

Co₉Zn₉Mn₂手性磁体晶体生长与磁学性质研究

赵琦, 唐浩博

北京工业大学材料科学与工程学院, 北京

收稿日期: 2026年4月29日; 录用日期: 2026年6月1日; 发布日期: 2026年6月9日

摘要

手性磁体Co-Zn-Mn体系因其高居里温度为拓扑磁性粒子的室温应用带来了希望。目前Co-Zn-Mn体系研究中的材料主要依赖助熔剂方法生长制备, 获得的样品尺寸相对较小。实现较大尺寸样品的制备对Co-Zn-Mn体系室温拓扑磁性的系统性研究和技术应用有重要意义。本研究以Co₉Zn₉Mn₂成分为研究对象, 通过改善自助熔剂法实现了5 g规格Co₉Zn₉Mn₂晶体的生长, 并系统研究了其磁学性质。

关键词

晶体生长, 自助熔剂法, 手性磁体, 拓扑磁性粒子, 洛伦兹电镜

Study on Crystal Growth and Magnetic Properties of Co₉Zn₉Mn₂ Chiral Magnets

Qi Zhao, Haobo Tang

College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing

Received: April 29, 2026; accepted: June 1, 2026; published: June 9, 2026

Abstract

The chiral Co-Zn-Mn alloy system has emerged as a promising candidate for room-temperature topological magnetic particles, owing to its elevated Curie temperatures. Samples currently used in research on the Co-Zn-Mn system are primarily grown and prepared using the flux method, resulting in samples of relatively small size. The preparation of relatively large-sized samples is crucial for systematic research and technological applications of room-temperature topological magnetism in the Co-Zn-Mn system. This study focuses on the composition of Co₉Zn₉Mn₂ and achieves the growth of 5-gram scale Co₉Zn₉Mn₂ crystals using a refined self-flux method and systematically investigated their magnetic properties.

Keywords

Crystal Growth, Self-Flux Method, Chiral Magnets, Topological Magnetic Particles, Lorentz Electron Microscopy

Copyright © 2026 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

以磁斯格明子(Skyrmion)为代表的拓扑磁性粒子,是一类在纳米尺度上具有空间局域分布及拓扑保护特性的非共线涡旋磁结构。近年来,随着研究的深入,具有不同拓扑荷或复杂构型的拓扑磁结构相继被发现,包括与磁斯格明子具有相反拓扑电荷的反磁斯格明子(Antiskyrmion) [1][2]、磁斯格明子束子(Bundles) [3]、袋子(Bags) [4]、辫子(Braids) [5] [6]和磁霍普夫子(Hopfion) [7]等。凭借其尺寸小、稳定性高及低电流驱动下的高速运动等优势,拓扑磁性粒子被视为构建下一代高密度、低功耗、非易失性自旋电子学器件的理想信息载体[8]-[10]。然而,尽管已在多种手性或反演对称性破缺材料中观测到磁斯格明子,但大多数典型体系(如 B20 型 FeGe [11]、Cu₂OSeO₃ [12]、GaV₄S₈ [13]等)的居里温度普遍低于室温,这严重限制了拓扑磁性粒子在功能器件中的实际应用。

近年来,具有 β -Mn 型手性晶体结构的 Co-Zn-Mn 体系合金凭借其优异的组分可调性,可将居里温度稳定在室温甚至更高温区。这一特征使其成为探索室温拓扑自旋电子学器件的理想材料[14]。然而,现阶段对 Co-Zn-Mn 体系的研究主要依赖助熔剂法制备的晶体,所得样品尺寸普遍较小(通常在 1 g 左右[14] [15])。这种样品尺寸上的局限性不仅限制了对其室温拓扑磁性的系统性研究,也阻碍了相关器件的开发与设计。

本研究以 Co₉Zn₉Mn₂ 成分为研究对象,通过对自助熔剂法工艺的优化,实现了 5 g 级较大尺寸 Co₉Zn₉Mn₂ 晶体的生长,并系统研究了其结晶质量、本征磁学性能及磁结构的演变机制。

