范德瓦尔斯磁性材料 CrOCl 变磁性相变的磁力显微镜研究

李何轩[1,2],陶许应楠[3],曹克奇[3],蒋晋[3],严旭[3],王哲[1,2]
许劼敏[1,2],孟文杰[1],屈哲[1†]

1. 中国科学院强磁场科学中心,安徽合肥 230031;
2. 中国科学技术大学,安徽合肥 230026;
3. 安徽大学物理与材料科学学院,安徽合肥 230039

收稿日期:2019-04-11;接收日期:2019-04-13

【摘要】 近年来,二维范德瓦尔斯磁性材料因为在自旋电子学的应用前景而吸引了广泛的关注. CrOCl 是一种范德瓦尔斯磁性材料,理论预言其单层具有高达 160 K 的居里温度,因此吸引了广泛的关注. 为了更好的理解这一材料的磁性,我们利用磁力显微镜研究了 CrOCl 变磁性相变中磁畴结构随磁场的变化. 实验发现,在 2 K 下 CrOCl 样品表面出现随磁场变化的方格条纹,给出了变磁性相比中反铁磁相和铁磁相竞争的图样,并通过二维快速傅里叶变换证实了 CrOCl 磁性的各向异性. 我们的结果为后续研究 CrOCl 薄层的磁性提供了参考依据.

关键词:磁力显微镜,范德瓦尔斯,二维磁性, 变磁性相变
PACS: 75. 30. Kz,51. 60. +a,68. 37. Rt,61. 05. cf
DOI: 10. 13380/j. ltpl. 2019. 03. 002

Phase Transition study of van der Waals Magnetic Material CrOCl Using Magnetic Force Microscopy

LI Hexuan[1,2], TAO Xuyingnan[3], CAO Keqi[3], JIANG Jin[3], YAN Xu[3],
WANG Zhe[1,2], XU Jiemin[1,2], MENG Wenjie[1], QU Zhe[1†]

1. *High Magnetic Field Laboratory of the Chinese academy of Sciences, Hefei* 230031, *China*;
2. *University of Science and Technology of China, Hefei* 230026, *China*;
3. *School of Physics and Materials Science, Anhui University, Hefei* 230039,*China*

Received date: 2019-04-11; accepted date: 2019-04-13

【**Abstract**】 In recent years, two-dimensional van der Waals magnetic materials have attracted attention widely because of their application prospects in spintronics. Although the van der Waals magnetic material CrI_3 and Cr_3GeTe_2 have been verified long-term magnetic order under few layer at low temperature, it is necessary to find a 2D magnet at high temperature so that it would be possible for practical application. CrOCl is a van der Waals magnetic material, which is predicted to have a Curie temperature up to 160K under a single layer. We study the change of the magnetic domain structure in the metamagnetic phase transition of the CrOCl sample using magnetic

* 国家自然科学基金(批准号:U1532153)资助的课题.

† zhequ@hmfl. ac. cn

force microscopy. We notice that the grid fringes appear on the surface of the CrOCl sample while the magnetic field changing, and analysis the pattern of the competition by 2D-FFT between the antiferromagnetic phase and the ferromagnetic phase. This work provides a reference for the future study of CrOCl magnetic behavior under few-layer.

Keywords: Magnetic Force Microscope, van der Waals, Two-Dimensional Magnet, Metamagnetic Phase Transition

PACS: 75. 30. Kz,51. 60. +a,68. 37. Rt,61. 05. cf

DOI: 10. 13380/j. ltpl. 2019. 03. 002

Reference method: LI Hexuan, TAO Xuyingnan, CAO Keqi, JIANG Jin, YAN Xu, WANG Zhe, XU Jiemin, MENG Wenjie, QU Zhe, Low. Temp. Phys. Lett. **41**,0159 (2019)

