

专题:创刊40周年纪念专刊

二维磁性材料与自旋系统研究进展

周秀诚 周 鹏*

(复旦大学微电子学院 专用集成电路和系统国家重点实验室 上海 200433)

Advances in Two-Dimensional Magnetic Materials and Spintronic Systems

ZHOU Xiucheng, ZHOU Peng*

(State Key Laboratory of ASIC and System, School of Microelectronics, Fudan University, Shanghai 200433, China)

Abstract Spintronic systems, where spin replaces charge, are known for their high speed and low power consumption. Magnetic random access memory (MRAM), a typical spintronic system, is seen as one of the best candidates of next-generation memory devices. In the field of Spintronics, two-dimensional (2D) materials are of increasing attention due to the high-quality surfaces, the scales approaching the scaling limit and the unique physical properties induced by their 2D structure. In this article, we outline the recent advances in spintronic systems based on 2D materials. First, we introduce some 2D magnetic materials and their common properties. Next, we discuss several main spintronic devices and representative works. Then we come to the modulation of magnetism based on 2D materials. Finally, we provide a brief summary of the whole article and an outlook for future development.

Keywords Microelectronics and solid-state electronics, Two-dimensional material, Review, Spintronic system, Non-volatile memory, Magnetic tunnel junction, All-spin logic, Spin orbit coupling

摘要 自旋系统是一类基于电子自旋工作的器件,具有高速、低功耗等优点,其中磁存储器被认为是下一代存储器的领跑者之一。二维材料有着天然的界面性能优势,接近微缩极限的尺寸特点,以及二维结构带来的物理特性,在自旋系统中有望得到广泛运用。本文概述了二维材料在自旋领域的最新研究进展,介绍了一些常见的二维磁性材料,讨论了基于二维材料的二维自旋器件,以及回顾了基于二维材料的磁性调控,最后总结了这一领域仍然面临的挑战,并对未来发展进行了展望。

关键词 微电子学与固体电子学 二维材料 综述 自旋系统 非易失性存储器 磁性隧穿结 全自旋逻辑 自旋轨道耦合

中图分类号:O441

文献标识码:A

doi:10.13922/j.cnki.cjvst.202105020

以CMOS技术为核心的硅工艺集成电路在过去的数十年中高速发展。然而,随着器件尺寸进入亚微米尺度,包括短沟道效应、量子效应、迁移率退化等问题严重阻碍了器件尺寸的进一步微缩。另一方面,在冯诺依曼架构中分立的运算器与存储器,其发展速度高度不匹配,结果导致存储器的操作速度远远落后于运算器,由此带来被称为“存储墙”的瓶颈。这一现象在新兴的神经网络中尤甚。在神经网络中,需要进行大量的计算和存储操作,对权重重新赋值,亦即所谓的学习过程,而存储墙导致大量的时间开销。为此,提出了存内计算(in-memory computing)等多种存算一体概念,以及与之相辅相

成的新一代非易失性存储器(non-volatile memory, NVM)。

NVM的代表之一是磁性随机存储器(magnetic random accessory memory, MRAM),有着高读写速度、超低功耗、长耐久性以及高于SRAM的存储密度等优点^[1-2]。近年来,基于磁各向异性(perpendicular magnetic anisotropy, PMA)材料的自旋转移矩(spin transfer torque, STT)MRAM技术上已经成熟,1 Gb产品已投入量产^[3]。新一代MRAM,自旋轨道矩(spin orbit torque, SOT)MRAM也在研究当中,有望实现更高的读写次数。

近年来,二维自旋系统同样正在快速发展。相

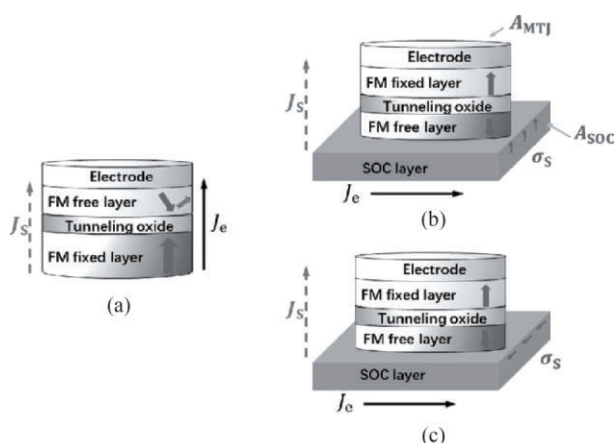


图1 STT-MTJ与SOT-MTJ。(a) STT-MTJ;(b)面外自旋极化SOT-MTJ;(c)面内自旋极化SOT-MTJ^[4]

Fig.1 STT-MTJ and SOT-MTJ. (a) STT-MTJ. (b) SOT-MTJ with an out-of-plane spin polarization. (c) SOT-MTJ with an in-plane spin polarization. Reproduced with permission from Ref.^[4] Copyright 2020, American Chemical Society

较传统材料,二维材料天然具有优异的界面质量,这在自旋器件中尤为关键;此外,二维材料的一系列物理特性在自旋器件中有着重要的作用,例如非传统SOT等。

本文主要关注二维磁性材料与基于二维材料的自旋系统。在第1节中,作者主要讨论二维磁性材料及其典型特性。基于二维材料的磁性隧道结(magnetic tunnel junction, MTJ)与全自旋逻辑(all-spin logic, ASL)分别在第2节与第3节中进行介绍。在第4节中,作者介绍了对二维磁性材料可逆调控方法。最后,第5节简单讨论了二维自旋领域的主要问题,进行总结和展望。

1 二维磁性材料

二维铁磁材料的重要突破发生在2017年, Cr_3GeTe_2 (CGT) 以及 CrI_3 在二维下的磁性先后得到报道,随后 1T-VSe_2 以及 Fe_3GeTe_2 (FGT) 也在2018年被证明是二维铁磁体^[5-8]。如今,二维磁性材料家族正在不断发展壮大,从磁性上可分为铁磁体(ferromagnet, FM)与反铁磁体(antiferromagnet, AFM),从导电性上可分为(半)金属、半导体、绝缘体以及拓扑绝缘体(Topological Insulator, TI)等。常见的二维磁性材料列在表1中。

二维磁性材料最典型的特征就是对厚度的强烈依赖。绝大多数二维铁磁材料和大多数二维反铁磁材料在减少到若干层时都表现出磁性的剧烈

退化,包括表1中居里温度(Curie Temperature, T_c)或奈尔温度(Néel Temperature, T_N)的大幅降低,以及矫顽场的下降甚至消失等。另一方面,在厚度减薄时,某些材料也展现出有趣的物理特性。我们以三卤化铬 CrX_3 ($X=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 为例。这三种化合物有着相同的化学计量比和晶体结构,然而在少层时的表现却大相径庭。 CrI_3 ^[6] 减薄至单层时仍能保持铁磁性;然而, CrI_3 的层间耦合却是反铁磁的,因此两层 CrI_3 实际上是反铁磁体。这一现象在少层 CrI_3 中广泛存在:奇数层为铁磁体,偶数层为反铁磁体或亚铁磁体。由于各层 CrI_3 的磁性并不同时翻转,少层 CrI_3 往往具有多个阻态。 CrBr_3 ^[9] 在单层和双层时都是铁磁体,这似乎意味着层间的铁磁耦合。然而,当层数变厚时, CrBr_3 的 $M-H$ 图像变得大不一样。在大于8 nm的样品中,尽管矫顽场 H_c 和饱和磁化强度 M_s 依然存在,但 CrBr_3 在外磁场 $H=0\text{ T}$ 时的净磁化强度几乎消失了,这是典型的反铁磁体行为。作者将之归因于多畴在厚样品中的产生。不加外磁场时, CrCl_3 ^[10] 在14 K以下是反铁磁体,但在14 K以上不发生反铁磁-顺磁相变,而发生反铁磁-铁磁相变。这一铁磁温区一直延续到17 K,且随着外磁场增强,反铁磁-铁磁相变的温度降低,而铁磁-顺磁相变的温度增高。

有许多方法引入非本征磁性,或是激发本征磁性,包括但不限于邻近效应、掺杂、缺陷、表面吸附、应变、外加静电场以及电流等。以石墨烯(Graphene, Gr)为例,这是一种非磁性材料,但可以通过与本征磁性材料 CrSBr 或是 CrGeTe_3 制成异质结来诱导出磁性,也可以通过 Mn 的掺杂或是 Fe_3O_4 的吸附等来引入磁性^[24-27]; Ahmet Avsar 等则证明了 Pt 空位引发了 PtSe_2 中的磁性。前述方法中的后三种,即应变、静电场和电流,以及邻近效应中的特例——自旋轨道耦合(spin orbit coupling, SOC),将会在第4节详细讨论。

限制二维磁性材料发展的问题主要有如下几点。如前所述,大多数二维磁性材料都只能在低温下工作,少层材料尤甚;此外,大多数二维磁性材料对空气不稳定。这两点严重制约了二维磁性材料及相关器件的实际应用。好消息是,一批室温或亚室温二维磁性材料已经得到实验验证,包括 Fe_3GeTe_2 、 1T-VSe_2 、 CrSe 以及 CrTe_2 等,其中 Fe_3GeTe_2 、 1T-VSe_2 和 CrTe_2 的空气稳定性也已得到报道^[13, 15, 16, 18, 29]。另一方面,二维磁性材料,以及基于

