

磁性材料交换偏置效应研究进展

董思宁¹, 黄晓桦^{1,2}, 李晓光¹

(1. 中国科学技术大学物理系 合肥微尺度物质科学国家实验室, 安徽 合肥 230026)

(2. 厦门理工学院数理系, 福建 厦门 361024)

摘要: 磁性材料中交换偏置效应对自旋电子学的基础研究和应用发展起到了至关重要的作用, 因此也成为无机非金属材料的研究中最为活跃的领域之一。由于交换偏置效应来源于铁磁/反铁磁界面处的交换耦合作用, 所以相关的研究工作主要集中在铁磁/反铁磁双层膜体系; 在一些基态为反铁磁的类钙钛矿锰氧化物中, 由于存在相分离形成的铁磁团簇也观察到了交换偏置现象; 此外, 很多磁性材料纳米化后也出现了交换偏置效应。主要从这3方面介绍了在新材料体系中交换偏置效应的研究进展, 以及交换偏置效应在自旋相关器件中的应用, 提出了一些研究中面临的挑战并对发展方向作出展望。

关键词: 交换偏置效应; 磁各向异性; 铁磁-反铁磁界面

中图分类号: TM271 文献标识码: A 文章编号: 1674-3962(2011)01-0046-08

Research Progress on Exchange Bias Effect in Magnetic Materials

DONG Sining¹, HUANG Xiaohua^{1,2}, LI Xiaoguang¹

(1. Hefei National Laboratory for Physical Sciences at the Microscale, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

(2. Department of Mathematics and Physics, Xiamen University of Technology, Xiamen 361024, China)

Abstract: The exchange bias effect in magnetic materials plays a crucial role in the development of fundamental physics as well as technological applications of spintronics, and has become one of the most active domains in the research of the inorganic nonmetal materials. Because the exchange bias comes from the exchange coupling at the interface of ferromagnetic/antiferromagnetic, so the related researches have mainly focused on the FM/AFM bilayer system; in some of the anti-ferromagnetic perovskite-like manganese oxides, due to ferromagnetic clusters formed from the phase separation, the phenomenon of exchange bias is also observed; in addition, the exchange bias effect has also emerged in the nanostructured magnetic materials. In this paper, the recent advances in exchange bias effect and the applications in spintronic devices have been analyzed, and the facing problems as well as the challenges have also been briefly discussed.

Key words: exchange bias effect; magnetic anisotropy; ferromagnetic-antiferromagnetic interface

1 前言

磁性材料在当今科技中得到了广泛应用, 对社会经济和国防建设的发展产生了巨大的影响。特别是近二十年发展起来的自旋电子学(Spintronics)一直受到人们极大的关注, 其中主要研究的巨磁电阻效应在磁性存储器中的应用创造了空前巨大的经济效益, 相关器件的生产制造已经成为许多发达国家的支柱产业^[1-2]。交换偏置效应(Exchange Bias Effect, EB)便是在对材料磁性的研

究中发现的一种非常重要的物理现象。1956年, Meiklejohn和Bean首次观测到了交换偏置现象^[3]; 1991年, 人们发现了基于交换偏置效应的自旋阀(Spin Valve, SV)效应^[4], 迈出了巨磁电阻材料走向应用的至关重要的一步。如今, 交换偏置效应已是信息存储技术的重要基础, 并且在诸多相关领域有着广泛的应用前景, 成为了研究热点之一。

通常情况下, 铁磁薄膜的磁滞回线(Hysteresis Loop)以原点为中心对称; 若体系中引入反铁磁层, 当温度降至反铁磁材料奈尔温度 T_N 以下时, 体系的场冷磁滞回线沿磁场轴 H (或磁化强度轴)将产生一个偏移量(定义为交换偏置场 H_{EB}), 其矫顽力 H_C 相应增大, 此即交换偏置效应, 如图1所示。

收稿日期: 2010-12-20

基金项目: 国家自然科学基金(50832007), 国家重大研究计划项目(2009CB929502)

