



## 单晶 $\text{Ta}_3\text{FeS}_6$ 薄膜中巨大的矫顽场

刘晓伟 熊俊林 王利铮 梁世军 程斌 缪峰

### Giant coercivity in single crystal $\text{Ta}_3\text{FeS}_6$ film

Liu Xiao-Wei Xiong Jun-Lin Wang Li-Zheng Liang Shi-Jun Cheng Bin Miao Feng

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 127503 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20220699

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220699>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

准二维范德瓦耳斯磁性半导体 $\text{CrSiTe}_3$ 的THz光谱

Quasi-two-dimensional van der Waals semiconducting magnet  $\text{CrSiTe}_3$  studied by using THz spectroscopy

物理学报. 2020, 69(20): 207302 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200682>

电场对graphene/InSe范德瓦耳斯异质结肖特基势垒的调控

Tuning Schottky barrier in graphene/InSe van der Waals heterostructures by electric field

物理学报. 2020, 69(15): 157302 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191987>

钙钛矿 $\text{CsPbX}_3$  ( $X=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ )与五环石墨烯范德瓦耳斯异质结的界面相互作用和光电性能的第一性原理研究

First principle calculations of interface interactions and photoelectric properties of perovskite  $\text{CsPbX}_3$  ( $X=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) and pentagraphene van der Waals heterostructures

物理学报. 2021, 70(5): 056301 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201246>

垂直各向异性 $\text{Ho}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ 薄膜的外延生长与其异质结构的自旋输运

Epitaxial growth of  $\text{Ho}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  films with perpendicular magnetic anisotropy and spin transport properties in  $\text{Ho}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}/\text{Pt}$  heterostructures

物理学报. 2021, 70(7): 077501 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201737>

二维平面和范德瓦耳斯异质结的可控制备与光电应用

Controllable preparation and photoelectric applications of two-dimensional in-plane and van der Waals heterostructures

物理学报. 2021, 70(2): 027901 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201419>

应力调控BlueP/ $X\text{Te}_2$  ( $X = \text{Mo}, \text{W}$ )范德瓦耳斯异质结电子结构及光学性质理论研究

Tunable electronic structure and optical properties of BlueP/ $X\text{Te}_2$  ( $X = \text{Mo}, \text{W}$ ) van der Waals heterostructures by strain

物理学报. 2021, 70(6): 067101 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201728>

专题: 低维材料的新奇物性

单晶  $\text{Ta}_3\text{FeS}_6$  薄膜中巨大的矫顽场\*刘晓伟<sup>1) #</sup> 熊俊林<sup>1) #</sup> 王利铮<sup>1)</sup> 梁世军<sup>1)</sup> 程斌<sup>2) †</sup> 缪峰<sup>1) ‡</sup>

1) (南京大学物理学院, 南京 210093)

2) (南京理工大学理学院, 物质科学交叉研究中心, 南京 210094)

(2022年4月15日收到; 2022年4月28日收到修改稿)

范德瓦耳斯层状铁磁材料不但为基础磁学的前沿研究提供了重要的平台, 同时在下一代自旋电子器件中展示了广阔的应用前景. 本文利用化学气相传输方法生长了高质量的、具有本征铁磁性的  $\text{Ta}_3\text{FeS}_6$  块材单晶. 通过机械剥离法得到厚度 19—100 nm 的  $\text{Ta}_3\text{FeS}_6$  薄层样品, 并发现相应的居里温度在 176—133 K 之间. 低温反常霍尔测量表明  $\text{Ta}_3\text{FeS}_6$  样品具有面外的铁磁性, 其矫顽场在 1.5 K 可达到 7.6 T, 这是迄今为止在范德瓦耳斯铁磁薄膜材料中报道的最大数值. 此外, 在变温过程中, 还观察到磁滞回线极性的翻转. 相比于通常的范德瓦耳斯磁性材料,  $\text{Ta}_3\text{FeS}_6$  具有空气稳定性和极大的矫顽场, 这为探索稳定的、可小型化的范德瓦耳斯自旋电子器件研究开辟了全新的平台.

关键词:  $\text{Ta}_3\text{FeS}_6$ , 反常霍尔效应, 范德瓦耳斯磁性材料, 矫顽场

PACS: 75.70.-I, 73.43.Qt, 75.50.Vv, 75.50.Ss

DOI: 10.7498/aps.71.20220699

## 1 引言

以电子自旋作为信息载体的自旋电子学, 由于其超低功耗、超快写入/读取速度、超高耐久度和非易失性, 被学术界和工业界一致认为有望用于实现未来存算一体新计算范式<sup>[1-5]</sup>. 在自旋电子器件中, 主要通过磁场或自旋转移/轨道转矩等方式<sup>[6-9]</sup>来操纵铁磁材料中的磁矩, 从而实现存储、逻辑和神经形态计算等多种器件应用功能<sup>[10-14]</sup>. 磁性材料作为自旋电子器件的信息载体, 其研究推动了现代自旋电子器件的发展, 探索新的磁性材料已成为提升器件性能的关键. 近年来, 多种范德瓦耳斯磁性材料, 如  $\text{CrI}_3$ <sup>[15]</sup>,  $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ <sup>[16]</sup> 和  $\text{Fe}_3\text{GeTe}_2$ <sup>[17,18]</sup> 等陆续出现, 因其具有可薄至原子级尺度的厚度、

内禀的长程磁有序、平整的界面和丰富的物性<sup>[19]</sup>, 从而受到广泛关注. 此外, 由于其原子级平整的表面, 范德瓦耳斯磁性材料对外界刺激响应灵敏, 使得利用外场调控其丰富的物性变得切实可行, 这为构建新型自旋电子器件提供了新的平台. 譬如, 对于垂直各向异性的范德瓦耳斯铁磁材料  $\text{Fe}_3\text{GeTe}_2$ , 可以通过离子栅压<sup>[17]</sup>、应力<sup>[20]</sup>等手段有效地调控磁性来实现多模传感的感存算一体器件, 进而可以将  $\text{Fe}_3\text{GeTe}_2$  与其他范德瓦耳斯材料进行堆叠组成更多独特新奇的自旋电子器件<sup>[21-23]</sup>.

然而, 大多数范德瓦耳斯磁性材料, 例如  $\text{Fe}_3\text{GeTe}_2$ ,  $\text{CrI}_3$  等对于外界环境(水、氧)十分敏感<sup>[17,24]</sup>, 极大地限制器件的应用场景. 因此, 寻找能在空气中稳定存在的范德瓦耳斯磁性材料是该领域的研究重点之一. 此外, 高密度信息存储一方面要求铁

\* 国家自然科学基金(批准号: 12074176, 62122036, 62034004, 61921005, 61974176)、中国科学院战略性先导科技专项(批准号: XDB44000000)和中央高校基本科研业务费(批准号: 020414380179)资助的课题.

