

CVD 合成二维磁性材料的策略、表征及物性研究

张劲舒¹, 郑龙², 高藤华², 涂溶², 章嵩^{2*}

1. 凯盛科技集团有限公司

2. 武汉理工大学 材料复合新技术国家重点实验室

*. 通讯作者: 章嵩

摘要: 二维磁性材料一经发现便引起了广泛的关注, 它为探索新奇的物理现象和开发新型自旋电子器件提供了理想平台。二维磁性材料能够在单层极限下保持长程磁序, 其宏观磁性材料与材料层数、晶体结构等密切相关且易受外场调控。CVD 是一种自下而上的制备方法, 为二维磁性材料提供了一种简单、方便的合成技术, 可以精确控制二维磁性材料层数、尺寸、晶体结构。近年来, 通过 CVD 技术已成功合成了一些具有独特性质的超薄磁性材料。本文系统总结了近年来本征二维磁性材料的 CVD 合成策略, 并对这些磁性材料的表征和应用进行了讨论和回顾。最后, 提出了关于 CVD 合成二维磁性材料发展中迫切需要关注的一些问题。

关键词: 二维材料, 磁性材料, 化学气相沉积, 自旋电子学

1 引言

2004 年, 两位英国科学家 Geim 和 Novoselov 利用胶带撕出了原子级厚度的石墨烯, 同时也打开了二维(two-dimensional, 2D)材料的大门^[1]。如今, 数千种 2D 材料已被发现, 例如六方氮化硼(h-BN)^[2,3]、黑磷^[4,5]、过渡金属二卤代物(transition metal dichalcogenides, TMDs)^[6-8]等, 他们的电学^[9,10]、光学^[11,12]和机械性能^[13]表现出独特性质, 广泛应用于电子^[14,15]、光子^[16-18]、自旋电子器件^[19,20], 是后摩尔时代关键材料。

二维材料如果具有磁性, 意味着材料在原子级厚度中具有长程磁序。但在历史上一度认为二维磁有序是无法实现的。Mermin-Wagner 认为: 在有限温度范围内, 二维长程磁有序会

2789-9896 /© Shuangqing Academic Publishing House Limited All rights reserved.

Article history: Received September 10, 2023 Accepted October 16, 2023 Available online October 17, 2023

To cite this paper: 张劲舒, 郑龙, 高藤华, 涂溶, 章嵩(2023). CVD 合成二维磁性材料的策略、表征及物性研究 材料研究, 第1卷, 第2期, 1-18.

Doi: <https://doi.org/10.55375/jms.2023.1.2.1>

被热涨落轻易破坏^[21]。随着研究发现, 材料的磁各向异性可以通过打开带隙来抑制热涨落, 具有明显磁各向异性的二维材料在一定温度下磁有序可以稳定存在。早期, 人们通过对非本征二维非磁材料采取磁性掺杂^[22]、引入缺陷^[23]或近邻效应^[24]等策略引入磁性。然而, 这些策略引入的磁性通常很微弱且可控性差; 同时, 由于缺陷对载流子的散射作用, 大部分方法会降低材料原有的优异电学性能。2017 年,《Nature》杂志同时刊登了美国加州大学伯克利分校张翔课题和美国华盛顿大学许晓栋课题组的实验工作, 他们分别独立发现了本征长程铁磁序少层 $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ ^[25]和具有强各向异性本征铁磁序的单层 CrI_3 ^[26], 标志着二维磁性材料的大门正式开启。

二维磁性材料往往表现出新的性质和物理现象, 与它们对应的体相材料和传统磁性薄膜存在明显差异^[27]。例如, 二维 $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ 在低温下存在层数依赖的面外各向异性的铁磁性^[25]。块体 VSe_2 具有顺磁性^[28], 而实验制得单层 1T-VSe_2 在室温下依然保持铁磁性^[29]。双层 CrBr_3 中的反铁磁态和铁磁态可以由堆叠顺序来控制^[30]。对于恒定磁场下的双层 CrI_3 ^[31], 静电门可以控制其在铁磁态和反铁磁态之间转换。这些二维磁性材料展现出丰富且高度可调的磁学特性, 为探索优异的磁性下降到二维极限提供了一个完美的平台, 对打开新的自旋电子学和自旋电子学器件的大门尤为重要。

二维磁性材料的可控制备对调节它们的性质和构筑自旋电子器件具有重要意义。近年来, 人们已通过机械剥离^[25,32–34]、化学气相沉积(chemical vapor deposition, CVD)^[35–37]、化学气相输运(chemical vapor transport, CVT)^[38,39]、分子束外延(molecular beam epitaxy, MBE)^[40–42]和液相剥离^[43]等方法成功制备了各种二维磁性材料。在以上方法中, CVD 是一种自下而上的方法。CVD 为二维磁性材料的合成提供了一种简单、方便的制备方法, 而不像机械剥离法和 MBE 那样耗时、工艺复杂、价格昂贵。CVD 在制备高质量、大面积、物相/厚度可控的二维磁性材料方面展现出巨大的发展前景^[44–46]。

本文重点概括了 CVD 生长本征二维磁性材料的研究进展。首先介绍了近年来采用该技术制备的范德瓦尔斯(van der Waals, vdW)层状和共价非层状二维磁性材料的方法。生长方法可分为常规生长法、熔融盐辅助法、空间限域法、预处理前驱体法等。其次, 总结了表征二维材料磁性的技术。然后, 简单介绍其初步的应用。最后, 对二维磁性材料进行了总结和展望, 同时提出了 CVD 生长二维磁性材料面临的挑战。

2 合成策略

2.1 常规生长法

许多二维磁性材料可以在没有额外辅助情况下通过金属源前驱体和非金属源前驱体反应直接合成。为了精确控制反应速率, 具有较低熔点和适中挥发性的金属氧化物或氯化物常被用来作为金属源前驱体。生长温度、生长时间、源-基相对位置、载气种类和流速等参数决定了生长出的晶体厚度、晶畴尺寸、形状^[47]。

如图1所示, 北京航天航空大学宫勇吉课题组^[48]以 CrCl_2 和碲粉为前驱体, 成功在 SiO_2/Si 衬底上直接合成了层状二维铁磁性 CrTe_2 (图1(a)), 所得样品呈六边形纳米片, 样品厚度对生长温度和气氛非常敏感。例如, 将生长温度从973 K提高到993 K, 样品平均厚度从约1.2 nm(双分子层)增加到约47.9 nm(图1(b)), 此外, 在相同的生长温度下, 在一定范围内增加氢

气浓度会大大降低厚度。 CrCl_3 也可以作为Cr前驱体用于生长二维磁性材料，湖南大学段曦东课题组^[49]使用 CrCl_3 和硒粉作为前驱体，在二维 WSe_2 衬底上生长了 CrSe_2 (图1(c))，磁性 CrSe_2 和无悬挂键非磁性 WSe_2 衬底形成摩尔超晶格异质结，生长厚度可调至单层极限(约0.7 nm)。在 WSe_2 衬底上生长的 CrSe_2 纳米片的平均厚度高度依赖于生长温度，当衬底温度从700 °C增加到710 °C和720 °C时，厚度分别从4 nm上升到7 nm和10 nm，如图1(d)所示。一般来说，在较低衬底温度下生长更多地受动力学控制，前驱体快速地与二维纳米片上生长最快的边缘反应，增加二维晶体的横向尺寸。在较高的衬底温度下生长更多地受热力学驱动，表面能显著降低，导致材料更厚。值得注意的是， CrSe_2 展现出良好的空气稳定性，样品暴露于空气中数月之久都不会有明显变化(图 1(e))。

