

特约专栏

磁性薄膜材料中的交换耦合

刘伟, 刘雄华, 龚文杰, 郭盛, 张志东

(中国科学院金属研究所, 辽宁 沈阳 110016)

摘要:介绍了在磁性薄膜材料中的交换耦合的研究进展。制备了铁磁/反铁磁/铁磁3层结构不同成分的薄膜。利用X射线粉末衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)、透射电镜(TEM)等测试分析技术,系统研究了磁性多层薄膜的相组成、界面及微观结构等。利用超导量子干涉仪(SQUID)研究薄膜的磁、电性能和交换耦合。在Co/反铁磁/Fe结构中发现了非常明显的与温度相关的铁磁/反铁磁界面耦合与铁磁/铁磁层间耦合之间的竞争效应。含有不同铁磁层Fe、Co、Fe₂₀Ni₈₀的3层膜FM₁/Cr₂O₃/FM₂对交换耦合随温度的变化存在较强的影响,发现铁磁层的磁晶各向异性和跟Cr₂O₃接触的自旋非对称性反射系数体系的界面和层间耦合有很大的影响。铁磁层对FM/AFM的交换耦合强度的影响甚大,这种影响和铁磁层的各向异性的相关性要强于和铁磁层饱和磁化强度的相关性。通过面内预加场和场冷的方式,在易轴互相垂直的[Pt/Co]_n/NiFe/NiO异质结中实现了交换偏置的4种状态,可等温调控偏置。研究了Co/NiO反点阵列和连续膜的交换偏置,与连续膜相比,纳米反点阵列既能增大偏置,也能减小偏置,具有更高的热稳定性。

关键词:磁性交换耦合;交换偏置;磁各向异性;磁输运;磁性多层膜

中图分类号: O441.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2013)06-0321-18

Exchange Couplings in Magnetic Films

LIU Wei, LIU Xionghua, GONG Wenjie, GUO Sheng, ZHANG Zhidong

(Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

Abstract: This article introduces recent advances in study of exchange couplings in magnetic films. The Ferromagnetic (FM)/Antiferromagnetic (AF)/Ferromagnetic (FM) trilayers are prepared by magnetron sputtering. Component, interface and microstructure of magnetic films were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), transmission electron microscopy (TEM), etc. Magnetic and magnetotransport properties were characterized by superconducting quantum interference device (SQUID). The competition between interlayer and interfacial exchange couplings is found to be temperature dependent in Co / AF / Fe trilayers. The strong effects of ferromagnetic materials on exchange couplings are observed at different temperatures in FM₁/Cr₂O₃/FM₂ trilayers with FM containing Co, Fe or Ni₈₀Fe₂₀. The changes of anisotropy of FM and spin-asymmetry of the reflection coefficients for FM contacted antiferromagnetic layer greatly influence the strengths of interfacial and interlayer couplings of the trilayers. Strong effects of ferromagnetic layers on exchange coupling of FM/AF bilayer are observed, which are related to anisotropy of FM more strongly than saturation magnetization. Through magnetic field cooling and applying set magnetic field, four states of exchange bias have been achieved in [Pt/Co]_n/NiFe/NiO heterostructures with orthogonal easy axes, and also the isothermal tunable exchange bias has been obtained. The exchange bias in the Co/NiO antidot arrays and continuous films has been investigated. Compared with the continuous films, an enhanced or decreased exchange bias field and a higher thermal stability have been found in the antidot arrays.

Key words: magnetic exchange coupling; exchange bias; magnetic anisotropy; magnetotransport; magnetic multilayer

1 前言

材料科学的发展水平是人类文明进步程度的重要标

志之一。发明具有特殊性能的新型材料是导致科学技术产生重大突破的途径之一。从科学发现到向商品应用快速转变的最新实例,就是巨磁电阻(Giant Magnetoresistance, GMR)效应在传感器、磁头和存储等领域的应用^[1]。以各向异性磁电阻(Anisotropic Magnetoresistance, AMR)、巨磁电阻、庞磁电阻(Colossal Magnetoresistance, CMR)和隧道磁电阻(Tunneling Magnetoresistance, TMR)等磁性相关输运效应的相继发现为标志,随着高灵敏度传感器、磁电子器件开发研究的深入,逐渐形成

收稿日期: 2011-11-23

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50931006, 50971123);
科技部973计划项目(2010CB934603)

第一作者: 刘伟,男,1964年生,教授,博士生导师

通信作者: 张志东,男,1963年生,教授,博士生导师

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2013.06.01

了磁电子学这一崭新的科学分支领域^[2]。与微电子学的区别是,磁电子学通过磁场等在介观尺度上调控自旋状态,借助电子传导与磁性间的关联效应,实现对电子输运特性的调制。

历史上,发现 GMR 效应是与通过非磁层的媒介使相邻两磁层发生反铁磁耦合的现象联系在一起的。多层膜体系的 GMR 效应至少应满足以下 3 个条件:① 相邻磁层发生从平行到反平行的渡越;② 传导电子的散射是自旋取向相关的,自旋散射非对称性越强,GMR 效应越明显;③ 自旋扩散不发生翻转的平均自由程至少应大于超晶格周期。所谓自旋阀不是通过非磁层的中介,而是人为实现相邻磁层的磁序变化,同样可以获得巨磁电阻。一般有两种途径实现自旋阀效应:① 采用两个软(矫顽力低)磁层被一非磁层分开的结构,其中一个磁层被反铁磁层所钉扎;② 采用具有不同矫顽力的两个磁层,中间夹一非磁层的结构,这样,外磁场只使一个低矫顽力的磁层发生翻转,从而实现从平行向反平行取向的转变诱发 GMR 效应。自旋阀结构的优点是,只需很低的外磁场驱动就可以实现磁层间的磁序变化,以制备高灵敏性的器件。本文首先介绍前人在磁性薄膜材料中的磁性交换耦合的研究成果,然后介绍我们近期的相关研究进展。

2 磁性交换耦合

在 Fe/Cr 超晶格上发现的 GMR 展现出广阔的应用前景,所以引起了大量的跟踪研究。Parkin 等人于 1990 年在铁磁/非磁多层膜中发现了磁性交换耦合的振荡效应。研究发现,在 Co/Ru, Co/Cr 和 Fe/Cr 多层膜中出现了比较明显 GMR 效应,且 MR(及饱和磁场 H_s , 交换耦合能)随着非磁层的厚度出现振荡现象^[3]。在一系列由铁磁金属(Fe, Co, Ni)及合金和贵金属(Cr, Cu, Ag, Au)或 3d, 4d, 5d 非磁金属构成的多层膜中,都具有巨磁电阻效应和振荡耦合效应^[4-9]。且发现隔离层为不同金属时的耦合振荡周期基本相同 $P \sim 1$ nm。但 Cr 是个例外,其振荡周期为 $P \sim 1.8$ nm,可能原因是 Cr 在有序化温度以下表现为特殊的自旋密度波(Spin-Density-Wave SDW)的反铁磁态,且有很长的波长约 4 nm^[10]。

最初在薄膜体系中仅看到单周期振荡,随后 Unguris 等人在 Fe/Cr/Fe(100)3 层膜中发现了两个不同周期的振荡^[11-12]。仅用分子束外延生长的薄膜体系中观察到短周期振荡。理论证明,这些不同的振荡周期与隔离层不同面内的费米波矢长度有密切关系^[13]。影响多层膜层间耦合振荡的因素主要有两方面:① 中间隔离层材料的复数费米面的情况,对于金属材料费米波矢为

实数,而绝缘体则为纯虚数。它影响振荡周期的波长、层间耦合的相位以及随着层厚增加耦合强度指数衰减的范围。② 铁磁/顺磁界面中铁磁散射系数的自旋非对称性,即铁磁中向上自旋和向下在界面的散射非对称性。它主要影响层间耦合的强度和相位。其中第二个因素主要通过两点表现出来:不同的 FM 材料和 FM 层的厚度。

早期的研究重点关注第一个因素,即在不同多层膜体系中发现了明显的 GMR 和振荡耦合效应。或者通过隔离层掺杂,使得费米面的波矢发生变化^[14]。相应表现为振荡周期和强度的明显变化^[15-16]。其次,在多层膜体系中发现随着 FM 层厚度的变化耦合强度也出现振荡现象, Bruno 把这一现象归结为 FM 层中电子的 Bloch 波矢发生类-Fabry-Pérot 型干涉^[17]。另一方面,通过改变 FM 的散射系数,即是改变铁磁性金属中的成分,如 Fe-Ni, Co-Ni 或 Fe-Co-Ni 等,通过不同成分的变化来改变散射系数,发现了明显的耦合强度的变化和相位偏移^[18-20]。

3 层薄膜的 FM/AF/FM 体系,相对于中间层为非磁层的情况要更复杂一些,即在原有层间耦合的基础上,增加了 FM/AF 的界面耦合作用,后者即是双层膜中的交换耦合效应。此外,一般 FM/AF 之间的界面耦合强度随着温度的升高而降低,而两 FM 之间的层间耦合效应,对隔离层为金属和绝缘体随温度的变化趋势不同。隔离层为金属时,层间耦合强度随着温度升高而减小,而隔离层为绝缘体时,层间耦合强度随温度的升高而增大。由于不同体系中 FM/AF 的界面耦合效应和 FM 间的层间耦合效应,随外界条件的变化比较复杂,因此, FM/AF/FM 体系中蕴含着丰富的物理内容。

1995 年, Filipkowski 等利用铁磁共振方法,研究了外延生长的 CoFe/Mn/CoFe(001)3 层膜体系,发现在该体系中,两层 CoFe 之间耦合的夹角接近 90° ,而不是通常所认为的 180° ,且耦合能的代数形式为 $F_c = C_+ (\varphi_1 - \varphi_2)^2 + C_- (\varphi_1 - \varphi_2 - \pi)^2$ ^[21]。随后,在外延生长的 Fe₃O₄/NiO/Fe₃O₄ 3 层膜体系中,随着 NiO 的厚度从 0.7 nm 增加到 5 nm 时,都能观察到 FM 层之间呈 90° 耦合,他们把这一现象,归结为 AF 隔离层与 FM 层之间由于界面粗糙度而导致的垂直耦合效应^[22]。前面对层间耦合效应的相关研究,主要是针对相同的 FM 层夹 AF 隔离层体系。Yang 等^[23]在 FM/AF/FM 体系中采用不同的 FM 层 FeNi 和 Co(二者的各向异性差别很大)来研究薄膜中的耦合现象。发现两层铁磁层磁矩随着反铁磁 FeMn 厚度的变化呈现不同的夹角,而不再是前面报道的 90° ,且在 $t_{AF} \leq 9$ nm 时, θ 与 t_{AF} 有简单关系式

$\theta = 1.76 t_{AF}$ 。由于 FM/AF 间的界面耦合效应, FeMn 中的自旋磁矩取向可以调控 Co 和 FeNi 之间磁矩的取向, 也就是反铁磁有序在整个体系中发挥着非常重要的作用。Camarero 等在 NiFe/NiO/Co 3 层膜体系中, 也观察到垂直的层间耦合效应, 且这种效应在 AF 层厚度达到 25 nm 时还会出现。通过数值模拟发现, 界面的粗糙度可能是导致这一现象的原因^[24]。

人们还研究了 FM 的易磁化方向垂直于面内时薄膜中的层间耦合效应。如 Co/Ru 和 Co/Pt 多层膜是人们常用的易磁化方向垂直于面内的材料^[25-26]。Liu 等人^[27]于 2003 年在 [Pt/Co]/NiO/[Pt/Co] 多层膜体系中发现了层间耦合强度随着 NiO 厚度的变化出现振荡现象, 且振荡周期约为两个 NiO 晶格原子层厚度。已有理论表明, 在层间耦合体系里, 如果隔离层为绝缘体, 则层间耦合强度随着隔离层的增加而呈指数衰减^[28-29]。则该体系中绝缘体的 NiO 反铁磁有序在层间耦合中起着非常重要的作用, 也就是 FM/AF 之间的界面耦合对层间耦合效应有着很重要的影响。还有人研究了不同 FM 中易磁化方向为垂直方向时(即一个平行面内, 一个垂直于面内), 体系的层间耦合效应^[30]。也有人用先进的检测设备研究界面情况以及磁畴的变化等^[31-33]。

关于层间耦合及其振荡效应的机理研究, 目前已提出了多种模型, 如类 RKKY 模型^[34-35]、自由电子模型^[36-37]、空穴束缚模型^[38]、Anderson(或 sd 混合)模型^[39-40]、从头计算模型^[41-42]以及量子干涉模型^[43-46]。其中涉及到的物理问题非常复杂, 目前还没有一种模型能同时解释层间耦合的起源、耦合强度、振荡相位以及随非磁层厚度的变化产生双周期振荡等实验结果。其中比较成功的模型主要有 3 类: 类 RKKY 相互作用的理论、自旋极化量子阱理论以及总能计算。RKKY 模型是为了解释金属和合金的磁有序而提出的局域磁矩间的交换耦合。即两个杂质自旋间通过电子气体的媒介产生耦合, 且局域磁矩通过传导电子产生的间接交换耦合强度是振荡的。在多层膜内, 由于磁层内磁矩的相互作用, 使得非磁层的传导电子自旋极化, 最终导致两磁层间磁矩的交换耦合, 但它无法解释长周期振荡行为。Bruno 等考虑膜面原子的不连续性 & 非磁金属的费米面结构, 将磁耦合振荡周期与非磁层的费米面联系起来, 理论上给出的两个周期与实验值较一致^[35]。但由于 RKKY 理论没有考虑能带的具体结构, 所以无法讨论振荡相位和耦合强度。总能计算是以非磁层厚度为参量, 计算在 AF 和 FM 两种磁序时的能量, 由两种能量差值求出交换耦合强度。但是由于能量差值远小于两种磁有序时

的能量, 且存在数值难收敛又耗时等缺点, 一般适用于对短周期的解释。建立在量子理论上的量子干涉和量子阱态模型, 最近获得较大的成功并被广泛接受。Bruno 的量子干涉理论, 将交换耦合归结于 Bloch 波在铁磁和非磁界面上的自旋相关反射产生的干涉效应。超薄膜的电子状态与块体有很大差异, 在垂直于膜面方向周期性被破坏, 对应波矢是不连续的, 其能量 $E(k_z)$ 是分立的, 导致磁量子阱态, 相关波函数是由缓变的包络函数所调制的快振荡的 Bloch 函数加以表征。当将多层膜替换成量子阱位势时, 束缚在其中的传导电子形成的能带的波数与层数对应。随着膜厚的增加, 量子阱能级依次横切费米面, 则 $N(E_F)$ 随厚度发生振荡。量子干涉模型解释了较多的事实, 特别是预言了交换耦合随铁磁层及外保护层厚度的振荡效应, 并被实验所证实。