2. 材料与方法

2.1. 材料

本实验采用高纯单质金属作为起始原料: Co 粒(99.95%)、Zn 粒(99.995%)及 Mn 片(99.8%)。

2.2. 样品制备

本研究采用自助熔剂法制备 Co₉Zn₉Mn₂ 合金样品。考虑到目前自助熔剂法制备 Co-Zn-Mn 磁体的规格主要在 1 g 左右,针对 5 g 较大规格样品的生长,在传统自助熔剂制备方法的基础上延长了熔化阶段的保温时间和退火热处理时间,并对 Zn 成分进行了 1%的质量补偿。以下为制备工艺流程:首先,按照 Co₉Zn₉Mn₂ 的化学计量比称取总质量为 5 g 的高纯单质 Co、Zn 和 Mn 颗粒,并将其密封于高真空(10⁻³ Pa)的石英管内。将石英管置于马弗炉中加热至 1000℃并保温 24 h。随后,系统以 1℃/h 的冷却速率缓慢降温至 925℃,在此温度下继续保温 100 h。最后,将石英管迅速取出并投入水中完成淬火。

2.3. 表征方法

样品的晶体结构通过粉末 X 射线衍射仪进行表征,测试条件为:工作电压 40 V,电流 30 V, $2\theta =$

10°~90°, 射线源为 Cu 靶, 步长为 1°。

样品的微观形貌、晶粒尺寸及晶体取向是由配有 EBSD 测试系统的 FEIQuanta 650 FEG 场发射环境扫描电镜进行表征的。

磁学性能是通过超导量子干涉仪磁强计(MPMS3, Quantum Design)测试的。

磁结构随外磁场的演变规律是通过 Talos-F200X 洛伦兹透射电子显微镜测得的。

3. 结果与讨论

3.1. 物相结构分析

图 1 为 $\text{Co}_9\text{Zn}_9\text{Mn}_2$ 样品的粉末 X 射线衍射谱图。通过与标准 $\beta\text{-Mn}$ 结构卡片对比发现, 样品的衍射峰与 $\beta\text{-Mn}$ 相高度吻合, 谱图中未观测到明显的第二相或氧化物特征峰, 表明样品具有较高的相纯度。样品的衍射峰形尖锐且强度显著, 说明合金熔体以 $\beta\text{-Mn}$ 结构充分结晶, 展现出良好的结晶质量。此外, 实验观测到的衍射峰位较 $\beta\text{-Mn}$ 标准卡片存在轻微偏移, 这是由于 Co、Zn 与 Mn 原子半径的差异引起的点阵常数变化。

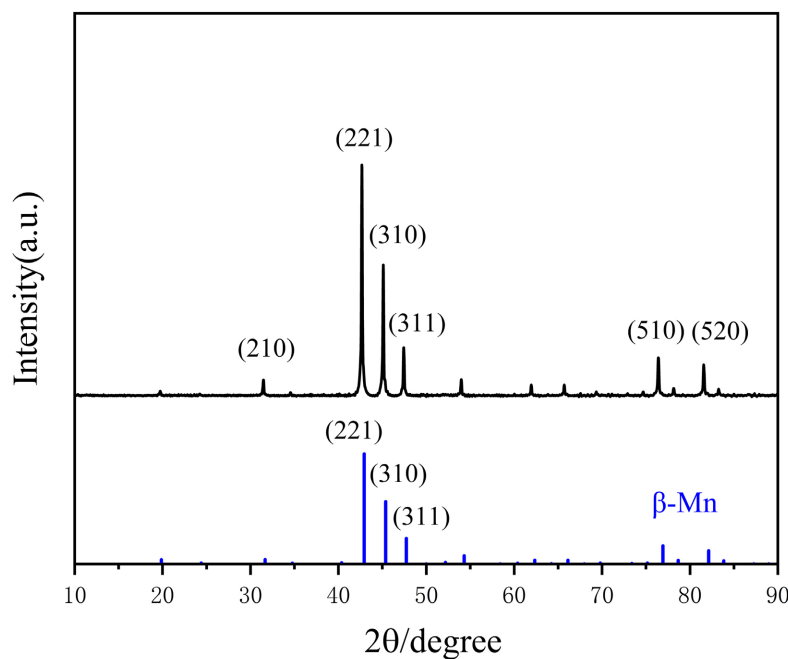


Figure 1. X-ray diffraction pattern of the $\text{Co}_9\text{Zn}_9\text{Mn}_2$ sample