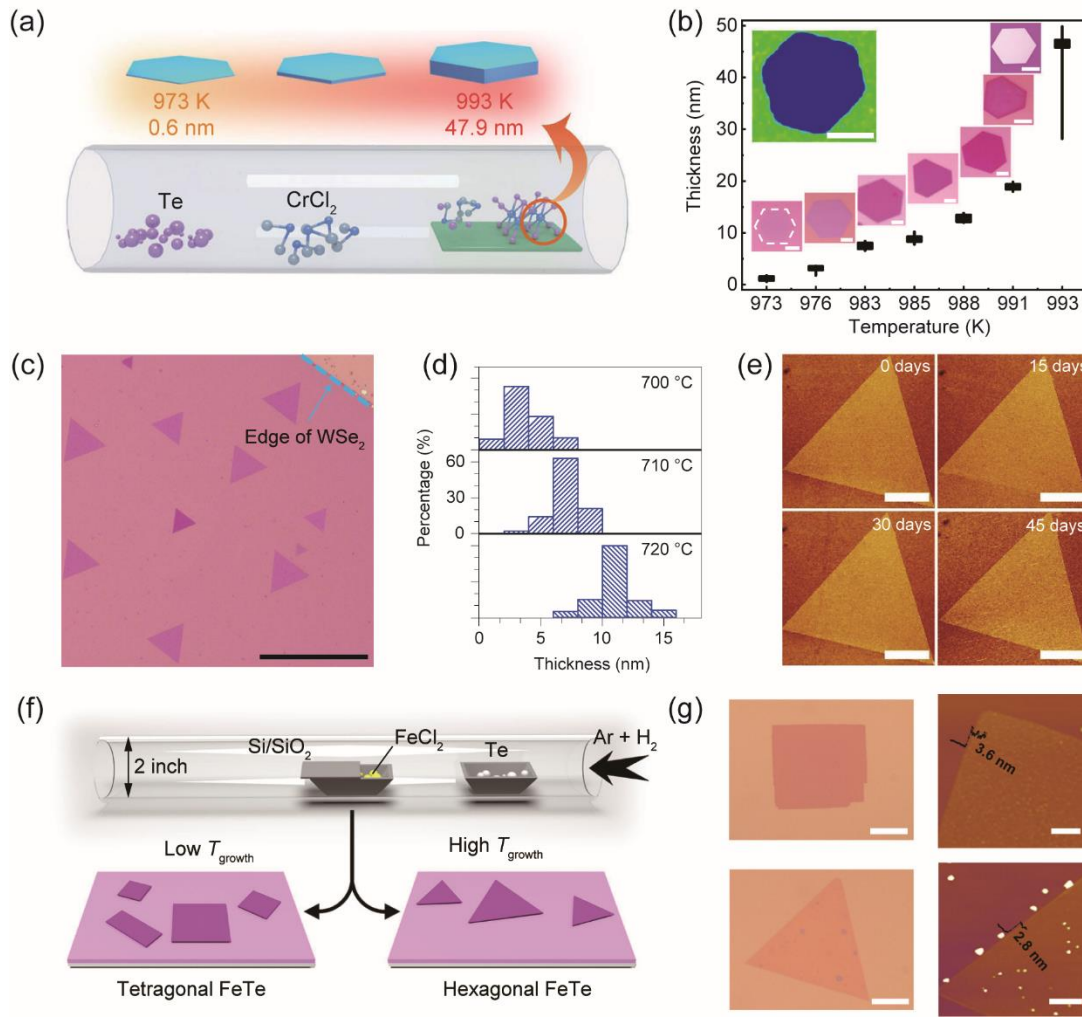


图1(a)CVD生长1T- CrTe_2 纳米片示意图；(b)1T- CrTe_2 纳米片厚度随生长温度变化的函数图和对应的光学显微镜图像；(c) WSe_2 衬底上生长的 CrSe_2 纳米片的光学图像；(d)生长温度为700、710和720 °C时，对应的 CrSe_2 纳米片的厚度分布；(e)单层 CrSe_2 在空气中暴露不同时间后的原子力显微镜图像；(f)CVD法合成FeTe纳米片的过程示意图；(g)四方和六方FeTe光学图像和原子力显微镜图像。

Fig. 1. (a) Schematic view of the growth of 1T- CrTe_2 nanosheets by CVD; (b) The 1T- CrTe_2 nanosheets thickness as a function of growth temperature with the corresponding

Optical images; (c) Optical image of the CrSe₂ nanosheets on WSe₂ substrate; (d) At growth temperatures of 700, 710 and 720° C, the thickness distributions of CrSe₂ nanosheets; (e) Atomic force microscopy images of monolayer CrSe₂ after exposure in air for different durations; (f) Illustration of the process of synthesizing FeTe nanosheets by CVD; (g) Tetragonal and hexagonal FeTe optical images and atomic force microscopy images.

非层状二维磁性材料同样可以利用常规生长法直接合成。如图 1(f-g)所示, 南洋理工大学刘政课题组^[27]采用常规生长法通过控制生长温度, 合成出了层状四方和非层状六方FeTe纳米片, 厚度分别可达3.6和2.8 nm。华中科技大学常海欣课题组^[50]以MnCl₂和碲粉为前驱体, 在云母衬底上vdW外延生长了非层状二维 α -MnTe, 他们分析了气体流量对 α -MnTe厚度的影响, 固定氩氮比为4:1, 当气体流量分别为200、300、400和500 sccm时, 样品平均厚度从75 nm、52 nm和50 nm单调减小到34 nm。高流速的载气会带走悬浮在云母上的团簇, 降低了晶体表面的前驱体浓度和成核概率, 使生长更受动力学控制。美国莱斯大学楼峻^[51]等报道了利用FeCl₂ · 4H₂O和O₂合成了具有室温铁磁性且空气稳定性的Fe₂O₃纳米片。

常规生长法是一种简单且便利的CVD合成方法。但由于前驱体挥发性一般较小, 难以控制生长厚度。为了精确控制厚度, 熔融盐辅助CVD更为有效。

2.2 熔融盐辅助CVD

熔融盐辅助CVD是合成厚度可控的高质量二维材料的最佳方法之一。在金属前驱体中添加少量盐添加剂(如NaCl、KCl), 可以降低这些具有高熔点和低蒸汽压的反应物熔点, 从而显著增加质量通量。此外, 氯化物作为某些金属氧化物的中间产物, 具有较好的蒸发温度和良好的硫化倾向^[52]。对于某些特定碱金属卤化物中的碱金属离子可作为一种高效的催化剂, 使生长能垒降低^[53]。这三种机制协同提高了总反应速率。刘政^[52]等人通过在金属前驱体中添加NaCl和KI合成了47种二维TMDCs, 包括32种二元化合物, 13种合金, 以及2种异质结化合物。

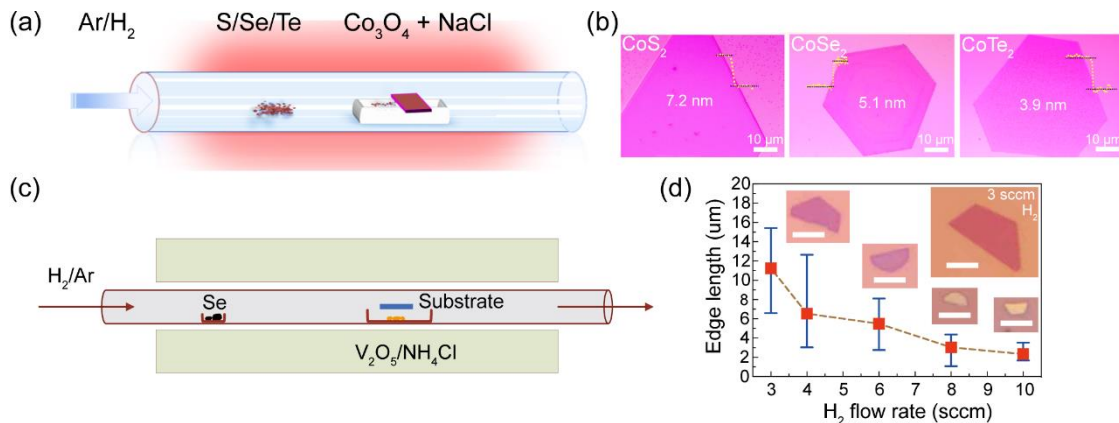


图2(a)CoX₂ (X = S, Se, and Te)的生长方法示意图; (b)超薄CoS₂、CoSe₂和CoTe₂纳米片在SiO₂/Si上的光学显微图像和高度特征; (c)熔融盐辅助CVD生长VS₂示意图; (d)VS₂纳米片的横向长度与氢流量的关系。

Fig. 2. (a) Schematic illustration of the growth process of CoX₂ (X = S, Se, and Te); (b)

OM images and height profiles of ultrathin CoS_2 , CoSe_2 , and CoTe_2 nanoplates on SiO_2/Si ; (c) Schematic of Sublimed-salt assisted CVD growth of VSe_2 ; (d) The lateral length of VSe_2 nanosheets as a function of hydrogen flow rate.

二维磁性材料同样可以通过该方法制备。如图2(a-b)所示, 北京航天航空大学宫勇吉课题组^[54]报道了在前驱体中添加 NaCl 成功合成了层状二维 CoX_2 ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$), 生长温度对 CoX_2 的横向尺寸和形状有显著的控制作用。 CoX_2 晶体的形貌主要表现为六边形或三角形(图2(b)), 横向尺寸范围为 $5 \sim 100 \mu\text{m}$, 厚度分布在 $1.18 \sim 20 \text{ nm}$ 范围内。熔融盐辅助CVD也可以制备非层状二维磁性材料。采用 Cr ^[55]和 CrCl_3 ^[56]作为前驱体时, NaCl 的加入对降低前驱体熔点以及在云母上沉积原子级薄菱形铁磁 Cr_2S_3 的能垒起着关键作用, 厚度可达 1.9 nm 。值得注意的是, 对于非层状二维材料生长, 云母衬底比 Si/SiO_2 衬底更具有优势。云母属于范德华材料, 面外无悬挂键使得其具有较强的化学惰性, 不会和在其上生长的二维材料成键。使非层状二维材料, 回归传统的层状/岛状生长模式。

升华盐 NH_4Cl 是另一种辅助盐。除了降低前驱体熔点和生成高挥发性中间产物外, NH_4Cl 最突出的优点是, 由于升华后的 NH_4Cl 完全分解为气态 NH_3 和 HCl , 可以被载气带走, 因此能够合成出高质量的晶体, 而表面没有化学残留物沉积。如图2(c)所示, 中国科学院物理研究所高鸿钧课题组使用 V_2O_5 与 NH_4Cl 的混合粉末作为V前驱体合成了 VSe_2 ^[57], 由于稳定和良好的生长过程, VSe_2 纳米片可以直接在各种基底上生长, 包括 SiO_2/Si 、蓝宝石、玻璃, 甚至柔性聚酰亚胺。深圳大学刘洪涛报道了采用1:1(wt)混合的 $\text{FeO}/\text{NH}_4\text{Cl}$ 粉和 Se 粉作为前驱体, 成功制备了具有层状结构的 FeSe_2 ^[58], 通过控制 Fe 源与云母衬底的距离, 可以控制合成出不同厚度(约 $10 \sim 92 \text{ nm}$)和尺寸(约几百到几百微米)的 FeSe_2 纳米片。

通过选择合适的辅助盐和前驱体, 几乎所有的层状或非层状材料都可以通过这种方法合成。然而, 阳离子(如 Na^+)和阴离子(如 Cl^-)的残留可能会导致掺杂以及稳定性差的问题, 相关机理有待进一步研究。

