

© 2023年11月11日

中国科大在二维磁性材料研究领域中取得系列进展

近年来,二维(2D)材料因具有独特的与自旋相关的物理性质(范德华材料的磁子激子耦合行为和金属有机骨架材料中非常规磁现象等)而引起了物理学家和材料学家们的广泛关注。尤其是具有磁性(铁磁和反铁磁)的二维材料更是下一代自旋电子器件的首选材料。然而,由于反铁磁缺乏净磁化强度以及外磁场响应能力,准确识别它们的磁结构、进而深入理解其反铁磁衍生效应仍然是一个严酷挑战,这极大地限制了二维反铁磁的基础研究和实际应用。而对于二维铁磁材料而言,如何寻找到居里转变温度高于室温的体系则成为人们的追求目标。则针对这些问题,中国科学技术大学国家同步辐射实验室的闫文盛教授课题组基于同步辐射技术开展了二维磁性材料设计调控、微观结构和宏观磁性三者之间内在联系的研究,取得了系列研究成果(J. Am. Chem. Soc. 2015, 137: 2622; Small, 2017, 13(39): 1701389; Acs. Appl. Mater. Inter., 2018, 10(37): 31648; Acs. Appl. Mater. Inter., 2019, 11(34): 31155; Nat. Commun., 2019, 10(1): 1584; Nat. Commun., 2021, 12(1): 1854; Angew. Chem. Int. Ed. 2021, 60 (13): 7251-7258)。近日,闫文盛教授课题组与其合作者在二维反铁磁材料和铁磁性材料的磁性设计调控等方面取得了新的研究进展。

1. 探测范德华材料VPS₃中的Néel型反铁磁序和相干磁子-激子耦合行为

二维范德华(vdW)反铁磁材料由于具有太赫兹共振、多维磁序态和超快自旋动力学等特征而受到广泛关注,近年来在自旋-轨道纠缠激子态和电子自旋转矩等领域的研究中取得了重要进展。为了探究二维反铁磁材料的磁构型及其衍生效应,研究团队利用非线性二次谐波(SHG)和拉曼(Raman)光谱技术研究了层状反铁磁单晶VPS₃,揭示了具有面外各向异性的二维反铁磁体VPS₃中的Néel型反铁磁序,发现这种长程反铁磁序在超薄极限下仍然存在(图1)。随后,团队首次在单层VSe₂/VPS₃异质结中检测到了Néel型反铁磁序诱导的强层间激子-磁子耦合(EMC)及其所产生的增强激子态。这一研究成果不仅在国际上首次用实验方法证实了VPS₃的精细磁结构,而且发现了基于此构型诱发的强激子-磁子耦合行为。这为二维反铁磁材料的研究提供了新的光学途径,并促进了它们在磁-光和光-自旋电子器件中的潜在应用。研究成果近期以“Probing the Néel-Type Antiferromagnetic Order and Coherent Magnon-Exciton Coupling in Van Der Waals VPS₃”为题发表在著名学术期刊《先进材料》上(Adv. Mater. 2023, 35(30): 2300247)