1 引　　言

在材料上的研究推动着现代微纳电子学器件的不断发展.而寻找性能更加优异的磁性材料则是推动自旋电子学器件拥有更好性能和更好设计的关键[1-2].自从2004年石墨烯的成功发现,二维材料的数量就一直不断增长,包括单原子厚度的半导体、绝缘体和超导体,但是本征二维磁体仍然很少.近年来,实验发现了二维范德瓦尔斯材料 CrI_3 和 $Cr_2Ge_2Te_6$,并用磁光克尔效应验证了在单层和少层下磁性的长程序依然存在[3-4].这一发现宣布了二维磁体的诞生.但是 CrI_3 和 $Cr_2Ge_2Te_6$ 的铁磁转变温度 T_c 远低于室温,这就限制了这两种材料在自旋电子学器件方面应用的可能.因此,从未来实际应用的角度来看,寻找一种具有高 T_c 的二维磁体材料是当前重要的问题.

最近,理论计算预言 CrOCl 是一种具有极低解离能的二维范德瓦尔斯反铁磁半导体晶体[5].他们认为 CrOCl 在单层下具有沿着易磁化轴的长程磁有序,计算得到 CrOCl 在单层下的磁有序转变温度 T_c 可达 160 K,若对单层施加5%的应力,T_c 可达 204 K.这将到达液氮温区,远远高于 CrI_3 的 45 K 和 $Cr_2Ge_2Te_6$ 的 20 K.同时声子谱和分子动力学计算显示单层 CrOCl 可以在室温下稳定存在,且 CrOCl 的解离能远小于石墨烯,这意味着从块材机械剥离到单层是完全可能的.

这一潜在的高 T_c 铁磁半导体吸引了科学界的关注.CrOCl 是一种 MOX(M=Ti,V,Cr,Fe; X=Cl,Br)型化合物,具有 FeOCl 晶格类型(见图1b),由两个卤素原子夹着两层 CrO 原子组成,空间群为 Pmmn,室温下晶格参数 a=3.8638(2), b=3.1793(1), c=7.7157(3).[6]之前的研究已经确认 CrOCl 随温度降低向反铁磁有序(AFM)状态的相变是在奈尔温度 T_N= 13.5 K 处的一阶相变.易磁化轴是 c 轴[7].同时发现材料中有一个二阶相变,被推测是纯粹的磁性起源,也暗示了磁性超晶格失配的形成.在有序态时,外加磁场会导致一个变磁性相变的发生.[7]

磁力显微镜是在微观尺度进行磁成像的检测技术之一,是研究磁性材料磁畴结构、分析磁性变化的有力工具.我们利用磁力显微镜研究了 CrOCl 的场致变磁性相变,观察到在不同磁场下的磁畴结构的变化,并在反铁磁相和亚铁磁相互相竞争过程.

2 实验方法

CrOCl 单晶采用化学气相输运法生长(CVT).将纯度为99.99%的 Cr_2O_3 和 $CrCl_3$ 的原材料按照化学计量比混合,并将混合粉末密封到真空石英管当中,再放入水平的气相输运炉中,将温度梯度设置为940 ℃(原料端)和800 ℃(凝结端).炉子温度设置为缓慢上升并且维持72 h,之后炉子自然冷却到室温.CrOCl 在低温端形成,为紫黑色的薄片状样品,典型尺寸在 1 mm * 3 mm,厚度较薄.单晶照片见图1插图.挑选没有亮紫色杂质的样品,利用X射线衍射仪(XRD)测量样品的 XRD 谱,用光电子能谱(EDS)分析了样品的元素比,利用超导量子干涉仪(SQUID)测量样品的磁化强度-磁场关系曲线(M-H),外场沿着样品易磁化轴 c 方向施加.