# 同等贡献作者.

† 通信作者. E-mail: [bincheng@njust.edu.cn](mailto:bincheng@njust.edu.cn)‡ 通信作者. E-mail: [miao@nju.edu.cn](mailto:miao@nju.edu.cn)

磁材料具有垂直磁各向异性, 另一方面要求磁性材料具有大的矫顽场, 在尺寸微缩后能够克服热扰动和尺寸效应, 从而保持稳定的磁状态<sup>[25]</sup>. 然而, 通常的范德瓦耳斯磁性材料的矫顽场通常比较小 (小于 1 T), 严重阻碍了基于范德瓦耳斯铁磁材料的自旋电子器件的小型化. 因此, 寻找大矫顽场的垂直磁各向异性的新型范德瓦耳斯铁磁材料, 对于实现低功耗和高密度自旋电子学器件具有十分关键的意义.

本文利用化学气相传输 (chemical vapor transport, CVT) 的方法生长了高质量的范德瓦耳斯铁磁材料  $\text{Ta}_3\text{FeS}_6$  块材单晶, 并在垂直磁场和变温条件下, 研究了其薄膜器件的磁输运性质. 在 1.5 K 的低温条件下,  $\text{Ta}_3\text{FeS}_6$  薄膜的磁滞回线表明其具有极大的矫顽场 (7.6 T). 值得注意的是,  $\text{Ta}_3\text{FeS}_6$  薄膜的矫顽场对温度极其敏感, 在 80 K 时矫顽场就已减小至 0.5 T, 这使得我们可以通过热辅助的方式进行低功耗的磁矩翻转.  $\text{Ta}_3\text{FeS}_6$  的空气稳定性和极大的矫顽场使其在构建稳定的、可小型化的自旋电子器件方面具有巨大的潜力.

## 2 实验部分

通过 CVT 法生长了  $\text{Ta}_3\text{FeS}_6$  单晶块材, 具体做法如下: 将钽粉 (>99.9%)、铁粉 (>99.9%)、硫粉 (>99.9%) 按照化学计量比 3:1:6 进行充分混合并压制成片, 然后利用分子泵组将其真空熔封在石英管中 (真空度约为  $10^{-5}$  mbar (1 mbar = 100 Pa)), 之后将石英管置于马弗炉中缓慢加热到 1000 °C, 并保持该温度持续 7 d, 反应结束后自然降温冷却至室温, 得到熔结成块的  $\text{Ta}_3\text{FeS}_6$  多晶; 随后将熔结的  $\text{Ta}_3\text{FeS}_6$  多晶和少量  $\text{I}_2$  进行混合, 再次将其真空熔封在石英管中, 之后将石英管放置在双温区管式炉中进行二次生长, 即在 1000—900 °C 的温度梯度中保持 7 d, 最终在低温区域附近得到高质量的  $\text{Ta}_3\text{FeS}_6$  单晶.  $\text{Ta}_3\text{FeS}_6$  单晶的化学成分是使用 Hitachi S-3400 N II SEM-EDXS 来测量的. 利用机械剥离法获得了厚度在 19—100 nm 之间的  $\text{Ta}_3\text{FeS}_6$  薄层样品, 并利用 Renishaw inVia 拉曼光谱仪 H54304 在 514 nm 的激光波长下获得了  $\text{Ta}_3\text{FeS}_6$  拉曼光谱, 同时利用 Bruker Multimode 8 原子力显微镜获得了样品的厚度信息. 之后通过聚碳酸丙烯酯 (poly-propylene carbonate, PPC) 转

移技术<sup>[26,27]</sup>将薄层  $\text{Ta}_3\text{FeS}_6$  样品转移到镀有霍尔电极的  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  衬底上. 金属电极 (5 nm Ti/30 nm Au) 是利用标准的电子束光刻 (electron beam lithography, EBL) 技术和电子束蒸镀 (electron beam evaporation, EBE) 技术制备的. 最后, 将器件载入牛津仪器低温恒温器中, 其最低温度可达 1.5 K, 最高磁场可达 8 T, 并利用低频锁相放大器 (Stanford Research System SR830) 对纵向磁阻和横向霍尔信号进行了测量.

## 3 结果与讨论

如图 1(a) 所示,  $\text{Ta}_3\text{FeS}_6$  晶体结构是由 Fe 原子和  $H$  相的  $\text{TaS}_2$  沿着  $z$  方向交替堆叠而成的, 其中 Fe 原子处于  $\text{TaS}_2$  层间, 而且相邻层的 Fe 原子互补占据构成六角蜂窝结构.  $\text{Ta}_3\text{FeS}_6$  晶体结构的空群为  $P6_322$  (No. 182), 属于六角晶系, 且不具有中心反演对称<sup>[28]</sup>. 图 1(b) 插图显示了利用 CVT 方法生长得到的  $\text{Ta}_3\text{FeS}_6$  毫米级单晶的光学照片. 通过能量色散 X 射线光谱仪 (energy dispersive X-Ray spectroscopy, EDX) 对得到的  $\text{Ta}_3\text{FeS}_6$  单晶进行了元素含量分析, 测量结果如图 1(b) 所示, 样品中 Ta, Fe, S 的原子占比分别为 33.3%, 7.5% 和 59.2%, 以 Ta 原子为基准进行归一化的结果为  $\text{Ta}_3\text{Fe}_{0.7}\text{S}_{5.3}$ . 相对于文献报道的结果<sup>[29]</sup>, 本文样品中可能存在较多的 S 原子空位和 Fe 原子空位, 这些空位缺陷可能会对  $\text{Ta}_3\text{FeS}_6$  晶体的磁有序性质产生影响<sup>[30–32]</sup>. 为了进一步验证所得到的样品的物相, 进行了拉曼光谱表征, 结果如图 1(c) 所示. 在 123.3, 223.9, 312.9 以及 387.3  $\text{cm}^{-1}$  这四个波数位置测到了明显的拉曼光谱信号, 分别标记为  $P_1$ ,  $P_2$ ,  $P_3$  和  $P_4$ . 其中,  $P_2$ ,  $P_3$  和  $P_4$  属于  $H$  相的  $\text{TaS}_2$  晶格的拉曼光谱特征, 这里  $P_2$  是双声子振动信号,  $P_3$  为纵光学声子振动模 ( $E_{2g}$ ),  $P_4$  为横向光学声子振动模 ( $A_{1g}$ )<sup>[33]</sup>. 而  $P_1$  信号可能来源于 Fe-Ta 两种原子之间的相互作用, 这一结果和文献中报道的结果类似<sup>[29]</sup>.