3 界面和层间耦合的竞争

在已有关于 FM/AF/FM 体系的研究中, 对 FM/AF 间的界面耦合强度与两 FM 间层间耦合强度的竞争关系的关注还比较少, 还没有报导它们的竞争随温度的变化关系。基于这个事实, 我们研究了 Co/AF/Fe(其中 AF 为绝缘体的 Cr_2O_3 、NiO 和金属的 Cr) 3 层膜体系中两种耦合之间的竞争随温度的变化关系^[47]。当中间层为绝缘体时, AF/FM 间的界面耦合强度随温度的升高而降低, 而两 FM 间的层间耦合作用却随温度升高而增加, 因此, AF/FM 间的界面耦合作用和 FM 间的层间耦合作用分别在低温和高温占主导, 这样, 使得磁滞回线在低温和高温都出现耦合很好的现象, 而在中间温度(100 ~ 200 K) 出现明显的台阶, 且存在一个两种耦合作用处于平衡时的一个临界温度; 对于中间层为金属的体系, 由于两种耦合作用都随着温度的升高而下降, 所以高温下表现为脱耦合现象。

图 1 显示的是 Co(3 nm)/NiO(6 nm)/Fe(10 nm)(样品 1) 中零场冷下 50, 100, 150, 310 K 时的磁滞回线, 为方便起见, 所有磁滞回线归一化于各自的饱和磁化强度 (M_s), 其中台阶处对应的磁化强度称为 M_p , 且定义系数 $L = M_p/M_s$ 。从图中可以清楚看到 50 K 开始磁滞回线出现一个很小的台阶, 到 100 K 出现磁化强度随外场线性变化的趋势。在 150 K 看到非常明显的台阶, 当温度高于 310 K 时台阶消失。由于界面和层间耦合作用, 在不同温度下的 L 值不同, 对于 NiO 和 Cr_2O_3 (样品 2) 体系, L 随温度的变化趋势差不多。

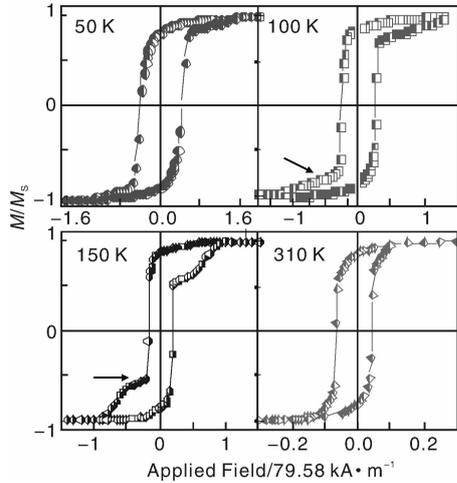


图 1 Co(3 nm)/NiO(6 nm)/Fe(10 nm) 薄膜中零场冷下 50, 100, 150, 310 K 时的磁滞回线^[47]

Fig. 1 Hysteresis loops at 50, 100, 150 and 310 K of Co (3 nm)/NiO (6 nm)/Fe(10 nm) after ZFC^[47]

作为对比, 图 2 给出了中间层为金属 Cr 时 (样品 3), 3 层膜在不同温度下的磁滞回线。可以看到, 当温度低于 200 K 时, 铁磁层间耦合得很好, 而当温度高于 250 K 时出现明显的拐点, 对应于铁磁层的脱耦合效应。上面现象表明 3 层膜体系中绝缘体和金属 AF 层随温度的变化存在很大的差异。

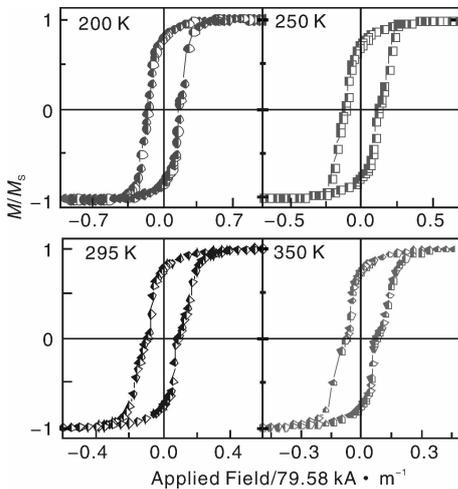


图 2 零场冷下 3 层膜 Co(3 nm)/Cr(6 nm)/Fe(10 nm) 在 200, 250, 295, 350 K 的磁滞回线^[47]

Fig. 2 Hysteresis loops at 200, 250, 295 and 350 K of Co(3 nm)/Cr(6 nm)/Fe(10 nm) after ZFC^[47]

由于中间层为绝缘体 AF 时, 随温度变化磁性能的变化更为丰富, 下面主要研究中间层为绝缘体时交换耦合作用随温度的变化关系。为了研究场冷过程对磁性能的影响, 我们测量了带场冷却下, 不同温度磁性能的变化关系曲线。

图 3a 给出了样品 2 在零场冷和 $159.16 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$ 场冷时 10 K 下的磁滞回线; 图 3b 是样品 1 在 $-159.16 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$ 场冷时 10 K 下的磁滞回线。图 3c 和 3d 分别是零场冷样品 2 在 170 K 和样品 2 在 200 K 时的大/小磁滞回线。从图 3a 可以看出, 零场冷回线的 FM 层是一致翻转的, 场冷时在第 3 象限出现一个非常明显的台阶, 饱和场 H_s 约为 $-557.06 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$, 远大于零场冷的 H_s , 且在第 1 象限没有看到台阶。图 3a 和 3b 表明 Fe/Cr₂O₃ 和 Co/Cr₂O₃ 界面是 FM 界面耦合作用^[21]。而 3c 和 3d 中小回线偏置 $H_E < 0$, 表明这一温度体系中两 FM 层为铁磁性层间耦合作用^[9]。

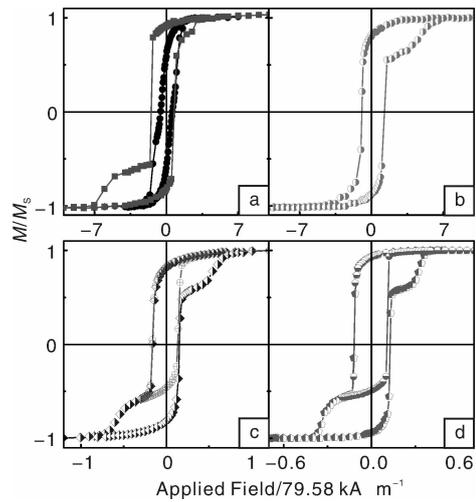


图 3 (a) Co(3 nm)/Cr₂O₃(6 nm)/Fe(10 nm) 零场冷 (实心圆) 和 $159.16 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$ 场冷 (实心方块) 下 10 K 时的磁滞回线, (b) Co(3 nm)/Cr₂O₃(6 nm)/Fe(10 nm) 在 $-159.16 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$ 场冷下 10 K 的磁滞回线, (c) Co(3 nm)/Cr₂O₃(6 nm)/Fe(10 nm) 零场冷下 170 K 时的大/小磁滞回线, (d) Co(3 nm)/NiO(6 nm)/Fe(10 nm) 零场冷下 200 K 时的大/小磁滞回线^[47]

Fig. 3 (a) hysteresis loops at 10 K of Co(3 nm)/Cr₂O₃(6 nm)/Fe(10 nm) after ZFC (black filled circles) and FC (red filled squares) in an applied field of $159.16 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$, (b) hysteresis loops at 10 K of Co(3 nm)/Cr₂O₃(6 nm)/Fe(10 nm) after FC in an applied field of $-159.16 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$, (c) major and minor hysteresis loops at 170 K of Co(3 nm)/Cr₂O₃(6 nm)/Fe(10 nm) after ZFC, and (d) major and minor hysteresis loops at 200 K of Co(3 nm)/NiO(6 nm)/Fe(10 nm) after ZFC^[47]

图 4 是样品 1 和 2 中 L 值在零场冷下随温度的变化关系 (场冷时 L 的值变化不大, 所以没有给出) (图 4a), 样品 2 中 M_s 值在零场冷和场冷下和样品 1 中 M_s 值在零场冷下随温度的变化关系 (图 4b)。由图 4b 可以看到, 对

于样品2,场冷时 M_s 的值随着温度的增加而减小,且在相同温度,场冷时的值比零场冷时的值要大,同样的变化趋势发生在样品1中(这里没有给出)。零场冷下 M_s 的峰值对于样品1和2分别对应于150 K和120 K,为了便于观察,不同温度时的 M_s 相对于最大值做归一化处理。由图4a和4b可以看到,零场冷下 L 的最小值与 M_s 最大值对应于同一温度(如虚线所示),且NiO体系所对应的温度比 Cr_2O_3 体系对应的温度要高。此外,样品1和2中磁滞回线的台阶分别在310 K和220 K消失。

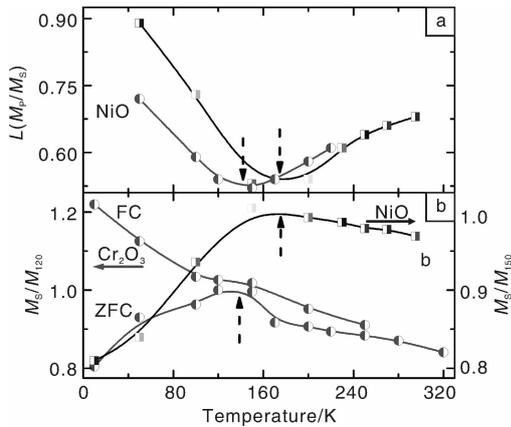


图4 (a) $\text{Co}(3 \text{ nm})/\text{NiO}(6 \text{ nm})/\text{Fe}(10 \text{ nm})$ 和 $\text{Co}(3 \text{ nm})/\text{Cr}_2\text{O}_3(6 \text{ nm})/\text{Fe}(10 \text{ nm})$ 中 L 值随温度的变化关系, (b) $\text{Co}(3 \text{ nm})/\text{NiO}(6 \text{ nm})/\text{Fe}(10 \text{ nm})$ 中零场冷 M_s/M_{150} 和 $\text{Co}(3 \text{ nm})/\text{Cr}_2\text{O}_3(6 \text{ nm})/\text{Fe}(10 \text{ nm})$ 中场冷和零场冷 M_s/M_{120} 随温度的变化关系^[47]

Fig. 4 (a) Temperature dependence of L of $\text{Co}(3 \text{ nm})/\text{NiO}(6 \text{ nm})/\text{Fe}(10 \text{ nm})$ and $\text{Co}(3 \text{ nm})/\text{Cr}_2\text{O}_3(6 \text{ nm})/\text{Fe}(10 \text{ nm})$ after ZFC and (b) Temperature dependence of M_s/M_{120} for $\text{Co}(3 \text{ nm})/\text{Cr}_2\text{O}_3(6 \text{ nm})/\text{Fe}(10 \text{ nm})$ after ZFC and FC, and M_s/M_{150} for $\text{Co}(3 \text{ nm})/\text{NiO}(6 \text{ nm})/\text{Fe}(10 \text{ nm})$ after ZFC^[47]

在3层膜 $\text{Co}/\text{AF}/\text{Fe}$ 体系中,总自由能包含4项:①两 AF/FM 面得界面耦合能;②两 FM 层间的层间耦合能;③每一层的磁晶各向异性能;④每磁层与外磁场的塞曼能。由于体系中③和④项能量随温度的变化比较小^[48-49],因此我们主要考虑前两项的作用。 FM 间层间耦合强度随温度的变化可以表示为 $J(T) = J(0) [(T/T_0)/\sinh(T/T_0)]$ ^[50],其中 $J(0)$ 是0 K时层间耦合强度。 $T_0 = \hbar v_F/2\pi k_B d$ 特征温度, d 为中间层厚度,由上式可知,层间耦合强度随温度是单调变化的,当中间层为金属时, $J(T)$ 随温度升高而减小,中间层为绝缘体时, $J(T)$ 随温度升高而增大。Malozemoff^[51]曾给出 AF/FM 间的交换偏置场随温度的变化关系为 $H_{\text{EX}} \propto$

$\sqrt{A_{\text{AF}}K_{\text{AF}}(0)(1 - T/T_b)}$,其中 A_{AF} 、 K_{AF} 和 T_b 分别为 AF 材料的交换常数、磁晶各向异性和冻结温度,界面耦合能 $J_{\text{EX}} \propto H_{\text{EX}}$,由上式可以看到, H_{EX} 随温度升高而单调降低,界面耦合强度也是同样的变化趋势。综上两式可知,金属 AF 的两种耦合强度都随温度而降低,绝缘体时两种变化趋势相反。

在低温时,对于零场冷情况, AF/FM 界面耦合作用占主导地位,当界面耦合强度足够大时,会使 Fe 和 Co 层发生一致翻转(如图3a所示)。随着温度升高,界面耦合强度的减弱使得磁滞回线逐渐出现台阶,即伴随着 L 值得降低。同时,随着温度的进一步升高,层间耦合强度开始起主导作用, FM 性层间耦合强度使得样品1中 $T \geq 310 \text{ K}$,和样品2中 $T \geq 220 \text{ K}$ 时,磁滞回线的小台阶消失。对于场冷的情况,在低温下出现强烈的 FM 界面耦合(如图3a中大的负交换偏置场)。磁滞回线中对于外场从负到正的分支,为降低界面能, FM 层将会在很小的外场下翻转。因 $\text{Co}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ 更强的界面耦合使得 $\text{Co}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ 界面相对于 $\text{Fe}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ 更不稳定,因此,就会出现 Co 和 Fe 在第一象限一致翻转的情况^[48,52]。此外在样品1在100 K(样品2在50 K)发现了类自旋变向行为(如图1所示)。自旋变向经常发生在一些自旋磁矩间交换作用较弱的 AF 材料中^[53-54]。在我们研究的3层膜体系中,当 FM 层磁矩反平行取向时,可以近似认为类反铁磁材料,因为两 FM 层的层间耦合能相对于 FM 层的各向异性能很弱,当外场方向平行于 FM 层易磁化方向时,就可能导致类自旋变向行为(如图1所示)。对于 AF 隔离层,随着温度的升高,层间耦合强度增加,而界面耦合强度减小,因此应该存在某一临界温度使得两种耦合作用达到平衡(T_{cr})。当 $T < T_{\text{cr}}$ 时,强烈的界面耦合对应于大的 L 和小的 M_s 值;当 $T > T_{\text{cr}}$ 时,层间耦合起主导作用, FM 层间耦合使得 L 值增加(如图4所示)。

