

中子散射在磁性材料研究中的应用

郭尔佳[†] 朱涛^{††}

(中国科学院物理研究所 北京凝聚态物理研究中心 北京 100190)

2019-07-19收到

[†] email: ejguo@iphy.ac.cn^{††} email: tzhu@iphy.ac.cn

DOI: 10.7693/wl20191102

Investigation of magnetic materials by neutron scattering

GUO Er-Jia[†] ZHU Tao^{††}

(Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

摘要 中子具有天然磁矩, 穿透能力强且对轻元素敏感等独特的优势, 是目前研究中材料中磁结构最有力的工具。发展中子散射技术对开发新型磁性材料和研究磁性物理机理等方面具有重大意义。文章介绍了几种常用的中子散射技术(如粉末衍射、小角散射、反射等), 并通过典型的实例来说明它们在磁性材料研究中的具体应用。针对国内介绍中子反射技术的资料相对较少, 尤其是极化中子反射技术在精确定量表征薄膜磁性大小和分布方面的研究极度匮乏的现状, 文章重点介绍了这一特色技术以及应用实例。

关键词 磁性材料, 中子散射, 极化中子反射, 薄膜与异质结

Abstract Neutron scattering is a powerful tool to investigate magnetic order in materials, because neutrons exhibit unique characteristics such as natural spin polarization, strong penetration, and sensitivity to the light elements. Thus, the development of neutron scattering technology has tremendous bearing on the discovery of new magnetic materials and novel magnetic phenomena. We introduce here three commonly used neutron scattering techniques (powder diffraction, small angle scattering, and reflectometry), and discuss their applications in the study of magnetic materials. Since there are not many references so far on polarized neutron reflectometry in China, we will emphasis the recent progress of the quantitative determination of magnetization and its depth profile in magnetic thin films and heterostructures based on this technique.

Keywords magnetic materials, neutron scattering, polarized neutron reflectometry, thin films and heterostructures

1 引言

中国是最早发现和应用磁性材料的国家。中国古代四大发明之一的指南针就是利用天然铁磁性材料 Fe_3O_4 来实现其主要功能。今天, 磁性材料已广泛应用于社会生活的方方面面, 大到航空航

天、汽车运输, 小到信息存储及传感器等都离不开磁性功能元器件。除了我们熟知的硬磁和软磁等具有铁磁有序的磁性材料之外, 还有抗磁性、顺磁性等材料, 因此, 磁性材料包含了结构有序和磁有序两种有序结构。通常, 结构序可通过常规的X射线衍射来测定。但是, X射线受到穿透

深度和对电子强烈散射等限制，在磁结构测量方面就显得捉襟见肘了。这就需要发展新的实验技术来精确表征材料的磁结构，例如本文介绍的中子散射技术。历史上，中子散射技术的发展和磁性材料的结构研究密不可分。最著名的例子就是早期反铁磁材料的研究。1936年，法国著名科学家 Néel 就提出了反铁磁有序的概念，但是当时的实验手段——X射线衍射无法证实有序的磁结构。直到1949年，美国橡树岭国家实验室 Shull 等人利用中子衍射直接观测到了 MnO 的反铁磁有序结构，从而直接证实了反铁磁有序的存在^[1]。1970年，Néel 因预言了反铁磁结构获得诺贝尔物理学奖，而 Shull 则因为中子散射技术的开创性工作获得了1994年度的诺贝尔物理学奖。

近些年来，材料制备技术得到了长足的发展，人们可以制备各种具有复杂磁结构的块体、纳米颗粒以及人工结构精确可控的磁性薄膜材料。中子散射技术也伴随着材料表征的需求，出现了小角散射、中子反射等新技术手段。一般来说，中子散射技术具有以下几个显著优点：(1)对轻元素(如H, Li, C, N, O等)敏感，并可区分同位素。这是由于发生散射时，中子几乎不受原子核外电子的影响，主要是核散射起决定作用；(2)穿透能力较强，既可以研究材料的体效应，又易于开展原位多物理场(如温度、压力、磁场、光场、电场等)下材料的物性变化研究；(3)具有磁矩，可与材料中的磁偶矩发生相互作用产生中子特有的磁散射。该特征也使得中子散射成为了研究材料中磁有序的最有力的工具，为新型磁性材料的开发和新磁性物理现象的研究提供不可或缺的研究手段。