薄层  $\text{Ta}_3\text{FeS}_6$  器件的结构示意图和测量电路如图 2(a) 所示, 其中薄层  $\text{Ta}_3\text{FeS}_6$  样品位于霍尔电极上面. 器件 1 和器件 2 的光学照片分别如图 2(b) 和图 2(c) 中插图所示, 相应的样品厚度分别为 19 nm (原子力显微镜数据如图 1(d) 所示) 和 100 nm. 测试过程中, 在样品中通入纵向的交变电流, 并通过

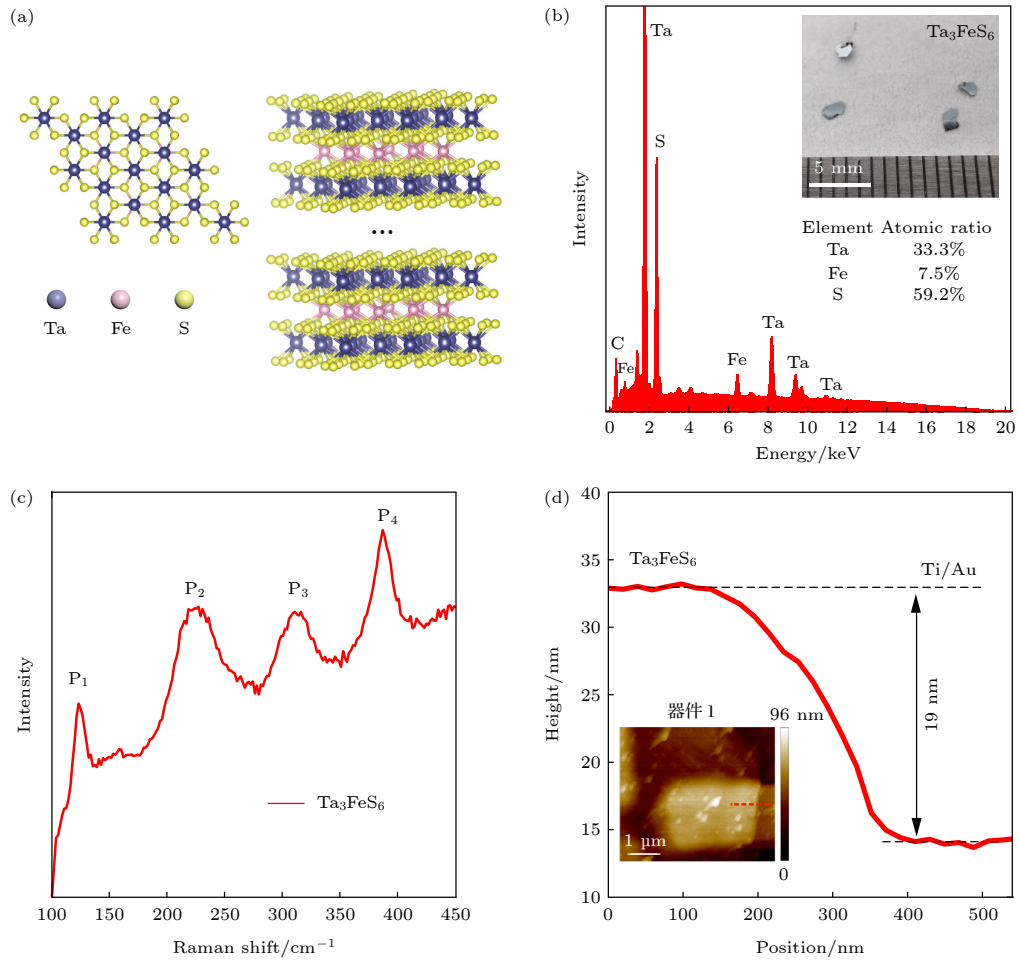


图 1 (a)  $\text{Ta}_3\text{FeS}_6$  的晶体结构. 左侧为 1 层  $\text{Ta}_3\text{FeS}_6$  的原子结构俯视图, 右侧为  $\text{Ta}_3\text{FeS}_6$  晶体的三维结构示意图, 其中铁原子嵌在  $\text{H-TaS}_2$  的层间; (b)  $\text{Ta}_3\text{FeS}_6$  单晶的能量色散 X 射线光谱, 插图为通过 CVT 方法生长的  $\text{Ta}_3\text{FeS}_6$  单晶的光学照片; (c)  $\text{Ta}_3\text{FeS}_6$  单晶的拉曼光谱; (d) 原子力显微镜对  $\text{Ta}_3\text{FeS}_6$  器件 1 的样品厚度测量结果

Fig. 1. (a) Crystal structure of  $\text{Ta}_3\text{FeS}_6$ . The left panel is the top view of the atomic structure of single layer of  $\text{Ta}_3\text{FeS}_6$ , and the right panel is the three-dimensional structure diagram of  $\text{Ta}_3\text{FeS}_6$  crystal, in which iron atoms are embedded between the layers of  $\text{H-TaS}_2$ . (b) Energy dispersive X-ray spectrum of  $\text{Ta}_3\text{FeS}_6$  single crystal. The inset is the optical photo of  $\text{Ta}_3\text{FeS}_6$  single crystal grown by chemical vapor transport method. (c) Raman spectrum of  $\text{Ta}_3\text{FeS}_6$ . (d) Measurement result of sample thickness of  $\text{Ta}_3\text{FeS}_6$  device 1 by atomic force microscope.

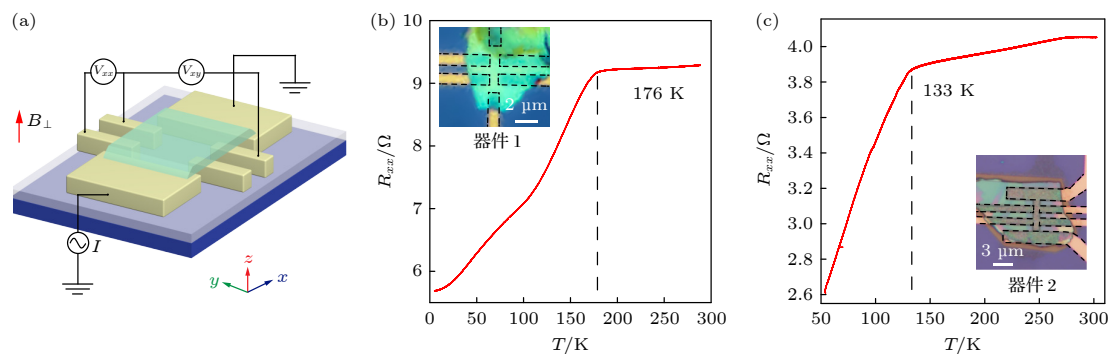


图 2 (a) 器件结构和外部测量电路的示意图; (b) 器件 1 的纵向电阻  $R_{xx}$  的降温曲线. 插图为器件 1 的光学照片; (c) 器件 2 的纵向电阻  $R_{xx}$  的降温曲线. 插图为器件 2 的光学照片

Fig. 2. (a) Diagram of the device and external circuit. The cooling curve of longitudinal resistance  $R_{xx}$  of the device 1 (b) and device 2 (c). The inset is the optical photograph of the device 1 (b) and device 2 (c).