4 磁晶各向异性对交换耦合的影响

由于发现了 FM 层间的层间耦合和 FM/AF 间的界面耦合随温度的变化存在竞争关系^[47],在此基础上,我们进一步研究了 AF 层厚度以及 FM 层的磁晶各向异性对 $\text{FM}/\text{AF}/\text{FM}$ 体系中交换耦合作用的影响。在已有研究中都固定 FM 层,研究交换耦合作用随 AF 厚度的变化而变化,那么固定 AF 层,变化 FM 会对交换耦合产生什么影响?基于这一目的,我们研究了 $\text{FM}/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{FM}$ 中当 FM 层分别为 Co , Fe 和 $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ 时,不同体系中的交换耦合作用随温度的变化关系^[55-56]。 AF Cr_2O_3 具有低的磁晶各向异性($2 \times 10^{-2} \text{ J} \cdot \text{cm}^{-3}$)和相对较高的奈尔温度

(307 K)^[57]，且在氧化铬为中间层的磁隧道结中，观察到了反磁电阻效应^[58]。在这一体系中，我们发现改变 FM 层的磁晶各向异性和 FM 中自旋向上和自旋向下电子的自旋非对称反射系数，会分别影响体系中 AF/FM 的界面耦合作用和两 FM 间的层间耦合作用。随着温度的增加，界面耦合作用的减弱和层间耦合作用的增强，在不同 3 层膜体系中表现不同的磁性能。

图 5 为样品 Co(3 nm)/Cr₂O₃(3 nm)/Fe(10 nm) (图 5a, c, e) 和 Co(3 nm)/Cr₂O₃(25 nm)/Fe(10 nm) (图 5b, d, f) 零场冷下不同温度时的磁滞回线。对于中间层为 3 nm 的样品，中间温度 (150 K) 出现明显的台阶，其台阶处磁化强度 M_p 和饱和场 H_s 如图 5c 所示，两端温区耦合得比较好。而中间层为 25 nm 时，在所有温度都出现明显分叉。每个 Fe 原子磁矩为 2.22 μ_B ，每个 Co 原子磁矩为 1.72 μ_B ，对于中间层 $t = 25$ nm 的样品，50 K 时 $M_p \approx 0.36$ ， $T \geq 200$ K 时 $M_p \approx 0.6$ 表明体系中 Fe 是逐渐翻转，且台阶处的 Fe 和 Co 的磁矩是反平行的。图 6 为不同中间层厚度的样品在零场冷和场冷作用下的磁滞回线，其中第 3 象限和第 1 象限的饱和场分别称之为 H_{S3} 和 H_{S1} (如图 6a)，定义非对称系数 $L = H_{S3}/H_{S1}$ ， $L = 1$ 表示场冷作用下磁滞回线 1, 3 象限对称，即界面耦合作用非常弱，该系数也可以表示 FM/AF/FM 界面耦合作用的强弱。由图 6 可以看到，当厚度大于 15 nm 时，零场冷下

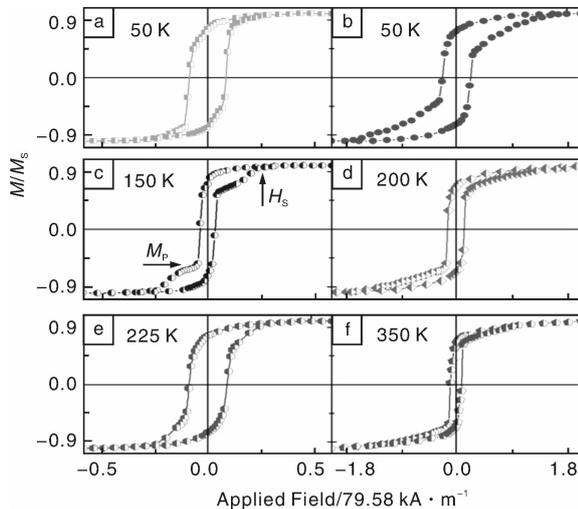


图 5 零场冷条件下样品 Co(3 nm)/Cr₂O₃(3 nm)/Fe(10 nm) 在 50 K (a), 150 K (c), 225 K (e) 和样品 Co(3 nm)/Cr₂O₃(25 nm)/Fe(10 nm) 在 50 K (b), 200 K (d) 和 350 K (f) 时的磁滞回线^[55]

Fig. 5 Magnetic hysteresis loops at 50 K (a), 150 K (c), 225 K (e) of Co(3 nm)/Cr₂O₃(3 nm)/Fe(10 nm), and at 50 K (b), 200 K (d), and 350 K (f) of Co(3 nm)/Cr₂O₃(25 nm)/Fe(10 nm) after ZFC^[55]

的磁滞回线也出现了明显的台阶，说明界面耦合强度不足以使两铁磁层发生一致翻转。此外， H_{S3} 随中间层厚度的增加逐渐减小，也说明界面耦合作用在逐渐减弱。

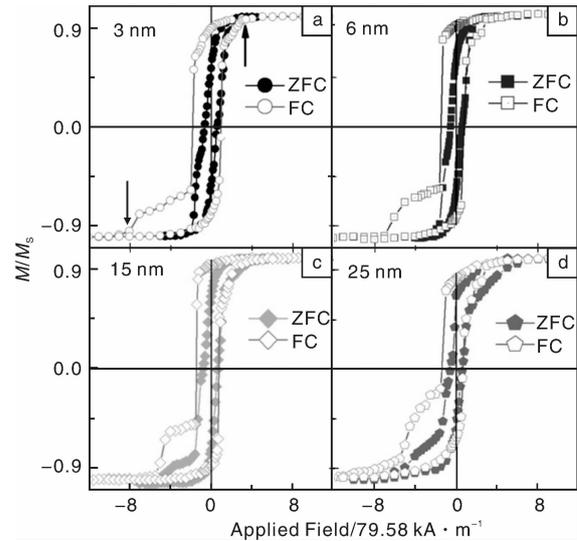


图 6 Co(3 nm)/Cr₂O₃(t)/Fe(10 nm) t 为 3 nm (a), 6 nm (b), 15 nm(c) 和 25 nm (d) 在零场冷和场冷下 10 K 时的磁滞回线^[55]

Fig. 6 Magnetic hysteresis loops at 10 K for $t = 3$ nm (a), 6 nm (b), 15 nm (c) and 25 nm (d) after ZFC and FC, of Co(3 nm)/Cr₂O₃(t)/Fe(10 nm)^[55]

图 7 为 $t = 3$ nm, 6 nm 和 15 nm 样品的非对称系数 L 随温度的变化关系。由图可知，在低温下， L 值随中间层厚度增加逐渐减小，即薄的 AF 层具有更强的界面耦合作用。随着温度增加 L 值急剧下降，120 K 时， $t = 15$ nm 样品的 $L \approx 1$ ，此时，AF/FM 间的界面耦合作用比较弱；而 $t = 3$ nm 和 6 nm 样品 $L \approx 1$ 对应温度约为 150 K，即厚的中间层中界面耦合强度随温度衰减得更快些。

为了进一步研究 FM 层磁矩的取向与自旋相关散射磁电阻之间的关系，我们测量了样品 Co(3 nm)/Cr₂O₃(3 nm)/Fe(10 nm) 在场冷下不同温度的磁滞回线 $M - H$ 和相应的磁电阻曲线 $R - H$ ，如图 8 所示。由图可以观察磁电阻效应，其中 $R - H$ 中电阻 R 的突然减小和增加对应于 $M - H$ 中磁矩的两次变化，且 $R - H$ 曲线中的台阶对应于 $M - H$ 中第 3 象限的台阶部分，其中图 8c 中 R 的另一个极小值 (约 -636.64 $k\Omega \cdot m^{-1}$) 对应于图 8a 中 Co 磁矩的完全翻转。图 8b 和 8c 中的 $M - H$ 和 $R - H$ 曲线中的磁矩的变化，也与相应电阻的变化一致，也表明了界面交换耦合影响自旋相关散射电阻。界面交换耦合的强度，可以由小回线偏置场 H_E 来确定， $J(IE) = H_E M_S t_{FM}$ ^[27]，其中 M_S 和 t_{FM} 分别为饱和磁化强

度和 Fe 层得厚度。所有情况下 $H_E < 0$ 表明了 FM 材料间 FM 性层间耦合作用，而较小的 H_E 表明了层间耦合强度不是很强。

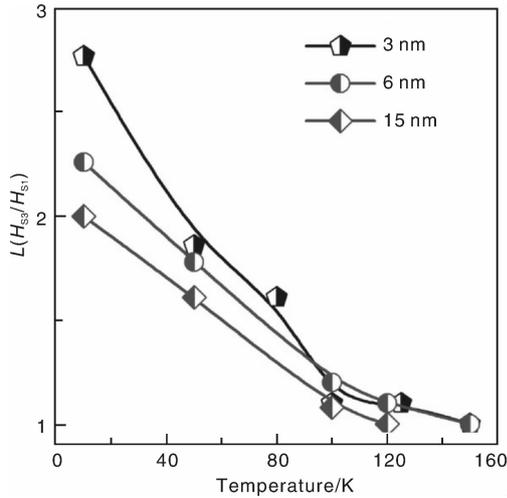


图 7 Co(3 nm)/Cr₂O₃(t)/Fe(10 nm) t 为 3 nm, 6 nm 和 15 nm, L 值随温度的变化关系曲线^[55]

Fig. 7 Temperature dependence of asymmetrical coefficient L for samples with $t = 3$ nm, 6 nm and 15 nm^[55]

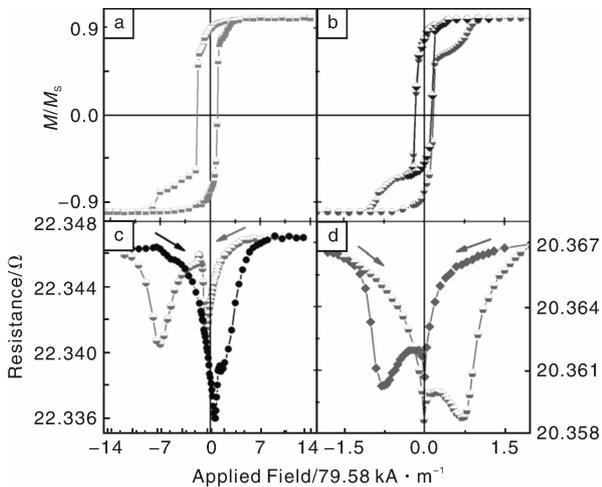


图 8 Co(3 nm)/Cr₂O₃(3 nm)/Fe(10 nm) 在场冷下 10 K 和 150 K 时的磁滞回线 (a) 和 (b) 与磁电阻回线 (c) 和 (d)^[55]

Fig. 8 Magnetic loop at 10 K (a), the major and minor loops at 150 K (b), the $R-H$ curve at 10 K (c), and $R-H$ curve at 150 K (d) of Co(3 nm)/Cr₂O₃(3 nm)/Fe(10 nm) after FC^[55]

图 9 为 AF 厚度为 25 nm, 15nm 和 3 nm 时零场和场冷下的 M_s 以及 3 nm 的饱和电阻随温度的变化关系。由于每个样品场冷下 10 K 时的 M_s 最大，为方便起见，每条曲线相对于该值做归一化处理。从图中可以看到，每个样品中零场下 M_s 随温度都会出现一个峰值 (T_p) (如

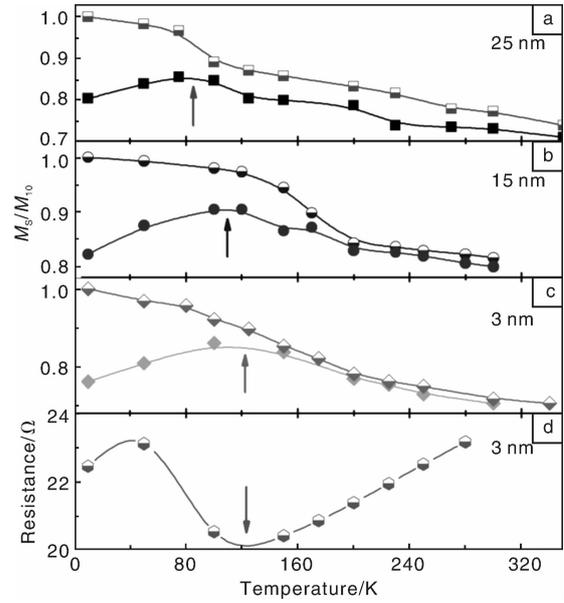


图 9 Co(3 nm)/Cr₂O₃(t)/Fe(10 nm) t 为 25 nm (a), 15 nm (b) 和 3 nm (c) 在场冷和零场冷下的 M_s 的随温度的变化, (d) 为零场冷下 $t = 3$ nm 时饱和电阻与温度的变化关系^[55]

Fig. 9 Dependence of saturation magnetization on temperature for $t = 25$ nm (a), 15 nm (b) and 3 nm (c) after ZFC and FC, and saturation R for 3 nm (d) after ZFC, respectively, of Co(3 nm)/Cr₂O₃(t)/Fe(10 nm)^[55]

图箭头所示), 场冷下 M_s 都随温度升高而减小, 此外, T_p 随温度随 t 增加而逐渐往低温方向偏移。通过图 9c 和 9d 看到, 饱和电阻极小值对应的温度跟 T_p 一致。通过前面的分析知道, T_p 即为 3 层膜体系中两种耦合作用达到平衡时的温度, 中间层厚度的增加, 使得两种耦合作用都减弱, 因此, 使得这种平衡关系向低温转移, 并且, 这两种耦合作用也影响到 3 层膜体系中电子的输运性能。在低偏压下, 磁电阻可以用 Julliere 公式表示为:

$$\Delta R/R = (R_{AP} - R_P)/R_{AP} = 2P_1P_2/(1 + P_1P_2)$$

其中 R_{AP} 和 R_P 分别为两磁矩反平行和平行时所对应的电阻, P_1 和 P_2 为两电极的电子自旋极化率^[59]。图 8 中负的磁电阻表明 Fe 和 Co 电极的电子自旋磁化率相反, 而两种耦合作用随温度的变化如前面分析可知。此外, 我们研究了 FM 层磁晶各向异性对 AF/FM 界面耦合和两 FM 层层间耦合的影响。对于 FM₁(3 nm)/Cr₂O₃(6 nm)/FM₂(10 nm) 3 层膜体系, 4 个样品分别为: ① FM₁ = Co, FM₂ = Fe; ② FM₁ = Fe, FM₂ = Ni₈₀Fe₂₀; ③ FM₁ = Co, FM₂ = Co; ④ FM₁ = Fe, FM₂ = Fe。