中子散射技术在磁性材料研究的实际应用中，粉末衍射多用于块体材料的晶体结构以

及磁结构分析；小角中子散射主要用于研究磁性纳米颗粒或材料中的磁性纳米相；中子反射的研究对象则主要是磁性薄膜、异质结和超晶格等。本文将分别介绍以上几种常用的中子散射技术，并通过典型实例来说明中子散射在磁性材料研究中的应用。由于目前国内介绍中子反射技术的资料相对较少，特别是极化中子反射技术在磁性薄膜研究的应用尤其匮乏，文中将重点介绍这一重要中子技术。

2 中子粉末衍射

中子粉末衍射(Neutron Powder Diffraction)是最常用的中子散射技术，测量的样品是多晶粉末或单晶块体。当中子束入射到样品时，就会由布拉格散射($2d\sin\theta=n\lambda$)产生相应的衍射斑点，形成衍射峰。由于中子通量一般较低，这就需要在样品周围布置大量的探测器来采集中子衍射数据，然后通过 Rietveld 分析方法对收集的粉末衍射数据进行分析后，得到样品的晶格结构以及磁结构等信息。散裂中子源的粉末衍射谱仪用到的入射中子束不是单一波长，通过测量中子的飞行时

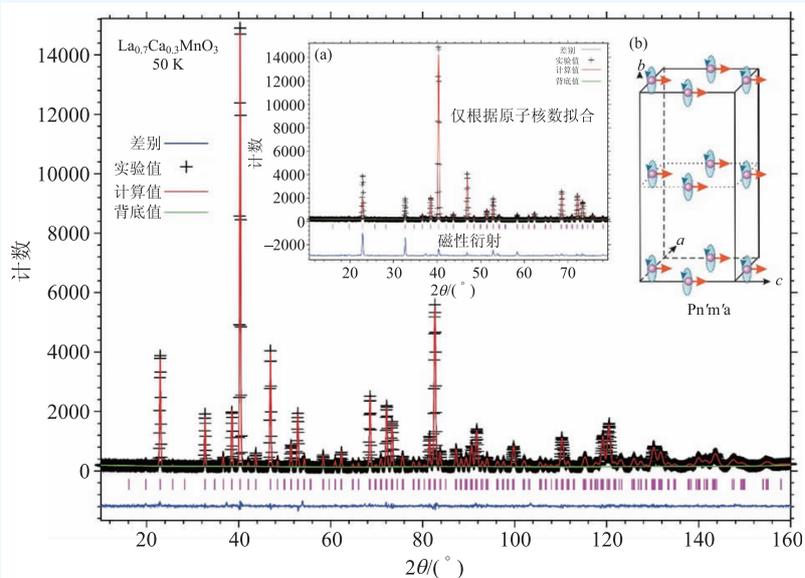


图1 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 在 50 K 的中子粉末衍射谱图和考虑晶体和磁结构的 Rietveld 拟合图。插图(a)是仅用晶体结构拟合的结果，图下部的观察与计算的差值显示的峰是有序铁磁的衍射峰；插图(b)是 Mn 原子的铁磁有序排列，可以用 Pn'm'a 磁对称群描述

间来计算出该中子的波长，即飞行时间法进行中子衍射数据的收集和信号处理，得到样品的衍射谱。

磁性块体材料包括金属磁性材料(如我们熟知的钕铁硼等)、磁性氧化物材料(如铁氧体)以及具有超大磁电阻效应的锰氧化物等。中子衍射在确定这些材料的晶体结构及磁结构的研究中发挥了不可替代的作用。如图1所示，NIST的黄清镇研究员通过中子衍射研究了 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 的结构及磁结构。当 $x=0$ 和 0.3 时， $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 的晶体结构是斜方相，通过中子衍射可以确定未掺杂的 LaMnO_3 是反铁磁性，而当Ca掺杂后， $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 则表现为铁磁性。 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 的磁电特性强烈依赖于 MnO_6 八面体的扭曲程度^[2]。