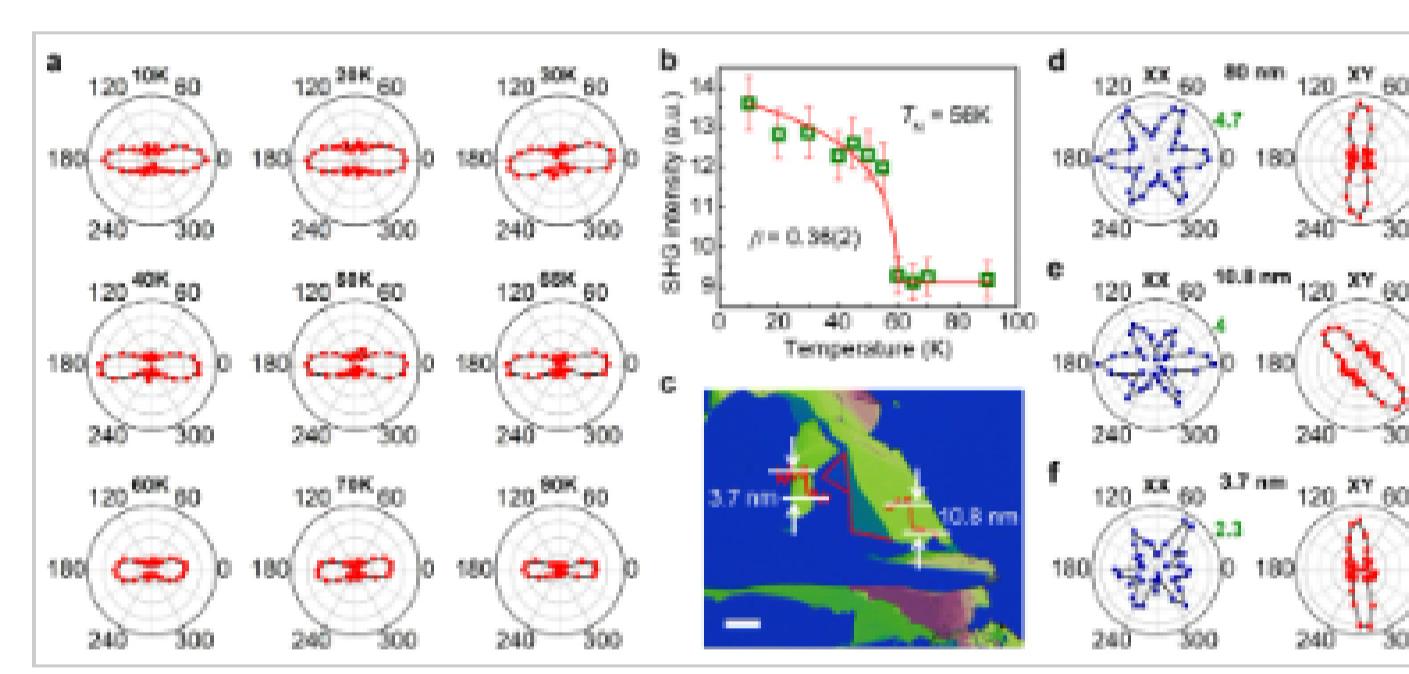


图1 (a) 温度依赖的SHG图形, (b) 提取的SHG强度拟合, (c) 解理的VPS₃光学照片, (d-f) 不同厚度VPS₃样品的SHG图形。

2. 二维半导体金属有机材料中本征的室温铁磁性

寻找和制备具有室温铁磁性的二维(2D)磁性半导体仍然是材料科学中的一个十分具有挑战性的问题,并且在下一代自旋电子器件中发挥着至关重要的作用。课题组通过配体裁剪策略来调节Cu二聚体的内部Cu离子的距离,引入局部的晶格应力,可以赋予二维半导体反铁磁材料Cu-MOF固有的室温铁磁耦合特性。采用具有元素分辨性的X射线磁圆二色性(XMCD)技术,为本征的铁磁性提供了非常有利的证据。详尽的结构表征证实,磁耦合的变化是由Cu二聚体中Cu原子之间的距离的增加从而导致d电子的占据态的增加而引起的。理论计算表明,铁磁耦合随着Cu-Cu距离的增加而增强,从而抑制了最近邻Cu原子的3d轨道之间的杂化。该工作为设计和制造基于MOF的半导体室温铁磁材料提供了有效的途径,并促进了它们在下一代自旋电子器件中的实际应用。研究成果近期以“Intrinsic room-temperature ferromagnetism in a two-dimensional semiconducting metal-organic framework”为题发表在著名学术期刊《自然-通讯》上(Nat Commun. (2023).DOI : 10.1038/s41467-023-42844-9)。