通信作者: 李晓光, 男, 1960年生, 教授, 博士生导师

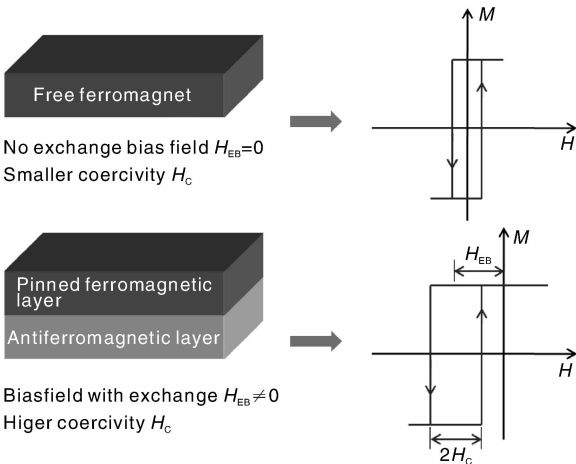


图 1 交换偏置效应示意图

Fig. 1 The schematic diagram of the exchange bias effect

一般认为，交换偏置效应起源于材料中铁磁和反铁磁两相界面处的交换耦合作用(Exchange Coupling)，即界面处反铁磁相对铁磁相的“钉扎”作用。在理论上，已有解释这一效应的几种模型。交换偏置效应的发现者Meiklejohn 和 Bean 最先提出一个简单物理图像对该效应进行了定性地解释，简称 M-B model^[5]，但其计算结果比实验值大几个数量级。继 Mauri 等人在 1987 年提出反铁磁畴壁模型之后^[6]，IBM 托马斯沃森研究中心的 Malozemoff 又提出了随机场模型^[7-8]来解释薄膜体系中的交换偏置效应。新模型所给出的理论值更接近实验结果，但仍无法解释所有交换偏置体系。

为了更深入理解交换偏置效应的内在机制，铁磁和反铁磁相之间的耦合机理，以及更好地对器件的磁性能进行调控，人们对交换偏置效应展开了系统而深入的

研究^[9-13]。本文将介绍新材料体系中交换偏置效应的研究进展以及交换偏置效应的应用。

2 交换偏置效应在自旋器件中的应用

2.1 自旋阀

偏置型自旋阀多层膜的基本结构为铁磁层(自由层)/非磁导体层/铁磁层(固定层)/反铁磁层，如图 2 所示。在这种多层膜结构中，由于足够厚隔层的存在，可以忽略 2 个铁磁层间的相互作用。自由层的磁化强度取向在较小的磁场下就能发生改变，与固定层的磁化强度取向相反；另一方面，反铁磁层通过交换耦合作用对固定层的“钉扎”，使固定层的方向在小场下不易发生改变。当外加磁场足可以克服反铁磁的“钉扎”作用时，2 个铁磁层磁化强度方向一致。因此，体系的电阻随着两铁磁层磁化强度方向的平行或者反平行，出现低阻和高阻态。这种基于交换耦合效应的自旋阀结构的设计具有低磁场饱和、高灵敏度、高信噪比等优点，使巨磁阻效应的广泛应用向前迈进了一大步。

偏置型自旋阀中常用的反铁磁层一般选用具有较高奈尔温度的材料，比如 NiO，其反铁磁转变温度为 $T_N = 523\text{ K}$ 。Egelhoff 等^[14]用 Ni 靶在有氧的气氛下溅射形成 NiO 膜，并借此制备出 NiO/Co/Cu/Co/Cu/Co/NiO 对称型自旋阀多层膜，其室温低场下 MR(磁致电阻)值高达 23.4%，而普通 Co/Cu/Co/NiO 结构的 MR 值为 17.0%。此外，CoO，NiMn，IrMn 等具有较高奈尔温度和钉扎能力的反铁磁材料也都常用做自旋阀中的反铁磁层，且都需要达到足够的厚度，只有较大的 H_{EB} 才能提供稳定的固定层磁化方向。一般为了得到较大的 MR 值，还要使 $H_c < H_{EB}$ 。