3 小角中子散射

小角中子散射技术(Small-Angle Neutron Scattering, SANS)是中子衍射技术的自然延伸，适用

同样的弹性散射理论，主要用于对介观尺度下的材料进行结构表征。小角中子散射与中子衍射的最大区别是其主要在较小的散射角收集散射中子，散射角(2θ)一般不超过 20° ，对应于较小的散射矢量($Q=4\pi\sin\theta/\lambda$)，即较大的介观尺度。小角中子散射谱仪一般可以用来测量不超过 100 nm 的特征结构尺度。微小角中子散射和超小角中子散射技术可以进一步扩展到更小 Q 值，其对应的材料特征尺度可以达到微米量级。因此，小角中子散射主要研究介观体系的结构特性，其主要应用在化学、材料以及生命科学等领域的前沿研究。

在介观尺度下($1-1000\text{ nm}$)，磁性材料具有丰富的磁性微结构，它们对磁性材料的应用有着极大的影响。因此，了解这种介观尺度下材料的磁化特性，特别是磁性纳米颗粒所形成结构与磁性之间的关联，将为开发新型磁存储介质指明方向。中子散射同时兼备核散射和磁散射。通过核磁散射分离的办法可以对磁性材料中形成的磁化

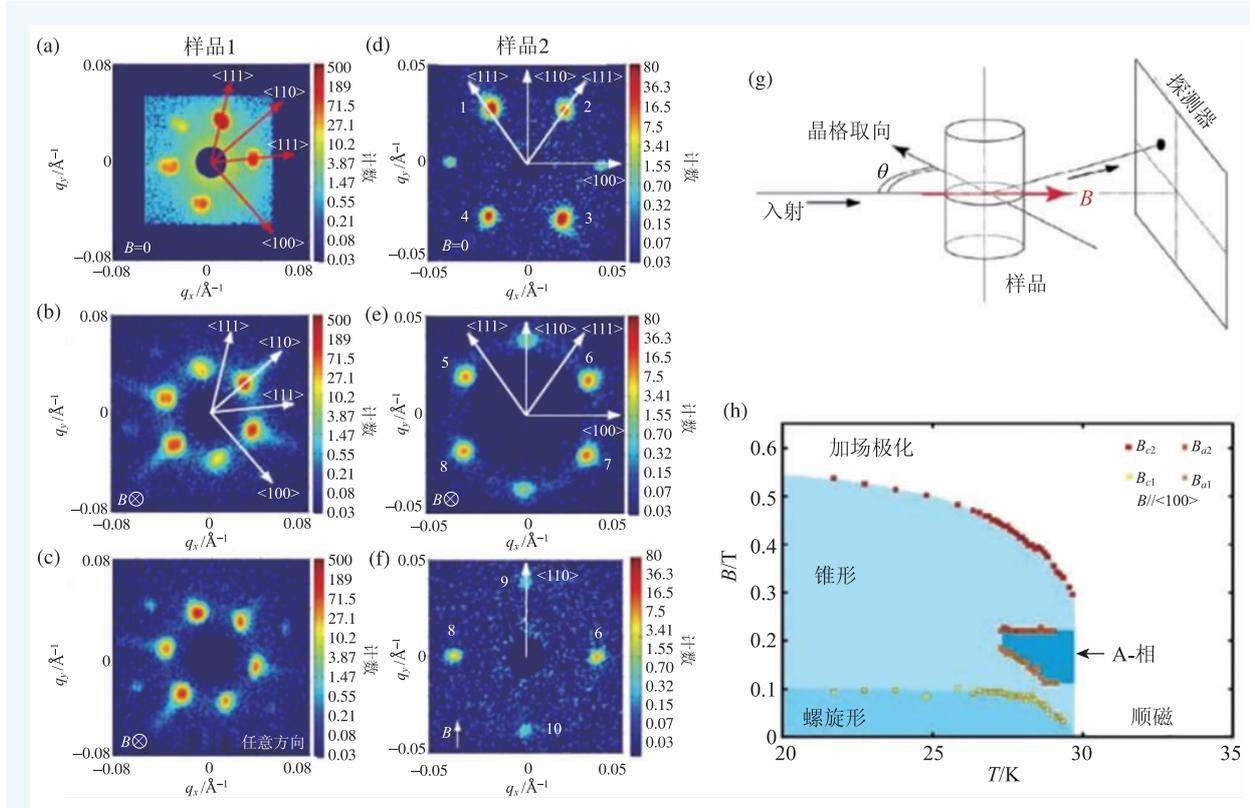


图2 小角中子散射在MnSi单晶中发现磁斯格明子的存在(倒空间)