我们使用磁力显微镜(MFM)对样品表面的磁信号进行了成像.磁力显微镜是一个被设计为可以在9 T超导磁体(Janis)内使用的小型插杆式镜体,型号 MFM-MP3(合肥中科微力),镜体置于磁体内时样品所处位置正好位于磁体中心,实验中我们把样品和镜体稳定到 T=2 K,外场方向沿着易磁化轴 c 方向.磁力显微镜利用镀钴后磁化的尖锐探针,通过测量针尖和磁性样品的磁相互作用力,获得材料表面磁畴结构图像.实验中通常使用动态模式以获得更好的探测灵敏度.驱动信号激发探针所在悬臂震动,通过检测悬臂共振频率的变化来探测样品的表面的磁信号.这一关系可以表示作

$$\Delta\omega \approx -\frac{1}{2c}\frac{\partial F}{\partial z}$$

其中,c 代表悬臂本身的弹性系数,F 是外力在振动方向的分量.这说明,当针尖与样品受磁力吸引时,振动频率降低,MFM 图像上表现为较暗的对比度,一般为铁磁状态.反之则为无磁或反铁磁态[9].由于磁力显微镜需要一个清洁、平整的样品表面,所以在测试之前需要用胶带解离一个新鲜的样品表面.解离后的样品用银胶黏在铜片上放置于镜体中心样品台上,封闭镜体腔,抽真空后将插杆放入磁体内准备测量.镜体使用 R9 控制器(RHK Technology)内置的锁相环(phase-Locked Loop)捕获悬臂梁振动频率,并通过频率调制模式来成像,测量时针尖大约距离样品表面 100 nm.获得的图片利用 WSxM 软

件[10]对其对比度做了处理使得更加清晰可视,对部分图像做了二维傅里叶变换(2D-FFT)以了解图样的各向异性.

3 结果与讨论

CrOCl 单晶样品经过研磨后的多晶粉末室温下 X 射线衍射谱图如图 1(a)所示,与标准卡片完全符合,表明我们生长了高质量的 CrOCl 单晶. 表 1 是通过光电子能谱分析到的元素比例,可以看到 Cr 和 Cl 接近于 1:1. 这初步证实了我们样品的质量.

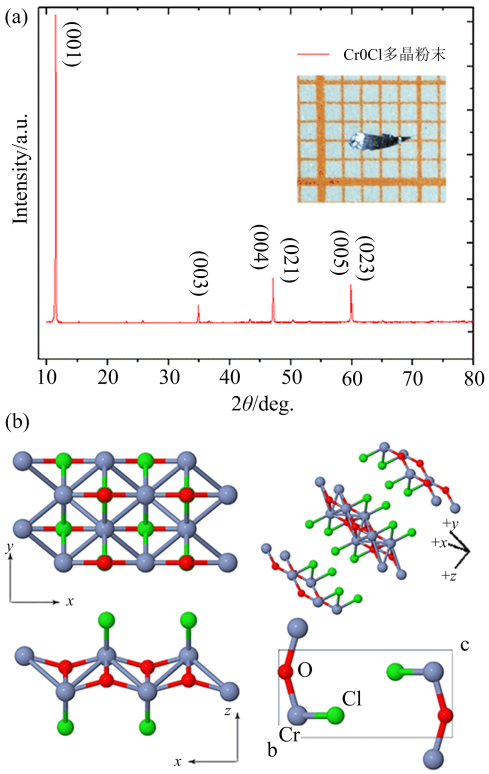

图 1 (a) XRD 谱. 插图是晶体照片(图中一小格代表 1 mm);(b)CrOCl 晶格结构. 分别是从 *Z* 方向的顶视图,第三视角,*Y* 方向侧视图,和从 *a* 轴单个晶胞的侧视图