低频锁相放大器测量相应的纵向电压 ( $V_{xx}$ ) 和横向电压 ( $V_{xy}$ )。在器件 1 中, 从室温附近开始降温, 纵向电阻  $R_{xx}$  开始随温度缓慢减小, 如图 2(b) 所示; 当温度降低到 176 K 附近, 电阻曲线出现明显的拐点, 随后电阻随着温度降低而快速下降。类似的降温电阻行为在另一个厚层样品 ( $\sim 100$  nm) 中同样出现, 如图 2(c) 所示, 厚层样品的降温电阻曲线在 133 K 附近出现明显拐点。我们认为这些变温电阻拐点对应了铁磁相变温度, 即  $\text{Ta}_3\text{FeS}_6$  铁磁薄膜的居里温度, 类似的现象在  $\text{Fe}_3\text{GeTe}_2$  铁磁样品中也有观察到<sup>[18]</sup>。我们注意到, 薄层样品 (器件 1) 的居里温度比厚层样品 (器件 2) 的居里温度高了约 40 K, 这是一个比较反常的现象, 和大多数已经报道的范德瓦耳斯铁磁材料厚度依赖的铁磁性质不一致 (对于  $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ <sup>[16]</sup>,  $\text{Fe}_3\text{GeTe}_2$ <sup>[17]</sup> 等范德瓦耳斯铁磁材料, 样品的厚度越小, 居里温度越低, 其原因一般认为是在二维体系中, 长程的铁磁序会受到热涨落强烈的抑制<sup>[34]</sup>)。然而这一反常现象在最近报道的 1 T 相的二维铁磁材料  $\text{CrTe}_2$  也观察到了<sup>[35]</sup>, 即随着样品厚度减薄, 居里温度升高, 原因被认为和层数依赖的磁各向异性有关。值得注意的是, 这一反常现象在另一个已经报道的  $\text{Ta}_3\text{FeS}_6$  的工作中却没有观察到<sup>[29]</sup>。另一方面, 我们注意到  $\text{Ta}_3\text{FeS}_6$  样品中的 Ta/Fe 原子比会显著影响  $\text{Ta}_3\text{FeS}_6$  的居里温度<sup>[29]</sup> (Ta/Fe 越大, 居里温度越高), 而根据 EDX 结果, 样品中存在较多的 Fe 原子空位, 因此认为在样品中观察到的反常的层数依赖的铁磁性质可能是由于器件 1 比器件 2 中具有更高的 Ta/Fe 原子比, 而这种差异来源于生长过程中 Fe 原子在  $\text{Ta}_3\text{FeS}_6$  晶体中的不均一性分布<sup>[29]</sup>。

为了进一步研究  $\text{Ta}_3\text{FeS}_6$  的铁磁性质, 详细测量了器件 1 在不同温度下的磁阻  $R_{xx}$  和反常霍尔电阻  $R_{xy}$  随垂直磁场的变化关系。这里所测量的反常霍尔电阻被广泛用于垂直各向异性铁磁性质的研究, 并遵循以下公式:  $R_{xy} = R_0 H + R_A M(H)$ 。其中, 第一项为普通霍尔效应, 系数  $R_0$  仅与载流子密度有关; 第二项为反常霍尔效应, 系数  $R_A$  根据具体的散射机制与纵向电阻  $R_{xx}$  或  $R_{xx}^2$  成正比<sup>[36–38]</sup>。如图 3(a) 所示, 在 1.5 K 的温度下来回扫描了垂直磁场, 观测到了蝴蝶型的磁阻-磁场曲线, 同时对应的霍尔电阻-磁场曲线出现了一个回滞窗口, 表明  $\text{Ta}_3\text{FeS}_6$  具有面外的铁磁极化。这里, 为了消除器件结构的不对称性带来的测量误差, 对  $R_{xx}$  和

$R_{xy}$  做了对称化处理。值得注意的是, 矫顽场  $H_c$  在 1.5 K 时达到了 7.6 T。随着温度升高, 热涨落逐渐增强, 铁磁极化减弱, 这使得反常霍尔信号的回滞窗口变小,  $H_c$  降低。有趣的是在温度从 50 K 升高到 70 K 后, 反常霍尔测量得到的磁滞回线的翻转极性发生了反转, 从原来的逆时针变成顺时针。对器件 2 进行了同样的磁阻和反常霍尔信号测量, 也观察到了反常霍尔电阻信号的翻转极性发生了反转。对于这一现象文献中已有一些报道, 一般有如下可能的解释: 1) 主导电荷载流子输运的散射机制在变温过程中发生了改变<sup>[39,40]</sup>, 比如在 Pd/Co 多层膜中反常霍尔效应由斜散射机制主导, 而斜散射系数在变温过程中发生了变号, 从而导致了反常霍尔信号的翻转极性发生反转<sup>[41,42]</sup>; 2) 变温过程中费米面在能带交叉处发生了移动<sup>[43]</sup>; 3) 变温过程中能带结构和贝里相位发生了变化<sup>[44,45]</sup>。值得注意的是, 如果能带结构在变温过程中发生了变化, 那么这种电子态上的改变应该会在降温电阻中有所体现, 实际上如图 2(a) 和图 2(b) 所示, 在 50—70 K 这一段温区中并没有发现降温电阻的异常, 因此认为能带结构在变温过程中发生变化的可能性比较小。考虑到样品中存在较多的 Fe 原子和 S 原子空位缺陷, 而这些缺陷通常会对低温电子输运行为产生显著的影响<sup>[46]</sup>, 因此认为在样品中观察到的磁滞回线的翻转极性发生反转可能是由于电荷输运机制受到了温度依赖的缺陷调制, 从而导致了磁滞回线从逆时针 (1.5 和 50 K) 变成了顺时针 (70 和 80 K), 对于其中更加细致的机制讨论需要进一步的实验数据和理论研究。为了对比器件 1 和器件 2 矫顽场随温度的变化, 将器件 1 和器件 2 矫顽场的数据放在了一张图里, 如图 3(b) 所示。从整体趋势上比较, 器件 1 比器件 2 的矫顽场在高温下要大一些, 如图 3(b) 插图所示, 这与器件 1 具有更高的居里温度相一致。