微区进行研究，因此小角中子散射常被用来研究硬磁材料中的不均匀磁化区域的尺寸，例如Nd—Fe—B纳米复合材料中磁场相关磁化强度反转的介观机制。进一步，磁性材料还会出现稳定的有序磁结构，如磁泡以及在具有拓扑保护的手性磁体中形成的磁性斯格明子等。磁性斯格明子是一种涡旋磁结构，通常

认为这种磁结构由于其非平庸的拓扑性质，受拓扑保护可以稳定地存在。如图2所示，S. Mühlbauer等人利用小角中子散射首次在实验上证实了MnSi单晶材料存在磁斯格明子^[3]，并由此揭开了斯格明子的研究热潮，也为基于斯格明子的新型磁性信息存储介质的研究打下了实验基础。

4 极化中子反射

中子反射技术(Neutron Reflectometry)是一种测量薄膜结构和原子密度随厚度分布的中子衍射技术，是中子散射的一个重要分支。如图3所示，该技术是利用一束高度准直的中子束入射到样品的表面，然后测量反射中子束流强度随动量转移矢量 Q_z (wave vector transfer)的变化关系。中子反射测量的是中子散射长度密度(neutron scattering length density)，在清楚材料原子组分的情况下直接精准测量材料的密度。同时，中子反射率还提供了样品表面和界面结构的详细信息，包括薄膜厚度、表面粗糙度、界面平整度等。

由于中子具有自旋，将极化方向相反的两束中子分别入射到样品表面，通过测量这两束反射中子束流强度的差值，我们还可直接得到磁性薄膜材料的磁性信息。因此，极化中子反射技术(Polarized Neutron Reflectometry, PNR)是一种同时精准测量材料原子密度和原子磁矩随厚度分布的实验手段。利用中子具有的无损高穿透深度的特性，PNR技术特别适用于表征样品深埋界面的磁性。该技术不仅具有极佳的空间分辨率(约1 nm)^[4]，而且具有极低的磁性探测能力(低至5 emu/cm³)^[5]，

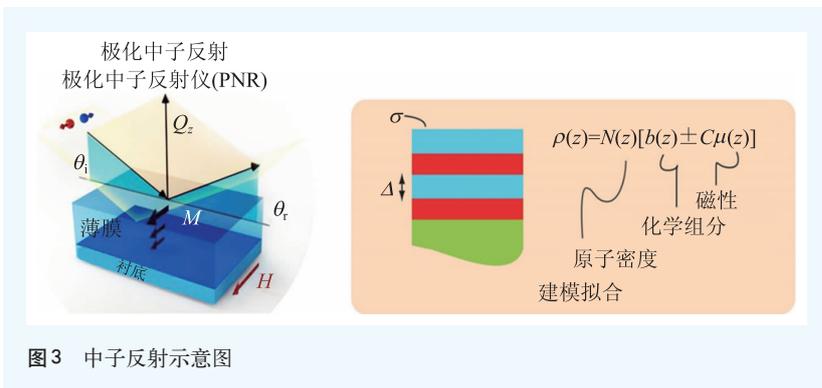


图3 中子反射示意图

因此在晶体、薄膜和多层膜表/界面磁性的精确测量方面独具特色。过去10年来，PNR技术在解决一些重要自旋电子学的物理问题方面起到了关键作用，例如揭示了磁性交换偏置的起源，阐明了磁畴对交换偏置的影响，明确了纳米结构中不均匀磁性分布等。

极化中子反射是典型的研究磁性薄膜和二维磁性材料的磁性研究手段，不仅可以获得薄膜的绝对磁性大小，还可以获得薄膜内部随深度的磁性分布；不仅可以研究线性磁结构，还可以研究更为复杂的非线性磁结构、螺旋性磁结构等。

4.1 精准表征磁性空间分布和磁矩大小

过渡金属氧化物具有丰富的物理特性，是下一代新型多功能电子器件的重要候选材料之一。氧化物的界面结构复杂，多重序参量与电子自旋互相耦合，可能呈现与两侧材料体相截然不同的电子态，表现出新奇的界面磁性。对氧化物界面磁性大小和分布的精准测量不仅可以加深对这类强关联电子体系中磁性起源的理解，同时也对未来氧化物自旋电子器件的设计和优化具有十分重要的意义。