图 10 为样品 3 和 4 零场下分别在 130 K, 200 K 和 330 K 时的磁滞回线。由图可见, 样品 3 在不同温度都

耦合得很好，而样品 4 从 200 K 开始就出现拐点，即出现脱耦合，这种现象随温度升高而更加明显。为了进一步研究场冷过程对磁性能的影响，我们分别测量了 4 个样品在场冷、零场冷下 10 K 时的磁滞回线（如图 11 所示）。在零场冷情况下，只有样品 2 的磁滞回线在 1, 3 象限都出现了明显的台阶；在场冷下，样品 1 中第 3 象限出现台阶是因为 Fe 和 Co 与 Cr₂O₃ 界面间耦合强度的不一致性，而样品 2 中因为 Ni₈₀Fe₂₀ 与 Cr₂O₃ 间非常弱的界面耦合作用（对应很小的交换偏置场），使得第 1 象限也出现明显的台阶，样品 3 和 4 因为是相同的 FM 层，所以只看到交换偏置效应。此外，对于相同的 FM 体系，样品 3 中更大的交换偏置场说明了 Co/Cr₂O₃ 间的界面耦合要强于 Fe/Cr₂O₃。

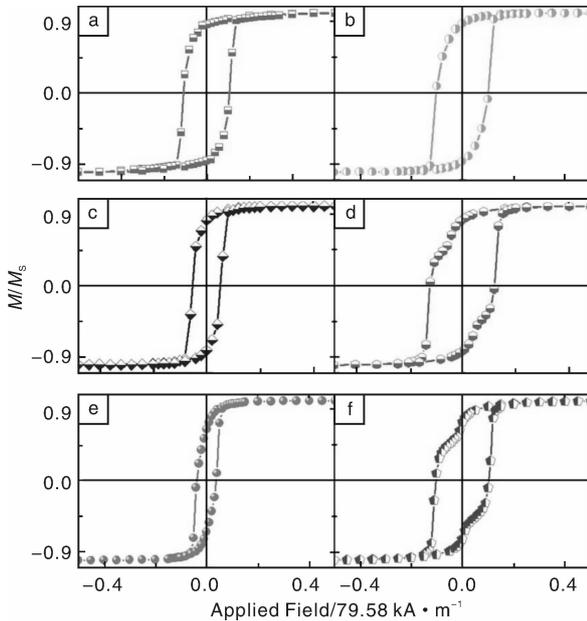


图 10 零场冷下样品 Co(3 nm)/Cr₂O₃(6 nm)/Co(10 nm) 和 Fe(3 nm)/Cr₂O₃(6 nm)/Fe(10 nm) 分别在 130 K (a), (b); 200 K (c), (d) 和 330 K (e), (f) 的磁滞回线^[56]

Fig. 10 Hysteresis loops at 130 K (a), 200 K (c), 330 K (e), of Co(3 nm)/Cr₂O₃(6 nm)/Co(10 nm), and at 130 K (b), 200 K (d), 330 K (f), of Fe(3 nm)/Cr₂O₃(6 nm)/Fe(10 nm), after ZFC^[56]

图 12 为 4 个样品的饱和磁化强度 M_s 在场冷、零场冷下随温度的变化关系，从图中可以看到，每个样品场冷的 M_s 比零场冷的大。此外，对于样品 1 和 3，由于 $FM_1 = Co$ ，在零场冷下 M_s 在 130 K 左右出现极大值，如图 12a, c 中箭头所示；对于样品 2 和 4 ($FM_1 = Fe$)，零场下 M_s 随温度升高而单调下降，但在 130 K 附近出现明显的拐点，由于 Co/Cr₂O₃ 间的界面耦合作用强于 Fe/

Cr₂O₃ 间的界面耦合作用，因此，界面耦合作用的强弱还影响到零场冷 M_s 随温度的变化趋势。此外，由于中间层都是相同的 Cr₂O₃，而 4 个样品中 M_s 所对应的拐点温度一样(图 12 箭头所示)，也说明了这种平衡温度跟 AF 有很大的关系，该结果也与前面的分析一致。

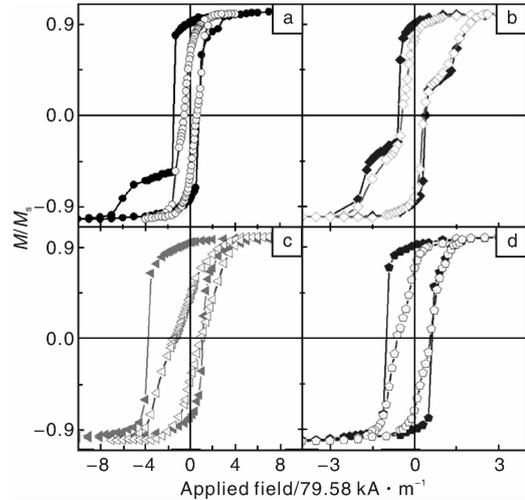


图 11 Co(3 nm)/Cr₂O₃(6 nm)/Fe(10 nm) (a), Fe(3 nm)/Cr₂O₃(6 nm)/Ni₈₀Fe₂₀(10 nm) (b), Co(3 nm)/Cr₂O₃(6 nm)/Co(10 nm) (c) 和 Fe(3 nm)/Cr₂O₃(6 nm)/Fe(10 nm) (d) 在场冷 (实心符号)、零场冷下 (空心符号) 10 K 时的磁滞回线^[56]

Fig. 11 Hysteresis loops at 10 K after ZFC (open symbols) and FC (solid symbols) for (a) Co(3 nm)/Cr₂O₃(6 nm)/Fe(10 nm), (b) Fe(3 nm)/Cr₂O₃(6 nm)/Ni₈₀Fe₂₀(10 nm), (c) Co(3 nm)/Cr₂O₃(6 nm)/Co(10 nm), (d) Fe(3 nm)/Cr₂O₃(6 nm)/Fe(10 nm)^[56]

下面我们分析一下该体系中的相关机制，我们知道，FM/AF/FM 3 层膜体系中主要包含 AF/FM 间界面耦合作用和两 FM 间的层间耦合作用，界面耦合作用随温度升高而下降。而影响层间耦合作用的因素主要有两个：①中间层的复数费米表面；②紧挨着 AF 的 FM 层中自旋向上和自旋向下电子的非对称反射系数。对于前者，因为是相同的 AF 材料和厚度，因此对层间耦合的影响可以忽略，则层间耦合强度随温度变化可以表示为^[44]：

$$J(T) = -(T_0 \kappa_F \kappa_B) / (2\pi D) \text{Im}(\Delta r_1 \Delta r_2 e^{-2\kappa_F D}) \times (T/T_0) / \sin(T/T_0)$$

其中， $T_0 = \hbar^2 \kappa_F / 2\pi \kappa_B D m$ 为特征温度， D 为中间层厚度， κ_F 为中间层的复数费米波矢， Δr_1 和 Δr_2 分别为两个 AF/FM 界面 (FM_1 和 FM_2) 的自旋非对称反射系数 (即是紧挨着 AF 的 FM 层中自旋向上和自旋向下衍射系数的差值)。对于同样的中间层 Cr₂O₃，则有关系式为：

$$J(T) \propto \Delta r_1 \Delta r_2 (T/T_0) / \sin(T/T_0)$$

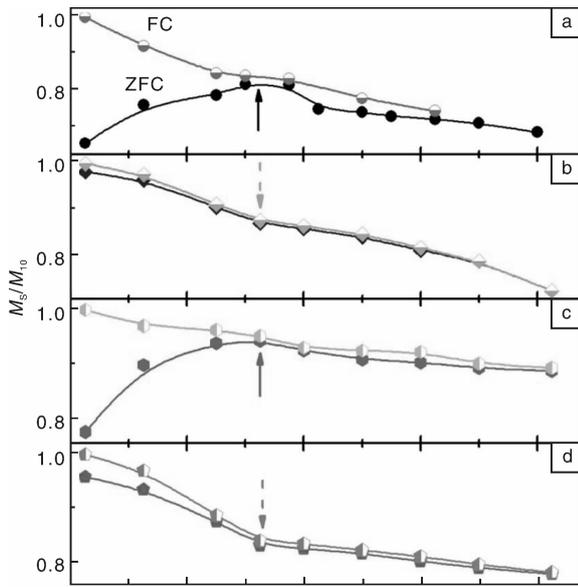


图 12 Co(3 nm)/Cr₂O₃(6 nm)/Fe(10 nm) (a), Fe(3 nm)/Cr₂O₃(6 nm)/Ni₈₀Fe₂₀(10 nm) (b), Co(3 nm)/Cr₂O₃(6 nm)/Co(10 nm) (c) 和 Fe(3 nm)/Cr₂O₃(6 nm)/Fe(10 nm) (d) 在场冷、零场冷下饱和磁化强度随温度的变化关系曲线^[56]

Fig. 12 Dependence of saturation magnetization on temperature after ZFC and FC for Co(3 nm)/Cr₂O₃(6 nm)/Fe(10 nm) (a), Fe(3 nm)/Cr₂O₃(6 nm)/Ni₈₀Fe₂₀(10 nm) (b), Co(3 nm)/Cr₂O₃(6 nm)/Co(10 nm) (c), and Fe(3 nm)/Cr₂O₃(6 nm)/Fe(10 nm) (d)^[56]

该值随温度单调变化，由该公式可知，层间耦合强度受 FM 材料的影响。由于 Co/Cr₂O₃ 界面处 Co 的 Δr 要大于 Fe/Cr₂O₃ 的情况，随着温度的升高，当层间耦合强度的增加不足以补充界面耦合的减少是，就会出现明显的脱耦合现象(如图 10 中样品 4)。由于 Ni₈₀Fe₂₀/Cr₂O₃ 界面处 Ni₈₀Fe₂₀ 的 Δr 更小，加上小的界面耦合作用，使得样品 2 在整个温区都没有出现很好的耦合效应。

5 铁磁层厚度对交换耦合的影响

在交换偏置自旋阀铁磁层材料选取时，一般选用自旋相关散射大的材料，如 (Co、Fe、CoFe、NiFe、NiFe-Co、CoFeB 等)。在此基础上，尽可能选用交换耦合效应强的铁磁材料。交换各向异性强度一般可以用单向各向异性常数 J_{ex} 来衡量，表示铁磁/反铁磁界面处自旋对铁磁层磁矩钉扎的强弱。早期就有文献报告，铁磁/反铁磁界面处单向各向异性常数 J_{ex} 与铁磁层的饱和磁化强度 M_s 成非线性关系： $J_{ex} = \alpha M_s^{0.5}$ ，这意味着大的铁磁层磁矩将会导致大的交换耦合强度^[60-62]。如果他们的发现能够解释铁磁层对交换耦合强度的影响，那么具有最大饱

和磁矩的 Fe₆₅Co₃₅ 将是一个最佳的铁磁层材料。但后续有研究表明，Co₇₀Fe₃₀ 系列的铁磁薄膜与反铁磁之间的交换耦合能是强于 Fe₆₅Co₃₅ 铁磁薄膜材料的^[63]。这里，我们采用饱和磁化强度相差不多、但磁晶各向异性性能截然不同的 Co 和 Ni₈₀Fe₂₀，用来考察和讨论铁磁层对交换偏置强度的影响。我们发现，铁磁层对交换耦合强度产生的差异甚大，这种差异和铁磁层的各向异性的相关性要强于和铁磁层饱和磁化强度的相关性。而且这种铁磁/反铁磁交换耦合强度还不只是单纯地出现在薄膜界面，它需要铁磁材料达到一定的厚度才能完全建立和显现出来^[64]。

为了考察铁磁层对交换偏置效应的影响，我们制备了两组样品：Si(100)/Ta(10 nm)/NiO(5 nm)/Co(t nm)/Ni₈₀Fe₂₀(6- t nm)/Ta(5 nm) 和 Si(100)/Ta(10 nm)/NiO(5 nm)/Ni₈₀Fe₂₀(t nm)/Co(6- t nm)/Ta(5 nm)。两组样品的交换偏置场是通过将样品在 79.58 kA·m⁻¹ 的冷却场下从室温冷却到 10 K 的低温下测得的。第二组样品中，虽然 Ni₈₀Fe₂₀ 插层只有 1~2 nm 的厚度，交换耦合的强度就开始迅速下降。这种急剧下降的趋势，也间接地说明了界面自旋磁结构对于交换耦合效应的重要性。而在第一组数据中，当我们将 Co 层插入到 NiO/Ni₈₀Fe₂₀ 的界面时，交换偏置场起初增加得很缓慢，而当 Co 插层的厚度增加到 4 nm 时，交换偏置场开始快速增加。交换耦合能可以用以下公式表示： $\sigma = H_E \cdot M_F \cdot t_F$ ，其中 σ 为铁磁/反铁磁单位面积的交换耦合能， M_F 和 t_F 分别为铁磁层的饱和磁化强度及厚度。图 13 给出了两组样品中铁磁 Co 及 Ni₈₀Fe₂₀ 插层的厚度对 NiO 反铁磁基交换偏置薄膜的单位面积交换耦合能的影响。

为了研究薄膜样品的结构特性，我们分析了样品的 XRD 谱。由于样品中薄膜厚度非常薄，要获得很精确明显的 XRD 谱具有一定难度。尽管如此，我们还是确认到了在我们的薄膜中，Co 呈现 fcc(111) 结构，而 NiFe 呈现出明显的 (111) 结构。图 14 给出了 (a) Ta(10 nm)/NiO(5 nm)/Co(6 nm)/Ta(5 nm) and (b) Ta(10 nm)/NiO(5 nm)/Ni₈₀Fe₂₀(6 nm)/Ta(5 nm) 的 XRD 谱。

图 15 给出了 NiO/Ni₈₀Fe₂₀(5 nm)/Co(1 nm) (15a), NiO/Ni₈₀Fe₂₀(1 nm)/Co(5 nm) (15b), NiO/Co(1 nm)/Ni₈₀Fe₂₀(5 nm) (15c), 和 NiO/Co(5 nm)/Ni₈₀Fe₂₀(1 nm) (15d) 4 个样品在 79.58 kA·m⁻¹ 冷却磁场下从室温冷却至 10 K 后测得的磁滞回线。样品 NiO/Ni₈₀Fe₂₀(5 nm)/Co(1 nm) 和 NiO/Co(1 nm)/Ni₈₀Fe₂₀(5 nm) 的交换耦合效应相对来说比较小，而样品

NiO / Ni₈₀Fe₂₀ (1 nm)/Co (5 nm) 的交换偏置场有 87.54 kA · m⁻¹, 矫顽力为 167.12 kA · m⁻¹, 样品 NiO/Ni₈₀Fe₂₀ (1 nm)/Co (5 nm) 中得到的交换偏置场高达 214.87 kA · m⁻¹, 矫顽力为 278.53 kA · m⁻¹。