实现对范德瓦耳斯磁性薄膜材料的磁性调控不仅可以帮助理解二维铁磁的基础物理, 而且对于将范德瓦耳斯磁性材料用于真正的自旋器件中有重要意义。通常, 范德瓦耳斯铁磁材料的矫顽场可以利用其他外在手段进行有效地调控。比如 h-BN 封装的  $\text{CrI}_3$  样品可以通过栅压调控分别实现空穴和电子掺杂, 在调控范围内 ( $-10^{13}$ — $10^{13}$   $\text{cm}^{-2}$ ) 实现对矫顽场 75% 的提升<sup>[47]</sup>。另外, 应力也是一种有效的调控手段, 通过施加应力改变晶体结构, 从而

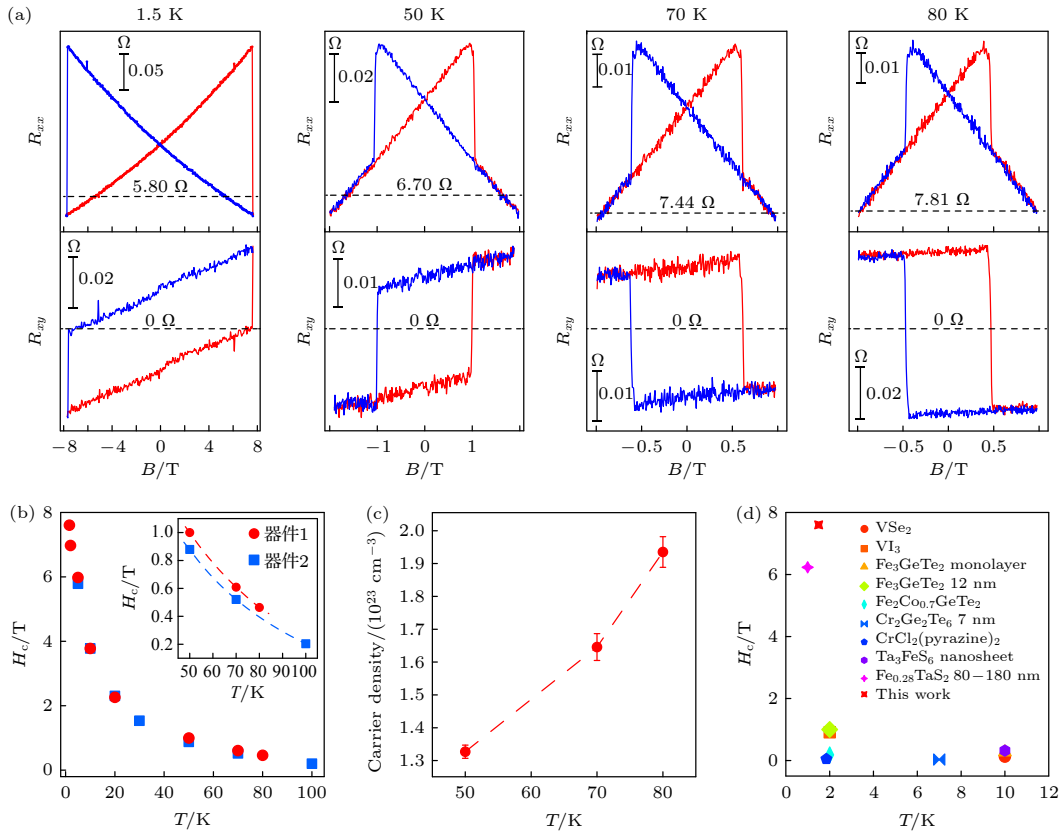


图 3 (a) 器件 1 温度依赖的磁阻和反常霍尔电阻. 红线代表正向扫描, 蓝线代表反向扫描; (b) 器件 1 和器件 2 矫顽场随温度的变化关系. 插图为器件 1 和器件 2 温度依赖的矫顽场在高温区的局部放大图; (c) 器件 1 载流子浓度随温度的变化关系; (d) 已报道的二维铁磁材料 ( $\text{VSe}_2$ <sup>[56]</sup>,  $\text{VI}_3$ <sup>[57]</sup>,  $\text{Fe}_3\text{GeTe}_2$  单层<sup>[17]</sup>,  $\text{Fe}_3\text{GeTe}_2$  12 nm<sup>[18]</sup>,  $\text{Fe}_2\text{Co}_{0.7}\text{GeTe}_2$ <sup>[58]</sup>,  $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$  7 nm<sup>[59]</sup>,  $\text{Cr}_3\text{Cl}_2(\text{pyrazine})_2$ <sup>[60]</sup>,  $\text{Ta}_3\text{FeS}_6$  纳米片<sup>[29]</sup>,  $\text{Fe}_{0.28}\text{TaS}_2$  80–180 nm<sup>[55]</sup>) 不同温度下矫顽场的统计结果

Fig. 3. (a) Temperature dependent magneto-resistance and anomalous Hall resistance of device 1. The red line represents forward scanning and the blue line represents reverse scanning. (b) The relationship between coercivity and temperature for device 1 and device 2. The inset shows a local enlarged view of the temperature-dependent coercive fields of device 1 and device 2 in the high temperature zone. (c) The carrier concentration as a function of temperature in device 1. (d) The statistical results of coercivity of the reported two-dimensional ferromagnetic materials ( $\text{VSe}_2$ <sup>[56]</sup>,  $\text{VI}_3$ <sup>[57]</sup>,  $\text{Fe}_3\text{GeTe}_2$  monolayer<sup>[17]</sup>,  $\text{Fe}_3\text{GeTe}_2$  12 nm<sup>[18]</sup>,  $\text{Fe}_2\text{Co}_{0.7}\text{GeTe}_2$ <sup>[58]</sup>,  $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$  7 nm<sup>[59]</sup>,  $\text{Cr}_3\text{Cl}_2(\text{pyrazine})_2$ <sup>[60]</sup>,  $\text{Ta}_3\text{FeS}_6$  nanosheet<sup>[29]</sup>,  $\text{Fe}_{0.28}\text{TaS}_2$  80–180 nm<sup>[55]</sup>) at different temperatures.