2.3 空间限域CVD

空间限域CVD是在衬底区域构造一个前驱体密度极低的局部微反应器, 使生长过程限制在低生长速率下, 生长过程由动力学主导, 抑制材料沿面外方向生长。该方法已被证明是一种生长二维磁性材料的有效方法^[59]。如图3(a-b)所示, 刘政课题组通过空间限域法首次在 SiO_2/Si 衬底上合成了单层 Fe_xGeTe_2 ^[60], 当Te前驱体与Fe/Ge前驱体保持在 5 cm 处时, 得到了非常厚的 Fe_5GeTe_2 ; 当距离为 10 cm 时, Fe_5GeTe_2 的生长效果达到最佳; 当距离保持在 15 cm 时, Fe_5GeTe_2 纳米片为不完全生长。华中科技大学翟天佑课题组报道了采用空间限域法在云母衬底上合成了非层状 Cr_2S_3 纳米片^[46]。通过设置两片云母衬底之间的间隙小于 100 m , 使低熔点前驱体如 CrCl_2 的高饱和蒸汽压可以提供更适中的源浓度, 在中等生长速率下得到更薄的纳米片。北京大学侯仰龙课题组采用空间限域CVD合成了超薄的室温磁性 Fe_7Se_8 纳米片^[61], 研究表明在反应室中适当的供应和控制 Se 浓度是合成高质量的非化学计量 Fe_7Se_8 纳米片的关键。

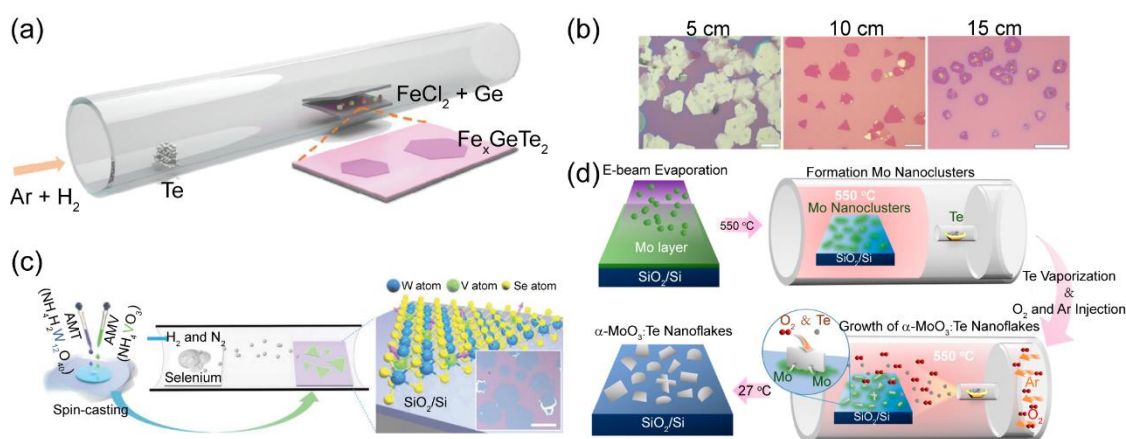


图3(a) Fe_xGeTe_2 纳米片的空间限域CVD合成方法示意图；(b)不同Te前驱体至Fe/Ge前驱体距离下合成的 Fe_5GeTe_2 纳米片光学图像；(c)将液体W与V前驱体混合的V掺杂 WSe_2 前驱体预处理示意图，插图显示了CVD生长的V掺杂 WSe_2 单分子层的光学图像；(d) $\alpha\text{-MoO}_3\text{:Te}$ 纳米片通过蒸发沉积Mo层作为前驱体的预处理前驱体示意图。

Fig. 3. (a) Schematic of the space confined CVD synthesis method for making Fe_xGeTe_2 flakes. ; (b) Optical images of Fe_5GeTe_2 nanosheets synthesized at distances from different Te precursors to Fe/Ge precursors; (c) Schematic of the pretreatment of precursors for V-doped WSe_2 by mixing liquid W with V precursors. The inset shows optical image of CVD-grown V-doped WSe_2 monolayer; (d) Schematic illustration of the pretreatment of precursors for $\alpha\text{-MoO}_3\text{:Te}$ nanoflakes from Mo layer deposited by evaporation as precursor.

空间限域CVD在合成超薄非层状二维材料方面具有独特的优势。到目前为止，应用该方法制备的二维磁性材料种类有限，其对厚度的可控性有待进一步发展。

2.4 预处理前驱体

预处理前驱体法是在生长前，首先将金属前驱体均匀地覆盖在衬底上，然后再与非金属前驱体反应生成具有满意可控性和形貌的二维材料。这种方法能够有效解决传统CVD生长条件重复性和均匀性差的问题。预处理的前驱体薄膜可以通过热蒸发^[62]、磁控溅射^[63]、旋涂^[64]和金属箔^[65]的直接热处理来制备。

由于可以精确控制前驱体薄膜中金属比例，这种方法有利于制备二维合金材料。韩国成均馆大学石俊云报道了通过旋涂的方法预先在 SiO_2/Si 衬底上旋涂给定原子比的V和W液体前驱体，成功合成了单层 $\text{V}_x\text{W}_{1-x}\text{Se}_2$ ^[64]，分析发现产物中V和W的比值与标称值非常相似，表明其易于控制合金化程度(图3(c))。此外，涂覆在衬底上的前驱体的数量对纳米片的质量有显著的影响。韩国东国大学李东进报道了利用前驱体预处理法在 SiO_2/Si 衬底上合成出具有室温铁磁性的超薄 $\alpha\text{-MoO}_3\text{:Te}$ ^[62]纳米片。首先在550 °C温度下对2 nm厚的Mo薄膜进行热成核，然后在550 °C的气相外延室中，让蒸发的Te和注入的 O_2 气体与Mo原子反应，最终生成了超薄 $\alpha\text{-MoO}_3\text{:Te}$ 纳米片(图3(d))。高产量的纳米片为后续测量其磁学特性提供了足够样品。

采用预处理前驱体的CVD生长是制备杂原子掺杂二维磁性材料的重要手段，且易于控制掺杂浓度和掺杂均匀性。但预处理前驱体在衬底上不经过挥发直接进行反应，存在生长晶体

质量低、晶体尺寸小的风险。

3 二维材料的磁性表征

虽然众多的二维材料已通过CVD法成功合成,但由于严重的热波动和器件制造过程会快速破坏二维磁性,表征二维材料的磁性性质仍然是一个主要的挑战。在本节中,简要回顾和讨论了用CVD法生长二维材料的磁性表征方法。

3.1 磁化测量

超导量子干涉仪(superconducting quantum interference device, SQUID)是一种将磁通转化为电压的磁通传感器,其基本原理是基于超导约瑟夫森效应和磁通量子化现象^[66]。SQUID通过测量磁化与磁场(M-H)曲线和磁化与温度(M-T)曲线能够揭示样品总磁矩,是一种CVD生长二维材料常用的磁性表征手段。在M-H曲线中出现的磁滞回线是铁磁性的强烈标志。通过比较场冷(FC)M-T曲线和零场冷(ZFC)M-T曲线,可以得到材料的磁基态信息。宫勇吉课题组用SQUID分析了1T-CrTe₂晶体的磁性特征随厚度从~40 nm减小到~3 nm的变化,结果显示易磁轴由面内向面外方向变化,临界厚度在10 nm左右(图4(a-c))^[48]。如图4(d)所示,武汉大学史建平课题组利用SQUID表征了二维ε-Fe₂O₃的磁性特征,结果显示随着温度的降低,FC磁化强度总体呈增加趋势,与ZFC磁化强度存在明显的差异,证实了二维ε-Fe₂O₃的铁磁性,居里温度(T_C) \approx 291 K,表明二维ε-Fe₂O₃的高温磁序^[67]。

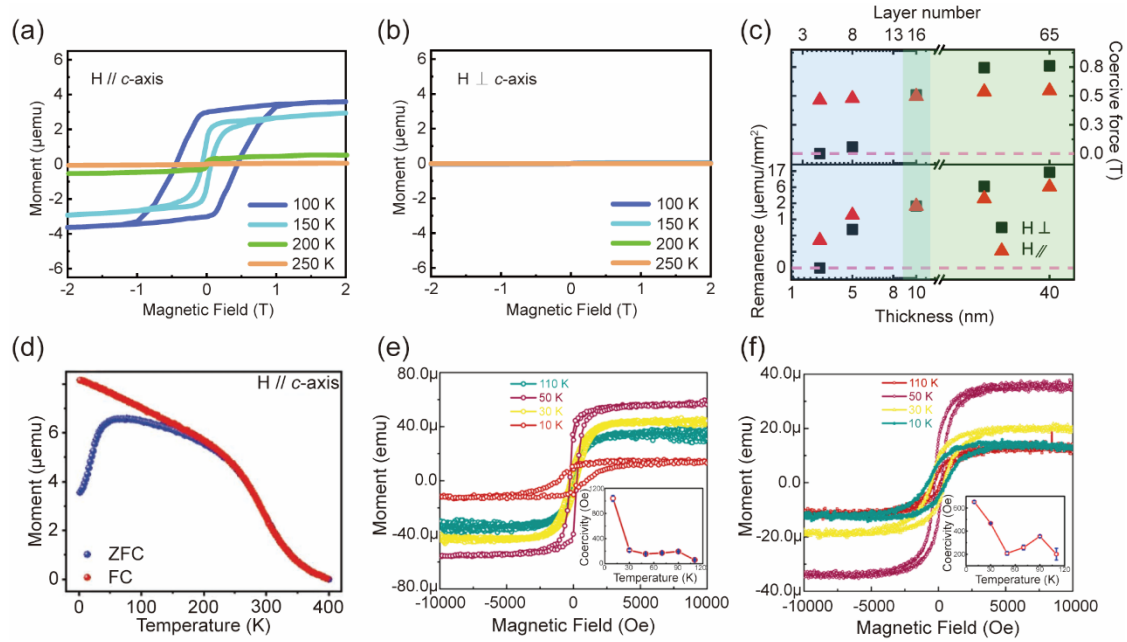


图4 在平行(a)和垂直(b)于晶体c轴的磁场下,厚度为~3.0 nm的1T-CrTe₂薄片的磁滞回线;(c)不同厚度1T-CrTe₂样品的零场剩磁和矫顽力;(d)垂直磁场为100 Oe的二维 ε-Fe₂O₃的温度依赖磁矩;不同温度Cr₂S₃在平行磁场(e)和垂直磁场(f)下通过VSM得到磁滞回线。

Fig. 4. Magnetic hysteresis loops for 1T-CrTe₂ flakes with a thickness of ~3.0 nm under the magnetic field parallel (a) and vertical (b) to the c-axis of the crystal; (c) Remanence and coercive force at zero field for 1T-CrTe₂ samples of various thicknesses; (d) Temperature-dependent magnetic moment of 2D ε-Fe₂O₃ with a vertical magnetic field at 100 Oe; Magnetic hysteresis loop obtained by VSM of Cr₂S₃ at different temperature in

parallel magnetic field (e) and vertical magnetic field (f).