图 1. $\text{Co}_9\text{Zn}_9\text{Mn}_2$ 样品的 X 射线衍射分析结果

3.2. 形貌和成分表征

图 2 为样品的宏观形貌与微观组织表征图。图 2(a)为 $\text{Co}_9\text{Zn}_9\text{Mn}_2$ 合金的实物图, 可见样品表面平整且呈现明显的金属光泽, 未观察到宏观裂纹等缺陷。图 2(b)为样品的 SEM 形貌图像。基体组织致密且均匀, 没有明显的枝晶偏析或异相界面。图 2(c)中的 EDS 定量分析表明合金各元素的组分与 $\text{Co}_9\text{Zn}_9\text{Mn}_2$ 的名义成分相吻合, 这说明了在晶体生长过程中, 高蒸气压元素 Zn 的挥发损耗得到了有效抑制。进一步通过元素面扫描表征其空间分布特征(图 2(d)~(f)), 结果证实 Co、Zn 和 Mn 元素在微米尺度下分布均匀, 无明显的溶质富集或局部偏析。

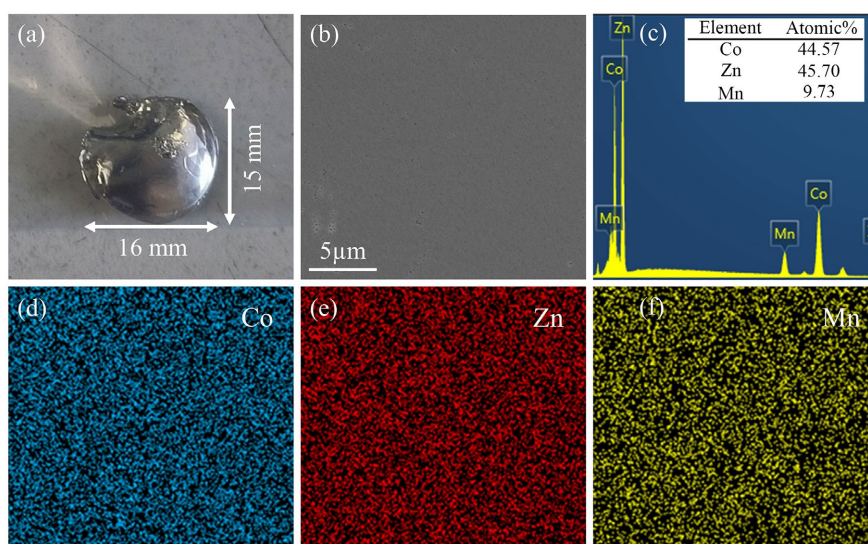


Figure 2. Morphology and EDS characterization of the $\text{Co}_9\text{Zn}_9\text{Mn}_2$ sample: (a) Digital photograph of the sample; (b) SEM micrograph; (c) EDS quantitative analysis results; (d)~(f) Elemental mapping images

图 2. $\text{Co}_9\text{Zn}_9\text{Mn}_2$ 样品形貌与 EDS 表征: (a) 样品实物图; (b) SEM 显微图; (c) EDS 定量分析结果; (d)~(f) 元素分布图

