

单原胞层强磁性钴氧化物超薄膜的实现

大面积且适宜与硅基半导体材料兼容的强磁性超薄量子功能材料对开发下一代纳米甚至亚纳米尺寸、高性能自旋电子器件尤为重要。近些年，研究者们陆续发现了以 Fe_3GeTe_2 和 CrI_3 等为代表的兼具铁磁性和垂直磁各向异性的范德瓦尔斯二维材料，掀起了低维磁性材料研究的热潮。过渡金属氧化物具有耐酸、耐腐蚀、热稳定性优异、空气稳定性好以及可与硅半导体工艺相结合等优势；同时，该材料具有多自由度强关联耦合的特性，使其对多种物理场非常敏感。因此，过渡金属氧化物是发展下一代高灵敏、低功耗、多功能电子器件的理想材料之一。然而，目前大多数磁性氧化物薄膜面临的挑战之一是当其厚度小于“磁性死层”的临界厚度（约4至5个原胞层）时，不仅薄膜样品的铁磁转变温度急剧减小，同时它的饱和磁化强度也大幅减弱，甚至磁性完全消失。这一现象从根本上限制了过渡金属氧化物超薄层在微纳磁性功能器件中的应用。

钙钛矿型钴氧化物(LaCoO_3)具有丰富的自旋态转化现象。虽然本征块材不具有长程有序的自旋排列，但是受到衬底施加的张应力作用下的 LaCoO_3 薄膜却表现出反常的铁磁绝缘特性。近两年，郭尔佳特聘研究员利用单晶衬底的表面台阶具有的面内二重旋转对称性实现了 LaCoO_3 薄膜准一维铁磁结构和磁各向异性的精准调控【E. J. Guo et al., Science Advances 5, eaav5050 (2019)】，并在国际上首次利用自主设计的搭载静水高压原位装置的极化中子反射谱研究了可逆晶格畸变导致的磁性变化【E. J. Guo et al., Phys. Rev. Lett. 122, 187202 (2019)】，随后指导硕士研究生李思思研究了不同薄膜厚度【S. Li et al., Phys. Rev. Mater. 3, 114409 (2019)】和不同外延应力作用【E. J. Guo et al., Phys. Rev. Mater. 3, 014407 (2019)】下 LaCoO_3 薄膜轨道序和自旋态对宏观磁性的非线性调控效应。该些系列研究成果证实了人工设计的微结构可以高效调控钴离子的自旋态，从而实现铁磁序与铁磁序共存和耦合，为实现具有铁磁性的 LaCoO_3 超薄膜提供了实验依据。

最近，中国科学院物理研究所/北京凝聚态物理国家研究中心的硕士生李思思和博士研究生林珊在郭尔佳特聘研究员的指导下，与金奎娟研究员、谷林研究员、朱涛研究员合作利用 SrCuO_2 无限层铜氧化物随厚度减小发生的结构相变诱导钴氧八面体键长和键角的变化，实现了单原胞层厚度（约0.4纳米）、强磁性（ $\sim 0.5 \mu_B/\text{Co}$ ）和高居里温度（ $\sim 75 \text{ K}$ ）的 LaCoO_3 超薄膜，突破了单原胞层磁性氧化物难以在功能器件中应用的瓶颈。

研究团队利用脉冲激光沉积技术实现了单原胞层尺度的薄膜生长，精准控制薄膜生长的层数、重复周期、原胞层截止面和堆叠方式（图1），按照功能需求对氧化物异质结和超晶格进行人工设计和剪裁，实现“乐高式”的原子层排列，为材料研究和强关联电子体系物理机理探索奠定了基础。本研究中，我们首先通过二阶非线性光学探测方法证实了当无限层铜氧化物 SrCuO_2 在厚度减小为5原胞层时会发生 CuO_2 铜氧面从水平（Planar型）变为竖直（Chain型）的原子构型变化，同时伴随着面外晶格常数从 3.43 \AA 增加到 3.9 \AA ，晶格拉伸超过10%。利用该 SrCuO_2 插层随厚度变化带来的巨大晶格改变，研究团队系统研究了 LaCoO_3 超薄膜的结构和磁性的变化规律和物理机制。当 SrCuO_2 厚度小于5原胞层（Chain型）时， LaCoO_3 超薄膜表现出典型的铁磁性；然而，当 SrCuO_2 厚度大于5原胞层（Planar型）时， LaCoO_3 超薄膜的铁磁性消失（图2）。为明确 $[(\text{LaCoO}_3)_m/(\text{SrCuO}_2)_n]_{15}$ 超晶格磁性的起源，研究团队相继开展了磁圆二色谱（XMCD）和极化中子反射谱（PNR）测量，测量结果均表明超晶格的磁性仅由 LaCoO_3 超薄层贡献（图3）。探寻 LaCoO_3 超薄膜铁磁性的物理起源成为关键。研究团队利用扫描透射电镜的环场明相模式精确观测了在不同周期超晶格中不同原子的位置，明确了钴氧八面体的键长和键角的变化规律（图4）。在 SrCuO_2 结构相变前后，钴-氧-钴键角从 168° 增加到 180° ，钴-氧键长增加约1.1%。这些氧八面体参数的微小变化将导致晶格场能和交换作用能差异增加，改变电子在 t_{2g} 和 e_g 能级中的分布，从而导致钴离子从低到高自旋态转化，促进长程有序的电子自旋排列。为了最大化微结构对钴自旋