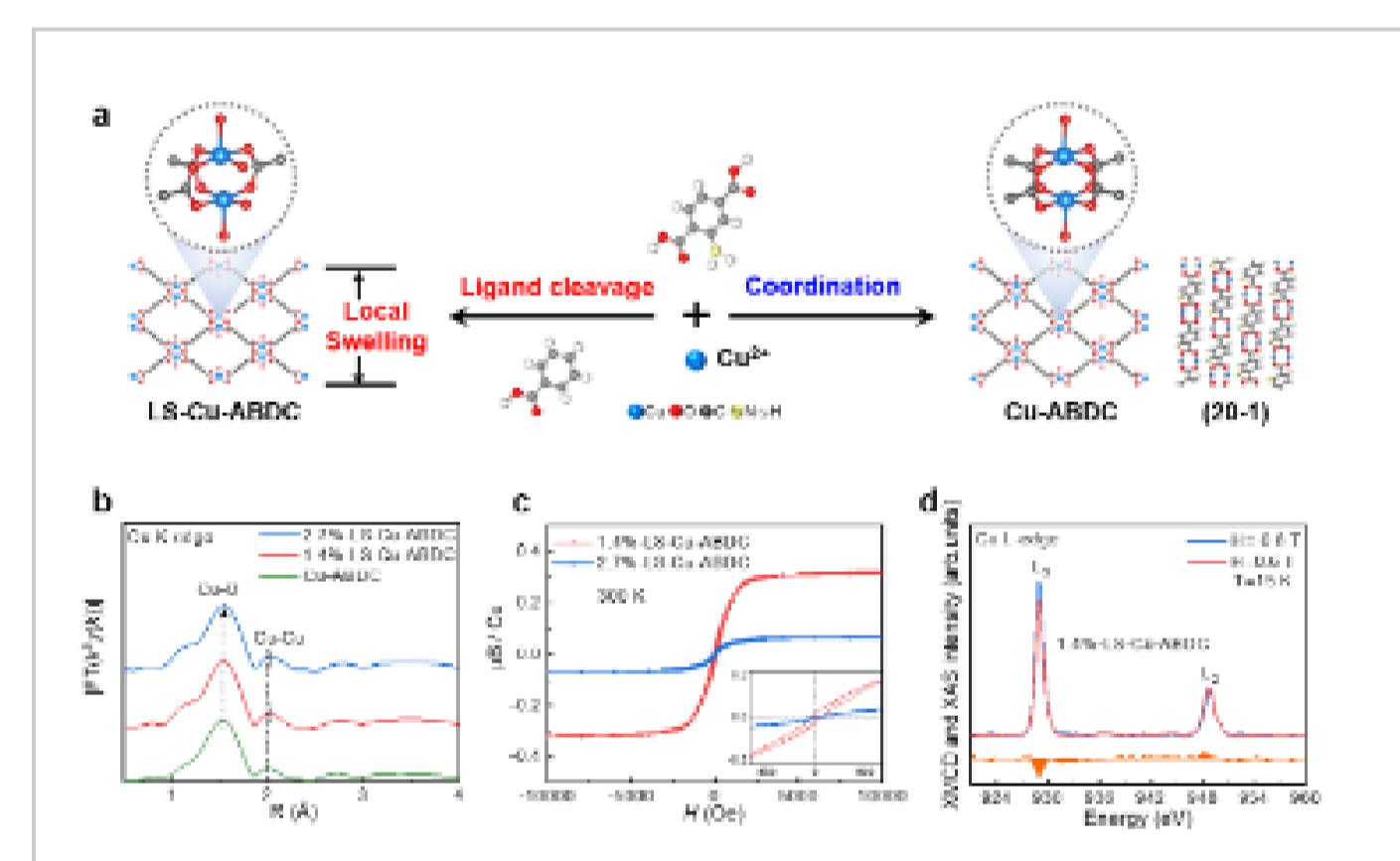


图2 (a) Cu-MOFs的合成过程示意图, (b) Cu-MOFs的EXAFS谱图, (c) 300K的磁滞回线谱图, (d) Cu的磁圆二色信号图。

3. 菱形晶格的金属有机骨架中经典自旋液体行为

几何自旋阻挫系统因能使材料产生新奇物相以及独特的物理现象而成为凝聚态物理中最具吸引力的前沿科学问题之一。课题组结合理论计算和实验数据,在一个菱形晶格的Fe-MOF材料中发现了经典的自旋液体行为。在Fe-MOF中,具有高自旋态S = 5/2的Fe离子形成一个二维菱形格子。基于第一性原理计算,证明了相邻Fe³⁺离子间的反铁磁交换相互作用。同时利用four-state计算方法,得到相邻的Fe³⁺离子之间的交换积分比值为0.72,表明了无序自旋态的潜力,为实现类自旋液体态提供了可能性。交直流磁化率测试结果表明直至400 mK也不存在长程磁序,同时排除了自旋玻璃态的可能性。进一步通过零磁场的比热测试得到与磁贡献相关的一次项系数γ项的存在,同时γ值还呈现磁场独立性。此外,随着外加磁场的增加,比热的峰值位置向更高的温度移动;而极低温至180 mK的比热测试也没有发现明显的异常峰,表明在整个测量温度范围内都不存在长程磁有序。这些特征为自旋液体行为提供了明确和实际的证据。研究成果以“Classical spin liquid state in a rhombic lattice metal-organic framework”为题发表在《纳米研究》上(Nano Res. (2023).DOI:doi.org/10.1007/s12274-023-6036-9)。