3.3. 晶粒尺寸与取向表征

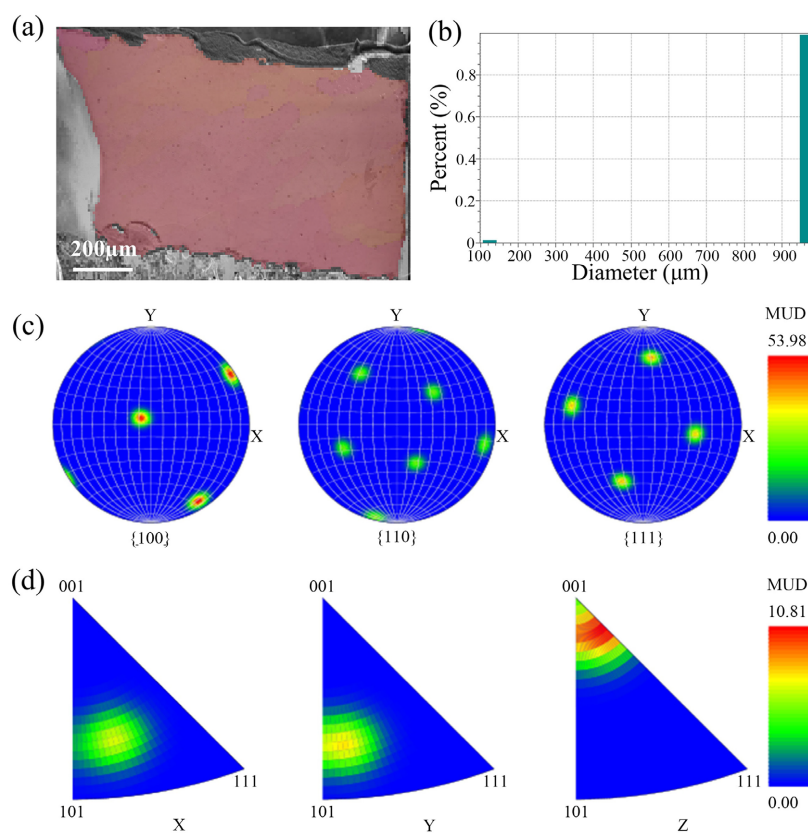


Figure 3. EBSD characterization of the $\text{Co}_9\text{Zn}_9\text{Mn}_2$ sample: (a) IPF map; (b) Grain size distribution; (c) Pole figures; (d) Inverse pole figures

图 3. $\text{Co}_9\text{Zn}_9\text{Mn}_2$ 样品的 EBSD 表征: (a) IPF 颜色图; (b) 晶粒尺寸统计图; (c) 极图; (d) 反极图

图 3 为 $\text{Co}_9\text{Zn}_9\text{Mn}_2$ 样品 EBSD 分析结果。图 3(a) 为样品的 IPF 颜色图, 观测区域内的颜色分布高度均一, 表明样品具有极高的取向一致性。图 3(b) 为样品晶粒尺寸统计图, 结果显示, 样品由极少数晶粒构成, 其中主晶粒的尺寸高达 $950\ \mu\text{m}$, 已达到毫米级别。进一步结合极图(图 3(c))与反极图(图 3(d))分析可知, 样品的衍射斑点集中, 呈现出典型的单取向特征, 且样品主晶粒具有 $\langle 001 \rangle // Z$ 的取向。实验结果表明, 通过改善自助熔剂法的热处理工艺, 实现了较大尺寸高质量 $\text{Co}_9\text{Zn}_9\text{Mn}_2$ 晶粒的生长, 为后续拓扑磁性的系统研究提供了较为理想的材料基础。

3.4. 磁学性能表征

图 4 为 $\text{Co}_9\text{Zn}_9\text{Mn}_2$ 样品的磁学性能表征结果。图 4(a)、图 4(b) 为 $100\ \text{Oe}$ 弱外场下, 样品在面内(IP)和面外(OOP)方向外磁场下的零场冷-场冷曲线(ZFC-FC)。结果显示, 该样品的居里温度约为 $400\ \text{K}$, 与小尺寸 $\text{Co}_9\text{Zn}_9\text{Mn}_2$ 样品的居里温度保持一致, 表明自助熔剂法在实现较大尺寸生长的同时, 保持了材料的本征磁学特性。样品的 ZFC 与 FC 曲线在 $5\sim 400\ \text{K}$ 的温区内保持了高度的一致性, 没有明显的分叉现象。这说明了 Co-Zn-Mn 磁体中 Mn 的掺杂量较少时, Mn 原子掺杂引起的反铁磁交换相互作用较弱, 体系主要受铁磁交换作用主导, 磁体内部的磁阻挫较弱。同时样品的 M-T 曲线表现出明显的磁各向异性。在相同外场下, 面外方向的磁化强度明显高于面内方向, 垂直于样品表面的方向接近样品的易磁化方向。

