

# 硫代连二磷酸盐类化合物：一类新兴的层状量子材料

贾爽

北京大学物理学院量子材料科学中心, 北京 100871

E-mail: gwliashuang@pku.edu.cn

过渡金属化合物具有丰富的化学结构和物理性质, 是一类备受关注的量子材料。其中, 硫代连二磷酸盐类化合物的晶体结构尤为特殊。这类化合物的分子式可以写作 $\text{MPCh}_3$ , 其中M为铁、镍、锌等过渡金属, Ch为硫和硒。化学家们更喜欢把它们的分子式写作 $\text{M}_2\text{P}_2\text{Ch}_6$ , 并将其看作一种无机盐, 原因在于该结构包含类似乙烷分子的 $(\text{P}_2\text{Ch}_6)^{4-}$ 阴离子基团以及正二价的过渡金属阳离子。我们把硫代连二磷酸盐类化合物的化学式改写为 $\text{M}_{2/3}(\text{P}_2)_{1/3}\text{S}_2$ , 就可以发现其形式与过渡金属二硫化物高度相似; 不同点在于前者中过渡金属组成蜂窝晶格, 每个蜂窝的中点被成对的磷原子所占据(图1(a)), 而后者中过渡金属组成三角晶格。在硫代连二磷酸盐类化合物中, 过渡金属M与周边三个 $(\text{P}_2\text{Ch}_6)^{4-}$ 基团中的六个Ch原子构成八面体配位, 形成层状结构<sup>[1,2]</sup>(图1(b))。与过渡金属二硫化物中的 $\text{CdCl}_2$ 型层状结构类似, 该结构中的硫/硒原子也具有立方密堆积排列。在密排的硫/硒原子层之间, 每隔一层的八面体空隙位点都是空置的, 形成范德华空隙; 剩余的八面体空隙位点则完全被过渡金属离子和二聚体磷原子所占据。

虽然硫代连二磷酸盐类化合物早在19世纪末就被报道, 但直到20世纪60年代人们才开始理解它们的物理和化学性质。由于该类层状材料在堆叠方向仅通过范德华力维系, 较大的范德华空隙非常有利于插层反应的发生, 因此在能量储存与转换以及化学催化方向具有潜在的应用价值<sup>[3]</sup>。值得注意的是, 包含磁性金属阳离子的硫代连二磷酸盐类化合物具有丰富的磁性, 其磁结构包含但不限于奈尔型反铁磁( $\text{MnPS}_3$ )、条纹状反铁磁( $\text{MnPSe}_3$ )以及Zig-Zag反铁磁( $\text{FePS}_3$ )等类型。这些磁各向异性来源于自旋轨道耦合与 $\text{MCh}_6$ 八面体三角畸变的共同作用<sup>[4]</sup>。近年来, 随着二维材料制备和表征技术的发展, 人们陆续发现少层的硫/硒代连二磷酸盐化合物在自旋电子学、磁传感等领域具有巨大的应用潜力。北京大学冯济教授等人首先指出, 单层的 $\text{MnPCh}_3$ 具有显著的反铁磁谷电子性质, 可以通过极化光对感应产生的自旋流、谷流和电荷流进行探测和操控<sup>[5]</sup>; 北京大学陈剑豪教授等人在基于 $\text{MnPS}_3$ 的少层微纳器件中实现了范德华磁振子



**贾爽** 2000年在北京大学获得物理学学士学位, 2008年在美国爱荷华州立大学获得物理学博士学位, 2008~2012年在美国普林斯顿大学从事博士后研究, 2012年至今为北京大学副教授、教授。从事凝聚态物理研究, 主要关注各种拓扑电子材料的探索合成和表征。

阀和磁振子反相效应<sup>[6]</sup>; 首尔国立大学Je-Geun Park教授等人在反铁磁态的 $\text{NiPS}_3$ 中发现了自旋轨道纠缠导致的激子态<sup>[7]</sup>。读者可参考Park教授和合作者发表的综述文章<sup>[8]</sup>, 以全面了解该类二维磁体的物理性质。