表 1 部分实验确认的二维磁性材料

Tab.1 Part of the two-dimensional magnetic materials confirmed by experiments

材料	导电类型	磁性类型	磁化方向	磁性转变温度 (开尔文)	参考文献
Materials	Electronic Type	Magnetic Type	Magnetization	Magnetic Transition Temperature/K	Ref.
CrCl ₃	Insulating	AFM	Weak anisotropy	14 (T_N)	[10]
		FM		17 (T_C)	
CrBr ₃		FM	Out-of-plane	34	[9]
CrI ₃		AFM (even-L) FM (odd-L)	Out-of-plane	45	[6]
VI ₃	Semiconductive	FM	Out-of-plane	50 (bulk)	[11]
Fe ₃ GeTe ₂	Metallic	FM	Out-of-plane	130 (1 L)	[12]
				220 (≥ 4 L)	
Fe ₅ GeTe ₂				280 (12 nm)	[13]
CrSe ₂	Metallic	FM	Out-of-plane	65 (1 L) 110 (16 L)	[14]
CrTe ₂			Out-of-plane	200 (1 L) 300 (≥ 7 L)	
VSe ₂			In-plane	>330 (1 L)	[16]
Cr ₂ S ₃	Semiconductive	AFM	In-plane	~120 (15 nm) >300 (45 nm)	[17]
CrSe	Metallic	FM	Out-of-plane	280	[18]
MnBi ₂ Te ₄	Topological insulating	AFM(even-L) FM(odd-L)	Out-of-plane	18 (3 SL*) 25 (bulk)	[19]
FePS ₃	Insulating	AFM	Out-of-plane	104 (1 L)	[20]
MnPS ₃			Out-of-plane	78 (bulk)	[21]
				<25 (1 L)	[22]
NiPS ₃			In-plane (main)	~130 (2 L) 155 (bulk)	
CrGeTe ₃	Insulating	FM	Weak anisotropy (2D) Out-of-plane (bulk)	30 (2 L) 61 (bulk)	[5]
α -RuCl ₃	Mott Insulating	AFM	Out-of-plane	--	[23]

*SL=7 原子层,是 MnBi₂Te₄ 中的一个结构单元。

二维材料多层异质结的器件,其制作工艺依然有待探索。目前,二维材料体系主要采用剥离与转移方法制造分立器件,这与实际应用中大规模、性能稳定可控的器件阵列的要求是不相匹配的。考虑到在二维自旋系统中,必然会形成垂直多层结构,其生长工艺、图形化及其可靠性的问题将会尤为严重。

2 基于磁性隧道结的二维自旋系统

在自旋电子学领域中,自旋阀 (spin valve) 与 MTJ 占据着核心的地位。在自旋阀结构中,两个铁磁层由非磁导体分隔开来;而在 MTJ 中,中间是绝缘体。由于纵向自旋阀 (vertical spin valve, VSV) 与

MTJ 拥有相似的结构,在本节中作者对二者不作区分,统称为 MTJ。MTJ 的工作原理与费米能级附近的态密度有关。自旋不同的电子占据着不同的态,分为多数自旋态 (majority spin states) 与少数自旋态 (minority spin states)。MTJ 中,电子在隧穿过程前后自旋保持不变。若两端具有相同的多数自旋态,多数自旋态电子隧穿仍进入多数自旋态对应的子能带,少数自旋态电子隧穿进入少数自旋态对应的子能带,得到一个较大的隧穿电流;反之,一端的多数自旋态电子隧穿后进入另一端的少数自旋态子能带,隧穿电流较小。

MTJ 中的磁阻 (magnetoresistance, MR) 一般被

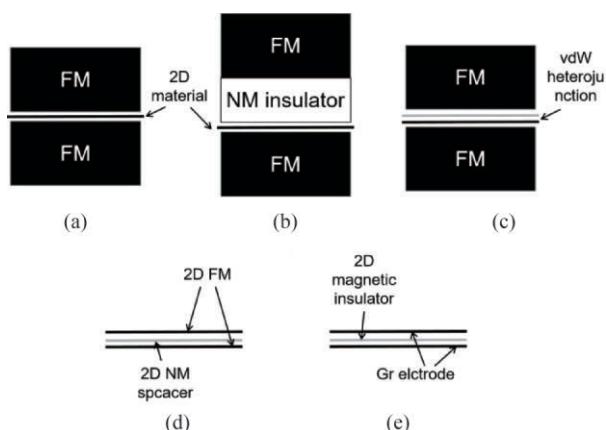


图2 二维磁性隧道结的典型结构。(a) FM金属电极/二维材料/FM金属电极;(b) FM金属电极/非磁(nonmagnetic, NM)绝缘层/二维材料界面层/FM金属电极;(c) FM金属电极/范德华异质结/FM金属电极;(d) 2D FM/2D NM/2D FM;(e) Gr电极/2D磁性势垒层/Gr电极

Fig.2 Typical structure of 2D MTJ. (a) FM metal electrode/2D material/FM metal electrode. (b) FM metal electrode/NM insulator/2D material/FM metal electrode. (c) FM metal electrode/vdW heterojunction/FM metal electrode. (d) 2D FM/2D NM/2D FM. (e) Gr electrode/2D magnetic barrier/Gr electrode

称为隧穿磁阻(tunnel magnetoresistance, TMR),其常用定义为 $TMR = (R_{AP} - R_P)/R_P$, 其中 R_P 与 R_{AP} 分别对应铁磁层磁化方向平行或反平行时,器件在垂直方向上的电阻。在实际MTJ中,TMR并不总是正值,即 R_{AP} 并不一定小于 R_P 。部分文献中,对较大的负值TMR,改用反平行态电阻进行归一化,即 $TMR_{<0} = (R_P - R_{AP})/R_{AP}$,这样操作的目的是为了与正值TMR的比较。考虑到MTJ的工作机制与电子的自旋极化有关,TMR可以通过Jullière^[30]给出的公式: $TMR = 2P_1P_2/(1 - P_1P_2)$ 与自旋极化联系起来,其中 P_1 和 P_2 分别是两个铁磁层的自旋极化。

2.1 FM金属电极/2D材料/FM金属电极

采用Gr作为非磁中间层的想法成型于2007年,当时Karpan等^[31]在理论上研究了基于Co、Ni或Cu的MTJ中Gr中间层的表现。Gr和(111)晶面Co、Ni和Cu之间有着良好的晶格常数匹配。此外,在Gr中,费米能级附近的电子态只存在于倒异空间中的K点,而Co和Ni在这里只有少数自旋态,这也就意味着一个强的自旋滤波现象。Karpan当时预测自旋滤波可接近完美的100% ($|P_{1,2}^f| \rightarrow 100\%$),因此TMR可达百分之数百。

然而,对于FM/Gr/FM MTJ的早期研究并未显示如此高的TMR。事实上,早期研究得到的大多数TMR绝对值都小于1%^[32-36]。和基于传统材料的MTJ一样,界面性能对MTJ的性能有着决定性影响。而在转移过程中,暴露在空气中的FM层很容易被氧化而导致界面的严重退化。Cobas等^[37]提出了一些基于牺牲绝缘层和牺牲层开孔的改良工艺,但TMR仍远低于10%。

基于上述问题,在FM底电极上直接生长Gr(通常为CVD法)的工艺被开发出来。典型的工艺流程如图3所示。这一方法很快便转化为一系列 $|TMR| > 10\%$ 的优秀工作^[38-40]。在此基础上,利用MTJ对FM/Gr界面自旋极化性能的研究陆续展开。一种代表性的结构为FM/Gr/ Al_2O_3 /Co^[41],其中 Al_2O_3 /Co是自旋极化已知的自旋分析器(spin analyzer),自旋极化参考值为+32%,FM/Gr界面的自旋极化可由Jullière公式给出。基于上述方法,2020年Piquemal-Banci的一篇工作报道了对Ni/Gr界面自旋极化的研究^[42]。在Ni/Gr/ Al_2O_3 /Co结构中录得了-12%的TMR,计算得到 $P_{Ni/Gr}^{Tunnel} = -20\%$,其中上标“Tunnel”表示存在隧穿层 Al_2O_3 。负TMR与负自旋极化,有力地证明了Ni/Gr界面自旋滤波效应的存在。而在没有 Al_2O_3 隧穿层的Ni/Gr/Co结构中,录得了相当令人意外的结果。这一结构的TMR上升至+82%,这意味着 $|P_{Ni/Gr}^{Direct}|$ 与 $|P_{Co/Gr}^{Direct}|$ 至少有一者需大于54%。而这一值不仅远大于所测得的 $P_{Ni/Gr}^{Tunnel}$,也大于基于Co/Gr/ Al_2O_3 /Co测得的 $P_{Co/Gr}^{Tunnel}$ 。与前述多层Gr中的自旋滤波效应不同,作者在这里主要用邻近效应(proximity effect)来解释单层石墨烯的这一行为。从头(ab initio)计算结果显示,Co和Ni的邻近使Gr能带发生了巨大的变化,在费米能级附近可能产生大量多数自旋态(或少数自旋态),而态密度的这一变化与Co与Gr的间距息息相关。

除了基于Co、Ni以及坡莫合金(NiFe)与Gr中间层组成的MTJ以外,还有许多基于其他材料体系的类似结构MTJ得到了实验证明^[43-47];另外,也有使用范德瓦尔斯异质结作为中间层^[48-49]的实验报道;除了上述已经得到验证的器件外,还有相当多相关理论设计的结果^[50-54]。鉴于二维材料与传统材料晶面的匹配问题需要考虑,且二维材料在FM层表面生长的工艺有待摸索,这一领域的发展仍有相当限制。

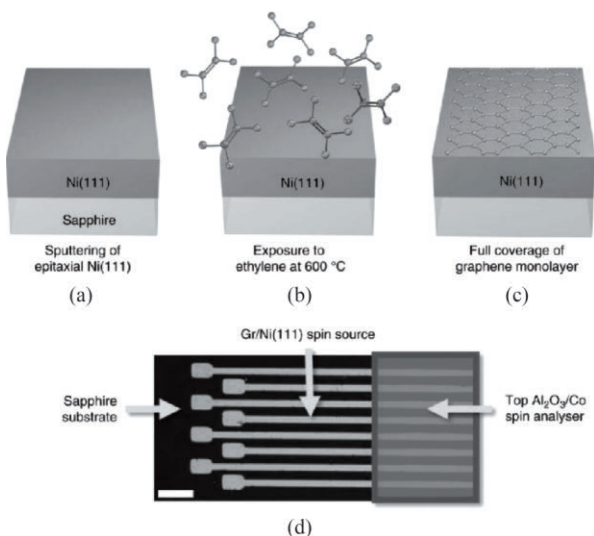


图3 FM/2D/FM MTJ典型的制造工艺。(a) Ni(111)的溅射生长;(b)以乙烯为前驱体的低压CVD生长Gr;(c)完全覆盖Ni(111)表面的单层Gr;(d)样品的光学显微镜图像(比例尺200微米),右侧区域生长 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co}$ ^[42]