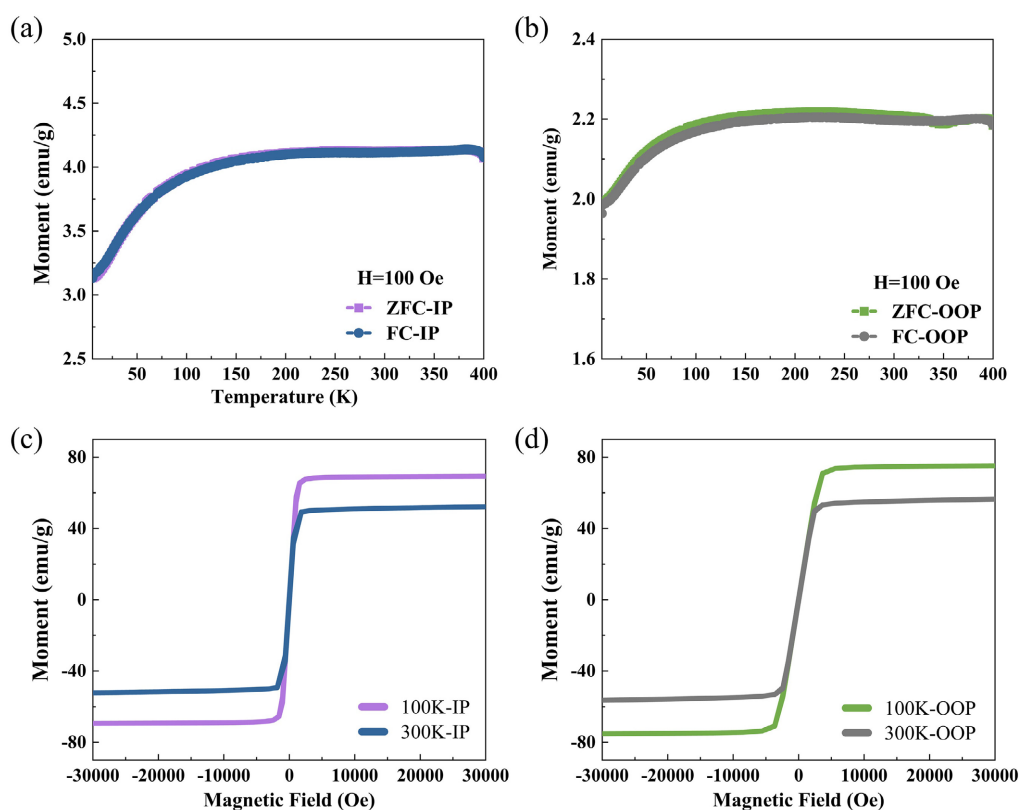


Figure 4. Magnetic characterization of the $\text{Co}_9\text{Zn}_9\text{Mn}_2$ sample: ZFC-FC curves under (a) in-plane (IP) and (b) out-of-plane (OOP) magnetic fields; hysteresis loops in (c) IP and (d) OOP directions

图 4. $\text{Co}_9\text{Zn}_9\text{Mn}_2$ 样品的磁学表征: (a) 面内(IP)和(b) 面外(OOP)磁场下的 ZFC-FC 曲线; (c) 面内和(d) 面外方向磁场下的磁滞回线

图 4(c)、图 4(d) 为样品在面内和面外两个方向下, 分别于 $100\ \text{K}$ 和 $300\ \text{K}$ 测得的磁滞回线。实验结果表明, 该体系表现出显著的铁磁性特征以及优异的软磁性能。随着温度从 $100\ \text{K}$ 升高至 $300\ \text{K}$, 样品的

饱和磁化强度 M_s 呈现出预期的下降趋势: 在 100 K 时, M_s 约为 75 emu/g; 而当温度升高至室温 300 K 时, M_s 降低至约 54 emu/g。这种强烈的温度依赖性是由于热涨落对自旋有序排布的破坏。从磁滞回线中还可以看出无论在何种温度或场强方向下, 样品的磁滞现象均不明显, 表现出极低的矫顽力($H_c < 100$ Oe), 说明了 $\text{Co}_9\text{Zn}_9\text{Mn}_2$ 的软磁特征。进一步分析样品的磁各向异性可知, 面内方向更为接近易磁化轴, 其磁化曲线在较低外场下即达到饱和状态, 展现出较高的初始磁导率。相比之下, 面外方向的磁化过程则相对缓慢, 达到完全饱和所需的场强明显高于面内方向, 呈现出难磁化轴特征。结合 $\text{Co}_9\text{Zn}_9\text{Mn}_2$ 磁体的非中心对称晶体结构对其磁各向异性进行分析, 该合金结晶于 $\beta\text{-Mn}$ 型手性立方结构(空间群取决于其手性, 为 $P4_132$ 或 $P4_332$), 其单胞内包含的 20 个原子分布在两种不同的晶点位置上: 具有三重旋转对称性的 8c 晶位和具有二重旋转对称性的 12d 晶位。在微观层面上, 材料内部电子的自旋-轨道耦合效应将这种非中心对称的立方晶格对称性传递给自旋系统, 从而在宏观上诱导出显著的立方磁晶各向异性。