表 1 CrOCl 光电子能谱(EDS)元素比

元素	重量(百分比)	原子(百分比)
Cl	33.87	29.36
Cr	42.39	25.05

我们首先研究了单晶样品 CrOCl 的宏观磁性,其 2 K 下的等温 *M-H* 曲线如图 2 所示. 可以看到,$H<2$ T 时样品磁化强度几乎为零,样品处于反铁磁态. 此时,样品每一对晶胞中的磁性原子沿着 *c* 方向自旋互相反平行排列,故对外不表现宏观磁矩,样品的磁结构是共线反铁磁[8]. 2 T 以上 CrOCl 样品磁化强度逐渐增强. 上升速率在 $H=3.2$ T 时有个反常,预示此处存在一个自旋翻转(spin-flop)的过程. 此时可能的图像,是晶胞中的每一对原子自旋在外场作用下偏转到外场方向,并成一个夹角,矢量和投影在外场方向,即进入一个亚铁磁态. 随着磁场继续增大,样品磁矩在 $H=6.2$ T 处进入一个台阶,磁矩大小为 $\mu=0.57\mu_B$,这与之前的结果相符[7]. 考虑到 CrOCl 的磁性主要来自 Cr^{3+} 离子,这一磁矩远小于完全的铁磁态下的饱和磁矩,变磁性相变后样品进入的是亚铁磁相. 外场升至最大 7 T 后降场,可以看到降场曲线与升场曲线不重合,出现一个明显的回滞,表明这个磁致变磁性相变是一级相变. 回滞曲线在反向加场后完全对称. 在 T_c 以上,例如 $T=20$ K 时,等温磁化曲线表现为纯粹线性,表明此时样品已经处于顺磁态. 图 2 插图中是外场沿着 *ab* 面,$T=3$ K 时的等温磁化曲线,是线性关系. 可以看到样品的易磁化轴沿着 *c* 方向.

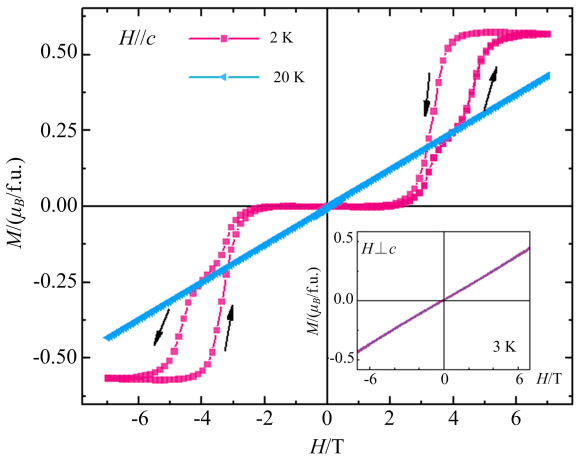

图 2 CrOCl 样品在平行于磁场下分别在 2 K 和 20 K 下测得的 *M-H* 曲线
插图是磁场垂直于样品 *c* 轴时测得 3 K 下 *M-H* 曲线.

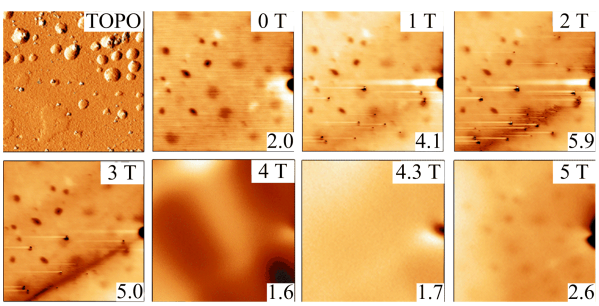

图 3 CrOCl 样品的磁力显微镜图像(大约 4×4 μm)

我们通过磁力显微镜(MFM)对样品的磁畴结构随着外加磁场的变化进行了研究. 图 3 显示了 2 K 下拍摄到的不同磁场下的磁畴图像,图片中每块区域大小约为 4×4 μm. 这个温度低于样品的奈尔温度 T_N=13.5 K,在奈尔温度以下时,样品处于反铁磁态[8]. 所有的图片都经过亮度处理,每张图片右上角代表当前场强,右下角代表对应的色标(单位 Hz). 从形貌图(TOPO)可以看到样品表面不平整,有微小的气泡状起伏. MFM 图样在零场下除了一些斑点状图案样品表面大致比较均匀. 这些斑点是由于样品表面本身存在不平整,对 MFM 扫描的图像有干扰,形成噪点. 升场后的 MFM 图像可以看到有右下有斜条纹逐渐出现在样品表面,这一斜条纹对比度较暗,对针尖是吸引力,这应该是逐渐出现的亚铁磁相. 条纹在 0～3 T 时缓慢增强,4 T 后条纹对比度突然变得非常明显,之前的噪点均消失. 这与 *M-H* 曲线在低温下 0～3 T 的反铁磁相对应,而在 4 T 时候样品磁矩迅速增大,MFM 图像也发生巨大改变,图像的对比度显著增强. 这是由于随着外场增加,亚铁磁相区域迅速增多,反铁磁区域逐渐减少,且两种区域竞争形成的图样是网格状. 当场进一步增加到 5 T 时,条纹相对比度迅速减弱,只留下非常微弱且细条纹. 此时样品主要为亚铁磁相,故同一幅图中对比度差异变得很弱. 我们进一步扫描了相变区内的较大范围的磁畴结构. 图 4 是 H=4 T 下 20×20 μm 的磁畴图样. 可以明显的看到,样品表面条纹成横纵网状结构. 我们对其做了二维快速傅里叶变换(2D-FFT),见右下角插图. 显而易见,2D-FFT 的结果在不同角度方向不均匀,成明显的十字形,这说明材料的磁畴具有较强的各向异性,存在较大的面内各向异性能.