态的影响，研究团队制备了单原胞层LaCoO₃和单原胞层SrCuO₂结构的超晶格（图5），并发现单原胞层LaCoO₃的饱和磁化强度和居里温度相较于其它单原胞层磁性氧化物有较大幅度的提高，同时该材料也表现出类似磁性二维材料的强磁各向异性，为光泵浦和电流驱动的超薄自旋轨道转矩器件提供了备选材料。

相关研究成果以“Strong Ferromagnetism Achieved via Breathing Lattices in Atomically Thin Cobaltites”为题发表在Advanced Materials上，同时被选做亮点文章（frontispiece article）。硕士生李思思，博士生林珊与张庆华副研究员为共同第一作者。金奎娟研究员和郭尔佳特聘研究员为共同通讯作者。本工作还得到了武汉理工大学桑夏哈教授和美国亚利桑那州立大学Manuel Roland博士在高分辨透射电镜测量方面、中国科学院高能物理研究所王嘉鸥研究员在X射线吸收谱测量方面以及中国科学院物理研究所北京散裂中子源靶站谱仪工程中心的朱涛研究员和美国国家标准局中子散射研究部Ryan Need博士和Brian Kirby博士在极化中子反射测量方面的支持。

该工作得到了科技部重点研发计划（2019YFA0308500和2020YFA0309100）、国家自然科学基金委（11974390,52025025和52072400）、北京市科技新星计划(Z191100001119112)、北京市自然科学基金（2202060）、中国科学院B类先导专项(XDB33030200)等项目的支持。该工作利用的国内大科学装置包括中国散裂中子源多功能中子反射线站、北京正负电子对撞机X射线吸收谱4B9B线站等。

相关工作链接：

- 1) <https://doi.org/10.1002/adma.202001324>
- 2) <https://journals.aps.org/prl/abstract/10.1103/PhysRevLett.122.187202>
- 3) <https://advances.sciencemag.org/content/5/3/eaav5050>