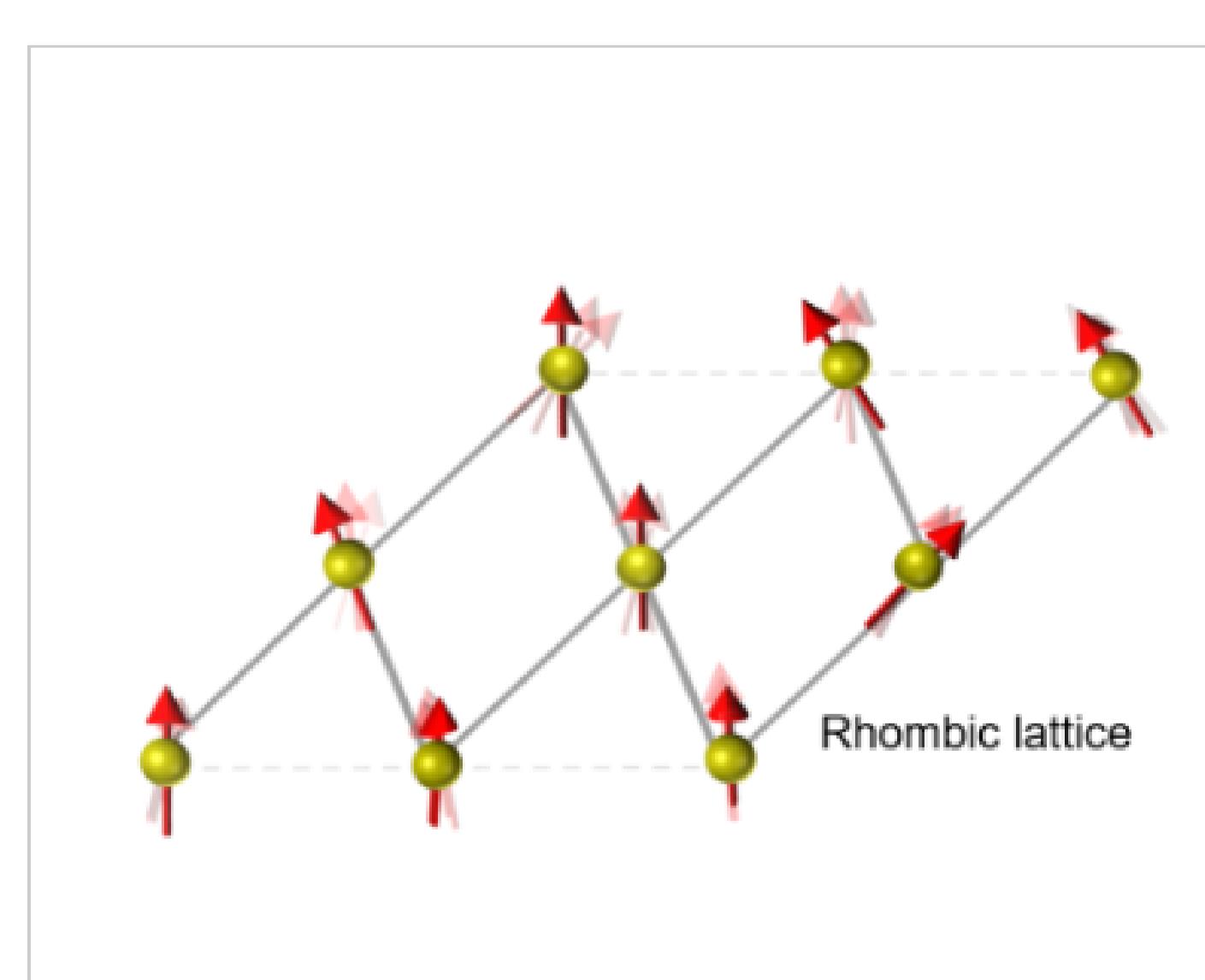


图3菱形晶格中的自旋液体行为

以上研究工作得到了合肥光源(NSRL)、北京同步辐射装置(BSRF)、上海同步辐射装置(SSRF)和中国科学技术大学微纳研究与制造中心的宝贵机时支持,也受到了国家科技部重大专项、安徽省科技重大专项、国家自然科学基金、合肥大科学中心重点研发项目和中国博士后科学基金等基金资助。

(国家同步辐射实验室、科研部)