Fig.3 A typical fabrication process of FM/2D/FM MTJ. (a) Ni (111) is epitaxially grown by a sputtering step. (b) The Ni (111) film is then exposed to a low pressure CVD step using ethylene as a carbon precursor. (c) The full coverage of the Ni(111) electrode with an epitaxial graphene monolayer. (d) Optical image of the patterned Ni(111)/graphene spin source (scale bar corresponds to 200 μm). A top $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co}$ spin analyzer is further deposited on patterned micro-junctions. Reproduced with permission from Ref. ^[42] Copyright 2020, Maëlis Piquemal-Banci et al

2.2 2D FM材料/2D 中间层/2D FM材料

由于二维铁磁材料很晚才得到制备,基于二维铁磁材料的MTJ起步比较晚,目前主要停留在理论计算层面。本节主要介绍基于二维磁性材料/二维非磁中间层/二维磁性材料的传统结构MTJ,基于二维磁性材料中间层的自旋滤波磁性隧道结(spin-filter MTJ, sf-MTJ)将在下一节中进行讨论。目前,得到实验验证的二维材料MTJ主要基于FGT,其具有220 K且多方法可调的居里温度,一定的空气稳定性,优秀的栅控能力,且少层FGT样品可以通过直接机械剥离进行制备,因此在二维铁磁领域得到广泛研究。

Wang等^[55]在2018年发表了对基于FGT/h-BN/FGT结构的MTJ的一项研究。4.2 K下,在该结构中观察到了160%的高TMR;但由于铁磁性和自旋极化随着温度升高快速退化,在180 K下仅余留约

15%的TMR。Albarakati等^[56]与Lin等^[57]分别报道了改用石墨烯和 MoS_2 作为中间层的结果,录得的MR分别为~1.6%(50 K)与4.1%(10 K)。此外,与Lin同一课题组的Hu等^[58]进行了多层FGT同质结MTJ的研究,在10 K下的两层FGT同质结中发现了2.12%的MR;而在三层结构中,录得了1.35%的最大MR,以及MR为0.52%的中间态;加反向电流时,中间态与最大MR分别为0.48%与1.27%。多态的出现是由于三层FGT的矫顽力各不相同,出现了 $\uparrow\downarrow(\uparrow\downarrow\downarrow, \downarrow\downarrow\uparrow, \downarrow\uparrow\uparrow)$ 中间态与 $\uparrow\downarrow\uparrow(\downarrow\uparrow\downarrow)$ 最高态,而正向电流与反向电流间的区别可能是由于不同界面间的细微差别所导致的。

另一方面,在类似结构的材料选取和优化分析方面,已经有一批较为成熟的理论计算工作。Zhou等^[59]设计了一种基于 $1\text{T-VSe}_2/2\text{H-MoS}_2/1\text{T-VSe}_2$ 的MTJ,在300 K下有望达到846%的高TMR。Feng等^[60]设计了一种基于单层 $\text{VCl}_3/\text{CoBr}_3/\text{VCl}_3$ 的MTJ, TMR有望达到 $4.5 \times 10^{12} \%$ 。Su等^[61]则设计了一种基于 $\text{Fe}_m\text{GeTe}_2/\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3/\text{Fe}_n\text{GeTe}_2$ ($m, n=3, 4, 5$ 且 $m \neq n$)的多铁性(multiferroic)MTJ(MFTJ),结果表现出两个不同的TMR,分别为89%与64%;以及四个不同的电阻态,对应四个不同的电阻-面积乘积(resistance-area product),分别为0.17/0.31与0.12/0.19 ($\Omega \cdot \mu\text{m}^2$),小于传统钙钛矿基MFTJ器件。

2.3 sf-MTJ

sf-MTJ的初始概念如图4(a)所示。与传统MTJ不同,在这里,MTJ的电极是非磁性的,而势垒层是磁性的;磁性势垒层又可分为两个区域:软磁自由层与硬磁固定层。自旋不同的电子面对的隧穿势垒也不同。一个合理的设计是,若自由层与固定层磁矩平行,多数自旋电子面对两个较低的势垒,产生大的隧穿电流,而少数自旋电子面对两个较高的势垒;若磁矩反平行,则无论多数、少数载流子都将面对一个低势垒与一个高势垒,隧穿电流很小。

2018年, Song^[62], D. R. Klein^[63], Wang^[64], Hyun Ho Kim等^[65]先后报道了 CrI_3 中的超高TMR垂直隧穿电流。Song等^[62]指出,双层 CrI_3 的层间反铁磁耦合,使其恰好成为一个理想的双自旋滤波MTJ,如图4(d)所示:不加外磁场时,两层 CrI_3 磁性反平行,隧穿电流小;外加足够大的磁场,使两层 CrI_3 磁性平行,隧穿电流大,最终得到530%的TMR。当 CrI_3 层数进一步增加时, TMR进一步增大,四层 CrI_3 中得到19000%的TMR,如图4(c)(e)所示。Hyun Ho

Kim^[65]等做了更为细致的研究,在8层、10层和14层样品中都观察到了接近 $10^6\%$ 的超高TMR。

鉴于 CrI_3 磁性的静电场调控已得到证实^[66-67],在这类结构中也有引入电学调控的。Jiang等^[68]制作了基于少层 CrI_3 的自旋隧穿场效应晶体管(spin tunnel field-effect transistor)。其结构如图4(f)所示,用外加磁场改变 CrI_3 的磁性,利用静电场(栅压)调控sf-MTJ的性能。器件利用双栅调控掺杂类型,从p-p型至p-n型。结果发现,对两层 CrI_3 ,p-p型与p-n

型时均录得约+80%的TMR,而在p-p/p-i型边界处录得高正TMR($\sim +1000\%$),在p-i/p-n型边界处录得超高负TMR($\sim -10000\%$)。此外,在面外磁场偏置下,可以通过栅压对 CrI_3 的磁性进行调控并产生TMR(两层: $\sim 35\%$,三层: $\sim 200\%$,四层: $\sim 400\%$),偏置磁场的大小依赖于 CrI_3 的层数。然而,必须要说明的是,由于材料限制,上述器件只能在低温下工作;脱离磁场,进行纯电学调控也是一个重要的方向;此外,由于反铁磁耦合材料天然的反铁磁基态,

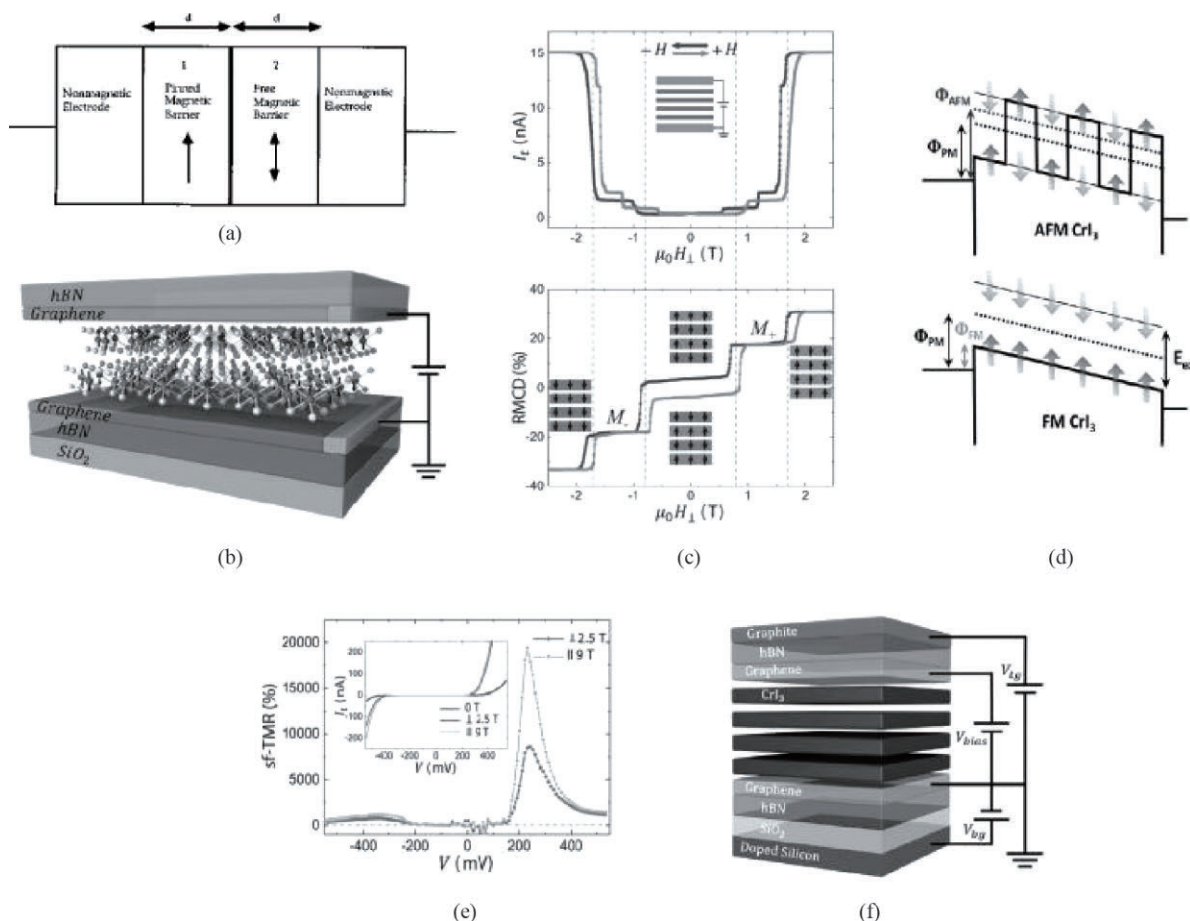


图4 sf-MTJ与自旋隧穿晶体管。(a) sf-MTJ的初始概念^[69];(b) 基于 CrI_3 的sf-MTJ^[62];(c) 四层 CrI_3 sf-MTJ在面外磁场下的行为。上: 300 mV偏压下,隧穿电流随磁场的变化^[62];下:0偏压下反射磁圆二色性(reflective magnetic circular dichroism, RMCD)随磁场的变化;(d) sf-MTJ的能带示意图^[65]。上:AFM;下:FM;(e) 四层 CrI_3 sf-MTJ TMR与偏压的关系,最高可达19000%^[62]。插图:不同磁场下的隧穿电流与偏压关系;(f) 自旋隧穿晶体管示意图^[70]