许多年来，科学家们陆续发现在两层反铁磁氧化物薄膜之间^[6]或者顺磁氧化物薄膜与反铁磁氧化物薄膜之间存在铁磁性^[7]。这样一种反常的物理现象很难利用常规磁性测量技术准确表征，而PNR技术在这类物理问题中却可以发挥其特长。如图4所示，Guo等人利用PNR技术测量了反铁磁材料BiFeO₃和铁磁材料La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃构成

的超晶格样品^[8]。PNR技术可以对不同材料的原子密度、磁性大小和分布进行精准的测量，实验结果表明在临近界面的4—5个原胞层(约2 nm)内的BiFeO₃超薄膜中观测到了巨大的净磁矩(约250 emu/cm³)，为这类材料在新型多铁耦合器件应用方面提供了准确的实验依据。在弱磁性探测方面，PNR技术可以起到关键判

据的作用。例如，2004年Ohtomo和Hwang等人在两层绝缘氧化物LaAlO₃和SrTiO₃之间观察到了二维电子气^[9]，后续的电输运和磁性测量均表明在低温和强磁场作用下LaAlO₃/SrTiO₃双层膜中存在磁性，然而该磁矩的大小和分布却一直存在很大争议。Fitzsimmons等人利用PNR技术精确测量了全世界多个研究组的LaAlO₃/SrTiO₃样品。不同于以往任何研究组的实验观测，几乎所有的样品都不具有可分辨的磁矩^[10]。因此，PNR测量提供了令人信服的实验结果，结束了长久以来LaAlO₃/SrTiO₃界面是否具有磁性的争论。从以上两个例子不难看出，PNR技术在多层薄膜界面磁性的测量方面具有得天独厚的优势，对磁性分布和弱磁性探测起到了决定性作用。

4.2 明确磁性薄膜的层间耦合关系

在实际应用中，PNR技术有时甚至无需确定多层膜中的磁矩大小和分布，也能解决一些关键的物理问题。例如，2017年中国科学技术大学的吴文彬教授课题组在《科学》期刊上报道了全氧化物人工调制的反铁磁耦合超晶格^[11]。如图5所示，在弱磁场下，由于CaRu_{1/2}Ti_{1/2}O₃薄膜的阻隔作用，相邻La_{2/3}Ca_{1/3}MnO₃薄膜的磁矩排列是反平行的，PNR测量结果得到的中子反射谱在较小的动量转移矢量处呈现出布拉格衍射峰；当磁场强度逐渐增强，相邻La_{2/3}Ca_{1/3}MnO₃薄膜的磁矩排列方向一致，这时超晶格的磁性周期缩短一半，相应中子反射谱的布拉格衍射峰的动量转

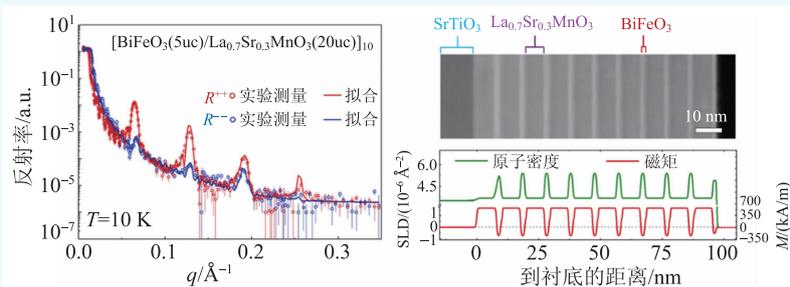


图4 极化中子反射技术精确表征[BiFeO₃/La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃]超晶格中原子磁矩和原子密度分布