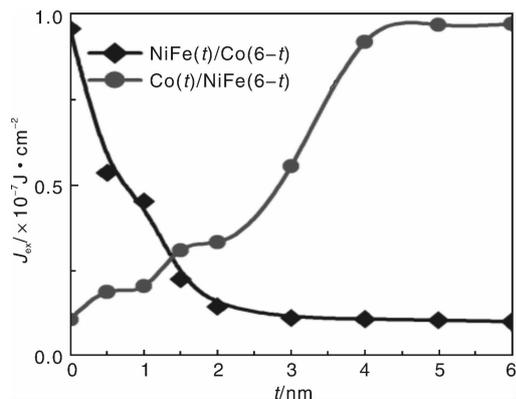


图 13 薄膜的交换耦合能随界面处的铁磁插层厚度的变化^[64]

Fig. 13 Dependence of the interfacial unidirectional energy density (J_{ex}) of samples (a) NiO(5 nm)/Co(t nm)/Ni₈₀Fe₂₀(6 - t nm) and (b) NiO(5 nm)/Ni₈₀Fe₂₀(t nm)/Co(6 - t nm) on the thickness of the inserted (a) Co layer and (b) Ni₈₀Fe₂₀ layer, respectively, measured at 10 K^[64]

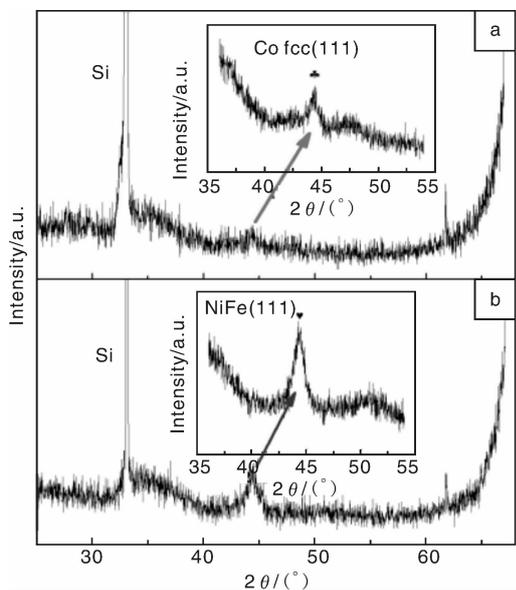


图 14 (a) Ta(10 nm)/NiO(5 nm)/Co(6 nm)/Ta(5 nm) 和 (b) Ta(10 nm)/NiO(5 nm)/Ni₈₀Fe₂₀(6 nm)/Ta(5 nm) 的 XRD 谱图^[64]

Fig. 14 XRD patterns of samples: (a) Ta(10 nm)/NiO(5 nm)/Co(6 nm)/Ta(5 nm) and (b) Ta(10 nm)/NiO(5 nm)/Ni₈₀Fe₂₀(6 nm)/Ta(5 nm)^[64]

以上的定量分析, 不但说明了铁磁/反铁磁界面处磁结构的重要性和复杂性, 我们还可以从中通过比较得

出: $\sigma(\text{Co/NiO}) \gg \sigma(\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\text{NiO})$ 。可以看出, 界面的交换耦合能并不是遵从由铁磁饱和和磁化强度来决定的规律。

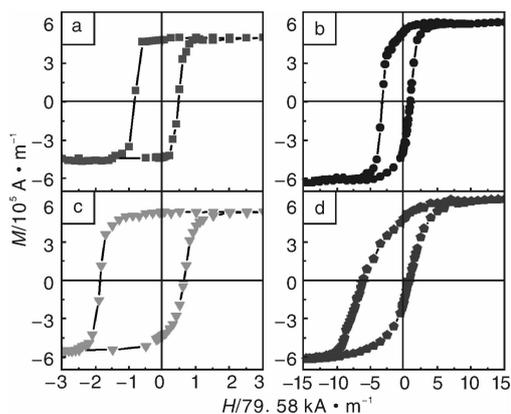


图 15 不同样品经过冷场到 10 K 的磁滞回线^[64]

Fig. 15 Hysteresis loops at 10 K of the samples (a) NiO/Co(1 nm)/Ni₈₀Fe₂₀(5 nm), (b) NiO/Ni₈₀Fe₂₀(1 nm)/Co(5 nm), (c) NiO/Ni₈₀Fe₂₀(5 nm)/Co(1 nm), and (d) NiO/Co(5 nm)/Ni₈₀Fe₂₀(1 nm) measured after FC from 300 K in an applied field of $1 \times 79.58 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$ ^[64]

我们同时还注意到在我们的实验中, 铁磁/反铁磁界面处的交换耦合能的建立需要一个过程。而不是如我们通常所理解的: 一旦铁磁/反铁磁界面确定, 交换耦合能就建立起来了, 这种交换耦合能的建立, 不依赖于非界面处的“临近”铁磁层情况。基于以上实验事实, 为了更清晰地展现我们关于界面交换耦合能的合理推测, 我们进行了如下的验证实验。

根据交换偏置的一些经典理论模型, 铁磁/反铁磁界面的交换耦合能密度可以表示为: $\sigma = H_E \cdot M_F \cdot t_F$, 其中 σ 为铁磁/反铁磁单位面积的交换耦合能, M_F 和 t_F 分别为铁磁层的饱和磁化强度及厚度。我们制备了如下两组样品: (a) Si(100)/Ta(10 nm)/NiO(5 nm)/Co(t nm)/Ta(5 nm) 和 (b) Si(100)/Ta(10 nm)/NiO(5 nm)/Ni₈₀Fe₂₀(t nm)/Ta(5 nm), 分别采用 79.58 kA · m⁻¹ 的冷却场冷却至 10 K 的低温, 通过磁滞回线测量得到各自的交换耦合能 H_E , 图 16 给出的是以上两组样品测得的交换耦合能 H_E 和铁磁层厚度的倒数 ($1/t$) 依赖关系。

从我们的实验结果中可以看到, 当铁磁层厚度大于 5 nm 时, 两组实验样品中获得的交换偏置场倾向与厚度的倒数成正比关系。而由于界面交换耦合能 $\sigma = H_E \cdot M_F \cdot t_F$ 可知, 当铁磁层厚度大于 5 nm 时, 两组实验样品中获得的界面交换耦合能是一个恒定的常数。尽管如此, 当铁磁层的厚度范围 $t \leq 4 \text{ nm}$ 时, 是不再适用的, 计算出来的界面交换耦合能 σ 是随着铁磁层厚度增加而

增加的。

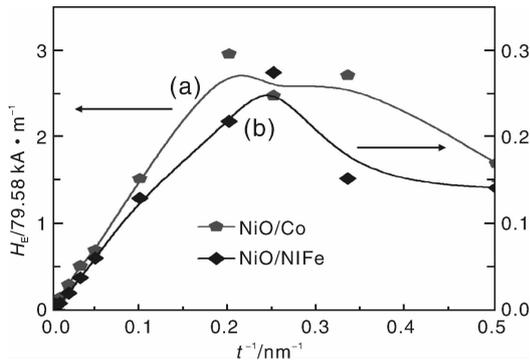


图 16 交换偏置场和铁磁层厚度倒数的依赖关系^[64]

Fig. 16 The magnitude of the exchange bias field (H_E) of samples (a) NiO(5 nm)/Co (t nm) and (b) NiO(5 nm)/Ni₈₀Fe₂₀ (t nm) vs the inverse of the thickness of FM layer ($1/t_F$), respectively, measured at 10 K after field cooling in $1 \times 79.58 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$ from 300 K^[64]

早期的研究结果把这种现象归结为薄膜太薄，从而在生长起来后会出现不连续，薄膜结构和厚度还会面临着难以测量的问题。这种解释或许有其合理性，而我们注意到，早在 1997 年 Gökemeijer 就提出了交换偏置效应是一种长程的相互作用。他利用贵金属 (Au, Ag, Cu 等) 作为铁磁/反铁磁界面之间的插层，观察到插层的厚度达到 4 nm 时，交换偏置效应仍然可以很好地存在于铁磁/贵金属/反铁磁的薄膜体系中^[65]。从这个角度看，交换偏置界面耦合能的建立，很可能不只是反铁磁和界面处的铁磁层磁矩交互作用的结果，还很有可能受到反铁磁层自旋和离界面处 0~4 nm 的铁磁层磁矩交互作用的贡献。也就是说，铁磁/反铁磁的交换耦合界面能随着铁磁层厚度的增加，很可能是一个逐步建立的过程，只是铁磁层磁矩的交换作用，对铁磁/反铁磁界面交换耦合能的贡献，会随着铁磁磁矩与铁磁/反铁磁界面距离的加大而衰减。界面交换耦合能在铁磁层厚度大于 5 nm 之后，才真正建立起来，并最终保持一个恒定值。

6 调控 [Pt/Co]_n/NiFe/NiO 异质结中的交换偏置效应

传统的交换偏置都是 FM/AFM 通过磁场冷却或加磁场溅射的方法获得的，并且大多集中在具有面内取向的薄膜中。然而在垂直各向异性的薄膜体系，也可以观察到交换偏置。此外，在具有垂直和面内取向的 FM/FM 双层膜中，可以通过预加磁场的方法，在面内的铁磁薄膜中借助 FM 间的界面交换耦合作用，可等温实现交换偏置效应^[66-67]。

通过构造具有垂直和平行取向的铁磁/铁磁/反铁磁 [Pt/Co]_n/NiFe/NiO 异质结，施加预加磁场和冷却场实现等温和场冷调控交换偏置效应，实现了交换偏置的 4 种状态^[68]。[Pt/Co]₅/NiFe(t_{NiFe})/NiO(5 nm) 异质结垂直方向的磁滞回线如图 17 所示。 $t_{\text{NiFe}} = 2 \text{ nm}$ 时，是矩形的回线，说明两层铁磁层耦合在一起，磁化翻转过程首先是畴的形核，紧接着是畴壁的快速移动。 $t = 5 \text{ nm}$ 时，回线是两部分的叠加，具有面内各向异性的 NiFe 层，首先从垂直方向转到面内，然后 [Pt/Co]₅ 层在 $37.41 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$ 时突然翻转。随着 t_{NiFe} 的增加，矫顽力和剩磁比下降，转换场分布也变得 wider。

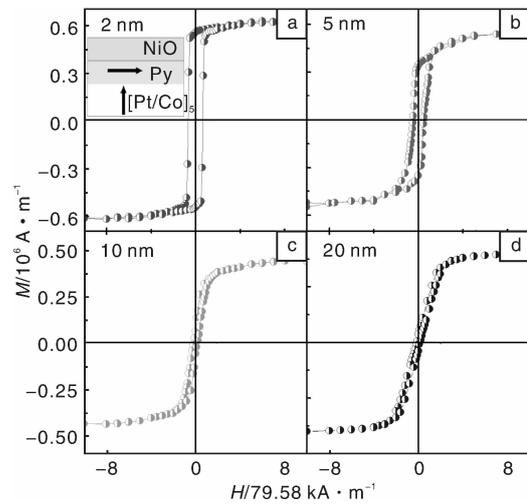


图 17 [Pt/Co]₅/NiFe(t)/NiO(5 nm) 室温垂直方向的磁滞回线^[68]

Fig. 17 Out-of-plane hysteresis loops at 295 K for [Pt/Co]₅/NiFe(t)/NiO(5 nm) heterostructures with $t_{\text{NiFe}} = 2, 5, 10, 20 \text{ nm}$ ^[68]

图 18 是 10K 下样品面内方向的磁滞回线。如图 17c 所示，施加 $\pm 238.74 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$ 面内磁场足以使 NiFe 饱和，而不能使 [Pt/Co]₅ 饱和。[Pt/Co]₅/NiFe(5 nm) 在 ZFC 到 10K 后，如图 17a，回线无偏移；然后预加 $\pm 1591.6 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$ 的面内饱和磁场，回线分别向左或向右偏移，同时，有垂直方向的偏移。这是由于预加饱和场在 [Pt/Co]₅/NiFe(5 nm) 界面产生了未补偿磁矩，其与 NiFe 层的交换耦合产生了交换偏置效应。预加磁场在 [Pt/Co]₅ 层诱导的面内未补偿磁矩来源于 [Pt/Co]₅/NiFe(5 nm) 界面处不同取向的闭合磁畴，且未补偿磁矩可随预加场的方向变化而改变，这提供了一种等温调控交换偏置的手段。在 [Pt/Co]₅/NiFe(5 nm)/NiO(5 nm) 异质结中，如图 18b，FC 后，回线 H_E 是 $12.73 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$ ；然后再预加 $1591.6 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$ 面内饱和场， H_E 增加到 $19.1 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$ ；预加 $-1591.6 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$ 饱和场， H_E 变到 $6.37 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$ ，且反向。[Pt/Co]₅/

NiFe(5 nm)界面可逆的交换耦合与 NiFe(5 nm)/NiO(5 nm)界面不可逆的交换耦合的叠加导致了这种偏置的差异。

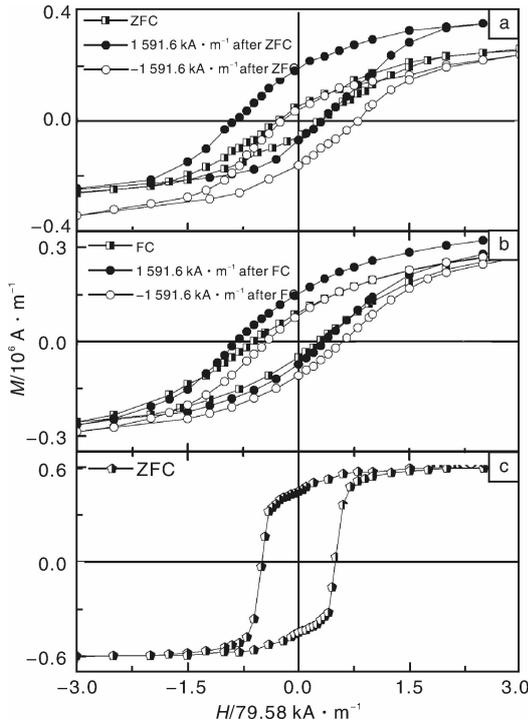


图 18 10 K 的面内小回线: (a) [Pt/Co]₅/NiFe(5 nm)的零场冷(正方形), 零场冷后 1 591.6 A · m⁻¹饱和(实心圆)和 -1 591.6 kA · m⁻¹饱和(空心圆); (b) [Pt/Co]₅/NiFe(5 nm)/NiO(5 nm)的 238.74 kA · m⁻¹场冷(正方形), 238.74 kA · m⁻¹场冷后 1 591.6 kA · m⁻¹饱和(实心圆)和 -1 591.6 kA · m⁻¹饱和(空心圆); (c) 零场冷 NiFe(5 nm)/NiO(5 nm)面内的回线^[68]