硫代连二磷酸盐具有较多的相似结构化合物。例如, 我们可以将两个二价的同种金属阳离子分别替换为一个一价和一个三价的不同种金属阳离子, 进而得到一系列四元化合物。值得注意的是, 在一价铜离子和三价金属离子组成的 $\text{Cu}^{1+}\text{M}^{3+}(\text{P}_2\text{S}_6)^{4-}$ ( $\text{M}' = \text{In}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Sc}$ )中, 铜离子倾向于分布在硫八面体上下表面的三角形中心位置(图1(c))而非八面体中心位置, 这导致该晶体结构不再具有中心反演对称性, 由此产生了几种重要的范德华铁电和多铁材料<sup>[9,10]</sup>。此外, 20世纪90年代人们发现了一种硫代连二磷酸盐的同结构碲化物 $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ <sup>[11]</sup>。该化合物中的锗原子取代了磷原子对(图1(d)), 相应地,  $(\text{Ge}_2\text{Te}_6)^{6-}$ 阴离子基团呈现出负六价, 而铬阳离子呈正三价。 $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ 是较为罕见的铁磁性半导体材料, 居里温度约为67 K。普林斯顿大学Cava教授等人于2012年再次报道了该材料的物性, 并指出其可作为制备异质结器件的铁磁性绝缘衬底材料<sup>[12]</sup>。该论文的发表引发了对此类材料的研究热潮。随后, 加州大学伯克利分校张翔教授等人在少层的 $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ 中观察到了本征的二维长程铁磁序<sup>[13]</sup>。

硫代连二磷酸盐还具有若干衍生结构化合物。1981年, 人们发现了一种亚铁磁半导体材料 $\text{Mn}_3\text{Si}_2\text{Te}_6$ <sup>[14]</sup>。该化合物

引用格式: 贾爽. 硫代连二磷酸盐类化合物: 一类新兴的层状量子材料. 科学通报

Jia S. Thiopyrophosphates: an emerging class of layered quantum materials (in Chinese). Chin Sci Bull, doi: 10.1360/CSB-2025-5814

