research progress of spin orbit torque of two-dimensional magnetic materials

物理学报. 2024, 73(1): 017502 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231244>

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>

二维钒掺杂 Cr_2S_3 纳米片的生长与磁性研究

Growth and magnetic properties of two-dimensional vanadium-doped Cr_2S_3 nanosheets

物理学报. 2023, 72(24): 247501 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20231229>