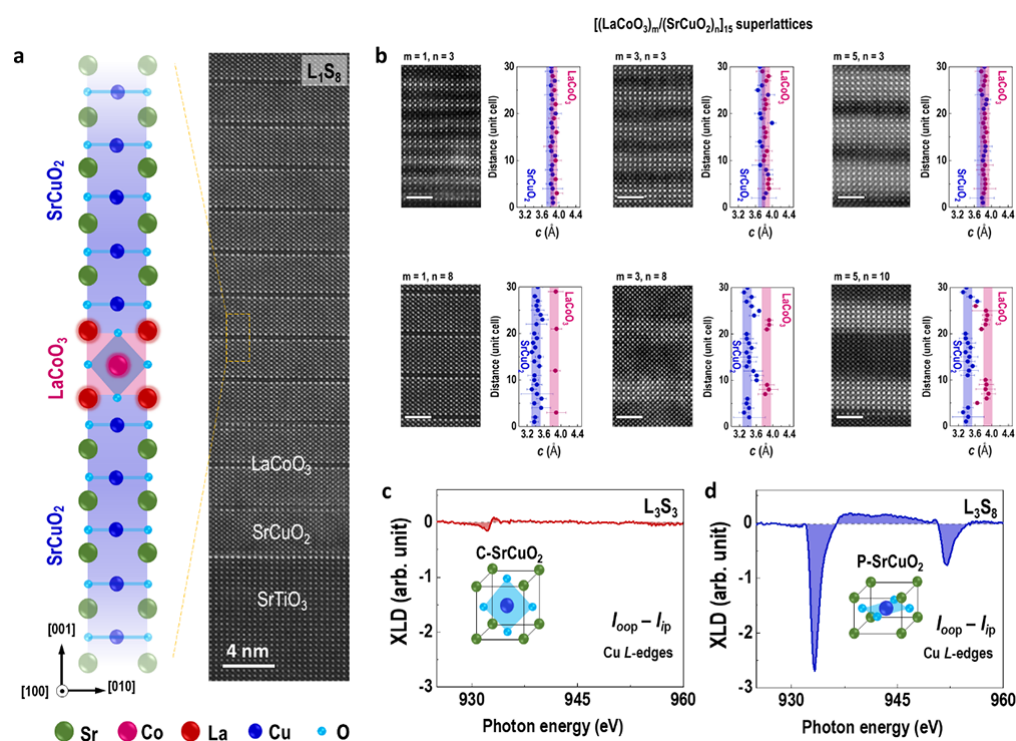


图1. [(LaCoO₃)_m/(SrCuO₂)_n]₁₅(L_mS_n)超晶格的结构和电子态表征。(a)含有单原胞层LaCoO₃的L₁S₈超晶格高分辨透射电镜图。(b)L_mS_n系列超晶格的原子尺度高分辨透射电镜图和沿薄膜生长方向的面外晶格常数。L₃S₃和L₃S₈超晶格的Cu L吸收边的X射线线性偏振谱[(c)和(d)]。

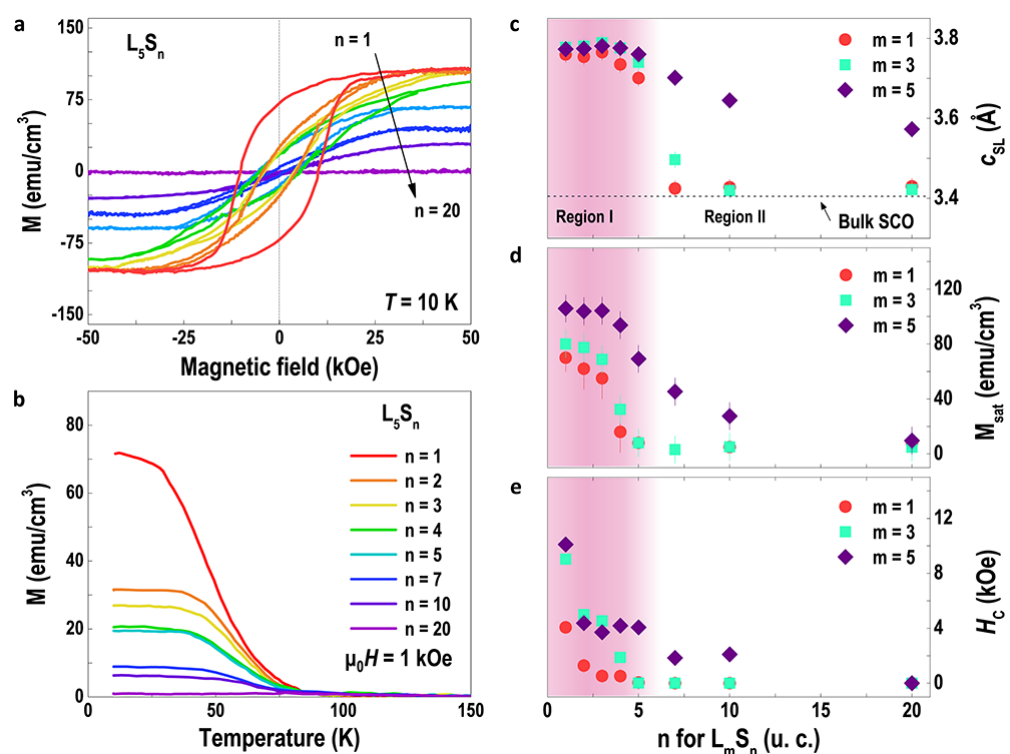


图2. $[(\text{LaCoO}_3)_m/(\text{SrCuO}_2)_n]_{15}$ 超晶格的磁性特征。当 SrCuO_2 厚度从1到20原胞层变化时的, (a)磁矩-场强和(b)磁矩-温度变化关系。 (c)面外晶格常数(c_{SL})、(d)饱和磁化强度(M_{sat})和(e)矫顽场(H_C)随 SrCuO_2 厚度的变化关系。