3.5. 磁结构演变规律

图 5 为 $\text{Co}_9\text{Zn}_9\text{Mn}_2$ 样品在室温及 330 K 条件下, 内部磁结构随外加磁场演变的 LTEM 图像。零场下(图 5(a)和图 5(g)), 在样品内观察到条纹畴。随着垂直面外磁场的增强, 条纹畴发生位移。磁场加到饱和和场后, 代表螺旋条纹畴的条纹衬度消失(图 5(d)和图 5(j))。后续降场回扫的时候, 虽然螺旋条纹畴重新出现, 但始终没出现磁斯格明子。图 6 为 $\text{Co}_9\text{Zn}_9\text{Mn}_2$ 样品在 370 K、380 K 和 400 K 的接近磁体居里温度的较高温度区间内, 磁结构随外加磁场演变结果。图 6(a)~(f)为 $\text{Co}_9\text{Zn}_9\text{Mn}_2$ 样品在 370 K 下的磁结构演变过程。由图 6(a)、图 6(b)可知, 随外磁场增加, 条纹畴区域发生了扩展。当场强达到 205 mT 左右时(图 6(c)), 样品内出现磁斯格明子(即圆圈标示的暗衬度位点)。继续升场至饱和后, 磁斯格明子消失。在随后的降低外磁场过程中, 磁斯格明子未能重新出现, 体系仅重新形成了条纹畴。

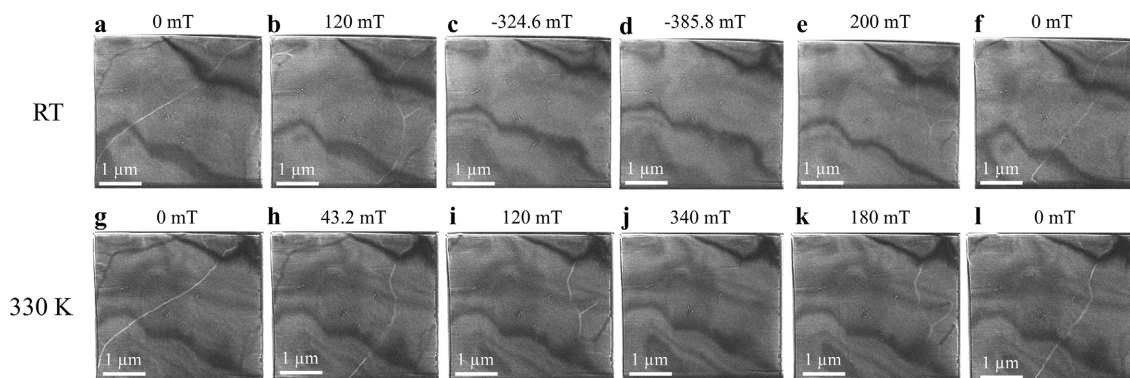


Figure 5. Evolution of magnetic structures in the $\text{Co}_9\text{Zn}_9\text{Mn}_2$ sample at room temperature (a)~(f) and 330 K (g)~(l)
图 5. $\text{Co}_9\text{Zn}_9\text{Mn}_2$ 样品在室温(a)~(f)和 330 K (g)~(l)下的磁结构演变

继续提高样品的测试温度, 图 6(g)~(l)和图 6(m)~(r)分别为 $\text{Co}_9\text{Zn}_9\text{Mn}_2$ 样品在 380 K 和 400 K 温度下的磁结构演化图像。在 380 K 温度下, 当外磁场升至 150 mT 时(图 6(i)), 样品中出现磁斯格明子。不同于较低温度下磁结构行为, 该温度下的磁斯格明子展现出较好的稳定性: 磁斯格明子虽在饱和场下湮灭, 但在随后的降场回扫过程中能够重新生成(图 6(k))。当测试温度升至 400 K, 零场下的螺旋条纹畴密度显著增大; 在 125 mT 的外加垂直磁场的驱动下, 原本平直的条纹畴发生断裂并形核, 产生了较多的磁斯格明子。这些磁斯格明子在升场至饱和后消失, 并在降低外场时再次重现, 直至外场降至临界阈值以下才重新转变为螺旋条纹畴。综上可以得出, 在 Co-Zn-Mn 体系中, 磁斯格明子主要在居里温度附近较小的温度区间内稳定存在。在 Co-Zn-Mn 磁体中, 磁斯格明子的形成主要源于铁磁交换相互作用与

Dzyaloshinskii-Moriya (DM)相互作用之间的竞争, 并受到外加磁场的共同诱导。实验表明, 该磁斯格明子仅在接近居里温度(380 K 至 400 K)的高温区间内被观察到, 这说明在 Co-Zn-Mn 体系中, 热力学平衡态磁斯格明子的形成需要一定强度的热涨落, 以此来克服相应的能量势垒。