Fig. 18 In-plane minor hysteresis loops at 10 K for (a) [Pt/Co]₅/NiFe(5 nm), ZFC (square), saturated with 1 591.6 kA · m⁻¹ (solid circle) and -1 591.6 kA · m⁻¹ (open circle) after ZFC. (b) [Pt/Co]₅/NiFe(5 nm)/NiO(5 nm) after 238.74 kA · m⁻¹ FC (square), saturated with 1 591.6 kA · m⁻¹ (solid circle), and -238.74 kA · m⁻¹ (open circle) after 238.74 kA · m⁻¹ FC. (c) In-plane loops at 10 K for NiFe(5 nm)/NiO(5 nm) bilayers after ZFC^[68]

图 19 证实了这一点, 当温度高于某一临界温度时(120 K, 可能是 NiO 的冻结温度), 传统 NiFe/NiO 界面的交换偏置消失, ZFC 和 FC 后 [Pt/Co]₅/NiFe(5 nm)/NiO(5 nm) 的偏置基本相同。在室温仍然具有交换偏置, 这对工业应用有益。

通过研究面内预加场 H_{set} 与 H_E 的关系, 进一步弄

清楚 [Pt/Co]₅ 层对异质结磁性的影响。如图 20, FC 到 10 K 后, 预加不同的面内磁场, 当 H_{set} 小于 477.48 kA · m⁻¹ 时, H_E 和 H_C 变化较小, 偏置主要来自于场冷诱导 FM/AFM 界面的偏置; 当 H_{set} 大于 477.48 kA · m⁻¹ 时, 超过了 [Pt/Co]₅ 层的各向异性场^[30], 在 [Pt/Co]₅/NiFe(5 nm) 界面的 [Pt/Co]₅ 层产生了未补偿磁矩, 与 NiFe 层的交换耦合作用使 H_E 迅速增加。所以在这种异质结中, 即使场冷在 FM/AFM 界面已经建立了交换偏置, 仍然可以通过预加磁场实现等温调控交换偏置效应。

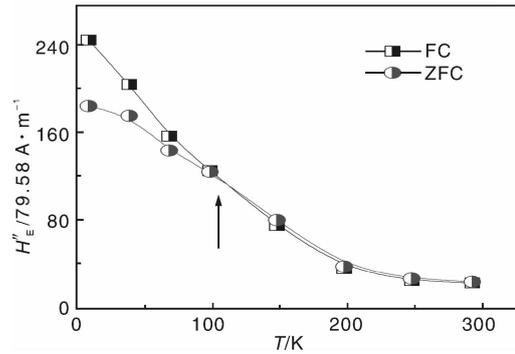


图 19 10 K 时 [Pt/Co]₅/NiFe(5 nm)/NiO(5 nm), ZFC 和 FC 后再加饱和场后, 面内的 H_E 随 T 关系^[68]

Fig. 19 In-plane set magnetic field dependence of in-plane H''_E and H''_C for [Pt/Co]₅/NiFe(5 nm)/NiO(5 nm) heterostructures at 10 K after FC at 238.74 kA · m⁻¹^[68]

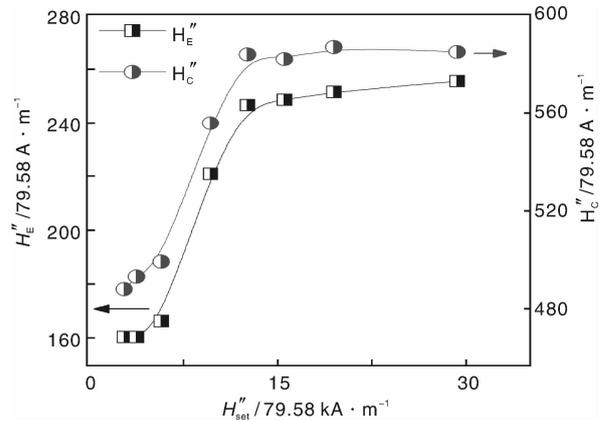


图 20 样品 [Pt/Co]₅/NiFe(5 nm)/NiO(5 nm) 在 238.74 kA · m⁻¹ 面内场冷, 10 K 下然后加饱和场后的面内 H_E 和 H_C 随预加场的关系^[68]

Fig. 20 dependence of in-plane H''_E at 10 K of FC (square) and ZFC (circle) on H''_{set} for [Pt/Co]₅/NiFe(5 nm)/NiO(5 nm) heterostructures. The data were measured after applying 1 591.6 kA · m⁻¹ at 10 K following ZFC and FC processes, respectively^[68]

图 21 给出了异质结中 H_E 和 H_C 与 NiFe 厚度 t_{NiFe} 的关系，与传统 FM/AFM 体系有的规律 $H_E = \Delta\sigma/M_{FM}t_{FM}$ 类似^[69]。并且所有这种异质结中 FC 的 H_E 大于 ZFC 的 H_E 。

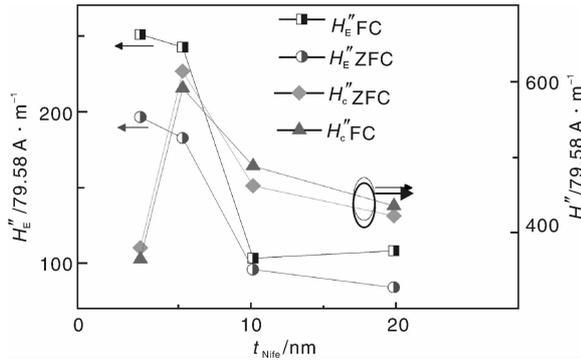


图 21 ZFC 和 FC 到 10 K，加 $1\ 591.6\ \text{kA} \cdot \text{m}^{-1}$ 饱和场后，面内 H_E 和 H_C 与 NiFe 厚度的关系^[68]

Fig. 21 dependence of in-plane H'_E and H'_c on NiFe thickness for $[\text{Pt/Co}]_5/\text{NiFe}(t)/\text{NiO}(5\ \text{nm})$ heterostructures with $t_{\text{NiFe}} = 2, 5, 10, 20\ \text{nm}$ at 10 K after saturated with $1\ 591.6\ \text{kA} \cdot \text{m}^{-1}$ following ZFC and FC process^[68]

所以通过预加面内磁场和冷却场的方式，在易轴垂直的 $[\text{Pt/Co}]_n/\text{NiFe}/\text{NiO}$ 异质结中实现了等温调控偏置和场冷诱导交换偏执，预加场在 $[\text{Pt/Co}]_n/\text{NiFe}$ 界面诱导了随外场可逆的偏置，而场冷在 NiFe/NiO 界面诱导的不可逆偏置，且两个界面的偏置可以叠加，从而获得了偏置的 4 种状态，并且在室温也有交换偏置。

7 纳米反点阵列中的交换偏置效应及热稳定性

当材料的尺度降低到磁性材料的特征长度范围内（畴壁宽度，交换长度等），材料的磁性将有很大的变化^[70-71]。在电子束光刻，嵌段共聚物模板等多种制备阵列化纳米结构的方法中，使用阳极氧化铝 (AAO) 模板法制备纳米反点阵列是一种简单、低成本的方法。目前关于纳米结构薄膜中的交换偏置是增大或减小尚存在争议，此外，纳米结构的热稳定性也引起人们的关注，为此，我们研究了 AAO 模板上制备的 FM/AFM 反点阵列的交换偏置及其热稳定性^[72-74]。

采用阳极氧化法制备的 30 m 厚的 AAO 模板，Si (001) 和 Al_2O_3 (0001) 为基片，通过磁控溅射的方法，分别制备了 FM/AFM 的 Co/NiO 反点阵列薄膜和连续薄膜。如图 22a 所示纳米反点阵列薄膜的 SEM 形貌图，孔径 40 nm，孔间距为 50 nm。由于大的孔深/径比值，

薄膜分布在 AAO 模板的表面和孔壁的顶端，形成锯齿状的薄膜，没有材料到达孔洞的底部，如图 22a 中的插图所示。图 22b 给出了 AAO 模板的三维示意图，箭头代表剩磁状态下磁矩的方向，在孔边缘和壁上的磁矩偏离面内方向。

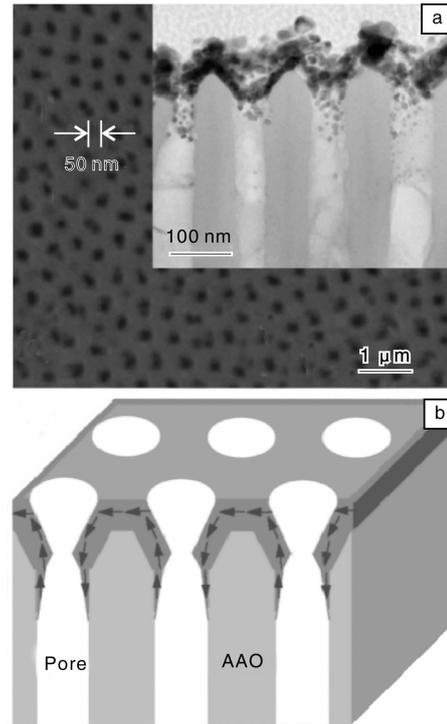


图 22 (a) $\text{Ag}(10\ \text{nm})/\text{Co}(8\ \text{nm})/\text{NiO}(5\ \text{nm})/\text{Ag}(5\ \text{nm})$ 反点阵列的 SEM 图，插图为相应的 TEM 截面图，(b) 反点阵列的三维示意图，箭头表示剩磁状态下磁矩的方向^[74]

Fig. 22 (a) SEM image of $\text{Ag}(10\ \text{nm})/\text{Co}(8\ \text{nm})/\text{NiO}(5\ \text{nm})/\text{Ag}(5\ \text{nm})$ antidot arrays (Inset: cross-sectional TEM image of the antidot arrays) and (b) three-dimensional sketch of the antidot arrays, the arrows indicate the magnetization direction of magnetic films at remanence^[74]

图 23 给出了场冷后 10 K 时 $\text{Ag}(10\ \text{nm})/\text{Co}(t_{Co})/\text{NiO}(5\ \text{nm})/\text{Ag}(5\ \text{nm})$ 反点阵列和连续薄膜的面内磁滞回线。所有样品都存在交换偏置。在 $t_{Co} < 5\ \text{nm}$ 的连续薄膜表现非对称磁化翻转和大的矫顽力。 $t_{Co} = 1.5\ \text{nm}$ 的反点阵列薄膜中 H_E 和 H_C 都较小；当 $t_{Co} = 3\ \text{nm}$ 时，回线中出现台阶，表现二步磁化翻转过程，且反点阵列的回线比连续膜更加倾斜，表明反点阵列中存在三维效应，其磁矩的排列如图 22b 所示。

如图 24 所示，反点阵和连续薄膜的 H_E 和 H_C 与 t_{Co} 关系，连续膜中 H_E 是单调下降的，与 FM/AFM 体系的典型界面效应对应；在反点阵列中， H_E 随 t_{Co} 先上升，在 $t_{Co} = 8\ \text{nm}$ 达到最大，然后下降。 $t_{Co} > 5\ \text{nm}$ 时，反点阵列的 H_E 大于连续膜的 H_E 降，这来自于孔洞的钉

扎效应。

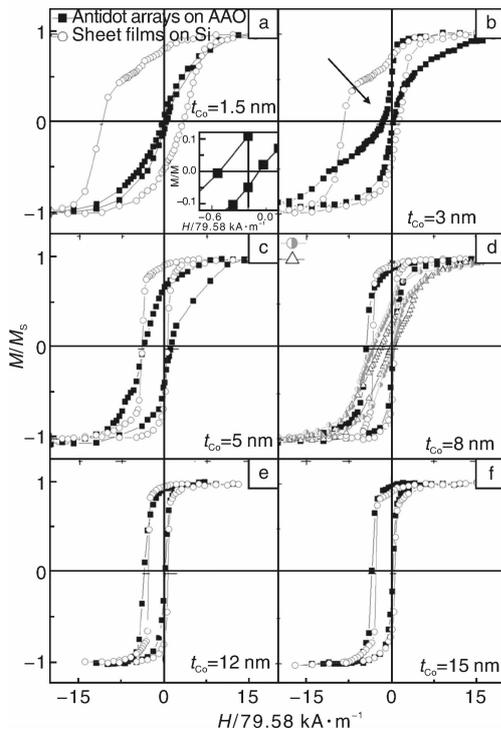


图 23 (a) ~ (f) 不同厚度 Co 膜的 Ag(10 nm)/Co(t_{Co})/NiO(5 nm)/Ag(5 nm) 在 AAO 上的反点阵列和 Si 上的连续膜的面内磁滞回线, (a) 中插图是反点阵列磁滞回线的放大图, (c) 中另外两条回线是反点阵列与连续膜垂直方向的磁滞回线^[74]

Fig. 23 (a) - (f) In-plane hysteresis loops of Ag(10 nm)/Co(t_{Co})/NiO(5 nm)/Ag(5 nm) antidot arrays on AAO (solid squares) and sheet films on Si (open circles) with t_{Co} = 1.5, 3, 5, 8, 12, 15 nm. Inset in (a): the enlarged view of hysteresis loop of antidot arrays with t_{Co} = 1.5 nm. The two additional hysteresis loops in (c): out-of-plane hysteresis loops of antidot arrays (half-filled circle) and of sheet films on Si (open triangle)^[74]

当 $t_{Co} \leq 5$ nm 时, 反点阵列的 H_E 小于连续膜的 H_E 降, 这是由于孔边缘和壁上的磁矩偏离面内方向导致的。当 $t_{Co} \geq 5$ nm, 反点阵列的 H_c 大于连续膜, 来自于孔洞对畴壁运动的钉杂。在 Si(001) 和 $Al_2O_3(0001)$ 上的连续膜与反点阵列相比, 有同样的变化规律, 这排除了基片对交换偏置的影响。如图 24b 中的插图所示, XRD 结果表明 NiO 具有(111)取向。NiO 在(111)面内具有铁磁平行排列, 而在相邻(111)面具有反平行排列^[75], 通过文献中的次近邻的交换劲度 $A_2 = 6.7 \times 10^{-14}$ J/cm³, $K_2 = 1.5 \times 10^{-2}$ J/cm³ 估算了平行于 NiO(111)畴壁的宽度 $\delta_{AF} = (A_2/K_2)^{1/2} = 66$ nm。在反点

阵列中, 孔洞减小了反铁磁薄膜的畴, 导致界面耦合效应增强。根据随机场模型^[76], 畴的尺寸主要决定于铁磁层内的铁磁交换作用以及由于界面交换耦合作用到铁磁层上的随机场, 并且 H_E 反比于畴的尺寸。反点阵列与连续膜相比, 纳米孔减小了铁磁层的畴, 增加了随机场, 进而使 H_E 增加。然而, 当 $t_{Co} \leq 5$ nm 时, 反点阵列中的 H_E 小于连续膜, 这是由于模板中的三维效应, 导致孔边缘和壁上的磁矩偏离面内方向, 减小了 H_E 。并且, 如图 23d, $t_{Co} = 8$ nm 的反点阵列与连续膜垂直方向的 H_E 都小于它们各自水平方向的 H_E 。