影响铁磁材料的磁各向异性、自旋相互作用等也可以增强矫顽力. 比如王雨等<sup>[20]</sup>发现在  $\text{Fe}_3\text{GeTe}_2$  样品中施加 0.32% 的单轴拉伸应力, 就可以将矫顽力提升 150% 以上. 此外, 缺陷工程也是调控材料磁性的手段之一, 譬如可以借助缺陷在石墨烯<sup>[31]</sup>,  $\text{SrTiO}_3$ <sup>[32]</sup> 和过渡金属硫族化合物 (transition metal chalcogenides, TMDs)<sup>[48,49]</sup> 等非磁材料中引入局部的铁磁序. 另外, 已有相关文献报道例如在  $\text{VSe}_2$  这种 TMD 材料中存在的 Se 空位会使其单层样品存在室温铁磁性<sup>[50]</sup>, 并有助于增强其铁磁序<sup>[51]</sup>. 对于  $\text{VS}_2$ <sup>[52]</sup> 和  $\text{MoS}_2$ <sup>[53]</sup> 等硫化物, 也有文献报道可以通过 S 空位缺陷诱导铁磁性的产生.

对于器件 1 在低温 1.5 K 测到的高达 7.6 T 的矫顽场  $H_c$ , 认为是  $\text{Ta}_3\text{FeS}_6$  样品中较多的 Fe 原子和 S 原子空位缺陷导致的. 对于我们生长的

$\text{Ta}_3\text{FeS}_6$  单晶样品, 通过 EDX 对其元素含量的测试, 发现了样品中具有较多 Fe 和 S 的空位缺陷. 对于 S 空位缺陷, 认为它的作用与之前的文献报道一致<sup>[51–53]</sup>, 可能会在  $\text{Ta}_3\text{FeS}_6$  样品中产生局部的磁矩, 并有助于其铁磁性. 另一方面, Fe 空位缺陷越多有可能在样品中导致更多的相边界进而产生更小的磁畴, 最终会产生更强的钉扎效应<sup>[29,54]</sup>. 由于这些 S 空位缺陷和 Fe 空位缺陷所产生的更强的铁磁性和钉扎效应, 使得需要施加更大的磁场才能让样品中的磁矩全部翻转, 因此所测量的  $\text{Ta}_3\text{FeS}_6$  器件表现出了非常大的矫顽场. 为了进一步说明样品中存在着 Fe 原子和 S 原子空位缺陷, 根据不同温度下霍尔电阻随磁场的变化 (图 3(a) 所示) 提取了样品载流子浓度随温度的依赖关系. 从图 3(c) 可以发现, 随着温度升高, 样品中的载流子浓度整

体呈现上升趋势,这可能是由于温度升高过程中 Fe 原子和 S 原子空位缺陷杂质电离导致的,这一变化趋势与样品中存在 Fe 原子和 S 原子空位缺陷这一观点相吻合.为了和其他范德瓦耳斯磁性薄膜材料做横向对比,统计了已报道的范德瓦耳斯铁磁薄膜材料在不同温度下的矫顽场,如图 3(d) 所示.从图 3(d) 可以看到,目前我们在 1.5 K 下报道的矫顽场是迄今为止在范德瓦耳斯铁磁薄膜材料中的最大数值,达到了 7.6 T,比文献中在 1 K 下测到的数值<sup>[55]</sup>还要高 22%.

## 4 结 论

通过 CVT 的方法生长了  $\text{Ta}_3\text{FeS}_6$  单晶,并对材料的成分和物相做了详细的表征,发现样品中存在较多的 Fe 原子和 S 原子空位.通过低温下系统性的纵向磁阻和反常霍尔电阻测量,发现了  $\text{Ta}_3\text{FeS}_6$  薄膜样品中巨大的矫顽场 ( $\sim 7.6$  T),这是迄今为止在二维铁磁薄膜材料里面报道的最高数值.此外,还在反常霍尔信号测量中观察到了磁滞回线的极性翻转,相关细致的机制解释需要进一步地研究.我们的研究为基于范德瓦耳斯磁性材料的新型自旋电子学研究开辟了全新的平台.