Fig.4 sf-MTJ and spin tunnel field-effect transistor. (a) Original concept of sf-MTJ. (b) Schematic of sf-MTJ based on CrI_3 . (c) Behavior of the four-layer CrI_3 sf-MTJ under out-of-plane magnetic field. Top: tunneling current as a function of out-of-plane magnetic field at a selected bias voltage (300 mV). Bottom: the corresponding RMCD of the same device at zero bias. (d) Schematic energy diagrams with AFM barrier (top) and FM barrier (bottom). (e) Calculated sf-TMR ratio as a function of bias. The highest TMR reaches 19000 %. Inset: tunneling current as a function of bias. (f) Schematic of spin tunnel field-effect transistor. (a) Reproduced with permission from Ref.[69] Copyright 2000, American Institute of Physics. (b), (c), (e) Reproduced with permission from Ref.[62] Copyright 2018, The American Association for the Advancement of Science. (d) Reproduced with permission from Ref.[65] Copyright 2018, American Chemical Society. (f) Reproduced with permission from Ref.[70] Copyright 2019, American Chemical Society

如何实现磁性转变的有效保存也有待研究。

3 横向自旋阀与全自旋逻辑

自旋系统的另一大方向是横向自旋阀(lateral spin valve, LSV)。基本的LSV可以看作把VSV展开,垂直排列的铁磁电极转为平行排列,而非磁中间层转化为了非磁沟道(channel);与VSV类似,铁磁电极的磁矩方向将会决定器件的工作状态。

LSV最重要的变种是全自旋逻辑(all spin logic, ASL),如图5(a)所示。这一器件是自旋互连(spin interconnect)的核心组件,具有逻辑器件、存储器件

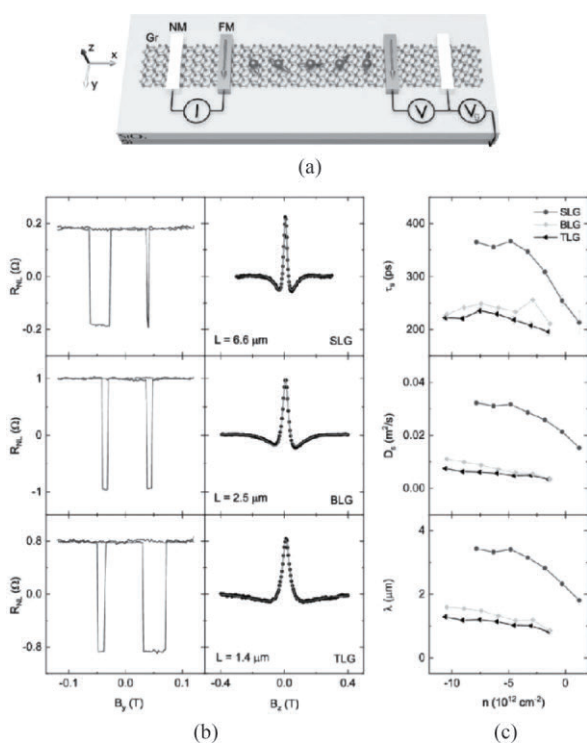


图5 ASL及其表征。(a) ASL的器件结构图;(b) ASL的表征。左:自旋阀测试;右:Hanle进动测试。上:单层石墨烯(single layer Gr, SLG)器件;中:双层石墨烯(bilayer Gr, BLG)器件;下:三层石墨烯(trilayer Gr, TLG);(c) 自旋输运参数与沟道载流子浓度 n 的关系。上:自旋寿命 τ_s ;中:自旋扩散常数 D_s ;下:自旋扩散长度 λ ^[71]

Fig.5 ASL and its measurements. (a) Schematic of ASL. (b) Measurements of ASL. Left: spin valve test. Right: Hanle spin precession test. Top: SLG device. Middle: BLG device. Bottom: TLG device. (c) Parameters of spin transport as functions of the carrier concentration n in Gr channels, extracted from (b). Top: spin lifetime τ_s . Middle: spin diffusion constant D_s . Bottom: spin diffusion length λ . Reproduced with permission from Ref.^[71] Copyright 2020, American Chemical Society

与互连器件的多重性。其基本结构由沟道、一个自旋注入(spin injector)回路和一个自旋检出(spin detector)回路组成。在自旋注入回路中,电流通过FM电极而被自旋极化,自旋电子在电极/沟道界面产生积累,并通过扩散作用注入沟道。由于这一过程是由自旋电子的扩散主导的,因此可以得到一个纯的自旋流,从而减小噪声。自旋流通过沟道最终注入自旋检出回路,在FM电极处由自旋积累(spin accumulation)效应转化为电压信号而被检出。电压信号的正负依赖于两个铁磁电极的磁化方向 $M_{FM1,2}$,从而实现逻辑功能。由于电流的注入和电压的检出是在分离的两个回路里进行,因此这一器件也被称为非局域自旋阀(nonlocal spin valve, NLSV)。另一方面,若自旋流足够强,则能通过STT等改变检出级电极的磁性,从而实现存储功能;磁性变化方向受到自旋注入电流的方向的控制,调节电流方向可以实现重复器(repeater)或翻转器(reverter)的功能,从而实现互连功能。

NLSV最基本的表征方法是自旋阀效应测试,与Hanle进动测试,如图5(b)所示。在自旋阀效应中,施加与铁磁电极磁化方向 $M_{FM1,2}$ 平行的磁场,由于电极的非对称性, $M_{FM1,2}$ 会先后翻转,从而产生一个磁阻变化: $\Delta R_{NL} = \Delta V_{NL}/I = (V_{NL}^P - V_{NL}^A)/I$,其中 V_{NL}^P 与 V_{NL}^A 分别为平行与反平行态的检出电压, I 为注入级电流。而在Hanle测试中,所加磁场 $H_{\perp}$ 垂直于 $M_{FM1,2}$, R_{NL} 在 $H_{\perp} = 0$ T处出现一个峰(谷),而在大的 $H_{\perp}$ 下趋于低值。可以通过上述两个测试验证NLSV功能,并从中提取注入效率、自旋扩散长度(spin diffusion length)、自旋扩散常数、自旋寿命等参数,如图5(c)所示。

Gr是最为看好的沟道材料之一。由于扩散自旋流在空间上指数衰减,因此这类器件性能显著的依赖于衰减的特征长度,即自旋扩散长度。Gr具有极高的自旋扩散长度:尽管其具体数值高度依赖于器件结构与制备环境,但普遍达到微米级^[72]。Gr中自旋弛豫的机制一直存在争议。如果是Elliott-Yafet(EY)机制,自旋寿命 τ_s 应该与迁移率 μ 成正比;另一方面,如果是Dyakonov-Perel(DP)机制, τ_s 应该与 μ 成反比。实验发现,两种机制可能同时存在并相互竞争,主导机制与衬底的选择、制作的工艺、其他材料带来的邻近效应等密切相关^[72]。

另一个主要的问题是自旋注入效率,这一问题

通常在电极与沟道间加入隧穿层来加以改善。金属氧化物是常见的隧穿层材料,包括 Al_2O_3 、 MgO 、 TiO_2 [24,71,73-81] 等。另一种方案是使用石墨烯化合物作为隧穿层,包括氟化石墨烯(f-Gr)和氢化石墨烯等[82-83]。这一方案的显著优势是优秀的晶格匹配,带来了63%和16.5%的注入效率[82-83]。

除了石墨烯以外,也有使用其他二维材料或异质结的同类器件,如黑磷、 $\text{WS}_2/\text{Gr}/\text{f-Gr}$ 以及 TaTe_2/Gr 等,也有利用自旋轨道耦合以及栅控等改善性能的研究[81,84-86]。有鉴于自旋互连与自旋电子器件天然的亲和性,潜在的超低功耗优势,以及石墨烯本征的性能优势,这一领域值得进一步探索[87-88]。

4 二维材料与磁性调控

在电子器件中产生足够强的磁场是困难而低效的,在产生巨大的能耗的同时,还会造成严重的串扰问题。因此,对二维磁性材料的可逆非磁调控始终是研究的重点之一。这一章主要介绍电流调控、静电场(栅压)调控以及应变调控三种方法,前两种是直接的电学方法,而后一种可以通过压电材料的电致伸缩间接实现,并且具有独有的优势。

4.1 基于 SOT 的电流调控方法

对磁性材料的电流调控主要分为两种机制:STT与SOT。STT中的自旋角动量来源于与另一磁性材料的交换,而SOT中的自旋角动量来源于SOC效应。常见的SOC机制有自旋霍尔效应(spin Hall effect, SHE)与 Rashba-Edelstein 效应。在前者中,自旋不同的电子受到的霍尔电场相反,因而向不同的方向移动,并产生自旋积累,是一种体效应,受厚度影响很大;后者来源于二维材料表面的空间反演对称性破缺,是一种表面效应。

通常采用 Landau-Lifshitz-Gilbert (LLG) 方程来描述磁矩 $\mathbf{M}$ 关于时间的演变,其形式为

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = -\gamma \mathbf{M} \times \mathbf{H}_{\text{eff}} + \alpha \mathbf{M} \times \frac{d\mathbf{M}}{dt} + \boldsymbol{\tau}$$

其中 $\mathbf{H}_{\text{eff}}$ 是考虑了退磁化效应后的有效磁场。该式可以分为三项,第一项为 $\mathbf{M}$ 绕外磁场的进动;第二项为阻尼项,产生一个使 $\mathbf{M}$ 与有效场共线的倾向;第三项描述其他效应产生的磁矩变化。在SOT中, $\boldsymbol{\tau}_{\text{SOT}}$ 可以类似地分为两部分:正比于 $\mathbf{M} \times (\mathbf{M} \times \boldsymbol{\sigma})$ 的类阻尼(damping like) SOT, 以及正比于 $\mathbf{M} \times \boldsymbol{\sigma}$ 的类场(field like) SOT[4], 其中 $\boldsymbol{\sigma}$ 是自旋积累。