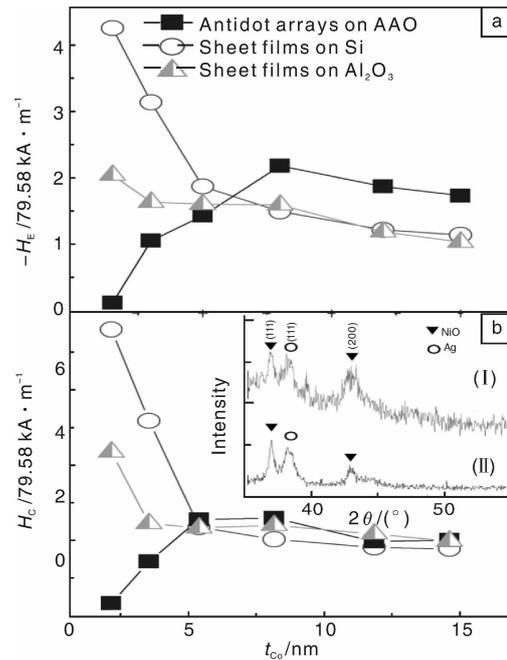


图 24 AAO 上的反点阵列和 Si 和 Al_2O_3 上的连续膜的 H_E (a) 和 H_C (b) 与 t_{Co} 的关系, 插图为 Ag(10 nm)/Co(8 nm)/NiO(5 nm)/Ag(5 nm) 反点阵列与连续膜的 XRD^[74]

Fig. 24 Variation of H_E (a), H_C (b) with the Co thickness t_{Co} of antidot arrays on AAO (solid squares), of sheet films on Si and Al_2O_3 (open circles and triangles, respectively). Inset: XRD patterns of Ag(10 nm)/Co(8 nm)/NiO(5 nm)/Ag(5 nm) antidot arrays (I) and sheet films on Si (II)^[74]

为了研究反点阵列的热激活效应, 测量了 H_E 随温度 T 的变化, 如图 25 所示。由图看出, 由于热激活能逐渐超过界面交换耦合能, 使得 H_E 和 H_C 随 T 升高而降低。更有意义的是, 反点阵列的冻结温度(交换偏置消失的温度 T_b)比连续膜要高, 这说明连续膜中更高的热激活效应。此外, 反点阵列的冻结温度随 AAO 孔径 d 变化而变化, 在 $d = 40$ nm 时达到最大; 进一步增大孔径, 可能大大降低孔密度, 从而降低孔边缘和孔壁的垂直部分的贡献, 使 T_b 有所下降。

文献中很少观察到反点阵的 T_b 升高的现象, 而由

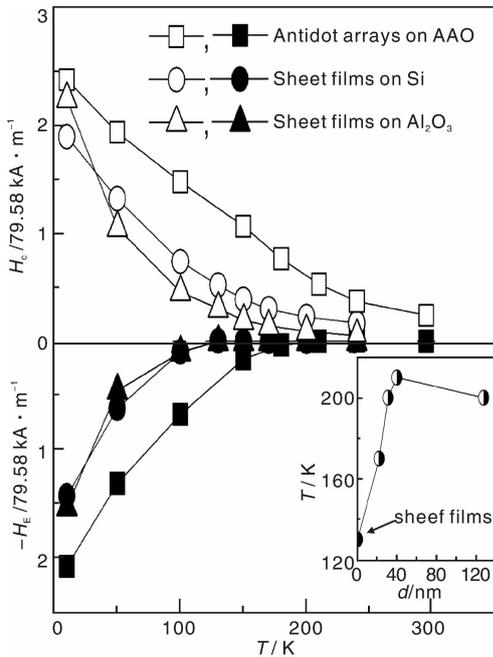


图 25 AAO 上的反点阵列 Ag(10 nm)/Co(8 nm)/NiO(5 nm)/Ag(5 nm) 与 Si 和 Al₂O₃ 上的连续膜 H_E 和 H_C 与温度的关系，插图是 Ag(10 nm)/Co(8 nm)/NiO(5 nm)/Ag(5 nm) 反点阵列的冻结温度 T_b 随 AAO 孔径 d 的关系^[74]

Fig. 25 Temperature dependence of H_E and H_C of Ag(10 nm)/Co(8 nm)/NiO(5 nm)/Ag(5 nm) antidot arrays with pore diameter of 40 nm (squares), and sheet films on Si and Al₂O₃ (circles and triangles). Inset: variation of T_b with pore diameters d for Ag(10 nm)/Co(8 nm)/NiO(5 nm)/Ag(5 nm) antidot arrays and for sheet films^[74]

于样品的三维效应，孔洞边缘和壁上产生了垂直膜面的磁矩，使得 T_b 升高。根据随机场模型，界面耦合能与畴壁能的竞争使反铁磁变成多畴态，H_E 与反铁磁畴壁能 H_E ∝ (A_{AF}K_{AF})^{1/2} 相关。假设反铁磁交换强度 A_{AF} 不随温度变化，且反铁磁各向异性 K_{AF} = K(0)(1 - T/T_N)²，得到下式：

$$H_E \propto \sqrt{A_{AF}K_{AF}(0)}(1 - T/T_N)$$

用 T_b 替代 T_N，则有^[77]：

$$H_E \propto \sqrt{A_{AF}K_{AF}(0)}(1 - T/T_b)$$

考虑垂直各向异性和面内各向异性，NiO 的畴壁能可以表示为：

$$\sigma_{AF} = 2 \sqrt{A_{AF}K_1} \cos\alpha + 2/3 \sqrt{2A_{AF}K_2} \cos6\beta$$

其中 α 和 β 是与 NiO(111) 面有关的两个角度。进而 H_E 与 T 的关系可表达为^[75]：

$$H_E \propto C^{(1)}(1 - T/T_b^{(1)})^{\gamma^{(1)}} + C^{(2)}(1 - T/T_b^{(2)})^{\gamma^{(2)}}$$

其中，(T_b⁽¹⁾, γ⁽¹⁾) 和 (T_b⁽²⁾, γ⁽²⁾) 分别由随温度变化的

K₁ 和 K₂ 决定，C⁽¹⁾ 和 C⁽²⁾ 是常数。在连续膜中，NiO 畴壁能主要由面内各向异性常数 K₂ 决定，而垂直各向异性常数 K₁ 贡献小，所以 H_E 随 T 的变化主要由面内各向异性常数 K₂ 决定。而在反点阵列中，由于孔边缘和壁上的垂直磁矩的作用，垂直各项异性常数 K₁ 起更大的作用，反点阵中更大的 K₁ 使其 T_b 比连续膜高。反点阵列中更高的冻结温度，表明这种纳米结构具有更高的热稳定性，在自旋电子学器件领域有很大吸引力。

我们研究了 Co/NiO 反点阵列和连续薄膜的交换偏置和热稳定性。反点阵列在 t_{Co} = 8 nm 时 H_E 出现最大值。与连续膜相比，反点阵列既能增大 H_E，也能减小 H_E，这是由于在孔洞边缘和壁上的磁矩的偏离导致的。反点阵具有更高的热稳定性，有利于在自旋电子学上的应用。解释了文献中关于阵列化纳米结构的交换偏置和热稳定性的争议。

8 结 语

在 Co/AF/Fe (AF 为绝缘体的 NiO, Cr₂O₃ 和金属 Cr) 3 层膜体系中发现了 AF/FM 间的界面耦合与两 FM 间层间耦合随温度变化的竞争关系，在低温下界面耦合作用占主导地位，这种耦合作用随温度升高而减弱；层间耦合作用随温度单调变化，绝缘体和金属 AF 随温度升高分别增加和减小。两种耦合作用使得绝缘体和金属隔离层体系随温度变化表现很大的差异。在 Co(3 nm)/Cr₂O₃(t)/Fe(10 nm) 体系中，两种耦合作用强度随着中间层厚度增加而减弱，使得两种耦合作用的平衡温度随厚度增加逐渐往低温偏移，此外，AF/FM 间的界面耦合强度和 FM 间的层间耦合作用对体系中电子输运性能有很大的影响。在 FM/AF/FM 3 层膜体系中，FM 层的磁晶各向异性和自旋非对称反射系数能影响 AF/FM 间的界面耦合强度和 FM 间的层间耦合强度，通过固定 AF，采用不同的 FM (Co, Fe, Fe₈₀Ni₂₀) 证明了这一结论。

铁磁层对 FM/AFM 的交换耦合强度的影响甚大，这种影响和铁磁层的各向异性的相关性要强于和铁磁层饱和磁化强度的相关性。当铁磁层厚度大于 5 nm 时，界面交换耦合能才真正建立起来，并最终保持一个恒定值。

通过面内预加场和场冷的方式，在易轴互相垂直的 [Pt/Co]_n/NiFe/NiO 异质结中实现了交换偏置的四种状态，可等温调控偏置。研究了 Co/NiO 反点阵列和连续膜的交换偏置，与连续膜相比，纳米反点阵列既能增大偏置，也能减小偏置，这是由于其独特的三维效应导致；此外还发现由于孔边缘和壁上的磁矩的作用，使反

点阵列具有更高的热稳定性。

参考文献 References

- [1] Prinz G A. Magneto-electronics[J]. *Science*, 1998(282): 1 660 - 1 663.
- [2] Jiao Zhengkuan(焦正宽), Cao Guanghan(曹光旱). *Magneto electron Tronics*(磁电子学)[M]. Hangzhou: Zhejiang University Press, 2005: 1 - 3.
- [3] Parkin S S P, More N, Roche K P. Oscillations in Exchange Coupling and Magnetoresistance in Metallic Superlattice Structure: Co/Ru, Co/Cr, and Fe/Cr [J]. *Phys Rev Lett*, 1990, 64(19): 2 304 - 2 307.
- [4] Parkin S S P, Bhadra R, Roche K P. Oscillatory Magnetic Exchange Coupling Through Thin Copper Layers[J]. *Phys Rev Lett* 1991, 66(16), 2 152 - 2 155.
- [5] Parkin S S P. Systematic Variation of the Strength and Oscillation Period of Indirect Magnetic Exchange Coupling Through the 3d, 4d and 5d Transition Metals[J]. *Phys Rev Lett*, 1991, 67(25): 3 598 - 3 601.
- [6] Inomata K, Saito Y. Saturation Fields in Co-Fe/Cu Multilayers with Giant Magnetoresistance: In-Plane Uniaxial Magnetic Anisotropy Effects[J]. *Appl Phys Lett*, 1992, 61(6): 726 - 728.
- [7] Saito Y, Hashimoto S, Inomata K. Giant Magnetoresistance Dependence on Ar Acceleration Voltage in $\text{Co}_3\text{Fe}/\text{Cu}$ and $\text{Co}_3\text{Fe}/\text{Cu}$ Multilayers[J]. *Appl Phys Lett*, 1992, 60(19): 2 436 - 2 438.
- [8] Parkin S S P. Oscillations in Giant Magnetoresistance and Antiferromagnetic Coupling in $[\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}/\text{Cu}]_N$ Multilayers [J]. *Appl Phys Lett*, 1992, 60(4): 512 - 514.
- [9] Parkin S S P, Li Z G, Smith D J. Giant Magnetoresistance in Antiferromagnetic Co/Cu Multilayers[J]. *Appl Phys Lett*, 1991, 58(23): 2 710 - 2 712.
- [10] Fawcett E. Spin-Density-Wave Antiferromagnetism in Chromium [J]. *Rev Mod Phys*, 1988, 60(1): 209 - 283.
- [11] Unguris J, Celotta R J, Pierce D T. Observation of Two Different Oscillation Periods in the Exchange Coupling of Fe/Cr/Fe(100) [J]. *Phys Rev Lett*, 1991, 67(1): 140 - 143.
- [12] Unguris J, Celotta R J, Pierce D T. Magnetism in Cr Thin Films on Fe(100)[J]. *Phys Rev Lett*, 1992, 69(7): 1 125 - 1 128.
- [13] Bruno P, Chappert C. Oscillatory Coupling between Ferromagnetic Layers Separated by a Nonmagnetic Metal Spacer[J]. *Phys Rev Lett*, 1991, 67(12): 1 602 - 1 605.
- [14] Lathiotakis N. N, Gyorffy B L, Bruno E, et al. Oscillatory Exchange Coupling Across Cu1-Ni Spacers: A First-Principles Calculation of the Amplitudes and Phases Using Asymptotic Analysis [J]. *Phys Rev B*, 2000, 62(13): 9 005 - 9 014.
- [15] Okuno S N, Inomata K. Dependence on Fermi Surface Dimensions of Oscillatory Exchange Coupling in Co/Cu₁-Ni(110) Multilayers[J]. *Phys Rev Lett*, 1993, 70(11): 1 711 - 1 714.
- [16] Fretwell H M, Dugdale S B, Alam M A, et al. Fermi Surface as the Driving Mechanism for Helical Antiferromagnetic Ordering in Gd-Y alloys[J]. *Phys Rev Lett*, 1999, 82(19): 3 867 - 3 870.
- [17] Bruno P. Oscillations of Interlayer Exchange Coupling vs. Ferromagnetic-Layers Thickness[J]. *Europhys Lett*, 1993, 28(8): 615 - 620.
- [18] Johnson M T, Bloemen P J H, Coehoom R, et al. Phase Shifts in the Oscillatory Interlayer Exchange Coupling Across Cu Layers [J]. *Phys Rev Lett*, 1995, 75(25): 4 686 - 4 689.
- [19] Coehoom R, Duchateau J P W B. Composition Dependence of the Magnetoresistance and the Oscillatory Exchange Interaction in Fe-Co-Ni/Cu(fcc, 100) Multilayers[J]. *J Magn Magn Mater*, 1993, 126(1/3): 390 - 393.
- [20] Kubota H, Ishio S, Miyazaki T. Composition Dependence of Giant Magnetoresistance in $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}/\text{Cu}$ ($x = 0 - 1$) Multilayer Films[J]. *J Magn Magn Mater*, 1993, 126(1/3): 463 - 465.
- [21] Filipkowski M E, Krebs J J, Prinz G A, et al. Giant Near-90° Coupling in Epitaxial CoFe/Mn/CoFe Sandwich Structures[J]. *Phys Rev Lett*, 1995, 75(9): 1 847 - 1 850.
- [22] Swuste C H, De Jonge W J M, Gaines J M, et al. Evidence for Roughness Driven 90° Coupling in $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{NiO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ Trilayers [J]. *Phys Rev Lett*, 1999, 82(5): 1 020 - 1 023.
- [23] Yang F Y, Chien C L. Spiraling Spin Structure in Exchange-Coupled Antiferromagnetic Layer[J]. *Phys Rev Lett*, 2000, 85(12): 2 597 - 2 600.
- [24] Camarero J, Pennec Y, Vogel J, et al. Perpendicular Interlayer Coupling in $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\text{NiO}/\text{Co}$ Trilayers [J]. *Phys Rev Lett*, 2003, 91(2): 027 201.
- [25] Ounadjela K, Muller D, Dinia A, et al. Perpendicular Anisotropy and Antiferromagnetic Coupling in Co/Ru Strained Supperlattices[J]. *Phys Rev B*, 1992, 45(14): 7 768 - 7 771.
- [26] Liu Z Y, Li N, Zhang F, et al. Effect of Magnetic Field on Domain-Wall Structures in Two Antiferromagnetically Coupled Co/Pt Multilayers[J]. *Appl Phys Lett*, 2008, 93(3): 032 502.
- [27] Liu Z Y, Adenwalla S. Oscillatory Interlayer Exchange Coupling and Its Temperature Dependence in $[\text{Pt}/\text{Co}]_3/\text{NiO}/[\text{Co}/\text{Pt}]_3$ Multilayers with Perpendicular Anisotropy [J]. *Phys Rev Lett*, 2003, 91(3): 037 207.
- [28] Slonczewski J C. Conductance and Exchange Coupling of Two Ferromagnets Separated by a Tunneling Barrier[J]. *Phys Rev B*, 1989, 39(10): 6 995 - 7 002.
- [29] Bruno P. Theory of Intrinsic and Thermally Induced Interlayer Magnetic Coupling between Ferromagnetic Films Separated by an Insulating Layer[J]. *Phys Rev B*, 1994, 49(18): 13 231 - 13 234.
- [30] Baruth A, Adenwalla S. Enhanced Blocking Temperature and Isothermal Control of Hysteresis Loop Shifts in Co/NiO/[Co/Pt] Heterostructures with Orthogonal Easy Axes[J]. *Phys Rev B*, 2008, 78(17): 174 407.
- [31] Dobrich K M, Wietstruk M, Prieto J E, et al. Temperature-In-