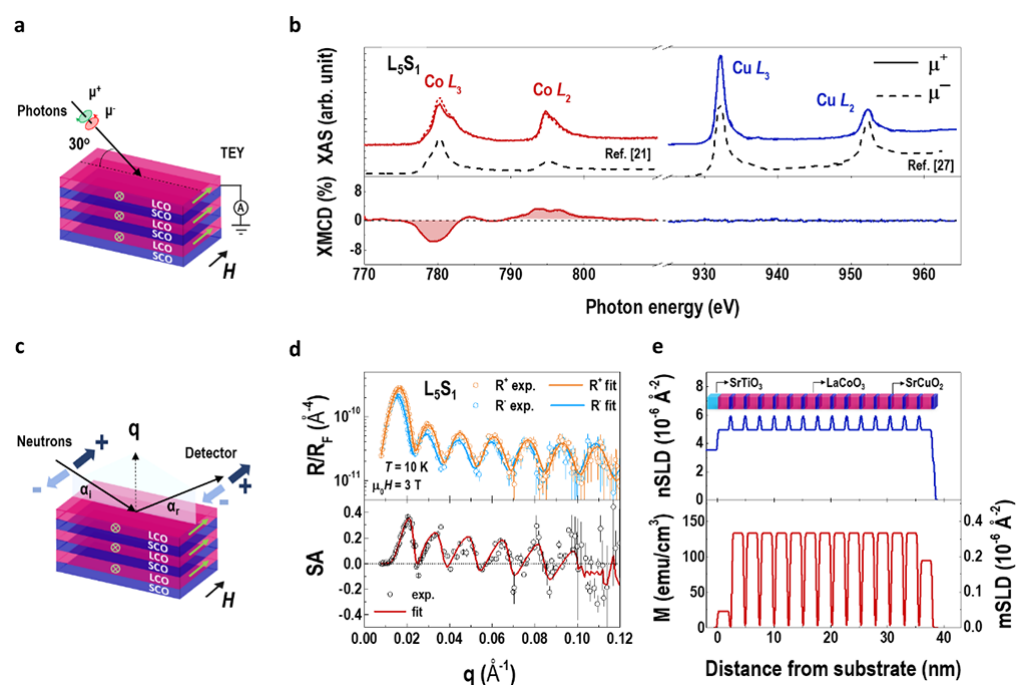


图3. $[(\text{LaCoO}_3)_5/(\text{SrCuO}_2)_1]_{15}$ 超晶格的磁圆二色谱[(a)示意图和(b)Co L吸收边和Cu L吸收边的X射线吸收谱和极化中子反射谱[(c)示意图、(d)菲涅尔系数归一化的反射谱和(e)密度和磁性随厚度的分布]。