对传统 SOC 层的研究集中在对 Pt、Ta、W 等重

金属材料上。而在二维材料领域, SOC 层的研究主要集中在两大类材料。一类是亚稳相 MX_2 ($\text{M}=\text{W}, \text{Mo}, \text{Nb}, \text{Pt}, \dots \text{X}=\text{Se}, \text{Te}$), 属于 TMD 家族的一部分。与研究较多的稳定相 2H TMD 半导体材料不同, 这类材料为亚稳的 1T 相或其过渡相, 具有低结构对称性以及半金属导电性, 具有实现高效 SOT 的潜力。在这类材料中发现了新型面外类阻尼 SOT, 最初的研究将其与空间反演对称性(space inversion symmetry)破缺联系起来[89]; 但在对称性不满足上述条件的 NbSe_2 中, 依然可以观察到非传统 SOT[90], 作者将其归因于非本征应变带来的对称性破缺。另一种主要的二维 SOC 材料, 是基于 Bi_2X_3 ($\text{X}=\text{Se}, \text{Te}$) 家族的拓扑绝缘体。这类材料在体中绝缘, 只在表面导电, 因此有望实现较高的 SOT 转换效率。邵启明等[91]在室温下发现, $(\text{BiSb})_2\text{Te}_3/\text{CoFeB}$ 结构中可以实现高达 $8.33(\pm 0.65)$ 的 SOT 效率, 远高于传统金属材料 (Ta : $0.12^{[92]}$; Pt : $0.12^{[93-94]}$; W : $0.3^{[95]}$), 也高于前述 MX_2 材料 (1T-TaS_2 : $0.25 \pm 0.03^{[96]}$)。

另一方面, 对 2D 磁性材料的 SOT 调控目前主要集中于使用传统重金属材料。王潇等[102]发现, 使用重金属材料 Pt 和 Ta 可以实现对 FGT 的 SOT 驱动磁性翻转; 利用 Pt $0.12^{[93-94]}$ 的 SOT 效率, 计算得到翻转后 FGT 的饱和磁化强度 M_s 为 $1.6 \times 10^4 \text{ A/m}$, 比体材料中 ($3.21 \times 10^5 \text{ A/m}$) 小了一个数量级。Mohammed Alghamdi 等[103]发现了类似的结果, Pt/FGT 结构中的临界电流密度大约在 10^{11} A/m^2 量级。Vaibhav Ostwal 等[104]研究了 Ta/CGT 结构中的 SOT 现象, 临界电流密度仅 $5 \times 10^9 \text{ A/m}^2$ 。Vishakha Gupta 等[105]进一步研究了 Pt(Ta)/CGT 的 SOT 现象, 发现在 Pt/CGT 结构中, 类阻尼 SOT 效率高达 0.25 ± 0.09 。

此外, 也有一些在全范德华异质结(all-vdW heterojunction)中尝试实现 SOT 的报道。Shao 等[106]研究了 WTe_2/FGT 结构中电流引发的磁性切换, 研究发现磁性切换主要是由焦耳热引起的。Inseob Shin 等[107]报道了 150 K, 30 mT 外磁场辅助下, WTe_2/FGT 中的高效 SOT, SOT 效率高达 4.6, 临界电流密度为 $3.90 \times 10^{10} \text{ A/m}^2$, 比前述重金属中结果低了一个数量级。I-Hsuan Kao 等[108]报道了 WTe_2/FGT 中无需外磁场辅助的 SOT 驱动磁性翻转, 临界电流密度为 $6.64 \times 10^{10} \text{ A/m}^2$ 。

4.2 静电场调控方法

另一种主要的非磁调控方法是外加静电场, 亦

表2 部分实验确认的二维SOC材料

Tab.2 Part of the two-dimensional SOC materials confirmed by experiments

材料	表征方法	自旋霍尔电导率	参考文献
Material	Characterization Technique	Spin conductivity, σ ($\times 10^3[(\hbar/2e)(\Omega \cdot \text{m})^{-1}]$)	Reference
MoS ₂	SHH ¹	$\sigma_A^4 = 2.9$	[97]
WSe ₂	SHH	$\sigma_A = 5.5$	
Td-WTe ₂	ST-FMR ² /SHH	$\sigma_A = 9 \pm 3$ $\sigma_S^5 = 8 \pm 2$ $\sigma_B^6 = 3.68 \pm 0.8$	[89]
	ST-FMR/SHH	σ_A (Oersted field) $\sigma_S = 4 \sim 60$ $\sigma_B = 6$	
		σ_A (Oersted field) $\sigma_S = 4.4 \sim 8.0$ $\sigma_B = 0.04 \sim 1.6$ $\sigma_T^7 = 0.026 \sim 1.0$	[99]
β -MoTe ₂	ST-FMR		[100]
1T-PtTe ₂	ST-FMR	$\sigma_S = 20 \sim 160$	
NbSe ₂	ST-FMR	$\sigma_A = 0 \sim 40$ $\sigma_S = 0 \sim 13$ $\sigma_T = -2 \sim 3.5$	[90]
1T-TaS ₂	ST-FMR/SHH	$\sigma_S = 1490$	[96]
Bi ₂ Se ₃	SHH	$\sigma_S = 32$	[91]
Bi ₂ Te ₃	SHH	$\sigma_S = 147$	
(BiSb) ₂ Te ₃	SHH/MOKE ³	$\sigma_S = 146$ ((BiSb) ₂ Te ₃ /CoFeB)	
		$\sigma_S = 106$ ((BiSb) ₂ Te ₃ /Mo/CoFeB)	
Bi _x Se _{1-x}	ST-FMR/SHH	$\sigma_S = 145$	[101]

注1:SHH:second harmonic Hall,二次谐波霍尔。

注2:ST-FMR:spin-transfer-driven ferromagnetic resonance,自旋力矩-铁磁共振。

注3:MOKE:magneto-optical Kerr effect,磁光克尔效应。

注4-7: $\sigma_A, \sigma_S, \sigma_B, \sigma_T$ 分别为与面内类场SOT、面内类阻尼SOT、面外类场SOT、面外类阻尼SOT相关的自旋霍尔电导

即通过栅压实现调控。电场对磁性材料的一种作用是磁电(magnetoelectric, ME)效应。双层CrI₃是最早确认这一效应的二维材料^[66]。ME效应只在空间反演对称性破缺的材料中存在,因此在单层CrI₃中不存在;其另一典型特点是不影响 M_s ,因饱和时呈铁磁相,空间反演对称性得到恢复,ME效应消失。ME效应会改变亚磁跃迁(metamagnetic transition)的临界场,若外磁场在该值附近时,调节电场强度可以实现AFM-FM的可逆相变。

另一种静电场效应是静电掺杂(electrostatic doping)。同样以CrI₃为例^[109],与磁电效应不同,静电掺杂可作用于单层和双层CrI₃,在改变矫顽场的同时还会改变材料的 M_s 以及 T_c ;在单层CrI₃中,电子掺杂

(正偏压)使得矫顽场、 M_s 和居里温度均下降,空穴掺杂反之;而在双层CrI₃中,矫顽场随栅压上升迅速下降,在+30 V偏压下接近0;同时,电子掺杂还提高了AFM相中的剩磁。研究发现,在单层CrI₃中,用强的外磁场将磁化强度初始化,然后施加一个接近矫顽场的反向外磁场,此时通过静电掺杂可以实现单层CrI₃的磁性翻转;但该过程是一次性的,无法翻转回初态,这是由于在外磁场下,末态比初态能量更低。而在双层CrI₃中,在一个小于临界场的外磁场下,可以通过静电掺杂实现FM相与AFM相的可逆高效转换,且外磁场范围下限可以接近0。

Bevin Huang等^[66]在双层CrI₃中发现了类似的结果,同时发现了0 T下AFM相净磁的MOKE信号与栅压呈线性关系,且斜率与初始化时的外磁场反号。Wang等^[110]在CGT中发现了静电掺杂引起的 M_s 上升,而达到 M_s 时的磁场下降,但矫顽场对此不敏感。邓雨君等^[12]在FGT中发现了离子栅上偏压对 T_c 的强烈调制,0偏压时3层FGT的 T_c 约为100 K,而在1.75 V和2.39 V偏压下高达300 K。然而,静电掺杂手段不能忽视的缺点,在于容易受到掺杂载流子的静电屏蔽,其有效深度只能达若干个原子层。

4.3 形变与压强调控方法

相对电学方法,使用压力和应变对磁性材料进行调控的方法较为冷门。应变会改变晶体的结构,破坏晶体的对称性,甚至导致磁化易轴(easy axis)的改变,引发磁化方向的自发改变。另一方面,应变可以通过压电材料的电致伸缩效应可逆、可控的施加在磁性材料上,且可能通过铁弹性(ferroelastic)材料保存下来,因此也是一种潜在的间接电学调控方式^[111-112]。

2019年,Song等^[114]研究发现,静水压力(hydrostatic pressure)会引发CrI₃的相变。2.45 GPa的压强使得双层CrI₃从AFM相转为FM相;而在三层CrI₃中,同样的压强下出现了两种AFM相磁畴,第一种是无压下原有的AFM相磁畴,两个界面均为AFM耦合(例如“ $\uparrow \downarrow \uparrow$ ”),第二种是加压后出现的AFM相磁畴,具有一个FM耦合界面与一个AFM耦合界面(例如“ $\uparrow \uparrow \downarrow$ ”),且在一定电流诱导下,第一种磁畴几乎完全转化为第二种,该转化不可逆。同一时间Li等^[115]也报道了类似的结果。Wang等^[113]在FGT中发现,0.32%的应变即足以使矫顽场从117 mT上升至~300 mT,并通过将应变从0.71%下降至0.65%带来的矫顽场降低,实现应变辅助磁性转换,然而这一过程产生秒级别的延时。Zhang