- duced Reversal of Magnetic Interlayer Exchange Coupling [J]. *Phys Rev Lett*, 2008, 100(22): 227 203.
- [32] Wu J, Scholl J, Doran A, *et al.* Element-Specific Study of the Anomalous Magnetic Interlayer Coupling Across NiO Spacer Layer in Co/NiO/Fe/Ag(001) Using XMCD and XMLD [J]. *Phys Rev B*, 2009, 80(1): 012 409.
- [33] Brambilla A, Sessi P, Cantoni M, *et al.* Frustration-Driven Micromagnetic Structure in Fe/CoO/Fe Thin Layered Systems [J]. *Phys Rev B*, 2009, 79(17): 172 401.
- [34] Yafet Y. Rudeman-Kittel-Kasuya-Yosida Range Function of a One-Dimensional Free-Electron gas [J]. *Phys Rev B*, 1987, 36(7): 3 948 – 3 949.
- [35] Bruno P, Chappert C. Oscillatory Coupling between Ferromagnetic Layers Separated by a Nonmagnetic Metal Spacer [J]. *Phys Rev Lett*, 1991, 67(12): 1 602 – 1 605.
- [36] Erickson R P, Hathaway K B, Cullen J R. Mechanism for Non-Heisenberg-Exchange Coupling between Ferromagnetic Layers [J]. *Phys Rev B*, 1993, 47(5): 2 626 – 2 635.
- [37] Slonczewski J C. Mechanism of Interlayer Exchange in Magnetic Multilayers [J]. *J Magn Magn Mater*, 1993, 126(1/3): 374 – 379.
- [38] Edwards D M, Mathon J, Muniz R B. Oscillations of the Exchange in Magnetic Multilayers as an Analog of de Haas-van Alphen Effect [J]. *Phys Rev Lett*, 1991, 67(4): 493 – 496.
- [39] Wang Y, Levy P M, Fry J L. Interlayer Magnetic Coupling in Fe/Cr Multilayered Structures [J]. *Phys Rev Lett*, 1990, 65(21): 2 732 – 2 735.
- [40] Shi Z P, Levy P M, Fry J L. “Spin Polarization of Epitaxial Cr on Fe(001) and Interlayer Magnetic Coupling in Fe/Cr Multilayered Structures” [J]. *Phys Rev Lett*, 1992(69): 3 678 – 3 681.
- [41] Bruno P. Physical Mechanism of Oscillatory Interlayer Exchange Coupling [J]. *J Magn Magn Mater*, 1992, 116(1/2): L13 – L17.
- [42] Costa A T, d’Albuquerque e Castro J D, Muniz R B. Exchange Coupling between Iron Layers Separated by Silver and Gold [J]. *Phys Rev B*, 1997, 56(21): 13 697 – 13 700.
- [43] Ortega J E, Himpsel F J. Quantum Well States as Mediators of Magnetic Coupling in Superlattices [J]. *Phys Rev Lett*, 1992, 69(5): 844 – 847.
- [44] Bruno P. Theory of Interlayer Magnetic Coupling [J]. *Phys Rev B*, 1995, 52(1): 411 – 439.
- [45] Stiles M D. Exchange Coupling in Magnetic Heterostructures [J]. *Phys Rev B*, 1993, 48(10): 7 238 – 7 258.
- [46] Bruno P. Interlayer Exchange Coupling: a Unified Physical Picture [J]. *J Magn Magn Mater*, 1993, 121(1/3): 248 – 252.
- [47] Liu X H, Liu W, Yang F, *et al.* Temperature Dependence of Competition between Interlayer and Interfacial Exchange Coupling in Ferromagnetic/Antiferromagnetic/Ferromagnetic Trilayers [J]. *Appl Phys Lett*, 2009, 95(22): 222 505.
- [48] Nogués J, Sort J, Langlais V, *et al.* Exchange Bias in Nanostructures [J]. *Phys Rep*, 2005, (422): 065 – 117.
- [49] Ferromagnetic Materials, Edited by E P. Wohlfarth North-Holland, Amsterdam, 1980, Vol. 1, Chap. 1.
- [50] Lindner J, Rüdert C, Kosubek E, *et al.* $T^{\frac{3}{2}}$ Dependence of the Interlayer Exchange Coupling in Ferromagnetic Multilayers [J]. *Phys Rev Lett*, 2002, 88(16): 167 206.
- [51] Malozemoff A P. Random-Field Model of Exchange Anisotropy at Rough Ferromagnetic-Antiferromagnetic Interface [J]. *Phys Rev B*, 1987, (35): 3 679 – 3 682.
- [52] Blamire M G, Ali M, Leung C W, *et al.* Exchange Bias and Blocking Temperature in Co/FeMn/CuNi Trilayers [J]. *Phys Rev Lett*, 2007(98): 217 202.
- [53] Mills D L. Surface Spin-Flop State in a Simple Antiferromagnet [J]. *Phys Rev Lett*, 1968, 20(2): 18 – 21.
- [54] Lines M E. Magnetic Properties of CoCl₂ and NiCl₂ [J]. *Phys Rev*, 1963, 131(2): 546 – 555.
- [55] Liu X H, Liu W, Guo S, *et al.* Competition between Interfacial and Interlayer Exchange Coupling in Co/Cr₂O₃/Fe Trilayers [J]. *J Alloys Compd*, 2011, 509(5): 1 448 – 1 451.
- [56] Liu X H, Liu W, Guo S, *et al.* Effects of Anisotropy and Spin-Asymmetry of Ferromagnetic Materials in Ferromagnetic/Cr₂O₃/Ferromagnetic Trilayers [J]. *Appl Phys Lett*, 2010, 96(8): 082 501.
- [57] Foner S. High-Field Antiferromagnetic Resonance in Cr₂O₃ [J]. *Phys Rev*, 1963, 130(1): 183 – 197.
- [58] Gupta A, Li X W, Xiao G. Inverse Magnetoresistance in Chromium-Dioxide-Based Magnetic Tunnel Junctions [J]. *Appl Phys Lett*, 2001, 78(13): 1 894.
- [59] Teresa J M D, Barthelemy A, Fert A, *et al.* Role of Metal-Oxide Interface in Determining the Spin Polargation of Magnetic Tunnel Junctions [J]. *Science*, 1999(286): 507 – 509.
- [60] Zhou S M, Chien C L. Dependence of Exchange Coupling on Magnetization In Co-Ni/FeMn Bilayers [J]. *Phys Rev B*, 2001, 63(10): 104 406.
- [61] Yuan S J, Wang L, Zhou S M, *et al.* Magnetization Dependence of Training Effect of Exchange Coupling in Ferromagnet/FeMn Bilayers [J]. *Appl Phys Lett*, 2002, 81(18): 3 428.
- [62] Jung H S, Traistaru O, Fujiwara H, *et al.* Effect of the Kinds of Ferromagnetic Layers on Exchange Coupling Strength in IrMn/FM Films [J]. *J Appl Phys*, 2004, 95(11): 6 849.
- [63] Tsunoda M, Nishikawa K, Damm T, *et al.* Extra Large Unidirectional Anisotropy Constant of Co-Fe/Mn-Ir Bilayers with Ultra-Thin Antiferromagnetic Layer [J]. *J Magn Magn Mater*, 2002, 239(1/3): 182 – 184.
- [64] Guo S, Liu W, Liu X H, *et al.* “Influence of Ferromagnetic Layer on the Exchange Coupling of Antiferromagnetic NiO-Based Films” [J]. *J Magn Magn Mater*, 2012, 324(22): 3 933 – 3 936.
- [65] Gökemeijer N J, Ambrose T, Chien C L. Long-Range Exchange

- Bias across a Spacer Layer [J]. *Phys Rev Lett*, 1997, 79 (21): 4 270 - 4 273.
- [66] Sort J, Popa A, Rodmacq B, *et al.* Exchange-Bias Properties in Permalloy Deposited onto a Pt/Co Multilayer [J]. *Phys Rev B*, 2004, 70(17): 17 443.
- [67] Bollero A, Buda-Prejbeanu L D, Baltz V, *et al.* Magnetic Behavior of Systems Composed of Coupled Ferromagnetic Bilayers with Distinct Anisotropy Directions [J]. *Phys Rev B*, 2006, 73 (14): 144 407.
- [68] Gong W J, Liu W, Liu X H, *et al.* Tuning Exchange Bias in Ferromagnetic/Ferromagnetic/Antiferromagnetic Heterostructures [Pt/Co]/NiFe/NiO with In-Plane and Out-Of-Plane Easy Axes [J]. *J Appl Phys*, 2011, 109(4): 043 906.
- [69] Ohldag H, Scholl A, Nolting F, *et al.* Correlation between Exchange Bias and Pinned Interfacial Spins [J]. *Phys Rev Lett*, 2003, 91(1): 017 203.
- [70] Liu K, Baker S M, Tuominen M, *et al.* Tailoring Exchange Bias with Magnetic Nanostructures [J]. *Phys Rev B*, 2001, 63(6): 060 403.
- [71] Adeyeye A O, Tripathy D. Probing the Exchange Bias in Co/CoO Nanoscale Antidot Arrays Using Anisotropic Magnetoresistance [J]. *Phys Rev B*, 2009, 79(6): 064 413.
- [72] Tripathy D, Adeyeye A O, Singh N. Exchange Bias in Nanoscale Antidot Arrays [J]. *Appl Phys Lett*, 2008, 93(2): 022 502.
- [73] Rahman M T, Shams N N, Wang D S, *et al.* Enhanced Exchange Bias in sub-50-nm IrMn/CoFe Nanostructure [J]. *Appl Phys Lett*, 2009, 94(8): 082 503.
- [74] Gong W J, Yu W J, Liu W, *et al.* Exchange Bias and Its Thermal Stability in Ferromagnetic/Antiferromagnetic Antidot Arrays [J]. *Appl Phys Lett*, 2012, 101(1): 012 407.
- [75] Matsuyama H, Haginoya C, Koike K. Microscopic Imaging of Fe Magnetic Domains Exchange Coupled with Those in a NiO(001) Surface [J]. *Phys Rev Lett*, 2000, 85(3): 646 - 649.
- [76] Malozemoff A P. Random-Field Model of Exchange Anisotropy at Rough Ferromagnetic-Antiferromagnetic Interfaces [J]. *Phys Rev B*, 1987, 35(7): 3 679 - 3 682.
- [77] Liu Z Y, Adenwalla S. Closely Linear Temperature Dependence of Exchange Bias and Coercivity in Out-Of-Plane Exchange-Biased [Pt/Co]₃/NiO(11Å) Multilayer [J]. *J Appl Phys*, 2003, 94(2): 1 105 - 1 109.

海洋工程领域用钢铁材料的研发、生产与应用交流会在沈阳召开

2013年5月24~26日,由中国工程院化工、冶金与材料工程学部主办,东北大学轧制技术及连轧自动化国家重点实验室承办的“海洋工程领域用钢铁材料的研发、生产与应用交流会”在东北大学召开。中国工程院院士周廉、陈蕴博、王国栋以及来自中国钢铁协会、北京科技大学、宝钢、鞍钢等科研院所、高校和相关企业的专家学者参加了此次交流会。东北大学党委书记孙家学出席会议并致辞。

孙家学代表东北大学对各位院士、专家学者的到来表示衷心感谢和热烈欢迎。他指出,我国是海洋大国,发展海洋工程材料已经成为国家战略性产业,此次交流会对发展海洋工程领域钢铁材料具有重要意义,也是东北大学难得的学术交流机会。他希望东北大学借此次交流会加强与兄弟院校、科研院所、企业的合作与技术交流,共同促进海洋工程材料的建设和发展。

东北大学轧制技术及连轧自动化国家重点实验室刘振宇教授、上海海事大学尹衍升教授、宝钢副总经理章靖国、中国造船工程学会赵耕贤研究员、中国船舶工业行业协会谭乃芬副主任、钢研院刘清友教授和苏航教授、北京科技大学的尚成嘉教授、中石油渤海装备公司研究院的刘学文主任、武汉科技大学吴开明院长以及来自宝钢、鞍钢、首钢、沙钢、南钢、新余钢厂、湘钢、五矿营口、兴澄特钢等各大钢铁企业首席专家在会上先后针对海洋工程用钢铁材料的国家重大需求、市场前景,以及海洋工程用钢铁材料研发、生产及应用中急待解决的关键问题和对策作了相关报告。

本次会议的专题报告从不同侧面反映了海洋工程领域用钢铁材料的研发、生产与应用情况,报告对我们了解海洋工程领域用钢铁材料的现状、需求、问题、发展趋势具有重大意义。会议还探讨了海洋工程材料“产、学、研、用”合作机制,并提出发展思路。

(本刊通讯员)