振动样品磁强计(Vibrating Sample Magnetometer, VSM)是另一种质量依赖的磁性表征方法。采用电磁感应原理,样品在一组探测线圈中心以固定频率和振幅振动,用锁相放大器测量振动产生的信号,然后计算出待测样品的磁矩^[68]。VSM也可以测量M-H曲线和M-T曲线。湖南大学段曦东课题组利用VSM表征了VTe₂和NbTe₂的铁磁性行为以及TaTe₂的顺磁性行为^[45]。如图4(e-f)所示,中国国家纳米科学中心何军课题组通过VSM测量了Cr₂S₃对平行和垂直磁场的磁响应^[56]。在平行和垂直磁场作用下,在120 K以下可以发现明显的磁滞,这表明Neel温度(T_N)高于120K。

然而, VSM的测量精确度低于SQUID。此外,使用SQUID和VSM等质量依赖的方法测量超薄二维材料的磁信号也受到严重限制。一方面,由CVD制备的二维材料的样品质量较小以及极小的厚度可能会导致明显低于检测极限的磁响应。另一方面,二维材料总是生长在厚度比超薄纳米片厚得多的衬底上。这些衬底中的磁性杂质信号或衬底的抗磁信号可能会高于二维材料的信号,导致对材料磁性能的错误评估^[64,69]。

3.2 磁输运

不同于用SQUID或VSM获得的大量不同厚度和尺寸的纳米片的总体磁性,具有一定形貌和厚度的单个纳米片的磁性可以通过磁电测量得到。因此,厚度相关的传输测量可以准确地弄清二维材料的内在磁特性。例如,高鸿钧课题组用熔融盐辅助CVD生长了厚度从2.48 nm(约4层)到几十纳米的VSe₂,并对不同厚度的VSe₂进行了磁输运测量(图5(a))。在厚的(>9.6nm)VSe₂纳米片中观察到大的非饱和线性磁阻(magnetoresistance, MR),具有很强的三维电荷密度波(charge density wave, CDW)传输性质,这可能是由于CDW在费米面的热点引起的散射导致的。随着厚度的减少,CDW状态和线性MR被明显抑制,在4.6 nm厚(约7L)的VSe₂纳米片中,在温度低于10 K时,明显出现了非饱和二次MR的准2D传输和弱反局域(weak antilocalization, WAL)效应。WAL效应可以被Hikami-Larkin-Nagaoka(HLN)方程完美地拟合,表明其电子-电子相互作用为主的去杂机制^[57]。

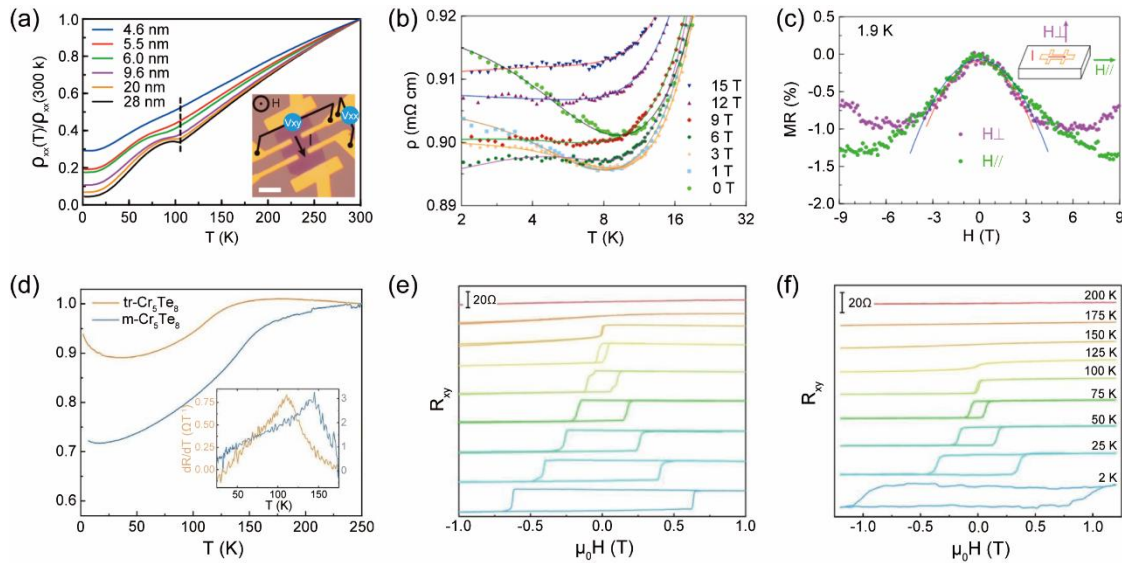


图5(a)4.6 ~ 28 nm不同厚度VSe₂纳米片的温度依赖性纵向电阻率,表明28 nm VSe₂纳米片

明显的 T_{CDW} ; (b)不同磁场下的对数低温依赖电阻率, 实线拟合于近藤模型; (c)1.9 K下横向和纵向磁阻, 通过表达式 $MR(\%) = aH^2 + b$ 获得的低磁场的拟合(实线); (d)厚度为6 nm的tr-Cr₅Te₈和m-Cr₅Te₈温度依赖纵向电阻; 分别在6 nm厚的 tr-Cr₅Te₈器件(e)和m-Cr₅Te₈器件(f)上测量的磁场(面外)扫描温度依赖霍尔电阻。

Fig. 5. (a) Temperature-dependent longitudinal resistivity of VSe₂ nanosheets with different thickness from 4.6 to 28 nm, indicating the evident T_{CDW} of the 28 nm VSe₂ nanosheet; (b) Logarithmic low-temperature-dependent resistivity under different magnetic fields. Solid lines are fits to the Kondo model; (c) Transverse and longitudinal MR with low magnetic field fits (solid lines) to expression $MR(\%) = aH^2 + b$ at 1.9 K; (d) Temperature dependence of the longitudinal resistance of tr-Cr₅Te₈ and m-Cr₅Te₈ with the thickness of 6 nm, respectively; Temperature-dependent magnetic field (out-of-plane) sweeps of the Hall resistance measured on the 6 nm thick tr-Cr₅Te₈ device (e) and 6 nm thick m-Cr₅Te₈ device (f), respectively.

磁输运可以为初步了解磁序的起源和新的磁现象提供一个平台。高鸿钧课题组研究了CVD生长的不同厚度VTe₂磁输运特性。如图5(b-c)所示, 输运研究表明, 在单个多层金属VTe₂纳米片中, 没有固有的长程铁磁性迹象, 而是存在局域磁矩。局域矩引起了近藤效应, 在电阻率最小值以下, 无论磁场方向如何, 电阻率随温度和负磁阻的降低的对数递增。而对于超薄的VTe₂纳米片, 近藤效应被增强的e-e相互作用或更少的间隙钒离子所抑制^[70]。

反常霍尔效应是一种不需要外加磁场即可存在的霍尔效应。它普遍存在于铁磁材料中, 其反常霍尔电阻与铁磁材料磁矩成正比关系, 使其成为观察各种磁性材料微观磁矩方向的重要手段。一些磁性材料可以仅仅通过调节生长温度来制备不同的相。刘政课题组利用反常霍尔效应分析了CVD生长的三方Cr₅Te₈和单斜Cr₅Te₈的铁磁性。厚度为6 nm的三方相与单斜相Cr₅Te₈纵向电阻在降温过程中表现出明显的相变过程, 电阻-温度曲线的一阶导数的峰值位置表明三方相与单斜相Cr₅Te₈样品的居里温度分别为125 K和150 K(图5(d))。在居里温度以下, 三方相与单斜相Cr₅Te₈在外磁场作用下霍尔电阻发生跳变, 并呈现出明显的滞回现象, 证明了二维Cr₅Te₈面外的自发磁化和铁磁长程有序(图5(e-f))^[71]。

3.3 磁光测量

磁光效应是材料磁矩对光的直接影响, 是一种能够帮助研究者精确分析磁序的技术, 其中磁光克尔效应(magneto-optic kerr effect, MOKE)和反射磁圆二色性(reflective magnetic circular dichroism, RMCD)已被广泛应用于分析二维材料的磁性。磁光测量除了精度高、测量时间短外, 还是无需接触样品表面的无损检测。