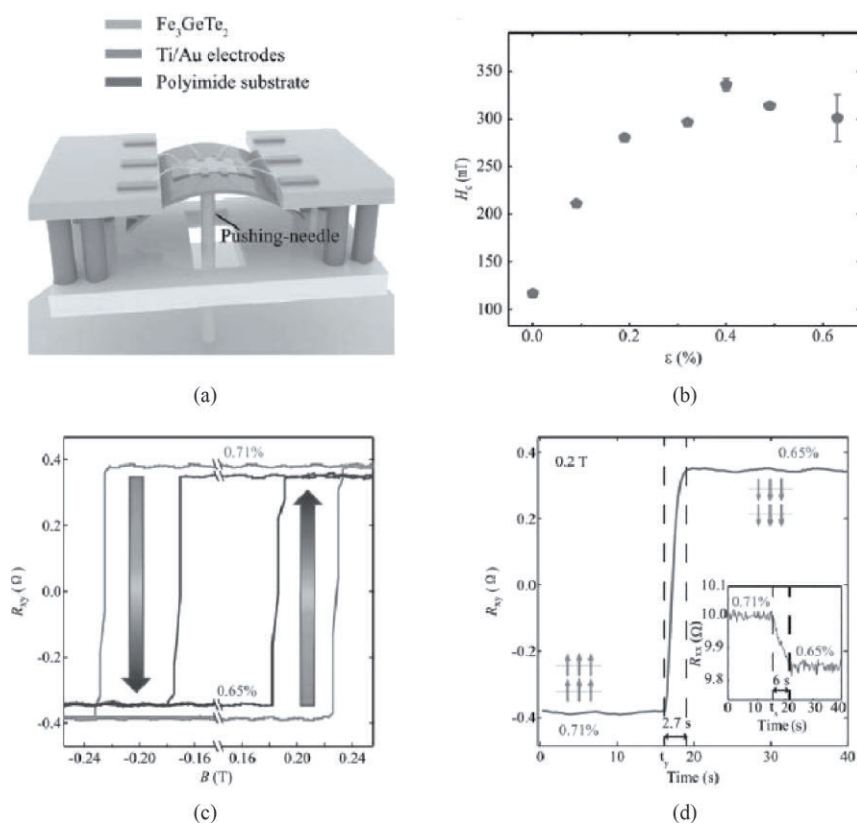


图6 FGT的应变调控。(a) 器件结构示意图。器件被制成霍尔条(Hall bar)结构;(b) 矫顽场 H_c 随应变的变化;(c) 0.65%与0.71%应变时 R_{xx} 随磁场的变化,可以明显看出 H_c 的变化;(d) 0.2 T磁场偏置下,应变导致的磁化方向改变。插图: R_{xx} 的变化^[113]

Fig.6 Strain modulation of magnetism in FGT. (a) Schematic of device, which is made into the Hall bar structure. (b) Coercive field H_c as a function of the magnetic field. (c) R_{xx} as a function of the magnetic field at the strain of 0.65% and 0.71%. An obvious change in H_c is observed. (d) Reversal of magnetization induced by the change of strain at 0.2 T bias. Inset: the change of R_{xx} . Reproduced with permission from Ref.^[113] Copyright 2020, Wiley-VCH GmbH

等^[116]在 CrSiTe_3 中观察到类似的矫顽场增强现象,材料从软磁性转为硬磁性。

5 总结与展望

本文总结了二维材料在自旋领域的研究进展。总体上说,这一领域呈现多点开花、齐头并进的发展趋势,新型铁磁材料生长、MTJ制造、自旋输运以及SOC材料生长与器件制造等多个领域都在蓬勃发展,并且业已发现大量重要的物理性质,彰显二维材料独有的研究价值和应用前景。然而,这一领域的研究工作依然处于初期阶段,目前亟待突破的重点课题有:

新的材料。如前所述,目前二维磁性材料大多面临工作温度低、空气下不稳定等问题,这将严重制约器件的实际工作。除此之外,考虑到二维材料体系中晶格适配和邻近效应的重要影响,寻找更为优秀的材料体系在可预见的未来仍会是研究的

中心。

性能提升。二维MTJ的MR一般只有几个~几十个百分点。同时,由于二维磁性材料必须在低温下工作,低温实际上导致了对MR的高估。因此,提升器件的MR也是重要的课题之一。除了寻找性能更优的材料体系之外,一个主要的提高MR的思路,就是改善器件的界面性能,而这就需要更加优秀的界面均匀性,更少的缺陷,以及尽量避免界面氧化。

集成工艺。目前,一些主流的二维材料已经可以实现晶圆级生长。然而,大规模图形化、阵列制作,以及更大规模的系统集成依然在探索中,一个重要的问题在于工艺流程中器件性能的均匀性与良率控制,尤其是考虑到MTJ带来的多层范德华异质结结构。另一方面,以STT-MRAM以及SOT-MRAM为代表的传统自旋器件,其材料主要为金属与金属氧化物,因此可以在后道工艺进行制作,与传统CMOS工艺有着极佳的兼容性;而二维自旋系

统很难如此完美兼容。

模拟和仿真工具。就目前阶段,二维自旋系统中需要的理论模拟工具主要分为三个层次。一者是对材料本身性能的研究,对指导新材料的探索有着重要意义,目前这一领域已较为成熟。一者是对多种材料间相互作用的研究,尤其是邻近效应,如磁邻近效应与SOT效应等,这是二维自旋系统发展的突破口,需要更高效的模拟工具,为寻找材料对进行指导。一者是对器件的实际性能进行仿真,尽管这一领域有许多代表性的工作,然而这些工作往往会忽略大量非理想效应,例如致命的界面态问题,导致对器件性能的严重高估。

上述问题是二维自旋领域近期发展的关键所在。除此之外,二维材料的物理特性,以及基于二维材料特有优势的新型器件,将会成为二维材料未来能否“弯道超车”硅工艺的胜负手。这一领域的长期发展,需要物理、材料、半导体器件、电路设计以及计算机科学家等多领域的通力合作,同时也有望反哺各个研究领域,为物理研究提供新的课题,也为材料生长和电路设计打开新的思路。

参 考 文 献

- [1] Kent A D, Worledge D C. A New Spin on Magnetic Memories[J]. *Nat Nanotechnol*, 2015, 10(3):187-191
- [2] Gupta M, Perumkunnil M, Garelo K, et al. High-Density SOT-MRAM Technology and Design Specifications for the Embedded Domain at 5 nm Node[A]//2020 IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM):2020:24-25
- [3] Lee K, Kim W J, Lee J H, et al. 1 Gbit High Density Embedded STT-MRAM in 28 nm FDSOI Technology[C]. 2019 IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM):2019:2
- [4] Liu Y, Shao Q. Two-Dimensional Materials for Energy-Efficient Spin - Orbit Torque Devices[J]. *ACS Nano*, 2020, 14(8): 9389-9407
- [5] Gong C, Li L, Li Z, et al. Discovery of Intrinsic Ferromagnetism in Two-Dimensional Van Der Waals Crystals[J]. *Nature*, 2017, 546(7657):265-269
- [6] Huang B, Clark G, Navarro-Moratalla E, et al. Layer-Dependent Ferromagnetism in a Van Der Waals Crystal Down to the Monolayer Limit[J]. *Nature*, 2017(546): 270-273
- [7] Bonilla M, Kolekar S, Ma Y, et al. Strong Room-Temperature Ferromagnetism in VSe₂ Monolayers on van der Waals Substrates[J]. *Nature Nanotech*, 2018, 13, 289 - 293
- [8] Fei Z, Huang B, Malinowski P. Two-Dimensional Itinerant Ferromagnetism in Atomically Thin Fe₃GeTe₂[J]. *Nature Materials*, 2018, 17(9):778-782
- [9] Zhang Z, Shang J, Jiang C, et al. Direct Photoluminescence Probing of Ferromagnetism in Monolayer Two-Dimensional CrBr₃[J]. *Nano Letters*, 2019, 19(5):3138-3142
- [10] McGuire M A, Genevieve C, Santosh K C, et al. Magnetic Behavior and Spin-Lattice Coupling in Cleavable van der Waals Layered CrCl₃ Crystals[J]. *Physical Review Materials*, 2017, 1(1)
- [11] Lyu B, Gao Y, Zhang Y, et al. Probing the Ferromagnetism and Spin Wave Gap in VI₃ by Helicity-Resolved Raman Spectroscopy[J]. *Nano Letters*, 2020, 20(8): 6024-6031
- [12] Deng Y, Yu Y, Song Y, et al. Gate-Tunable Room-Temperature Ferromagnetism in Two-Dimensional Fe₃GeTe₂ [J]. *Nature*, 2018, 563(7729):94-99
- [13] May A F, Ovchinnikov D, Zheng Q, et al. Ferromagnetism Near Room Temperature in the Cleavable Van Der Waals Crystal Fe₃GeTe₂[J]. *ACS Nano*, 2019, 13(4):4436-4442
- [14] Li B, Wan Z, Wang C, et al. Van Der Waals Epitaxial Growth of Air-Stable CrSe₂ Nanosheets with Thickness-Tunable Magnetic Order[J]. *Nat Mater*, 2021, 20, 818 - 825
- [15] Zhang X, Lu Q, Liu W, et al. Room-Temperature Intrinsic Ferromagnetism in Epitaxial CrTe₂ Ultrathin Films[J]. *Nat Commun*, 2021, 12, 2492
- [16] Zhong L, Wu X, Shao Y, et al. Epitaxially Grown Monolayer VSe₂: An Air-Stable Magnetic Two-Dimensional Material with Low Work Function at Edges[J]. *Science Bulletin*, 2018, 63(7):419-425
- [17] Cui F, Zhao X, Xu J, et al. Controlled Growth and Thickness-Dependent Conduction-Type Transition of 2D Ferromagnetic Cr₂S₃ Semiconductors[J]. *Advanced Materials*, 2019, 32(4):1905896
- [18] Zhang Y, Chu J, Yin L, et al. Ultrathin Magnetic 2D Single - Crystal CrSe[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(19): 1900056
- [19] Deng Y, Yu Y, Shi M Z, et al. Quantum Anomalous Hall Effect in Intrinsic Magnetic Topological Insulator Mn-Bi₂Te₄[J]. *Science (American Association for the Advancement of Science)*, 2020, 367(6480): 895-900
- [20] Wang X, Du K, Yu Y, et al. Raman Spectroscopy of Atomically Thin Two-Dimensional Magnetic Iron Phosphorus Trisulfide (FePS₃) Crystals[J]. *2d Materials*, 2016, 3(3):31009
- [21] Sun Y, Tan Q, Liu X, et al. Probing the Magnetic Ordering of Antiferromagnetic MnPS₃ by Raman Spectroscopy