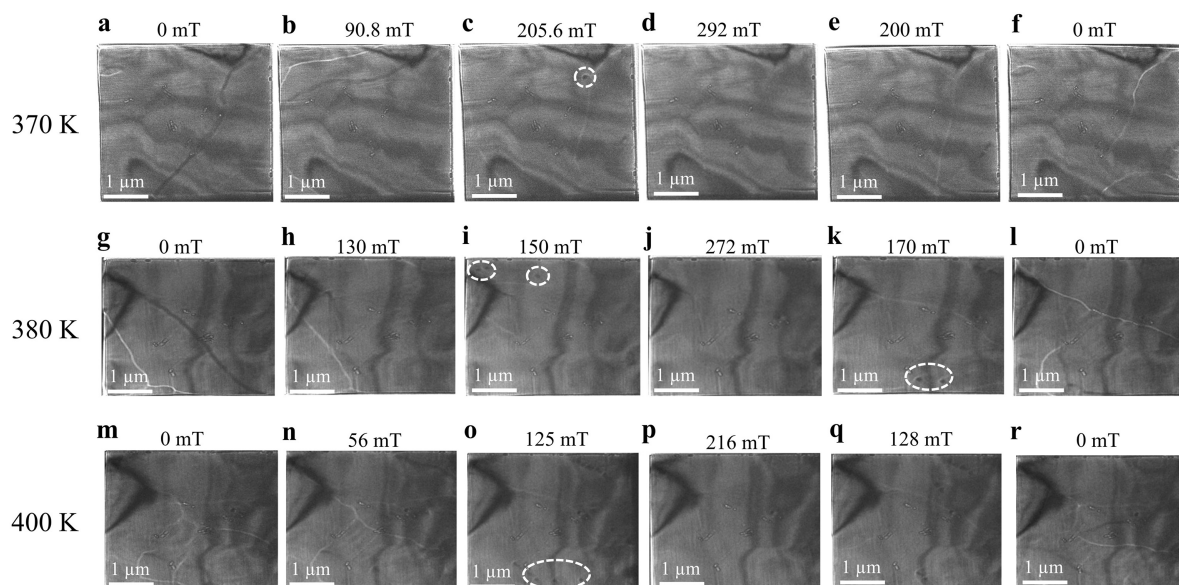


Figure 6. Evolution of magnetic structures in the $\text{Co}_9\text{Zn}_9\text{Mn}_2$ sample at 370 K (a)~(f), 380 K (g)~(l), and 400 K (m)~(r)
图 6. $\text{Co}_9\text{Zn}_9\text{Mn}_2$ 样品在 370 K (a)~(f)、380 K (g)~(l)和 400 K (m)~(r)下的磁结构演变

4. 结论

通过以上结果, 我们得出了以下结论:

(1) 本研究通过改善自助熔剂法工艺, 成功实现了 5 g 较尺寸 $\text{Co}_9\text{Zn}_9\text{Mn}_2$ 晶体的生长, 最大晶粒尺寸可达 1 mm。

(2) 通过磁学测量系统测得 $\text{Co}_9\text{Zn}_9\text{Mn}_2$ 的居里温度为 400 K, 且表现出明显的磁各向异性以及典型的软磁特征。在 100 K 低温条件下, 其最大磁化强度约为 75 emu/g。

(3) 通过洛伦兹透射电镜在 $\text{Co}_9\text{Zn}_9\text{Mn}_2$ 中成功观测到了磁斯格明子的形成, 且体系内的磁结构随外加磁场的演变过程具有良好的可逆性。

(4) 明确了 $\text{Co}_9\text{Zn}_9\text{Mn}_2$ 磁体中磁斯格明子的稳定温区。 $\text{Co}_9\text{Zn}_9\text{Mn}_2$ 磁体中的磁斯格明子主要稳定存在于居里温度附近的狭窄温区内。