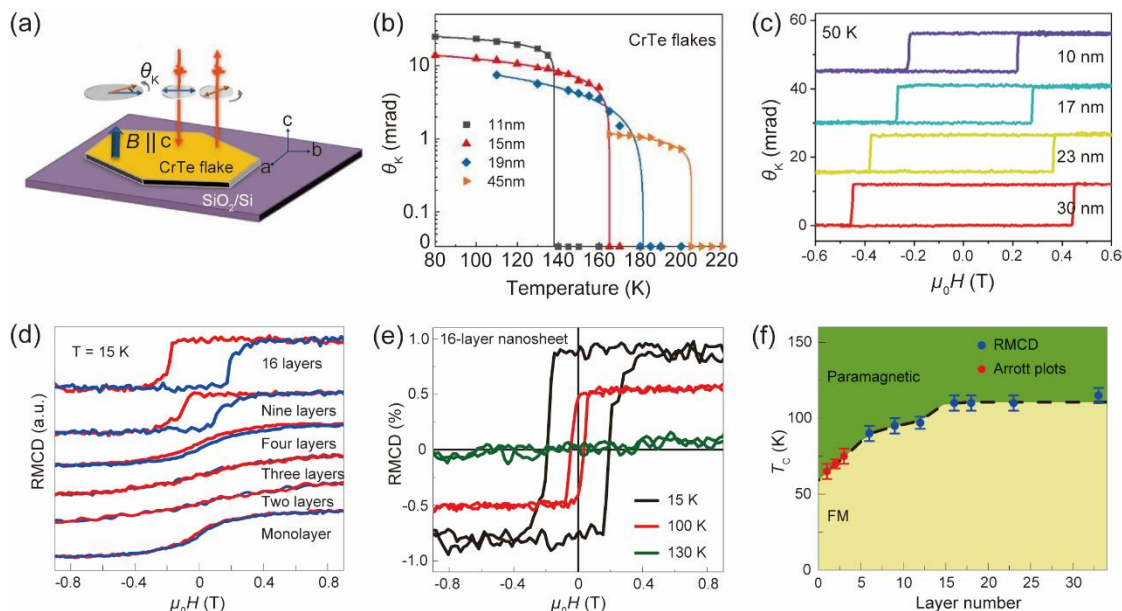


图6(a)CrTe纳米片的MOKE测试示意图；(b) θ_K 作为厚度为11、15、19和45 nm的CrTe纳米片的温度函数；(c)50 K时测得的厚度为10、17、23和30 nm的Cr₅Te₈纳米片的磁滞回线；(d)在15 K下不同层数的CrSe₂纳米片的RMCD信号；(e)不同温度下16层CrSe₂纳米片的RMCD信号；(f)层数与温度的CrSe₂的磁相图。

Fig. 6. (a) Schematic of the MOKE measurement of the CrTe nanosheet; (b) θ_K as a function of temperature for CrTe nanosheets with thicknesses of 11, 15, 19, and 45 nm; (c) Hysteresis loops of Cr₅Te₈ nanosheets with thicknesses of 10, 17, 23, and 30 nm measured at 50 K; (d) RMCD signals of the CrSe₂ nanosheets with varying layer numbers at 15 K; (e) RMCD signals of the 16-layer CrSe₂ nanosheet at different temperatures; (f) Magnetic phase diagram for CrSe₂ of layer number versus temperature.

磁光克尔效应描述了线偏振光与磁性物质相互作用后反射光偏振态的改变。当入射光照到磁性材料表面时，因磁性材料的畴结构强度和方向以及对反射光的反射情况各不相同，能够提供一个信号强度的空间图谱^[72,73]。如图 6(a-b)所示，华中科技大学韩俊波课题组用CVD方法成功地生长了CrTe，并用磁光克尔技术研究了其磁性。结果表明，CrTe纳米片具有硬磁性和垂直各向异性。随着厚度从45 nm减小到11 nm，CrTe的居里温度从205 K降低到140 K，硬磁性保持良好^[74]。陕西师范大学徐华课题组与韩俊波合作报道了一种空气稳定且具有厚度可调的铁磁性二维Cr₅Te₈材料，利用磁光克尔技术研究了Cr₅Te₈纳米片厚度依赖的磁性。明显的磁滞回线和尖锐的矩形边缘表明Cr₅Te₈纳米片具有铁磁有序性和强的面外自旋极化(图 6(c))。随着Cr₅Te₈厚度从10 nm增加到30 nm， T_C 从100 K单调增加至160 K^[75]。在磁光克尔技术的帮助下，人们首次证实原子二维本征磁性材料的存在。在未来的研究工作中，我们可以利用该技术来完善二维磁性材料的物理图像，并在超快和微纳米尺度下扩展材料的磁动力学特性。

磁圆二色性是由材料磁有序诱导产生，当磁性材料放置于一定的外加磁场中，其磁有序导致材料对于左旋和右旋光吸收出现差异，通过分析出射的椭圆偏振光的振幅及相位等信息

可以获得材料的磁性状态^[76]。段曦东课题组利用 RMCD 技术分析了不同层数的 CrSe_2 的磁性。结果表明矫顽力随层数的增加而增加，并在 16 层或以上的厚度时达到饱和，并根据不同温度下的 RMCD 数据，绘制了 CrSe_2 纳米片的层数与温度的磁相图(图 6(d-f))^[49]。宫勇吉通过 RMCD 测量结果验证了超薄 1T- CrTe_2 晶体的铁磁序，在厚度为 7.5 nm 的晶体中，磁信号在 212 K 左右消失，与较厚的晶体($d \sim 19.0$ nm, $T_c \sim 167$ K)显著上升。RMCD 证实了 T_c 随着厚度的减少而单调地增加，范围从 ~ 130.0 到 ~ 7.5 nm^[48]。磁圆二色性测量不仅可以获得材料原子自旋和轨道磁矩等信息，还可以测量微区样品的磁性，是一种独特的磁性测量方法。

3.4 磁力显微镜

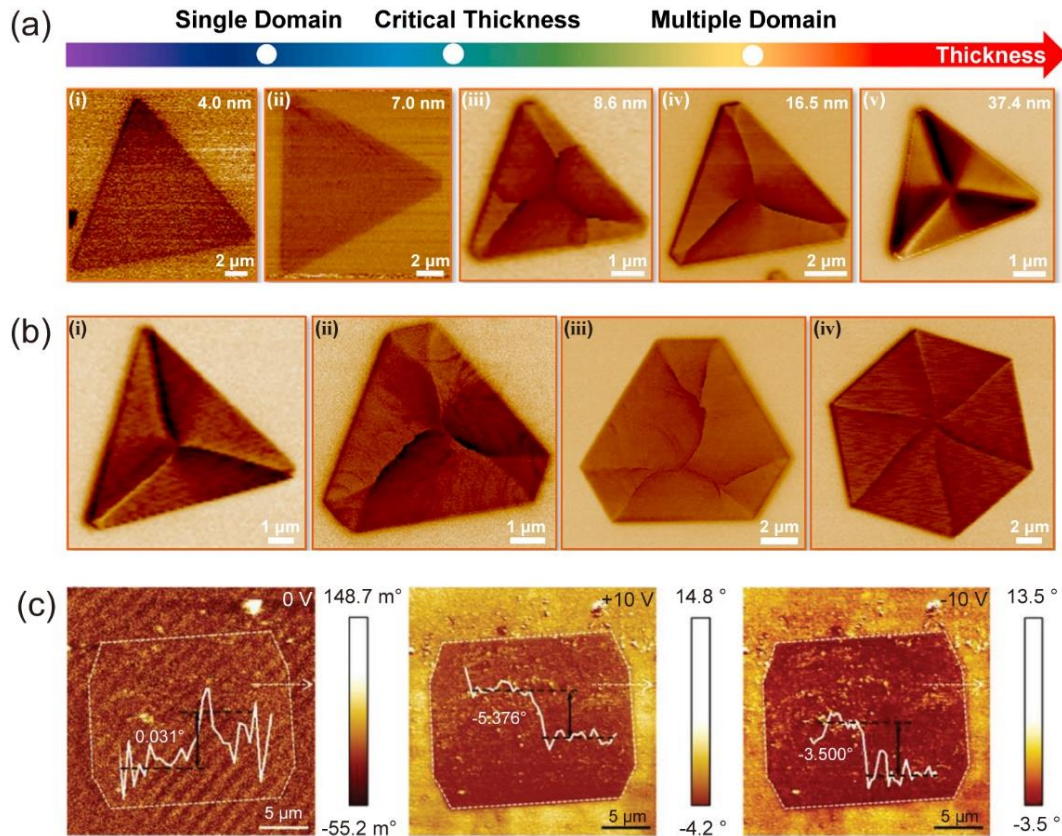


图7(a)不同厚度二维铁烯的MFM图像；(b)不同几何形状二维铁烯的MFM图像；(c)分别施加 0、+10和-10 V电压后厚度 ≈ 10.2 nm的矩形 $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 单晶的MFM图像。

Fig. 7. (a) MFM images of 2D ironene with different thicknesses; (b) MFM images of 2D ironene with different geometrical shapes; (c) MFM images of a rectangular $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ single crystal with the thickness of ≈ 10.2 nm, after applying the voltages of 0, +10, and -10 V, respectively.