- [J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2019, 10 (11):3087–3093
- [22] Kim K, Lim S Y, Lee J U, et al. Suppression of Magnetic Ordering in XXZ - Type Antiferromagnetic Monolayer NiPS₃[J]. Nature Communications, 2019, 10(1)
- [23] Cao H B, Banerjee A, Yan J Q, et al. Low-Temperature Crystal and Magnetic Structure of α -RuCl₃[J]. Physical Review B, 2016, 93(13)
- [24] Ghiasi T S, Kaverzin A A, Dismukes A H, et al. Electrical and Thermal Generation of Spin Currents by Magnetic Bilayer Graphene[J]. Nat Nanotechnol, 2021, 16, 788 – 794
- [25] Karpiak B, Cummings A W, Zollner K, et al. Magnetic Proximity in a Van Der Waals Heterostructure of Magnetic Insulator and Graphene[J]. 2D Materials, 2020, 7(1): 15026
- [26] Wu M, Cao C, Jiang J Z. Electronic Structure of Substitutionally Mn-Doped Graphene[J]. New Journal of Physics, 2010, 12(6):63020
- [27] Yao Y, Miao S, Liu S, et al. Synthesis, characterization, and adsorption properties of magnetic Fe₃O₄@graphene nanocomposite[J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 184, 326–332
- [28] Avsar A, Ciarrocchi A, Pizzochero M, et al. Defect Induced, Layer-Modulated Magnetism in Ultrathin Metallic PtSe₂[J]. Nature Nanotechnology, 2019, 14(7):674–678
- [29] Meng L, Zhou Z, Xu M, et al. Anomalous Thickness Dependence of Curie Temperature in Air-Stable Two-Dimensional Ferromagnetic 1T-CrTe₂ Grown by Chemical Vapor Deposition[J]. Nature Communications, 2021, 12(1)
- [30] Julliere M. Tunneling Between Ferromagnetic Films[J]. Physics Letters A, 1975, 54(3):225–226
- [31] Karpan V M, Giovannetti G, Khomyakov P A, et al. Graphite and Graphene as Perfect Spin Filters[J]. Phys Rev Lett, 2007, 99(17):176602
- [32] Mohiuddin T M G, Hill E, Elias D, et al. Graphene in Multilayered CPP Spin Valves[J]. IEEE Transactions on Magnetics, 2008, 44(11): 2624–2627
- [33] Singh A K, Jonghwa E. Negative Magnetoresistance in a Vertical Single-Layer Graphene Spin Valve at Room Temperature[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014, 6(4): 2493–2496
- [34] Iqbal M Z, Iqbal M W, Lee J H, et al. Spin Valve Effect of NiFe/graphene/NiFe Junctions[J]. Nano Research, 2013, 6(5):373–380
- [35] Meng J, Chen J J, Yan Y, et al. Vertical Graphene Spin Valve with Ohmic Contacts[J]. Nanoscale, 2013, 5(19): 8894–8898
- [36] Chen J J, Meng J, Zhou Y B, et al. Layer-by-Layer Assembly of Vertically Conducting Graphene Devices[J]. Nature Communications, 2013, 4(1)
- [37] Cobas E, Friedman A L, van T Erve Olaf-M-J, et al. Graphene as a Tunnel Barrier: Graphene-Based Magnetic Tunnel Junctions[J]. Nano Letters, 2012, 12(6): 3000–3004
- [38] Cobas E D, van T Erve Olaf-M-J, Cheng Shufan, et al. Room-Temperature Spin Filtering in Metallic Ferromagnet – Multilayer Graphene – Ferromagnet Junctions[J]. ACS Nano, 2016, 10(11):10357–10365
- [39] Martin M B, Dlubak B, Weatherup R S, et al. Sub-Nanometer Atomic Layer Deposition for Spintronics in Magnetic Tunnel Junctions Based on Graphene Spin-Filtering Membranes[J]. ACS Nano, 2014, 8(8):7890–7895
- [40] Dlubak B, Martin M B, Weatherup R S, et al. Graphene-Passivated Nickel as an Oxidation-Resistant Electrode for Spintronics[J]. ACS Nano, 2012, 6(12):10930–10934
- [41] Maëlis P B, Galceran R, Martin M B, et al. 2D-MTJs: Introducing 2D Materials in Magnetic Tunnel Junctions[J]. Journal of Physics D, Applied Physics, 2017, 50(20): 203002
- [42] Piquemal B M, Galceran R, Dubois S M M, et al. Spin Filtering by Proximity Effects at Hybridized Interfaces in Spin-Valves with 2D Graphene Barriers[J]. Nature Communications, 2020, 11(1)
- [43] Wu H C, Coileáin C, Abid M, et al. Spin-Dependent Transport Properties of Fe₃O₄/MoS₂/Fe₃O₄ Junctions[J]. Scientific Reports, 2015, 5(1)
- [44] Zhao K, Xing Y, Han J, et al. Magnetic Transport Property of NiFe/WSe₂/NiFe Spin Valve Structure[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2017, 432, 10–13
- [45] Maëlis P B, Galceran R, Godel F, et al. Insulator-to-Metallic Spin-Filtering in 2D-Magnetic Tunnel Junctions Based on Hexagonal Boron Nitride[J]. ACS Nano, 2018, 12(5):4712–4718
- [46] Galbiati M, Tatay S, Dubois S M M, et al. Path to Overcome Material and Fundamental Obstacles in Spin Valves Based on MoS₂ and Other Transition-Metal Dichalcogenides[J]. Physical Review Applied, 2019, 12(4)
- [47] Zatkan V, Galbiati M, Dubois S M M, et al. Band-Structure Spin-Filtering in Vertical Spin Valves Based on Chemical Vapor Deposited WS₂[J]. ACS Nano, 2019, 13 (12):14468–14476
- [48] Iqbal M Z, Siddique S, Hussain G, et al. Room Temperature Spin Valve Effect in the NiFe/Gr-hBN/Co Magnetic Tunnel Junction[J]. Journal of Materials Chemistry. C,

- Materials for Optical and Electronic Devices, 2016, 4(37): 8711–8715
- [49] Khan M F, Rehman S, Rehman M A, et al. Multi-Heterostructured Spin-Valve Junction of Vertical FLG/MoSe₂/FLG[J]. APL Materials, 2020, 8(7):71104
- [50] Thapa A, K-Sarkar C, Sharma B. Stability Performance Comparison of a MTJ Memory Device Using Low-Dimensional HfO₂, Al₂O₃, La₂O₃ and h-BN as Composite Dielectric[A]//2018:642–646
- [51] Pan L, Wen H, Huang L, et al. Two-Dimensional XSe₂ (X=Mn, V) Based Magnetic Tunneling Junctions with High Curie Temperature[J]. Chinese Physics B, 2019, 28(10): 107504
- [52] Devaraj N, Tarafder K. Large Magnetoresistance in a Co/MoS₂/graphene/MoS₂/Co Magnetic Tunnel Junction[J]. Physical Review B, 2021, 103(16)
- [53] Sharma B, Thapa A, Sarkar A. Ab-Initio Study of LD-HfO₂, Al₂O₃, La₂O₃ and h-BN for Application as Dielectrics in MTJ Memory Device[J]. Superlattices and Microstructures, 2021, 106753
- [54] Rotjanapittayakul W, Pijitrojana W, Archer T, et al. Spin Injection and Magnetoresistance in MoS₂-Based Tunnel Junctions Using Fe₃Si Heusler Alloy Electrodes[J]. Scientific Reports, 2018, 8(1)
- [55] Wang Z, Sapkota D, Taniguchi T, et al. Tunneling Spin Valves Based on Fe₃GeTe₂/hBN/Fe₃GeTe₂ Van Der Waals Heterostructures[J]. Nano Letters, 2018, 18(7): 4303–4308
- [56] Albarakati S, Tan C, Chen Z J, et al. Antisymmetric Magnetoresistance in Van Der Waals Fe₃GeTe₂/Graphite/Fe₃GeTe₂ Trilayer Heterostructures[J]. Science Advances, 2019, 5(7):w409
- [57] Lin H L, Yan F G, Hu C, et al. Spin-Valve Effect in Fe₃GeTe₂/MoS₂/Fe₃GeTe₂ van der Waals Heterostructures[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(39): 43921–43926
- [58] Cha B, Dong Z A, Fy A, et al. From Two-To multi-state Vertical Spin Valves Without Spacer Layer Based on Fe₃GeTe₂ van der Waals Homo-Junctions[J]. Science Bulletin, 2020, 65(13): 1072–1077
- [59] Zhou J, Qiao J, Duan C G, et al. Large Tunneling Magnetoresistance in VSe₂/MoS₂ Magnetic Tunnel Junction[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11(19): 17647–17653
- [60] Feng Y, Wu X, Gao G. High Tunnel Magnetoresistance Based on 2D Dirac Spin Gapless Semiconductor VCl₃[J]. Applied Physics Letters, 2020, 116(2):22402
- [61] Su Y, Li X, Zhu M, et al. Van der Waals Multiferroic Tunnel Junctions[J]. Nano Letters, 2021, 21(1):175–181
- [62] Song T, Cai X, Tu W Y, et al. Giant Tunneling Magnetoresistance in Spin-Filter van der Waals Heterostructures[J]. Science (American Association for the Advancement of Science), 2018, 360(6394):1214–1218
- [63] Klein D R, Macneill D, Lado J L, et al. Probing Magnetism in 2D van der Waals Crystalline Insulators via Electron Tunneling[J]. Science, 2018, 360(6394):1218–1222
- [64] Zhe W, Ignacio G L, Nicolas U, et al. Very Large Tunneling Magnetoresistance in Layered Magnetic Semiconductor CrI₃[J]. Nature Communications, 2018, 9(1)
- [65] Kim H H, Yang B, Patel T, et al. One Million Percent Tunnel Magnetoresistance in a Magnetic Van Der Waals Heterostructure[J]. Nano Letters, 2018, 18(8):4885–4890
- [66] Huang B, Clark G, Klein D R, et al. Electrical control of 2D Magnetism in Bilayer CrI₃[J]. Nature Nanotechnology, 2018, 13(7):544–548
- [67] Jiang S, Li L, Wang Z, et al. Controlling Magnetism in 2D CrI₃ by Electrostatic Doping[J]. Nature Nanotechnology, 2018, 13(7):549–553
- [68] Jiang S, Li L, Wang Z, et al. Spin Tunnel Field-Effect Transistors Based on Two-Dimensional van der Waals Heterostructures[J]. Nature Electronics, 2019, 2(4): 159–163
- [69] Worledge D C, Geballe T H. Magnetoresistive Double Spin Filter Tunnel Junction[J]. Journal of Applied Physics, 2000, 88(9):5277–5279
- [70] Song T, Tu W Y, Carnahan C, et al. Voltage Control of a van der Waals Spin-Filter Magnetic Tunnel Junction[J]. Nano Letters, 2019, 19(2):915–920
- [71] Khokhriakov D, Karpiak B, Hoque A M, et al. Robust Spin Interconnect with Isotropic Spin Dynamics in Chemical Vapor Deposited Graphene Layers and Boundaries[J]. ACS Nano, 2020, 14(11):15864–15873
- [72] Ahn E C. 2D Materials for Spintronic Devices[J]. NPJ 2D Materials and Applications, 2020, 4(1)
- [73] Nikolaos Tombros, Jozsa Csaba, Popinciuc Mihaita, et al. Electronic Spin Transport and Spin Precession in Single Graphene Layers at Room Temperature[J]. Nature, 2007, 448(7153):571–574
- [74] Dlubak B, Martin M B, Deranlot C, et al. Highly Efficient Spin Transport in Epitaxial Graphene on SiC[J]. Nature Physics, 2012, 8(7):557–561
- [75] Drögeler M, Volmer F, Wolter M, et al. Nanosecond Spin Lifetimes in Single- and Few-Layer Graphene - hBN Heterostructures at Room Temperature[J]. Nano Letters,