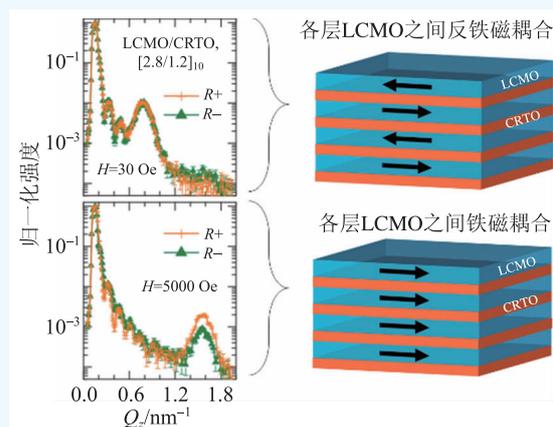


图5 极化中子反射技术明确多层膜的磁性耦合关系

移矢量增加为原来的一倍。因此，该实验是巧妙地利用磁性薄膜布拉格衍射峰位置变化来判断磁性薄膜层间耦合关系的一个典型案例。

4.3 原位多场调控下的界面磁性测量

过渡金属氧化物结构和化学组分十分复杂，因此在薄膜制备过程中不可避免地引入各类缺陷，例如氧空位、点缺陷、畴界、混杂表面结构、不连续界面截止层等。这些缺陷会破坏界面的自旋与其他序参量之间的相互竞争和耦合的内禀关系，直接影响材料本征的宏观磁性和异质界面磁性。在比较系列样品(不同厚度、不同组分、不同应力状态等)的界面磁性时，由于生长条件的细微差别引起结构不均匀或者缺陷密度不同等因素，导致不同样品的磁性有较大差异。这将严重阻碍对复杂氧化物本征磁性变化规律的探索。为了解决上述问题，人们希望能够对同一个样品实

施原位的PNR测量，这样就可以排除其他外部因素对本征磁性的影响。如图6所示，Herklotz和Guo等人利用原位电场翻转铁电薄膜的极化方向实现了界面掺杂电荷的高效调控，PNR测量结果表明通过界面电荷的累积和耗尽使临近界面若干原胞层内的磁性变化高达40%^[12]。该结果对基于磁性氧化物超薄膜的自旋阀、隧道结和磁记录介质等器件设计提供了最佳参考。除了原位电场之外，Guo等人还发展了原位应变调控平台。将测量样品放置在产生均一压力的静水压装置中，通过原位调节施加在样品上的压力，研究者们获得了氧化物薄膜磁性随压力的变化关系，阐明了过渡金属离子自旋态转变与晶格应变之间的内禀关联^[13]，揭示了本征钴氧化物薄膜铁磁性起源的科学问题。以上两个实例告诉我们，发展先进的原位多物理场与PNR技术的结合，无论是对界面磁性本征起源的基础研究还是对自旋电子器件的应用研究都将起到至关重要的作用。

5 展望

位于广东东莞的中国散裂中子源(CSNS)是我国“十一五”国家重大科技基础设施，也是我国第一个脉冲式散裂中子源，由中国科学院高能物理研究所和中国科学院物理研究所共同建设。CSNS于2017年8月首次打靶成功并获得中子束流，2018年3月通过了工艺鉴定和验收。CSNS一期建设了3台中子散射谱仪，分别是通用粉末衍射谱仪(GPPD)、小角中子散射谱仪(SANS)和多功能反射谱仪(MR)。虽然CSNS的设计束流功率只有100 kW，但是通过优化设计的中子超镜导管系统，大大提升了谱仪的性能指标。从而促进了CSNS的用户实验的开展，以多功能反射谱仪为例，开放试运行一年来已发表用户研究课题文章6篇，充分表明CSNS已经初步具备成为我国