磁力显微镜(magnetic force microscopy, MFM)具有表面敏感性，能够探测到极小的磁偶极矩，可以直接探测到二维材料的磁序。MFM 其实就是一种原子力显微镜，通过磁性探针扫描磁性样品，检测探针与磁性样品表面的相互作用以重构样品表面的磁性结构^[77]。例如，

侯仰龙课题组利用 MFM 对二维铁烯在室温下的磁畴结构进行研究,当厚度在 4.0 和 7.0 nm 左右时,为单畴结构。与云母衬底相比,材料平面内的信号呈现出负的相位,由此表明样品与磁性针尖之间存在相互吸引的作用,即表明样品在室温下具有铁磁性。当铁烯的厚度增加到 8.6 nm 以上时,出现了平面内卷曲的多畴结构(图 7(a))^[78]。此外,二维铁烯的磁畴结构与其几何形状也密切相关,如图 7(b)所示,随着铁烯的几何形状由正三角形变为截角三角形,再变为正六边形的过程中,其磁畴结构也从 120° 对称的畴结构变为 6 个不等面积的磁畴,再变为 6 个 60° 对称的磁畴结构。他们还报道了采用 MFM 研究单个 Fe₇Se₈ 纳米片的磁结构。随着厚度的减小,磁信号减弱,畴结构变得更加复杂,但当厚度低至 7.8 nm 时,磁畴仍然明显。每个 Fe₇Se₈ 纳米片的磁性结构都是多畴的。磁信号在环境大气中放置 2 h 后保持不变,显示出相对稳定性^[61]。

史建平课题组对转移到 SiO₂/Si 上的原子薄的 ε-Fe₂O₃ 纳米片进行了电场辅助的 MFM 测量(图 7(c))。对于厚度约为 10.2 nm 的矩形 ε-Fe₂O₃ 单晶,在 0 V 下检测到 ε-Fe₂O₃ 与 SiO₂/Si 衬底之间的相位偏差为 0.031°。然而,进一步增加电压从+1 到+10 V,相位偏差从 -0.060°增加到-5.376°,高度暗示了原子薄 ε-Fe₂O₃ 的强大磁电耦合和电场对磁性的强控制能力。此外,在去除电场后,磁域恢复了原始状态,重新证实了原子厚度较薄的 ε-Fe₂O₃ 中的磁电耦合^[67]。

MFM 可以直接获取二维磁性材料的磁结构信息,是观察材料微磁分布的可靠技术。此外,通过丰富磁力显微镜技术测试条件,该技术可以用于研究材料的磁电耦合等特性。

4 初始应用

二维材料异质结可以通过机械剥离法轻易的制备,针对机械剥离法获得的二维磁性材料已开展了一定的应用相关研究。然而,由于通过 CVD 成功合成的材料种类有限,同时其异质结的制备工艺也更加复杂,因此,基于 CVD 生长的二维磁性材料的应用相关研究很少。但是,CVD 作为一种二维磁性材料可控合成的有效技术,其生长的二维磁性材料同样地为磁电、磁光和自旋电子器件应用提供了理想的候选材料。

如图 8(a-c)所示,翟天佑课题组采用空间限域 CVD 制备了半导体 α-MnSe 纳米片。二维 α-MnSe 晶体中存在的磁振子和缺陷赋予其自身 550 ~ 880 nm 的宽光谱发光、紫外-近红外宽光谱光响应和优秀的紫外光探测性能(出色的响应度(521.8 AW⁻¹)、超高的外延量子效率(1.76 × 10⁵%)和优秀的探测率(3.46 × 10¹¹ Jones)),性能优于大多数二维材料的器件性能^[60]。这种新型二维磁性半导体 α-MnSe 是研究磁-光或者磁-光电性能的合适载体,在高性能宽光谱光电探测器方面具有巨大的应用潜力。

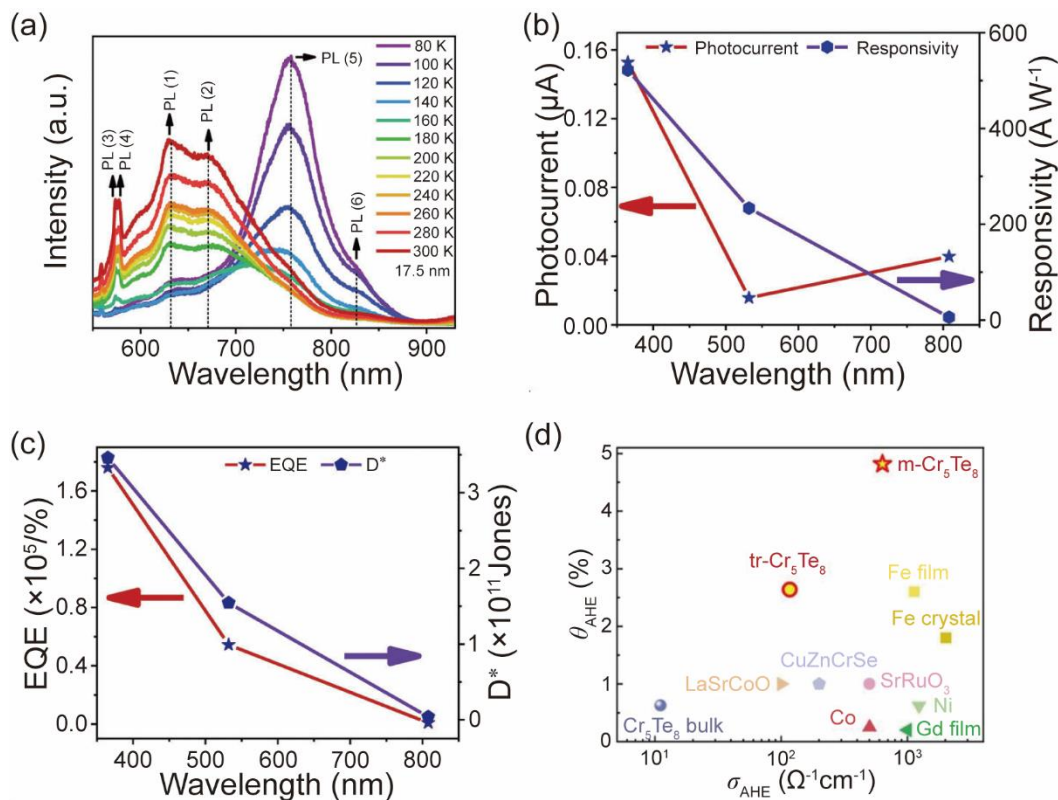


图8(a)从80到300 K获得的 α -MnSe纳米片的温度依赖性PL光谱；室温和大气条件下 α -MnSe基光电探测器在不同激发波长下的(b) I_{ph} 和 R_{λ} 与(c)EQE 和 D^* ；(d)Cr₅Te₈纳米片的异常霍尔电导率和异常霍尔角与其他金属铁磁材料的比较。

Fig. 8. (a) Temperature-dependent PL spectra of α -MnSe nanosheets collected from 80 to 300 K; (b) I_{ph} and R_{λ} , and (c) EQE and D^* at various excitation wavelengths of α -MnSe-based photodetector at room temperature and atmospheric conditions; (d) Comparison of the anomalous Hall conductivity and anomalous Hall angle of Cr₅Te₈ nanosheets with other metallic ferromagnetic materials.

刘政课题组通过异常霍尔效应研究了三方相与单斜相二维 Cr₅Te₈ 铁磁性。提取出了二维 Cr₅Te₈ 的反常霍尔角，其中三方相的二维 Cr₅Te₈ 霍尔角为 2.7%，单斜相的为 5%，高于传统铁磁材料，且远大于块体 Cr₅Te₈ 的反常霍尔角(图 8(d))。标度关系分析发现，二维 Cr₅Te₈ 中反常霍尔效应产生的机制主要为斜散射机制和本征机制，其中斜散射机制贡献的指数因子，相比传统铁磁材料铁和镍提高了两个数量级。较高的斜散射指数因子以及反常霍尔电导与纵向电导之间二次方的标度关系，使二维 Cr₅Te₈ 在合理的纵向电导范围内更容易实现较大的反常霍尔电导，如当纵向电导率为 $2 \times 10^5 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 时，二维 Cr₅Te₈ 就可以实现 45 度的反常霍尔角，而传统铁材料则需要大于 $10^8 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 的电导率才可获得相同的反常霍尔角^[71]。具有巨反常霍尔角的二维 Cr₅Te₈ 的获得，有望推动二维极限下量子反常霍尔效应的实现，对于新一代霍尔器件，尤其是量子反常霍尔器件的研发尤为重要。

5 总结与展望

二维磁性材料具有新奇的量子特性和引入时间、空间反演破缺的能力，是下一代自旋、

谷电子器件的核心材料。与传统电荷器件相比,控制自旋翻转所需的能量低至飞焦水平,以及由于自旋-光相互作用的存在,发展二维磁性材料量子器件对低功耗存储和电光集成系统具有重要的应用价值。CVD 为二维磁性材料提供了一种简单、方便的合成技术,而不像机械剥离法和 MBE 那样耗时、工艺复杂、价格昂贵。CVD 在高质量、大面积、物相/厚度可控的二维磁性材料方面展现出巨大的发展前景。本综述从本征二维磁性材料研究背景、CVD 合成策略、磁性表征技术以及初始应用等方面总结了该领域最近的研究进展。

尽管 CVD 生长二维磁性材料领域发展迅速,但在这一广阔的开放领域仍存在一些挑战:1)目前报道的大部分二维磁性材料对氧气、水分和温度都很敏感,合成后的样品需要直接转移至手套箱中,并且在较低温度下才能保持长程磁序,转变温度(T_C 或者 T_N)远低于室温。然而,从应用角度来看,迫切需要合成更多具有空气稳定性的室温甚至高温长程磁序的二维磁性材料。2)为达到简化工艺、良好重复性和广泛的通用性目的,CVD 合成工艺需要进一步优化。一方面,一些磁性材料需要生长在云母衬底上,这导致存在转移问题,提高了器件制造或性能测试的复杂性。另一方面,异质结具有许多的新特性,直接通过 CVD 构建二维磁性材料新型异质结是必要的,但由于不同材料的生长条件和前驱体不同,同时 CVD 过程中成核因素的复杂性,二维磁性材料的异质结 CVD 工艺还有待探索。3)利用多种手段(磁场、电场、掺杂、堆叠方式、应变、界面等)对磁性进行调控,或将自旋和其他(如超导、铁电、拓扑和热电等)自由度耦合,二维磁性的起源及机理仍有待深入研究。

参考文献:

- [1] Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D. E., Zhang, Y., Dubonos, S. V., & Firsov, A. A. (2004). Electric field effect in atomically thin carbon films. *science*, 306(5696), 666-669.
- [2] Viti, L., Hu, J., Coquillat, D., Politano, A., Consejo, C., Knap, W., & Vitiello, M. S. (2016). Heterostructured hBN-BP-hBN nanodetectors at terahertz frequencies. *Advanced Materials*, 28(34), 7390-7396.
- [3] Kubota, Y., Watanabe, K., Tsuda, O., & Taniguchi, T. (2007). Deep ultraviolet light-emitting hexagonal boron nitride synthesized at atmospheric pressure. *Science*, 317(5840), 932-934.
- [4] Li, L., Yu, Y., Ye, G. J., Ge, Q., Ou, X., Wu, H., & Zhang, Y. (2014). Black phosphorus field-effect transistors. *Nature nanotechnology*, 9(5), 372-377.
- [5] Shulenburg, L., Baczewski, A. D., Zhu, Z., Guan, J., & Tomanek, D. (2015). The nature of the interlayer interaction in bulk and few-layer phosphorus. *Nano letters*, 15(12), 8170-8175.
- [6] Liu, B., Fathi, M., Chen, L., Abbas, A., Ma, Y., & Zhou, C. (2015). Chemical vapor deposition growth of monolayer WSe₂ with tunable device characteristics and growth mechanism study. *ACS nano*, 9(6), 6119-6127.
- [7] Zhang, Z., Chen, P., Yang, X., Liu, Y., Ma, H., Li, J., & Duan, X. (2020). Ultrafast growth of large single crystals of monolayer WS₂ and WSe₂. *National Science Review*, 7(4), 737-744.
- [8] Zheng, J., Yan, X., Lu, Z., Qiu, H., Xu, G., Zhou, X., & Jiao, L. (2017). High-mobility multilayered MoS₂ flakes with low contact resistance grown by chemical vapor deposition. *Advanced Materials*, 29(13), 1604540.
- [9] Kim, S., Konar, A., Hwang, W. S., Lee, J. H., Lee, J., Yang, J., & Kim, K. (2012). High-mobility and low-power thin-film transistors based on multilayer MoS₂ crystals. *Nature communications*, 3(1), 1011.

- [10] Neto, A. C., Guinea, F., Peres, N. M., Novoselov, K. S., & Geim, A. K. (2009). The electronic properties of graphene. *Reviews of modern physics*, 81(1), 109.
- [11] Zeng, H., & Cui, X. (2015). An optical spectroscopic study on two-dimensional group-VI transition metal dichalcogenides. *Chemical Society Reviews*, 44(9), 2629-2642.
- [12] Rivera, P., Yu, H., Seyler, K. L., Wilson, N. P., Yao, W., & Xu, X. (2018). Interlayer valley excitons in heterobilayers of transition metal dichalcogenides. *Nature nanotechnology*, 13(11), 1004-1015.
- [13] Li, S., Tian, M., Gao, Q., Wang, M., Li, T., Hu, Q., & Wu, Y. (2019). Nanometre-thin indium tin oxide for advanced high-performance electronics. *Nature materials*, 18(10), 1091-1097.
- [14] Lin, Z., Liu, Y., Halim, U., Ding, M., Liu, Y., Wang, Y., & Duan, X. (2018). Solution-processable 2D semiconductors for high-performance large-area electronics. *Nature*, 562(7726), 254-258.
- [15] Wang, Z., Wang, P., Wang, F., Ye, J., He, T., Wu, F., & Hu, W. (2020). A noble metal dichalcogenide for high-performance field-effect transistors and broadband photodetectors. *Advanced Functional Materials*, 30(5), 1907945.
- [16] Wang, Q. H., Kalantar-Zadeh, K., Kis, A., Coleman, J. N., & Strano, M. S. (2012). Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides. *Nature nanotechnology*, 7(11), 699-712.
- [17] Baugher, B. W., Churchill, H. O., Yang, Y., & Jarillo-Herrero, P. (2014). Optoelectronic devices based on electrically tunable p-n diodes in a monolayer dichalcogenide. *Nature nanotechnology*, 9(4), 262-267.
- [18] Xie C, Mak, C., Tao, X., & Yan, F. (2017). Photodetectors based on two-dimensional layered materials beyond graphene. *Advanced Functional Materials*, 27(19), 1603886.
- [19] Jiang, S., Li, L., Wang, Z., Shan, J., & Mak, K. F. (2019). Spin tunnel field-effect transistors based on two-dimensional van der Waals heterostructures. *Nature Electronics*, 2(4), 159-163.
- [20] Lin, X., Yang, W., Wang, K. L., & Zhao, W. (2019). Two-dimensional spintronics for low-power electronics. *Nature Electronics*, 2(7), 274-283.
- [21] Mermin, N. D., & Wagner, H. (1966). Absence of ferromagnetism or antiferromagnetism in one-or two-dimensional isotropic Heisenberg models. *Physical Review Letters*, 17(22), 1133.
- [22] Miao, Y., Huang, Y., Fang, Q., Yang, Z., Xu, K., Ma, F., & Chu, P. K. (2016). Tuning of electronic states and magnetic polarization in monolayered MoS₂ by codoping with transition metals and nonmetals. *Journal of Materials Science*, 51, 9514-9525.
- [23] Ersan, F., Arkin, H. A. N. D. A. N., & Aktürk, E. (2017). The effect of vacancies and the substitution of p-block atoms on single-layer buckled germanium selenide. *RSC advances*, 7(60), 37815-37822.
- [24] Kaloni, T. P. (2014). Tuning the structural, electronic, and magnetic properties of germanene by the adsorption of 3d transition metal atoms. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(43), 25200-25208.
- [25] Gong, C., Li, L., Li, Z., Ji, H., Stern, A., & Zhang, X. (2017). Discovery of intrinsic ferromagnetism in two-dimensional van der Waals crystals. *Nature*, 546(7657), 265-269.
- [26] Huang, B., Clark, G., Navarro-Moratalla, E., Klein, D. R., Cheng, R., Seyler, K. L., & Xu, X. (2017). Layer-dependent ferromagnetism in a van der Waals crystal down to the monolayer limit. *Nature*, 546(7657), 270-273.
- [27] Kang, L., Ye, C., Zhao, X., Zhou, X., Hu, J., Li, Q., & Liu, Z. (2020). Phase-controllable growth of ultrathin 2D magnetic FeTe crystals. *Nature communications*, 11(1), 3729.
- [28] Van Bruggen, C. F., & Haas, C. (1976). Magnetic susceptibility and electrical properties of

- VSe₂ single crystals. Solid State Communications, 20(3), 251-254.
- [29] Bonilla, M., Kolekar, S., Ma, Y., Diaz, H. C., Kalappattil, V., Das, R., & Batzill, M. (2018). Strong room-temperature ferromagnetism in VSe₂ monolayers on van der Waals substrates. Nature nanotechnology, 13(4), 289-293.
 - [30] Chen, W., Sun, Z., Wang, Z., Gu, L., Xu, X., Wu, S., & Gao, C. (2019). Direct observation of van der Waals stacking-dependent interlayer magnetism. Science, 366(6468), 983-987.
 - [31] Huang, B., Clark, G., Klein, D. R., MacNeill, D., Navarro-Moratalla, E., Seyler, K. L., & Xu, X. (2018). Electrical control of 2D magnetism in bilayer CrI₃. Nature nanotechnology, 13(7), 544-548.
 - [32] Ciarrocchi, A., Avsar, A., Ovchinnikov, D., & Kis, A. (2018). Thickness-modulated metal-to-semiconductor transformation in a transition metal dichalcogenide. Nature communications, 9(1), 919.
 - [33] Xie, Q. Y., Wu, M., Chen, L. M., Bai, G., Zou, W. Q., Wang, W., & He, L. (2019). Crystallographic and magnetic properties of van der Waals layered FePS₃ crystal. Chinese Physics B, 28(5), 056102.
 - [34] Sun, X., Li, W., Wang, X., Sui, Q., Zhang, T., Wang, Z., & Zhang, Z. (2020). Room temperature ferromagnetism in ultra-thin van der Waals crystals of 1T-CrTe₂. Nano Research, 13, 3358-3363.
 - [35] Luo, S., Zhu, X., Liu, H., Song, S., Chen, Y., Liu, C., & Liu, S. (2022). Direct Growth of Magnetic Non-van der Waals Cr₂X₃ (X= S, Se, and Te) on SiO₂/Si Substrates through the Promotion of KOH. Chemistry of Materials, 34(5), 2342-2351.
 - [36] Gao, Z., Tang, M., Huang, J., Chen, J., Ai, W., Wu, L., & Luo, F. (2022). Near room-temperature ferromagnetism in air-stable two-dimensional Cr_{1-x}Te grown by chemical vapor deposition. Nano Research, 1-7.
 - [37] Zhu, X., Liu, H., Liu, L., Ren, L., Li, W., Fang, L. (2021). Spin glass state in chemical vapor-deposited crystalline Cr₂Se₃ nanosheets. Chemistry of Materials, 33(10), 3851-3858.
 - [38] Yang L, Wu H, Zhang W, Lou X, Xie Z, Yu X, et al. (2019) Ta Doping Enhanced Room-Temperature Ferromagnetism in 2D Semiconducting MoTe₂ Nanosheets. Advanced Electronic Materials, 5(10).
 - [39] Webster, L., & Yan, J. A. (2018). Strain-tunable magnetic anisotropy in monolayer CrCl₃, CrBr₃, and CrI₃. Physical Review B, 98(14), 144411.
 - [40] Roy, A., Dey, R., Pramanik, T., Rai, A., Schalip, R., Majumder, S., & Banerjee, S. K. (2020). Structural and magnetic properties of molecular beam epitaxy grown chromium selenide thin films. Physical Review Materials, 4(2), 025001.
 - [41] Yuan, Q. Q., Guo, Z., Shi, Z. Q., Zhao, H., Jia, Z. Y., Wang, Q., & Li, S. C. (2020). Ferromagnetic MnSn monolayer epitaxially grown on silicon substrate. Chinese Physics Letters, 37(7), 077502.
 - [42] O'Hara, D. J., Zhu, T., Trout, A. H., Ahmed, A. S., Luo, Y. K., Lee, C. H., & Kawakami, R. K. (2018). Room temperature intrinsic ferromagnetism in epitaxial manganese selenide films in the monolayer limit. Nano letters, 18(5), 3125-3131.
 - [43] Wang, Y., Sofer, Z., Luxa, J., & Pumera, M. (2016). Lithium exfoliated vanadium dichalcogenides (VS₂, VSe₂, VTe₂) exhibit dramatically different properties from their bulk counterparts. Advanced Materials Interfaces, 3(23), 1600433.
 - [44] Ma, H., Wan, Z., Li, J., Wu, R., Zhang, Z., Li, B., & Duan, X. (2019). Phase-tunable synthesis of ultrathin layered tetragonal CoSe and nonlayered hexagonal CoSe nanoplates. Advanced Materials, 31(25), 1900901.