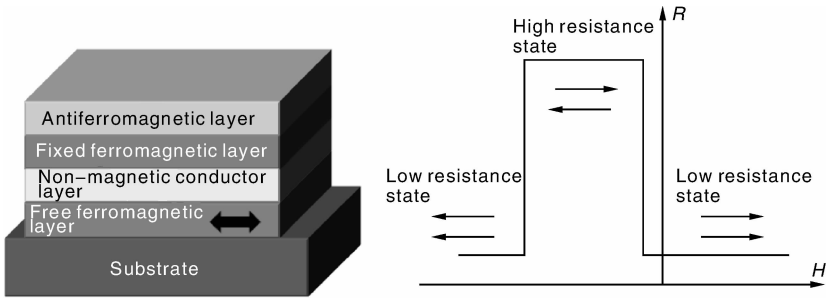


图 2 自旋阀结构示意图及其磁阻曲线

Fig. 2 The schematic diagram of the spin valve and the R-H curve

2.2 磁隧道结

磁隧道结(Magnetic Tunnel Junction, MTJ)和自旋阀结构类似，只是把 2 个铁磁层之间的金属导层替换成无磁性的绝缘层。这一替换导致了产生磁阻效应的机理发

生了改变，磁隧道结的磁阻(Tunneling Magnetoresistance, TMR)主要源于自旋相关的隧穿效应，而自旋阀的磁阻主要来自自旋相关的散射。磁隧道结除了有自旋阀的优点以外，MR 值相对较大，所以具有非常广泛的

应用前景。

Tulapurkar 等^[15]在如图 3 所示的磁隧道结中发现了自旋转矩二极管效应。图 3a 给出的是该 MTJ 的结构装置示意图, 底电极中的 2.5 nm 的 CoFe 和 3 nm 的 CoFeB 膜通过 RKKY (Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida) 交换相互作用形成了人造反铁结构^[16]; 顶电极连着的 CoFeB 膜作为自由磁层, 而 0.85 nm 厚的 MgO 膜在它们中间作

层在外场中的稳定性, 并且也改进了单反铁磁层对温度区间的要求。此外, 也可以在软磁薄膜外表面处理出一层纳米氧化层来作为钉扎层, 这种结构可以降低由表面自旋散射引起的电阻, 从而提高了整体的 MR 值^[17]。

3 新材料体系中交换偏置效应的研究进展

由于交换偏置源于铁磁/反铁磁界面处的交换耦合作用, 所以相关的研究工作主要集中在铁磁/反铁磁双层膜体系; 在一些基态为反铁磁的类钙钛矿锰氧化物中, 由于存在相分离形成的铁磁团簇也观察到了交换偏置现象; 此外, 很多磁性材料纳米化后也出现了交换偏置效应。下面将从这 3 个方面介绍交换偏置效应的研究进展。

3.1 铁磁/反铁磁双层膜体系

由铁磁层和反铁磁层构成的双层薄膜是研究交换偏置效应的最佳体系, 可以采用改变铁磁或反铁磁层厚度^[18-20]、改变薄膜生长取向^[21]和外加隔层^[22-24]等诸多方法研究产生交换偏置效应的机制。这里先介绍一下膜厚的影响。在大部分铁磁/反铁磁双层膜中, 在反铁磁层足够厚的情况下, 如果反铁磁层具有足够大的磁晶各向异性性能时, 即满足:

$$K_{\text{AFM}} \cdot t_{\text{AFM}} \geq J_{\text{INT}} \quad (1)$$

则, 交换偏置场大小一般与铁磁层厚度成反比, 符合 M-B 模型提出的结论^[3]:

$$H_{\text{EB}} = \frac{J_{\text{INT}}}{M_{\text{FM}} t_{\text{FM}}} \quad (2)$$

方程(1)中, M_{FM} 为铁磁层的饱和磁化强度, t_{FM} 和 t_{AFM} 分别为铁磁层和反铁磁层的厚度, J_{INT} 为两相界面的耦合常数, 而 K_{AFM} 为反铁磁层的磁晶各向异性。英国利兹大学的 Ali 等人在 IrMn/Co 双层膜体系中发现^[25], 交换偏置场 H_{EB} 在反铁磁层为某个小的厚度时出现最大值, 该极值的出现与反铁磁层中形成稳定的畴以减小体系能量的过程有关, 与 Malozemoff 模型^[8]一致。