- 2014, 14(11):6050–6055
- [76] Guimarães M, Veligura A, Zomer P J, et al. Spin Transport in High-Quality Suspended Graphene Devices[J]. Nano Letters, 2012, 12(7):3512–3517
- [77] Drögeler M, Franzen C, Volmer F, et al. Spin Lifetimes Exceeding 12 ns in Graphene Nonlocal Spin Valve Devices[J]. Nano Letters, 2016, 16(6):3533–3539
- [78] Volmer F, Drögeler M, Maynicke E, et al. Role of MgO Barriers for Spin and Charge Transport in Co/MgO/graphene Nonlocal Spin-Valve Devices[J]. Physical Review B, Condensed Matter and Materials physics, 2013, 88(16)
- [79] Zomer P J, Guimaraes M, Tombros N, et al. Long-Distance Spin Transport in High-Mobility Graphene on Hexagonal Boron Nitride[J]. Physical review B, Condensed Matter and Materials Physics, 2012, 86(16)
- [80] Kamalakar M V, Groenvelde C, Dankert A, et al. Long Distance Spin Communication in Chemical Vapour Deposited Graphene[J]. Nature Communications, 2015, 6(1)
- [81] Dankert A, Dash S P. Electrical Gate Control of Spin Current in Van Der Waals heterostructures at Room Temperature[J]. Nature Communications, 2017, 8(1)
- [82] Friedman A L, van 't Erve, Olaf M J Li C H, et al. Homoepitaxial Tunnel Barriers with Functionalized Graphene-on-Graphene for Charge and Spin Transport[J]. Nature Communications, 2014, 5(1)
- [83] Friedman A L, Erve O, Robinson J T, et al. Hydrogenated Graphene as a Homoepitaxial Tunnel Barrier for Spin and Charge Transport in Graphene[J]. ACS Nano, 2015, 9(7):6747–6755
- [84] Avsar A, Tan J Y, Kurpas M, et al. Gate-Tunable Black Phosphorus Spin Valve with Nanosecond Spin Lifetimes[J]. Nature Physics, 2017, 13(9):888–893
- [85] Friedman A L, McCreary K M, Robinson J T, et al. Spin Relaxation and Proximity Effect in WS_2 /Graphene/Fluorographene Non-Local Spin Valves[J]. Carbon, 2018, 131,18–25
- [86] Hoque A M, Khokhriakov D, Karpiak B, et al. Charge-Spin Conversion in Layered Semimetal TaTe_2 and Spin Injection in van der Waals Heterostructures[J]. Physical Review Research, 2020, 2(3)
- [87] Su L, Zhao W, Zhang Y, et al. Proposal for a Graphene-Based All-Spin Logic Gate[J]. Applied Physics Letters, 2015, 106(7): 72407
- [88] Behin-Aein B, Datta D, Salahuddin S, et al. Proposal for an All-Spin Logic Device with Built-in Memory[J]. Nature Nanotechnology, 2010, 5(4):266–270
- [89] Macneill D, Stiehl G M, Guimaraes M. Control of Spin - Orbit Torques Through Crystal Symmetry in WTe_2 /Ferromagnet Bilayers[J]. Nature Physics, 2016, 13(3):300–305
- [90] Marcos H D G, Stiehl G M, MacNeill D, et al. Spin-Orbit Torques in NbSe_2 /Permalloy Bilayers[J]. Nano letters, 2018, 18(2):1311–1316
- [91] Shao Q, Hao W, Pan Q, et al. Room Temperature Highly Efficient Topological Insulator/Mo/CoFeB Spin-Orbit Torque Memory with Perpendicular Magnetic Anisotropy [A]/IEEE, 2018:33–36
- [92] Liu L, Pai C F, Li Y, et al. Spin-Torque Switching with the Giant Spin Hall Effect of Tantalum[J]. Science, 2012, 336(6081):555–558
- [93] Pai C F, Ou Y, Vilela-Leão L H, et al. Dependence of the Efficiency of Spin Hall Torque on the Transparency of Pt/Ferromagnetic Layer Interfaces[J]. Physical Review. B, Condensed Matter and Materials Physics, 2015, 92(6)
- [94] Nguyen M H, D Ralph, R Buhrman. Spin Torque Study of the Spin Hall Conductivity and Spin Diffusion Length in Platinum Thin Films with Varying Resistivity[J]. Phys Rev Lett, 2016, 116(12):126601
- [95] Pai C F, Liu L, Li Y, et al. Spin Transfer Torque Devices Utilizing the Giant Spin Hall Effect of Tungsten[J]. Applied Physics Letters, 2012, 101(12):122404
- [96] Husain S, Chen X, Gupta R, et al. Large Damping-Like Spin - Orbit Torque in a 2D Conductive 1T-TaS₂ Monolayer[J]. Nano Letters, 2020, 20(9):6372–6380
- [97] Shao Q, Yu G, Lan Y W, et al. Strong Rashba-Edelstein Effect-Induced Spin-Orbit Torques in Monolayer Transition Metal Dichalcogenide/Ferromagnet Bilayers[J]. Nano Lett, 2016, 16(12):7514–7520
- [98] Shi S, Liang S, Zhu Z, et al. All-Electric Magnetization Switching and Dzyaloshinskii-Moriya Interaction in WTe_2 /Ferromagnet Heterostructures[J]. Nat Nanotechnol, 2019, 14(10):945–949
- [99] Stiehl G M, Li R, Vishakha G, et al. Layer-Dependent Spin-Orbit Torques Generated by the Centrosymmetric Transition Metal Dichalcogenide β - MoTe_2 [J]. Physical Review B, 2019, 100(18)
- [100] Xu H, Wei J, Zhou H, et al. High Spin Hall Conductivity in Large-Area Type-II Dirac Semimetal PtTe_2 [J]. Advanced Materials (Weinheim), 2020, 32(17):2000513
- [101] Mahendra D C, Grassi R, Chen J, et al. Room-Temperature High Spin - Orbit Torque Due to Quantum Confinement in Sputtered $\text{Bi}_2\text{Se}_3(1-x)$ Films[J]. Nature Materials, 2018, 17(9):800–807
- [102] Wang X, Tang J, Xia X, et al. Current-Driven Magnetization Switching in a Van Der Waals Ferromagnet

- Fe₃GeTe₂[J]. Sci Adv, 2019, 5(8): w8904
- [103] Alghamdi M , Lohmann M , Li J, et al. Highly Efficient Spin - Orbit Torque and Switching of Layered Ferromagnet Fe₃GeTe₂[J]. Nano Letters, 2019, 19(7):4400-4405
- [104] Ostwal V, Shen T, Appenzeller J. Efficient Spin - Orbit Torque Switching of the Semiconducting van der Waals Ferromagnet Cr₂Ge₂Te₆[J]. Advanced Materials, 2019, 32(7):1906021
- [105] Gupta V, Cham T M, Stiehl G M, et al. Manipulation of the van der Waals Magnet Cr₂Ge₂Te₆ by Spin - Orbit Torques[J]. Nano Letters, 2020, 20(10):7482-7488
- [106] Shao Y , Lv W , Guo J, et al. The Current Modulation of Anomalous Hall Effect in van der Waals Fe₃GeTe₂/WTe₂ Heterostructures[J]. Applied Physics Letters, 2020, 116(9):92401
- [107] Shin I , Cho W J , An E S, et al. Spin-Orbit Torque Switching in an All - Van Der Waals Heterostructure[J]. arXiv E-prints, 2021, 2102-9300
- [108] Kao I H , Muzzio R , Zhang H, et al. Field-Free Deterministic Switching of a Perpendicularly Polarized Magnet Using Unconventional Spin-Orbit Torques in WTe₂[J]. arXiv e-Prints, 2020, 2012-12388
- [109] Jiang S , Jie S , Mak K F. Electric-Field Switching of Two-Dimensional van der Waals Magnets[J]. Nature Materials, 2018, 17(5):406-410
- [110] Zhi W , Zhang T , Mei D, et al. Electric-Field Control of Magnetism in a Few-Layered van der Waals Ferromagnetic Semiconductor[J]. Nature Nanotechnology, 2018, 13(7):554-559
- [111] Dutta S , Chang S C , Kani N, et al. Non-Volatile Clocked Spin Wave Interconnect for Beyond-CMOS Nanomagnet Pipelines[J]. Scientific Reports, 2015, 5(1)
- [112] Kani N , Heron J T , Naeemi A. Strain-Mediated Magnetization Reversal Through Spin-Transfer Torque[J]. IEEE Transactions on Magnetics, 2017, 53(11):1-8
- [113] Wang Y, Wang C, Liang S, et al. Strain-Sensitive Magnetization Reversal of a Van Der Waals Magnet[J]. Advanced Materials, 2020, 32(42):2004533
- [114] Song T , Fei Z , Yankowitz M, et al. Switching 2D Magnetic States via Pressure Tuning of Layer Stacking[J]. Nature Materials, 2019, 18(12):1298-1302
- [115] Li T , Jiang S , Sivadas N, et al. Pressure-Controlled Interlayer Magnetism in Atomically Thin CrI₃[J]. Nature Materials, 2019, 18(12):1303-1308
- [116] Zhang C, Yue G, Wang L, et al. Pressure-Enhanced Ferromagnetism in Layered CrSiTe₃ Flakes[J]. arXiv E-prints, 2021, 2105-4740