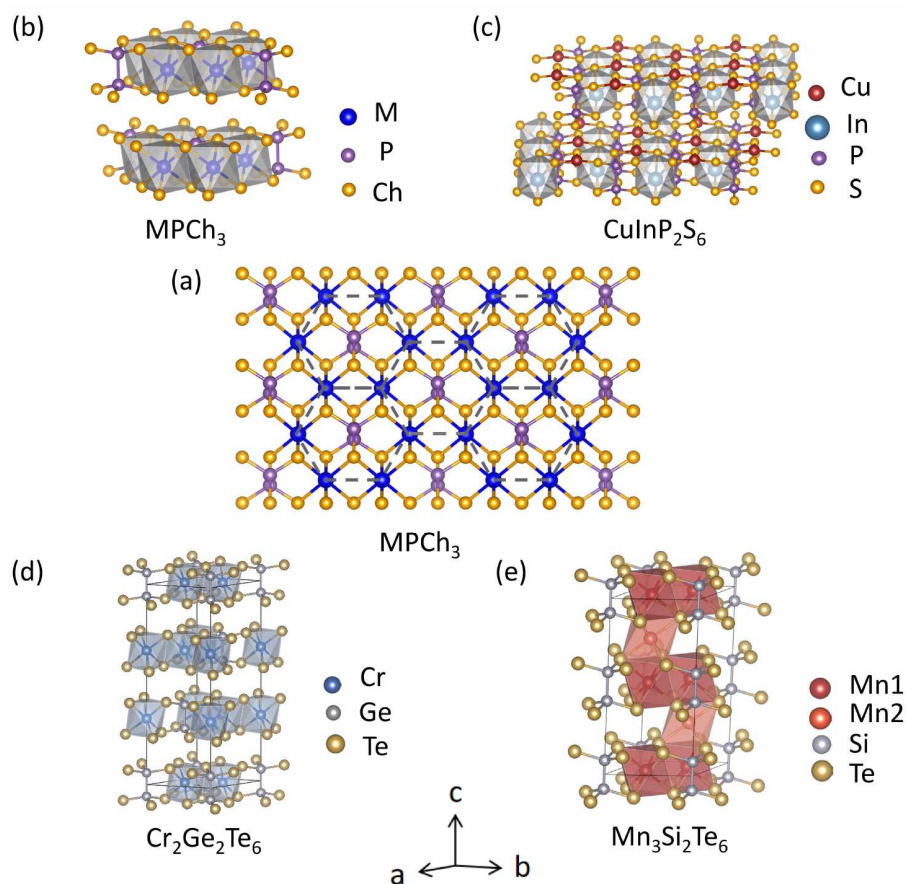


**图 1** (网络版彩色)(a) 单层 $\text{MPCh}_3$ 的晶体结构. 其中的M原子构成蜂窝状晶格; (b)  $\text{MPCh}_3$ 的晶体结构; (c)  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$ 的一种晶体结构; (d)  $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ 的晶体结构; (e)  $\text{Mn}_3\text{Si}_2\text{Te}_6$ 的晶体结构

**Figure 1** (Color online) (a) Crystal structure of monolayer  $\text{MPCh}_3$ , in which the M atoms form a honeycomb lattice; (b) crystal structure of  $\text{MPCh}_3$ ; (c) one crystal structure of  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$ ; (d) crystal structure of  $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ ; (e) crystal structure of  $\text{Mn}_3\text{Si}_2\text{Te}_6$

中锰离子呈正二价; 2/3的锰离子与硅原子对占据了层内碲八面体的中心位置, 这与硫代连二磷酸盐结构一致; 另外1/3的锰离子则处在之前的范德华层, 与上下两层的碲原子形成八面体配位(图1(e)). 近年来, 人们陆续发现了该化合物的新奇磁电性质, 而其机理还有待进一步研究. 浦项科技大学的Jun Sung Kim教授等人发现 $\text{Mn}_3\text{Si}_2\text{Te}_6$ 在磁场作用下会发生金属-绝缘体转变, 导致巨大的角度依赖的磁电阻效应<sup>[15]</sup>. 科罗拉多大学伯德分校曹钢教授等人发现该化合物具有电流驱动的巨大电阻变化<sup>[16]</sup>, 而高鸿钧教授等人的研究揭示了这一电

阻变化是由焦耳效应产生的热量积累导致的<sup>[17]</sup>.

硫代连二磷酸盐类化合物具有丰富的磁性、铁电性以及多铁性, 同时又易于制备为薄层的二维材料, 已经成为量子材料研究的热点之一. 与过渡金属二硫化物相比, 它们的磁性更强, 更多呈现出绝缘体或半导体性质. 目前尚未在该类化合物中发现超导电性. 近期的理论工作表明, 很可能存在尚未发现的硫代连二磷酸盐类化合物<sup>[18]</sup>, 有待实验物理学家和化学家的努力. 作为一类新兴的层状量子材料, 硫代连二磷酸盐类化合物还会给我们带来哪些惊喜呢?

**致谢** 感谢北京大学王恩哥教授、冯济教授、陈剑豪教授, 北京航空航天大学赵建华教授, 中国科学院物理研究所李治林研究员、王刚研究员, 北京工业大学王晓蕾教授, 美国哈佛大学徐苏扬教授, 以及美国密歇根州立大学谢伟伟教授对本文写作的帮助和支持. 感谢国家自然科学基金(12225401)、国家重点研发计划(2021YFA1401902)、科技创新2030-重大项目(2021ZD0302600)资助. 北京大学博士研究生马泽瑜和关舒月对本文的写作亦有贡献.