参考文献

- [1] Nayak, A.K., Kumar, V., Ma, T., Werner, P., Pippel, E., Sahoo, R., *et al.* (2017) Magnetic Antiskyrmions above Room Temperature in Tetragonal Heusler Materials. *Nature*, **548**, 561-566. <https://doi.org/10.1038/nature23466>
- [2] Zheng, F., Kiselev, N.S., Yang, L., Kuchkin, V.M., Rybakov, F.N., Blügel, S., *et al.* (2022) Skyrmion-Antiskyrmion Pair Creation and Annihilation in a Cubic Chiral Magnet. *Nature Physics*, **18**, 863-868. <https://doi.org/10.1038/s41567-022-01638-4>
- [3] Tang, J., Wu, Y., Wang, W., Kong, L., Lv, B., Wei, W., *et al.* (2021) Magnetic Skyrmion Bundles and Their Current-Driven Dynamics. *Nature Nanotechnology*, **16**, 1086-1091. <https://doi.org/10.1038/s41565-021-00954-9>
- [4] Foster, D., Kind, C., Ackerman, P.J., Tai, J.B., Dennis, M.R. and Smalyukh, I.I. (2019) Two-Dimensional Skyrmion Bags in Liquid Crystals and Ferromagnets. *Nature Physics*, **15**, 655-659. <https://doi.org/10.1038/s41567-019-0476-x>
- [5] Rybakov, F.N. and Kiselev, N.S. (2019) Chiral Magnetic Skyrmions with Arbitrary Topological Charge. *Physical Review*

-
- B*, **99**, Article 064437. <https://doi.org/10.1103/physrevb.99.064437>
- [6] Zheng, F., Rybakov, F.N., Kiselev, N.S., Song, D., Kovács, A., Du, H., *et al.* (2021) Magnetic Skyrmion Braids. *Nature Communications*, **12**, Article No. 5316. <https://doi.org/10.1038/s41467-021-25389-7>
- [7] Kent, N., Reynolds, N., Raftrey, D., Campbell, I.T.G., Virasawmy, S., Dhuey, S., *et al.* (2021) Creation and Observation of Hopfions in Magnetic Multilayer Systems. *Nature Communications*, **12**, Article No. 1562. <https://doi.org/10.1038/s41467-021-21846-5>
- [8] Fert, A., Cros, V. and Sampaio, J. (2013) Skyrmions on the Track. *Nature Nanotechnology*, **8**, 152-156. <https://doi.org/10.1038/nnano.2013.29>
- [9] Zhang, X., Zhou, Y., Ezawa, M., Zhao, G.P. and Zhao, W. (2015) Magnetic Skyrmion Transistor: Skyrmion Motion in a Voltage-Gated Nanotrack. *Scientific Reports*, **5**, Article No. 11369. <https://doi.org/10.1038/srep11369>
- [10] Kang, W., Huang, Y., Zhang, X., Zhou, Y. and Zhao, W. (2016) Skyrmion-Electronics: An Overview and Outlook. *Proceedings of the IEEE*, **104**, 2040-2061. <https://doi.org/10.1109/jproc.2016.2591578>
- [11] Yu, X.Z., Kanazawa, N., Onose, Y., Kimoto, K., Zhang, W.Z., Ishiwata, S., *et al.* (2011) Near Room-Temperature Formation of a Skyrmion Crystal in Thin-Films of the Helimagnet FeGe. *Nature Materials*, **10**, 106-109. <https://doi.org/10.1038/nmat2916>
- [12] Seki, S., Yu, X.Z., Ishiwata, S. and Tokura, Y. (2012) Observation of Skyrmions in a Multiferroic Material. *Science*, **336**, 198-201. <https://doi.org/10.1126/science.1214143>
- [13] Kézsmárki, I., Bordács, S., Milde, P., Neuber, E., Eng, L.M., White, J.S., *et al.* (2015) Néel-Type Skyrmion Lattice with Confined Orientation in the Polar Magnetic Semiconductor Gav_4s_8 . *Nature Materials*, **14**, 1116-1122. <https://doi.org/10.1038/nmat4402>
- [14] Tokunaga, Y., Yu, X.Z., White, J.S., Rønnow, H.M., Morikawa, D., Taguchi, Y., *et al.* (2015) A New Class of Chiral Materials Hosting Magnetic Skyrmions beyond Room Temperature. *Nature Communications*, **6**, Article No. 7638. <https://doi.org/10.1038/ncomms8638>
- [15] Bocarsly, J.D., Heikes, C., Brown, C.M., Wilson, S.D. and Seshadri, R. (2019) Deciphering Structural and Magnetic Disorder in the Chiral Skyrmion Host Materials. $\text{Co}_x\text{Zn}_y\text{Mn}_z$ ($x+y+z = 20$). *Physical Review Materials*, **3**, Article 014402. <https://doi.org/10.1103/physrevmaterials.3.014402>