近两年来, 采用 BiFeO_3 (BFO) 薄膜作为反铁磁层得到的交换偏置效应引起了人们的极大兴趣。 BiFeO_3 是一种多铁性材料 (Multiferroics), 在室温下同时具有反铁磁性和铁电性, 两者还能形成磁电耦合。在 BFO 参与构成的交换偏置系统中, 通过磁电耦合作用可以实现由电场对 BFO 反铁磁结构的控制, 再通过反铁磁-铁磁层间的交换耦合进而调控铁磁层, 这类器件在记忆和逻辑元件中有着广泛的应用前景^[26-29]。加州大学伯克利分校的 Chu 等人在这一体系中通过电场实现了对局域磁矩的调控^[28,30]。如示意图 4a 所示, 这一调控基于磁电耦合和交换偏置 2 个效应。给 BFO 层施加电场后, 由于

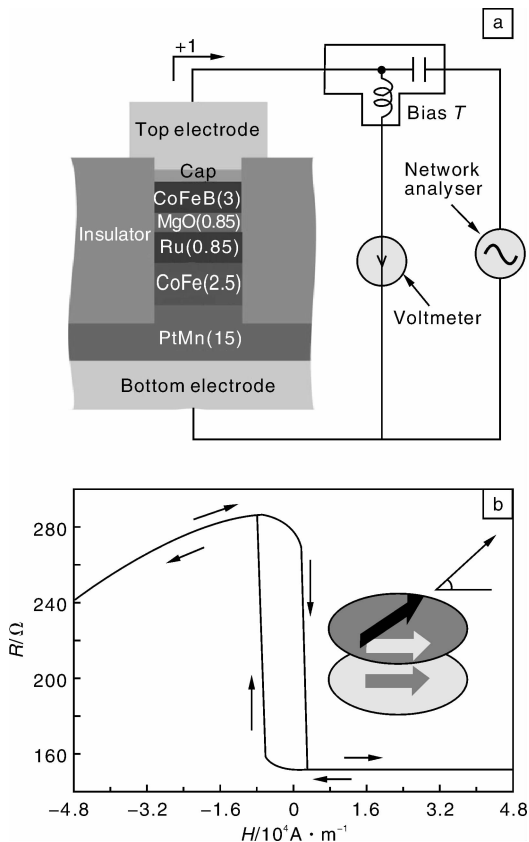


图 3 磁隧道结器件实例示意图及其磁阻曲线

Fig. 3 The schematic diagram of a MTJ device and the R - H curve

为绝缘层, 这样 MTJ 的电阻就取决于被钉扎层和自由层的相对取向。图 3b 所示的磁阻测量结果, 在平行膜面并与固定层取向成 30 度角的方向上施加外磁场后得到了数值大约为 100% 的巨大的隧穿磁阻。他们在进一步实验中发现, 当给这个 MTJ 施加一个射频交变电流, 并且频率能和自旋转矩所引起的自旋振动产生共振时, 器件会产生一个直流电压, 其中共振频率可由外磁场来调控, 不同的电流方向会导致不同的电阻态。

不管是在自旋阀中还是在磁隧道结中, 交换耦合作用都充当了固定铁磁层取向的角色, 这对器件的稳定性, 提高 MR 值起着非常重要的作用。前面提到的铁磁层/超薄金属导层 (通常用 Ru)/铁磁层构成的人造反铁磁钉扎层中, 反铁磁耦合非常强, 这样大大提高了钉扎

磁电耦合效应，其内部的多铁畴会发生改变，进而通过交换耦合作用影响厚度为几个纳米的铁磁层 $\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}$ (CoFe) 的局域磁矩。图 4b 显示的就是反铁磁的 BiFeO_3 和铁磁的 $\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}$ 的交换耦合作用。图中黑线为直接生长在 STO(001) 衬底上 CoFe 膜磁滞回线的测量结果，其他颜色曲线显示了在加入 BFO 反铁磁层后可以实现对 CoFe 层磁性的调控。红线和蓝线分别是零场冷却时沿平行和垂直 CoFe 生长场方向测量的磁滞回线，可以看到矫顽力都明显增强；而在场冷条件下，不仅矫顽力增大，而且还出现了明显的交换偏置现象(绿线)。