## 推荐阅读文献

- 1 Brec R. Review on structural and chemical properties of transition metal phosphorus trisulfides  $\text{MPS}_3$ . In: Dresselhaus M S, ed. *Intercalation in Layered Materials*. New York: Springer, 1986. 93–124
- 2 Johnson J W. Intercalation chemistry of metal phosphorus trichalcogenides. In: Whittingham M S, Jacobson A J, eds. *Intercalation Chemistry*. London: Academic Press, 1982. 267–283
- 3 Wang H, Cheng P, Wu B, et al. 2D metal phosphorous trichalcogenides ( $\text{MPCh}_3$ ) for sustainable energy storage and conversion: nanoarchitectonics and advanced applications. *Adv Funct Mater*, 2024, 34: 2407432
- 4 Joy P A, Vasudevan S. Magnetism in the layered transition-metal thiophosphates  $\text{MPS}_3$  ( $M=\text{Mn}$ , Fe, and Ni). *Phys Rev B*, 1992, 46: 5425–5433
- 5 Li X, Cao T, Niu Q, et al. Coupling the valley degree of freedom to antiferromagnetic order. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2013, 110: 3738–3742
- 6 Chen G, Qi S, Liu J, et al. Electrically switchable van der Waals magnon valves. *Nat Commun*, 2021, 12: 6279
- 7 Kang S, Kim K, Kim B H, et al. Coherent many-body exciton in van der Waals antiferromagnet  $\text{NiPS}_3$ . *Nature*, 2020, 583: 785–789
- 8 Park J G, Zhang K, Cheong H, et al. 2D van der Waals magnets: from fundamental physics to applications. 2025. arXiv: 2505.02355
- 9 Zhou S, You L, Zhou H, et al. Van der Waals layered ferroelectric  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$ : physical properties and device applications. *Front Phys*, 2021, 16: 13301
- 10 Wang X, Shang Z, Zhang C, et al. Electrical and magnetic anisotropies in van der Waals multiferroic  $\text{CuCrP}_2\text{S}_6$ . *Nat Commun*, 2023, 14: 840
- 11 Carteaux V, Brunet D, Ouvrard G, et al. Crystallographic, magnetic and electronic structures of a new layered ferromagnetic compound  $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ . *J Phys-Condens Matter*, 1995, 7: 69–87
- 12 Ji H, Stokes R A, Alegria L D, et al. A ferromagnetic insulating substrate for the epitaxial growth of topological insulators. *J Appl Phys*, 2013, 114: 114907
- 13 Gong C, Li L, Li Z, et al. Discovery of intrinsic ferromagnetism in two-dimensional van der Waals crystals. *Nature*, 2017, 546: 265–269
- 14 Rimet R, Schlenker C, Vincent H. A new semiconducting ferrimagnet: a silicon manganese telluride. *J Magn Magn Mater*, 1981, 25: 7–10
- 15 Seo J, De C, Ha H, et al. Colossal angular magnetoresistance in ferrimagnetic nodal-line semiconductors. *Nature*, 2021, 599: 576–581
- 16 Zhang Y, Ni Y, Zhao H, et al. Control of chiral orbital currents in a colossal magnetoresistance material. *Nature*, 2022, 611: 467–472
- 17 Fang J, Hu J, Chen X, et al. Electrothermal manipulation of current-induced phase transitions in ferrimagnetic  $\text{Mn}_3\text{Si}_2\text{Te}_6$ . *Phys Rev Lett*, 2025, 134: 256302
- 18 Hao K R, Ma X Y, Lyu H Y, et al. The atlas of ferroicity in two-dimensional  $\text{MGeX}_3$  family: room-temperature ferromagnetic half metals and unexpected ferroelectricity and ferroelasticity. *Nano Res*, 2021, 14: 4732–4739