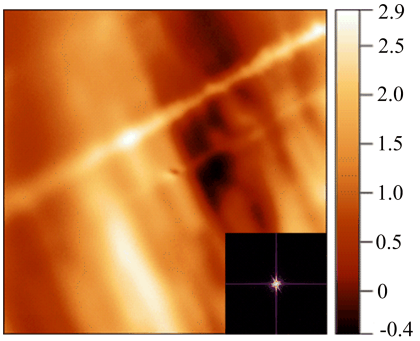

图 4　CrOCl 样品在 2 K～4 T 的磁力显微镜图像(大约 20×20 μm)右侧为伪彩色标(单位 Hz),插图是 2D-FFT 变换后得到的图像,可以看到明显的十字形非对称图案

4　结　论

我们利用气相输运法成功生长了 CrOCl 的单晶,并利用磁力显微镜对这一材料中的反铁磁——亚铁磁相变过程中磁畴结构的变化进行了研究. 磁力显微镜直接观察了在 2 K 下 CrOCl 样品表面的磁信号图像随磁场变化的方格条纹,澄清了反铁磁相的逐渐消失和亚铁磁相出现这一两相竞争的过程. 对 4 T 下 20×20 μm 的磁畴图像的二维快速傅里叶变换表明这一材料磁性具有较大的面内各向异性. 我们的结果为后续研究 CrOCl 在单层下的二维磁行为提供了基础.

参　考　文　献

[1] I. Žuti　, *Rev. Mod. Phys.*, **76** (2004), 323.

[2] F. Hellman, A. Hoffmann, Y. Tserkovnyak, G. S. D. Beach, E. E. Fullerton, C. Leighton, et al. *Rev. Mod. Phys.* **89** (2017), 025006.

[3] C. Gong, L. Li, Z. L. Li, H. W. Ji, et al. *Nature*, **546** (2017), 265.

[4] B. Huang, G. Clack, E. Navarro－Moratalla, R. Dahlia, R. Cheng, K. L. Seyler, D. Zhong, et al. *Nature*, **546** (2017), 270.

[5] N. H. Miao, B. Xu, N. C. Bristowe, J, Zhou, Z. M. Sun, *Journal of the American Chemical Society*, **139** (2017), 11125.

[6] H. Schäfer, F. Wartenpfuhl, Z. Anorg. Allg. *Chem.* **308** (1961), 282.

[7] J. Angelkort, A. Wölfel, A. Schönleber, A. Schönleber, S. van Smaalen, R. K. Kremer, *Phy. Rev. B*, **80** (2019), 144416.

[8] A. N. Q. Christensen, T. Johansson, S. Quézel, Acta. Chem. Sound, A**28** (1974), 10.

[9] 启元 冯, 博士学位论文, 2018.

[10] I. Horcas, R. Fernández, J. M. Gomez－Rodriguez, J Colchero, J. Gómez－Herrero, A. M. Baro, *Rev. of Sci. Instr.*, **78**, (2007), 013705.