## 参考文献

- [1] Kang W, Zhang Y, Wang Z H, Klein J O, Chappert C, Ravelosona D, Wang G F, Zhang Y G, Zhao W S 2015 *ACM J. Emerging Technol. Comput. Syst. (JETC)* **12**(SI) 16
- [2] Shao Q M, Li P, Liu L Q, Yang H, Fukami S, Razavi A, Wu H, Freimuth F, Mokrousov Y, Stiles M D, Emori S, Hoffmann A, Åkerman J, Roy K, Wang J P, Yang S H, Garello K, Zhang W 2021 *IEEE Trans. Magn.* **57** 1
- [3] Lin X Y, Yang W, Wang K L, Zhao W S 2019 *Nat. Electron.* **2** 274
- [4] Bhatti S, Sbiaa R, Hirohata A, Ohno H, Fukami S, Piramanayagam S 2017 *Mater. Today* **20** 530
- [5] Zhao W S, Chappert C, Javerliac V, Noziere J P 2009 *IEEE Trans. Magn.* **45** 3784
- [6] Li Z, Zhang S F 2004 *Phys. Rev. B* **69** 134416
- [7] Han X F, Wang X, Wan C H, Yu G Q, Lü X R 2021 *Appl. Phys. Lett.* **118** 120502
- [8] Yu G Q, Upadhyaya P, Fan Y B, Alzate J G, Jiang W J, Wong K L, Takei S, Bender S A, Chang L T, Jiang Y, Lang M R, Tang J S, Wang Y, Tserkovnyak Y, Amiri P K, Wang K L 2014 *Nat. Nanotechnol.* **9** 548
- [9] Wang M X, Cai W L, Zhu D Q, Wang Z H, Kan J, Zhao Z Y, Cao K H, Wang Z L, Zhang Y G, Zhang T R, Park C, Wang J P, Fert A, Zhao W S 2018 *Nat. Electron.* **1** 582
- [10] Han W, Maekawa S, Xie X C 2020 *Nat. Mater.* **19** 139
- [11] Chen G Y, Qi S M, Liu J Q, Chen D, Wang J J, Yan S L, Zhang Y, Cao S M, Lu M, Tian S B, Chen K Y, Yu P, Liu Z, Xie X C, Xiao J, Shindou R, Chen J H 2021 *Nat. Commun.* **12** 1
- [12] Wan C H, Zhang X, Yuan Z H, Fang C, Kong W J, Zhang Q T, Wu H, Khan U, Han X F 2017 *Adv. Electron. Mater.* **3** 1600282
- [13] Song K M, Jeong J S, Pan B, Zhang X C, Xia J, Cha S, Park T E, Kim K, Finizio S, Raabe J, Chang J, Zhou Y, Zhao W S, Kang W, Ju H, Woo S 2020 *Nat. Electron.* **3** 148
- [14] Yu G Q, Upadhyaya P, Shao Q M, Wu H L, Yin G, Li X, He C L, Jiang W J, Han X F, Amiri P K, Wang K L 2017 *Nano Lett.* **17** 261
- [15] Huang B, Clark G, Navarro Moratalla E, Klein D R, Cheng R, Seyler K L, Zhong D, Schmidgall E, McGuire M A, Cobden D H, Yao W, Xiao D, Jarillo Herrero P, Xu X D 2017 *Nature* **546** 270
- [16] Gong C, Li L, Li Z L, Ji H W, Stern A, Xia Y, Cao T, Bao W, Wang C Z, Wang Y, Qiu Z Q, Cava R J, Louie S G, Xia J, Zhang X 2017 *Nature* **546** 265
- [17] Deng Y J, Yu Y J, Song Y C, Zhang J Z, Wang N Z, Sun Z Y, Yi Y F, Wu Y Z, Wu S W, Zhu J Y, Wang J, Chen X H, Zhang Y B 2018 *Nature* **563** 94
- [18] Fei Z Y, Huang B, Malinowski P, Wang W B, Song T C, Sanchez J, Yao W, Xiao D, Zhu X Y, May A F, Wu W D, Cobden D H, Chu J H, Xu X D 2018 *Nat. Mater.* **17** 778
- [19] Gong C, Zhang X 2019 *Science* **363** eaav4450
- [20] Wang Y, Wang C, Liang S J, Ma Z C, Xu K, Liu X W, Zhang L L, Admasu A S, Cheong S W, Wang L Z, Chen M Y, Liu Z L, Cheng B, Ji W, Miao F 2020 *Adv. Mater.* **32** 2004533
- [21] Alghamdi M, Lohmann M, Li J X, Jothi P R, Shao Q M, Aldosary M, Su T, Fokwa B P, Shi J 2019 *Nano Lett.* **19** 4400
- [22] Wu Y Y, Zhang S F, Zhang J W, Wang W, Zhu Y L, Hu J, Yin G, Wong K, Fang C, Wan C H, Han X F, Shao Q M, Taniguchi T, Watanabe K, Zang J D, Mao Z Q, Zhang X X, Wang K L 2020 *Nat. Commun.* **11** 3860
- [23] Wang X, Tang J, Xia X X, He C L, Zhang J W, Liu Y Z, Wan C H, Fang C, Guo C Y, Yang W L, Guang Y, Zhang X M, Xu H J, Wei J W, Liao M Z, Lu X B, Feng J F, Li X X, Peng Y, Wei H X, Yang R, Shi D X, Zhang X X, Han Z, Zhang Z D, Zhang G Y, Yu G Q, Han X F 2019 *Sci. Adv.* **5** eaaw8904
- [24] Wang Z, Gutiérrez Lezama I, Ubrig N, Kroner M, Gibertini M, Taniguchi T, Watanabe K, Imamoglu A, Giannini E, Morpurgo A F 2018 *Nat. Commun.* **9** 1
- [25] Chun K C, Zhao H, Harms J D, Kim T H, Wang J P, Kim C H A 2012 *IEEE J. Solid-State Circuits* **48** 598
- [26] Wang L, Meric I, Huang P Y, Gao Q, Gao Y, Tran H, Taniguchi T, Watanabe K, Campos L M, Muller D A, Guo J, Kim P, Hone J, Shepard K L, Dean C R 2013 *Science* **342** 614
- [27] Wang Y J, Wang L Z, Liu X W, Wu H, Wang P F, Yan D Y, Cheng B, Shi Y G, Watanabe K, Taniguchi T, Liang S J, Miao F 2019 *Nano Lett.* **19** 3969
- [28] Fan S, Manuel I, Al-Wahish A, O'Neal K R, Smith K A, Won C J, Kim J W, Cheong S W, Haraldsen J T, Musfeldt J L 2017 *Phys. Rev. B* **96** 205119
- [29] Su J W, Wang M S, Liu G H, Li H Q, Han J B, Zhai T Y 2020 *Adv. Sc.* **7** 2001722
- [30] Palacios J J, Fernández Rossier J, Brey L 2008 *Phys. Rev. B* **77** 195428
- [31] Yazayev O V, Helm L 2007 *Phys. Rev. B* **75** 125408
- [32] Zhang Y J, Hu J F, Cao E S, Sun L, Qin H W 2012 *J. Magn.*