Summary for “硫代连二磷酸盐类化合物: 一类新兴的层状量子材料”

# Thiopyrophosphates: an emerging class of layered quantum materials

Shuang Jia

*International Center for Quantum Materials, School of Physics, Peking University, Beijing 100871, China*

E-mail: [gwliashuang@pku.edu.cn](mailto:gwliashuang@pku.edu.cn)

Transition-metal compounds have attracted extensive attention owing to their structural diversity and rich physical properties, among which thiopyrophosphates are particularly distinctive. Their chemical formula can be written as  $\text{MPCh}_3$  (where M denotes transition metals such as Fe and Ni, and Ch represents S or Se). Chemists often prefer the formula  $\text{M}_2\text{P}_2\text{Ch}_6$ , regarding these compounds as inorganic salts consisting of divalent transition-metal cations and ethane-like  $((\text{P}_2\text{Ch}_6)^{4-})$  anionic units. Rewriting the composition as  $\text{M}_{2/3}(\text{P}_2)_{1/3}\text{S}_2$  reveals a formal similarity to transition-metal dichalcogenides. However, unlike the triangular lattice formed by transition-metal atoms in the latter, the transition-metal ions in  $\text{MPCh}_3$  form a honeycomb lattice with the centers of the hexagons occupied by  $\text{P}_2$  dimers. In these compounds, each transition-metal ion is octahedrally coordinated by six chalcogen atoms, giving rise to a layered structure with cubic close-packed chalcogen layers separated by van der Waals gaps. Although transition-metal phosphorus chalcogenides were first reported in the late nineteenth century, their physical properties were not systematically investigated until the 1960s. Because adjacent layers are held together solely by van der Waals interactions, the large interlayer spacing facilitates intercalation reactions, making these materials promising for applications in energy storage and catalysis. Compounds containing magnetic cations exhibit a wide variety of magnetic ground states. For example,  $\text{MnPS}_3$  hosts a Néel-type antiferromagnetic order, whereas  $\text{FePS}_3$  exhibits a zigzag antiferromagnetic structure. Recent advances in two-dimensional material technologies have greatly stimulated research on this family. Monolayer  $\text{MnPCh}_3$  has been predicted to exhibit antiferromagnetic valley physics that can be manipulated by polarized light. Few-layer  $\text{MnPS}_3$ -based devices have realized van der Waals magnon valve effects, while spin-orbit-entangled excitonic states have been discovered in  $\text{NiPS}_3$ . These discoveries highlight the unique opportunities offered by low-dimensional thiopyrophosphates for investigating the interplay among spin, orbital, valley, and excitonic degrees of freedom and for developing next-generation spintronic and magnonic devices. In addition, derivatives of transition-metal phosphorus chalcogenides exhibit even richer physical properties. In compounds of the form  $\text{Cu}^{1+}\text{M}^{3+}(\text{P}_2\text{S}_6)^{4-}$  ( $\text{M}' = \text{In}, \text{V}$ , etc.), inversion symmetry breaking gives rise to van der Waals ferroelectricity and multiferroicity. In  $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ , Ge dimers replace P dimers, resulting in a ferromagnetic semiconductor in which two-dimensional long-range ferromagnetic order persists down to the few-layer limit. In the derivative compound  $\text{Mn}_3\text{Si}_2\text{Te}_6$ , additional Mn ions are inserted into the van der Waals gaps, leading to intriguing phenomena including magnetic-field-driven metal-insulator transitions and colossal magnetoresistance. Recent theoretical studies further suggest that many members of this family remain to be discovered. The rich physics hosted by transition-metal phosphorus chalcogenides and their derivatives remains far from fully explored, offering abundant opportunities for future investigations by physicists and chemists.

**quantum material, two-dimensional material, magnetic material, multiferroic**

doi: [10.1360/CSB-2025-5814](https://doi.org/10.1360/CSB-2025-5814)