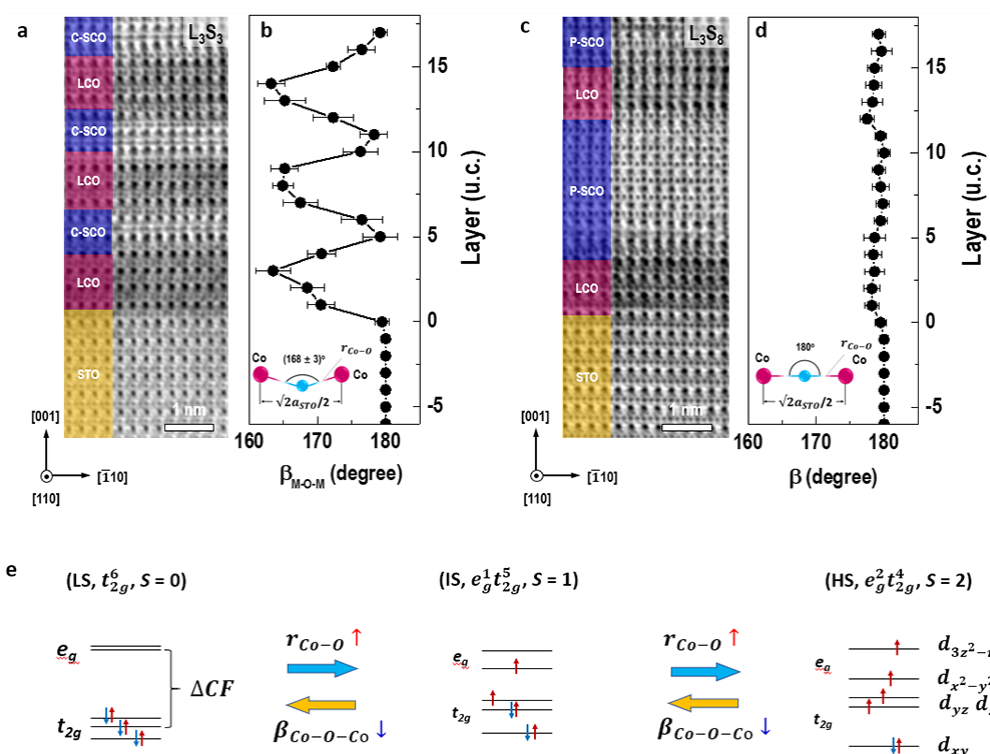


图4. 环场明相模式下的高分辨扫描透射电镜图。 (a) $[(\text{LaCoO}_3)_3/(\text{SrCuO}_2)_3]_{15}$ 和(b) $[(\text{LaCoO}_3)_3/(\text{SrCuO}_2)_8]_{15}$ 超晶格的高分辨透射环场明相电镜图。 (b)和(d)分别是M-O-M键角随原胞层厚度的变化, 其中M表示过渡金属离子 (如Ti,Co,Cu)。(e)钴离子低、中、高自旋态可逆转换示意图。

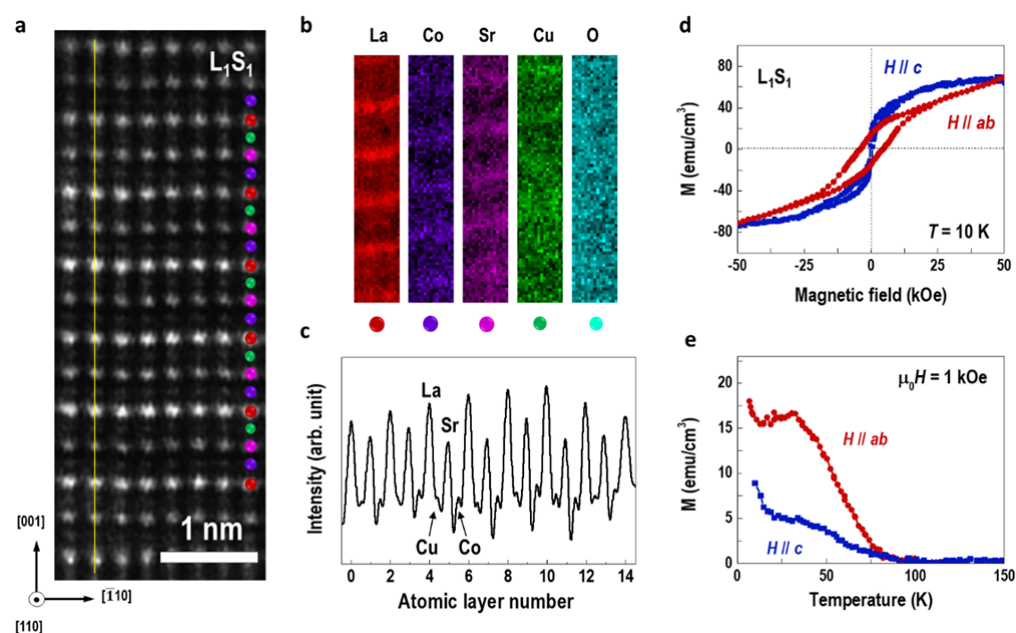


图5. 单原胞层 $[(\text{LaCoO}_3)_1/(\text{SrCuO}_2)_1]_{15}$ 超晶格的结构和磁性。 (L_1S_1)超晶格的(a)高分辨透射电镜图、(b)元素分辨的电子能量损失谱和(c)电镜强度分布图。 L_1S_1 超晶格的(d)磁矩-场强和(e)磁矩-温度变化关系。

[公开课](#) [微信](#) [联系我们](#) [友情链接](#) [所长信箱](#) [违纪违法举报](#)