- Magn. Mater.* **324** 1770
- [33] Liu Y Y, Wu J J, Hackenberg K P, Zhang J, Wang Y M, Yang Y C, Keyshar K, Gu J, Ogitsu T, Vajtai R, Lou J, Ajayan P M, Wood Brandon C, Yakobson B I 2017 *Nat. Energy* **2** 1
- [34] Mermin N D, Wagner H 1966 *Phys. Rev. Lett.* **17** 1133
- [35] Meng L J, Zhou Z, Xu M Q, Yang S Q, Si K P, Liu L X, Wang X G, Jiang H N, Li B X, Qin P X, Zhang P, Wang J L, Liu Z Q, Tang P Z, Ye Y, Zhou W, Bao L H, Gao H J, Gong Y J 2021 *Nat. Commun.* **12** 809
- [36] Li B, Wan Z, Wang C, Chen P, Huang B, Cheng X, Qian Q, Li J, Zhang Z W, Sun G Z, Zhao B, Ma H F, Wu R X, Wei Z M, Liu Y, Liao L, Ye Y, Huang Y, Xu X D, Duan X D, Ji W, Duan X F 2021 *Nat. Mater.* **20** 818
- [37] Nagaosa N, Sinova J, Onoda S, MacDonald A H, Ong N P 2010 *Rev. Mod. Phys.* **82** 1539
- [38] Yue D, Jin X F 2017 *J. Phys. Soc. Jpn.* **86** 011006
- [39] Kovalev A A, Tserkovnyak Y, Vyborny K, Sinova J 2009 *Phys. Rev. B* **79** 195129
- [40] Li H X, Wang L J, Chen J S, Yu T, Zhou L, Qiu Y, He H T, Ye F, Sou I K, Wang G 2019 *ACS Appl. Nano Mater.* **2** 6809
- [41] Keskin V, Aktas B, Schmalhorst J, Reiss G, Zhang H, Weischenberg J, Mokrousov Y 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 022416
- [42] Winer G, Segal A, Karpovski M, Shelukhin V, Gerber A 2015 *J. Appl. Phys.* **118** 173901
- [43] Lee W L, Watauchi S, Miller V L, Cava R J, Ong N P 2004 *Science* **303** 1647
- [44] Dijkstra J, Weitering H H, Vanbruggen C F, Haas C, Degroot R A 1989 *J. Phys. Condens. Matter* **1** 9141
- [45] Zhao D P, Zhang L G, Malik I A, Liao M H, Cui W Q, Cai X Q, Zheng C, Li L X, Hu X P, Zhang D, Zhang J X, Chen X, Jiang W J, Xue Q K 2018 *Nano Res.* **11** 3116
- [46] Liu X W, Wang Y J, Guo Q Q, Liang S J, Xu T, Liu B, Qiao J B, Lai S Q, Zeng J W, Hao S, Gu C Y, Cao T J, Wang C Y, Wang Y, Pan C, Su G X, Nie Y F, Wan X G, Sun L T, Wang Z L, He L, Cheng B, Miao F 2021 *Phys. Rev. Mater.* **5** L041001
- [47] Jiang S W, Li L Z, Wang Z F, Mak K F, Shan J 2018 *Nat. Nanotechnol.* **13** 549
- [48] Ge J, Luo T C, Lin Z Z, Shi J P, Liu Y Z, Wang P Y, Zhang Y F, Duan W H, Wang J 2021 *Adv. Mater.* **33** 2005465
- [49] Guguchia Z, Kerelsky A, Edelberg D, Banerjee S, Rohr F v, Scullion D, Augustin M, Scully M, Rhodes D A, Shermadini Z, Luetkens H, Shengelaya A, Baines C, Morenzoni E, Amato A, Hone J C, Khasanov R, Billinge S J L, Santos E, Pasupathy A N, Uemura Y J 2018 *Sci. Adv.* **4** eaat3672
- [50] Chua R, Yang J, He X, Yu X, Yu W, Bussolotti F, Wong P K J, Loh K P, Breese M B H, Goh K E J, Huang Y L, Wee A T S 2020 *Adv. Mater.* **32** 2000693
- [51] Yu W, Li J, Heng T S, Wang Z S, Zhao X X, Chi X, Fu W, Abdelwahab I, Zhou J, Dan J D, Chen Z X, Chen Z, Li Z, Lu J, Pennycook S J, Feng Y P, Ding J, Loh K P 2019 *Adv. Mater.* **31** 1903779
- [52] Arnold F, Stan R-M, Mahatha S K, Lund H E, Curcio D, Dendzik M, Bana H, Travaglia E, Bignardi L, Lacovig P, Lizzit D, Li Z, Bianchi M, Miwa J A, Bremholm M, Lizzit S, Hofmann P, Sanders C E 2018 *2D Mater.* **5** 045009
- [53] Cai L, He J F, Liu Q H, Yao T, Chen L, Yan W S, Hu F C, Jiang Y, Zhao Y D, Hu T D, Sun Z H, Wei S Q 2015 *J. Am. Chem. Soc.* **137** 2622
- [54] Horibe Y, Yang J J, Cho Y H, Luo X, Kim S B, Oh Y S, Huang F T, Asada T, Tanimura M, Jeong D, Cheong S W 2014 *J. Am. Chem. Soc.* **136** 8368
- [55] Hardy W J, Chen C W, Marcinkova A, Ji H, Sinova J, Natelson D, Morosan E 2015 *Phys. Rev. B* **91** 054426
- [56] Bonilla M, Kolekar S, Ma Y, Diaz H C, Kalappattil V, Das R, Eggers T, Gutierrez H R, Phan M H, Batzill M 2018 *Nat. Nanotechnol.* **13** 289
- [57] Son S, Coak M J, Lee N, Kim J, Kim T Y, Hamidov H, Cho H, Liu C, Jarvis D M, Brown P A C, Kim J H, Park C H, Khomskii D I, Saxena S S, Park J G 2019 *Phys. Rev. B* **99** 041402
- [58] Hwang I, Coak M J, Lee N, Ko D S, Oh Y, Jeon I, Son S, Zhang K X, Kim J, Park J G 2019 *J. Phys. Condens. Matter* **31** 50LT01
- [59] Idzuchi H, Llacsahuanga Alcega A E, Pan X C, Tanigaki K, Chen Y P 2019 *Appl. Phys. Lett.* **115** 232403
- [60] Pedersen K S, Perlepe P, Aubrey M L, Woodruff D N, Reyes-Lillo S E, Reinholdt A, Voigt L, Li Z S, Borup K, Rouzières M, Samohvalov D, Wilhelm F, Rogalev A, Neaton J B, Long J R, Clérac R 2018 *Nat. Chem.* **10** 1056



SPECIAL TOPIC—Novel properties of low-dimensional materials

**Giant coercivity in single crystal Ta<sub>3</sub>FeS<sub>6</sub> film\***Liu Xiao-Wei<sup>1) #</sup> Xiong Jun-Lin<sup>1) #</sup> Wang Li-Zheng<sup>1)</sup>Liang Shi-Jun<sup>1)</sup> Cheng Bin<sup>2) †</sup> Miao Feng<sup>1) ‡</sup>1) (*School of Physics, Nanjing University, Nanjing 210093, China*)2) (*Institute of Interdisciplinary Physical Sciences, School of Science, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China*)

( Received 15 April 2022; revised manuscript received 28 April 2022 )

**Abstract**

Van der Waals (vdW) layered ferromagnetic materials provide a unique platform for fundamental spintronic research, and have broad application prospects in the next-generation spintronic devices. In this study, we synthesize high-quality single crystals of vdW intrinsic ferromagnet Ta<sub>3</sub>FeS<sub>6</sub> by the chemical vapor transport method. We obtain thin layer samples of Ta<sub>3</sub>FeS<sub>6</sub> with thickness values ranging from 19 to 100 nm by the mechanical exfoliation method, and find that their corresponding Curie temperatures are between 176 and 133 K. The anomalous Hall measurement shows that the Ta<sub>3</sub>FeS<sub>6</sub> has out-of-plane ferromagnetism with the coercivity reaching 7.6 T at 1.5 K, which is the largest value in those of the layered vdW ferromagnetic materials reported so far. In addition, we observe that the reversal polarity of the hysteresis loop changes sign with temperature increasing. Our work provides an opportunity to construct stable and miniaturized spintronic devices and present a new platform for studying spintronics based on van der Waals magnetic materials.

**Keywords:** Ta<sub>3</sub>FeS<sub>6</sub>, anomalous Hall effect, van der Waals magnetic material, coercive field**PACS:** 75.70.-I, 73.43.Qt, 75.50.Vv, 75.50.Ss**DOI:** 10.7498/aps.71.20220699

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 12074176, 62122036, 62034004, 61921005, 61974176), the Strategic Priority Research Program of the Chinese Academy of Sciences (Grant No. XDB44000000), and the Fundamental Research Funds for the Central Universities of Ministry of Education of China (Grant No. 020414380179).

# These authors contributed equally.

† Corresponding author. E-mail: [bincheng@njust.edu.cn](mailto:bincheng@njust.edu.cn)

‡ Corresponding author. E-mail: [miao@nju.edu.cn](mailto:miao@nju.edu.cn)