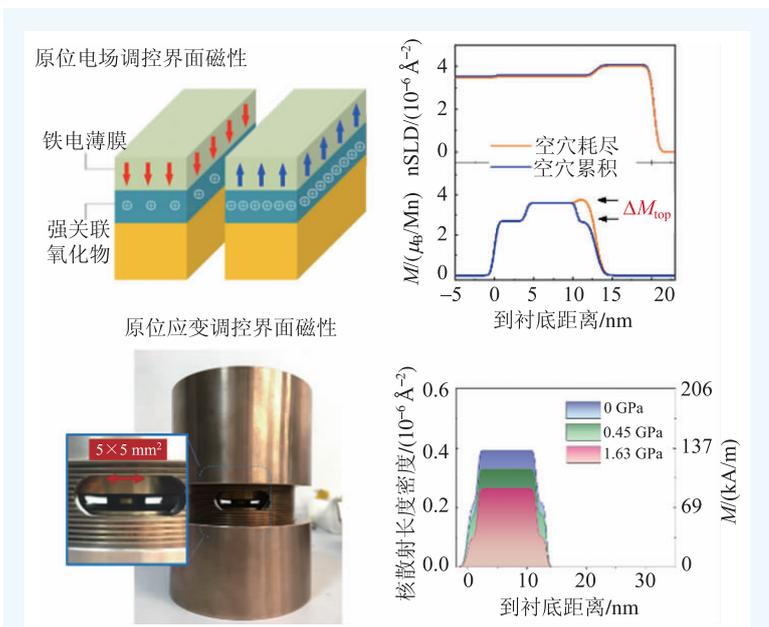


图6 原位多场调控下的极化中子反射实验



图7 CSNS为磁性薄膜研究量身定做的多功能反射谱仪

先进中子散射研究平台的潜力。在磁性薄膜方面，通过极化中子反射和电镜等综合分析手段对NiFe/Pt/MgO的界面结构进行了表征，从实验上发现重金属Pt与MgO的界面可以产生逆自旋霍尔效应的增强^[14]，这是利用CSNS的多功能反射谱仪开展的第一个极化中子反射的研究工作(图7)。

总之，研究磁性材料的实验手段日益丰富，对先进永磁材料、纳米磁性颗粒和磁性薄膜的精确表征，都将对自旋电子学的发展起到举足轻重的作用。随着我国大科学工程的进步，基于同步辐射的具有元素分辨能力的磁性测量手段，以及

基于中子散射的磁性分析，将逐步成为研究人员的重要工具。如果能够将这些研究手段结合起来，互为补充，将有助于科学家们系统地研究基本的磁学问题，为开发新型磁性材料和功能器件

奠定坚实的实验基础。

致谢 本文写作得到了NIST黄清镇研究员在中子粉末衍射方面的大力支持。

参考文献

- [1] Shull C G, Smart J S. Phys. Rev., 1949, 76:1256
- [2] Huang Q *et al.* Phys. Rev. B, 2000, 61:8895
- [3] Mühlbauer S *et al.* Science, 2009, 323: 7
- [4] Fitzsimmons M R, Bader S D, Borchers J A *et al.* J. Mag. Mater., 2004, 271: 103
- [5] Huang Y Y, Liu C, Felcher G P. Phys. Rev. B, 1993, 47: 183
- [6] Lin C, Okamoto S, Millis A J *et al.* Phys. Rev. B, 2006, 73: 041104(R)
- [7] He C, Grutter A J, Gu M *et al.* Phys. Rev. Lett., 2012, 109: 197202
- [8] Guo E J, Petrie J, Roldan M *et al.* Adv. Mater., 2017, 29: 1700790
- [9] Ohtomo A, Hwang H Y. Nature (London), 2004, 427: 423
- [10] Fitzsimmons M R, Hengartner N W, Singh S *et al.* Phys. Rev. Lett., 2011, 107: 217201
- [11] Chen B, Xu H, Ma C *et al.* Science, 2017, 357: 191
- [12] Herklotz A, Guo E J, Wong A T *et al.* Nano Letters, 2017, 17: 1665
- [13] Guo E J, Desautels R, Lee D K *et al.* Phys. Rev. Lett., 2019, 122: 187202
- [14] Zhu T *et al.* J. Phys.: Condens. Matter, 2019, 31: 285801

A
R
S

Advanced Research Systems 低温超导设备制造专家

1.5K-800K全程低温超导解决方案

低温探针台

ARS生产的低温探针台，是理想的低温测试平台。它提供稳定的变温环境（4K-800K），可在不破坏材料或器件的情况下进行可重复的电学，微波，光电，磁电，磁光等测试。

ARS可提供低温超导磁体探针台、低温电磁体探针台、低温超稳结构探针台、低温闭循环探针台及液氮/液氮探针台等多种探针台以满足客户不同应用需求。

ARS探针台根据客户需要装配直流探针臂、微波探针臂、光纤探针臂。并可选配超高真空结构，真空度优于 10^{-9} Pa，以及快速换样结构。

ARS可接受各种不同结构探针台定制。

超稳结构探针台

超导磁体探针台

低温闭循环探针台

电磁体探针台

DOWELLLAB
 扫一扫关注官方微信
 了解更多产品信息

天津多为莱博科技有限公司是ARS产品在中国的独家代理

网址: www.dowelllab.com 邮箱: sales@dowelllab.com

销售及服务热线: 022-26802283

· 714 ·

物理·48卷(2019年)11期