- [45] Li, J., Zhao, B., Chen, P., Wu, R., Li, B. (2018). Synthesis of ultrathin metallic MTe_2 ($\text{M} = \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}$) single-crystalline nanoplates. *Advanced Materials*, 30(36), 1801043.
- [46] Zhou, S., Wang, R., Han, J., Wang, D., Li, H., Gan, L., & Zhai, T. (2019). Ultrathin non-van der Waals magnetic rhombohedral Cr_2S_3 : space-confined chemical vapor deposition synthesis and Raman scattering investigation. *Advanced Functional Materials*, 29(3), 1805880.
- [47] Qin, B., Ma, H., Hossain, M., Zhong, M., Li, B., & Duan, X. (2020). Substrates in the synthesis of two-dimensional materials via chemical vapor deposition. *Chemistry of Materials*, 32(24), 10321-10347.
- [48] Meng, L., Zhou, Z., Xu, M., Yang, S., Si, K., Liu, L., & Gong, Y. (2021). Anomalous thickness dependence of Curie temperature in air-stable two-dimensional ferromagnetic 1T- CrTe_2 grown by chemical vapor deposition. *Nature communications*, 12(1), 809.
- [49] Li, B., Wan, Z., Wang, C., Chen, P., Huang, B., Cheng, X., & Duan, X. (2021). Van der Waals epitaxial growth of air-stable CrSe_2 nanosheets with thickness-tunable magnetic order. *Nature Materials*, 20(6), 818-825.
- [50] Li, L., Li, H., Li, J., Wu, H., Yang, L., Zhang, W., & Chang, H. (2020). Chemical vapor deposition-grown nonlayered $\alpha\text{-MnTe}$ nanosheet for photodetectors with ultrahigh responsivity and external quantum efficiency. *Chemistry of Materials*, 33(1), 338-346.
- [51] Yuan, J., Balk, A., Guo, H., Fang, Q., Patel, S., Zhao, X., & Lou, J. (2019). Room-temperature magnetic order in air-stable ultrathin iron oxide. *Nano Letters*, 19(6), 3777-3781.
- [52] Zhou J, Lin J, Huang X, Zhou Y, Chen Y, Xia J, et al. (2018). A library of atomically thin metal chalcogenides. *Nature*, 556(7701), 355-359.
- [53] Yang, P., Zou, X., Zhang, Z., Hong, M., Shi, J., Chen, S., & Zhang, Y. (2018). Batch production of 6-inch uniform monolayer molybdenum disulfide catalyzed by sodium in glass. *Nature communications*, 9(1), 979.
- [54] Wang, X., Zhou, Z., Zhang, P., Zhang, S., Ma, Y., Yang, W., & Gong, Y. (2020). Thickness-controlled synthesis of CoX_2 ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{and Te}$) single crystalline 2D layers with linear magnetoresistance and high conductivity. *Chemistry of Materials*, 32(6), 2321-2329.
- [55] Cui, F., Zhao, X., Xu, J., Tang, B., Shang, Q., Shi, J., & Zhang, Y. (2020). Controlled growth and thickness-dependent conduction-type transition of 2D ferrimagnetic Cr_2S_3 semiconductors. *Advanced Materials*, 32(4), 1905896.
- [56] Chu, J., Zhang, Y., Wen, Y., Qiao, R., Wu, C., He, P., & He, J. (2019). Sub-millimeter-scale growth of one-unit-cell-thick ferrimagnetic Cr_2S_3 nanosheets. *Nano letters*, 19(3), 2154-2161.
- [57] Liu, H., Bao, L., Zhou, Z., Che, B., Zhang, R., Bian, C., & Gao, H. J. (2019). Quasi-2D transport and weak antilocalization effect in few-layered VSe_2 . *Nano Letters*, 19(7), 4551-4559.
- [58] Liu, H., & Xue, Y. (2021). Van Der Waals epitaxial growth and phase transition of layered FeSe_2 nanocrystals. *Advanced Materials*, 33(17), 2008456.
- [59] Yan, C., Gan, L., Zhou, X., Guo, J., Huang, W., Huang, J., & Li, Y. (2017). Space-confined chemical vapor deposition synthesis of ultrathin HfS_2 flakes for optoelectronic application. *Advanced Functional Materials*, 27(39), 1702918.
- [60] Zhou, N., Zhang, Z., Wang, F., Li, J., Xu, X., Li, H., & Zhai, T. (2022). Spin Ordering Induced Broadband Photodetection Based on Two-Dimensional Magnetic Semiconductor $\alpha\text{-MnSe}$. *Advanced Science*, 9(22), 2202177.
- [61] Zhao, Z., Zhou, J., Liu, L., Liu, N., Huang, J., Zhang, B., & Hou, Y. (2022). Two-dimensional room-temperature magnetic nonstoichiometric Fe_7Se_8 nanocrystals: controllable synthesis

- and magnetic behavior. *Nano Letters*, 22(3), 1242-1250.
- [62] Lee, D. J., Lee, Y., Kwon, Y. H., Choi, S. H., Yang, W., Kim, D. Y., & Lee, S. (2019). Room-temperature ferromagnetic ultrathin α -MoO₃: Te nanoflakes. *ACS nano*, 13(8), 8717-8724.
 - [63] Xu, H., Wei, J., Zhou, H., Feng, J., Xu, T., Du, H., & Han, X. (2020). High spin hall conductivity in large-area type-II Dirac semimetal PtTe₂. *Advanced Materials*, 32(17), 2000513.
 - [64] Yun, S. J., Duong, D. L., Ha, D. M., Singh, K., Phan, T. L., Choi, W., & Lee, Y. H. (2020). Ferromagnetic order at room temperature in monolayer WSe₂ semiconductor via vanadium dopant. *Advanced Science*, 7(9), 1903076.
 - [65] Wang, L., Xu, C., Liu, Z., Chen, L., Ma, X., Cheng, H. M., & Kang, N. (2016). Magnetotransport properties in high-quality ultrathin two-dimensional superconducting Mo₂C crystals. *ACS nano*, 10(4), 4504-4510.
 - [66] Sawicki, M., Stefanowicz, W., & Ney, A. (2011). Sensitive SQUID magnetometry for studying nanomagnetism. *Semiconductor Science and Technology*, 26(6), 064006.
 - [67] Wang, Y., Wang, P., Wang, H., Xu, B., Li, H., Cheng, M., & Shi, J. (2023). Room-Temperature Magnetoelectric Coupling in Atomically Thin ϵ -Fe₂O₃. *Advanced Materials*, 35(7), 2209465.
 - [68] Hoon, S. R. (1983). An inexpensive, sensitive vibrating sample magnetometer. *European Journal of Physics*, 4(2), 61.
 - [69] Gong, C., & Zhang, X. (2019). Two-dimensional magnetic crystals and emergent heterostructure devices. *Science*, 363(6428), eaav4450.
 - [70] Liu, H., Xue, Y., Shi, J. A., Guzman, R. A., Zhang, P., Zhou, Z., & Gao, H. J. (2019). Observation of the kondo effect in multilayer single-crystalline VTe₂ nanoplates. *Nano Letters*, 19(12), 8572-8580.
 - [71] Tang, B., Wang, X., Han, M., Xu, X., Zhang, Z., Zhu, C., & Liu, Z. (2022). Phase engineering of Cr₅Te₈ with colossal anomalous Hall effect. *Nature Electronics*, 5(4), 224-232.
 - [72] Zhang, G. P., Hübner, W., Lefkidis, G., George, T. F. (2009). Paradigm of the time-resolved magneto-optical Kerr effect for femtosecond magnetism. *Nature physics*, 5(7), 499-502.
 - [73] Pathak, S., & Sharma, M. (2014). Polar magneto-optical Kerr effect instrument for 1-dimensional magnetic nanostructures. *Journal of Applied Physics*, 115(4).
 - [74] Wang, M., Kang, L., Su, J., Zhang, L., Dai, H., Cheng, H., & Han, J. (2020). Two-dimensional ferromagnetism in CrTe flakes down to atomically thin layers. *Nanoscale*, 12(31), 16427-16432.
 - [75] Chen C, Chen X, Wu C, Wang X, Ping Y, Wei X. (2022). Air-Stable 2D Cr₅Te₈ Nanosheets with Thickness-Tunable Ferromagnetism. *Advanced Materials*, 34(2), 2107512.
 - [76] Kimura, A., Matsuno, J., Okabayashi, J., Fujimori, A., Shishidou, T., Kulatov, E., & Kanomata, T. (2001). Soft x-ray magnetic circular dichroism study of the ferromagnetic spinel-type Cr chalcogenides. *Physical Review B*, 63(22), 224420.
 - [77] Gibson, G. A., & Schultz, S. (1993). Magnetic force microscope study of the micromagnetics of submicrometer magnetic particles. *Journal of applied physics*, 73(9), 4516-4521.
 - [78] Li, W., Qiu, X., Lv, B., Zhang, B., Tang, J., Xu, J., ... & Hou, Y. (2022). Free-standing 2D ironene with magnetic vortex structure at room temperature. *Matter*, 5(1), 291-301.