随后该小组发现 BFO/CoFe 的交换耦合作用直接依赖于 BFO 薄膜中纳米尺度的畴壁的类型和结构。他们还发现在 5 K 到 300 K 温度范围内，这种双层膜的矫顽

力随温度降低而单调增大，且比单独 CoFe 膜的变化趋势要大得多，但是交换偏置场大小却随温度变化无明显改变。他们认为低温下 H_c 的变大是由交换作用引起的，这和(001)BFO 表面的宏观自旋组态有关。而对于这一体系的交换偏置效应，可能只是由一小部分的自旋钉扎引起的^[30]。此外，Béa 等人把 Malozemoff 模型推广到铁电反铁磁体当中^[31]，解释了在 CoFeB/BFO 双层膜体系中得到的交换偏置场反比于铁电/反铁磁畴尺寸的结果，并且通过极化中子反射法(Polarized Neutron Reflectometry)测到了 BFO 和 CoFeB 界面处的未补偿自旋。Dong 等人则用 Dzyaloshinskii-Moriya 相互作用和铁电极化 2 种机制分别推导出自旋已补偿的铁酸铋 G-AFM 表面也能钉扎铁磁层从而产生交换偏置现象的结论^[32]。

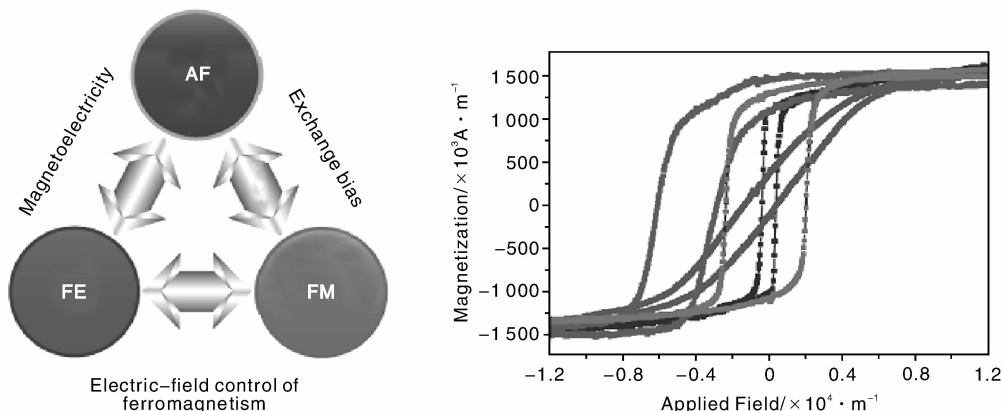


图 4 (a) 电控磁示意图, (b) CoFe 和 BFO 交换作用导致的矫顽力增大和交换偏置效应

Fig. 4 (a) Schematic diagram showing the method for electrical control of magnetism, (b) Exchange interactions between CoFe and BFO result in either an enhanced coercive field or an exchange-biased hysteresis loop

对于外加电场调控交换偏置效应，早在 2005 年 Borisov 等人已经在生长在 $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ (111) 单晶上的 (Co/Pt)₃ 多层膜中得到实现^[33]。他们观察到，随着外加电场方向改变，磁滞回线偏移方向也随之改变，而这正是 $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 的反铁磁自旋构型改变引起界面净磁矩发生变化的结果。随后他们又提出了基于 $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 磁电耦合特性的磁随机存储单元和磁逻辑器件模型^[34]。

3.2 有相分离的锰氧化物体系

类钙钛矿型稀土锰氧化物中存在着结构相分离和电子相分离现象(Phase Separation)，因此往往有几种不同的相共存体系，包括铁磁和反铁磁相的共存^[35]。所以，这种内在相分离产生的交换偏置效应被认为是体系的本征性质。在具有电荷有序态块材 $\text{Pr}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$ 中观察到了交换偏置效应以后^[36]，人们在 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ 体系^[37]， $\text{Y}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{MnO}_3$ ^[38]， $\text{La}_{0.87}\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_3$ ^[39]， $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36}\text{Sn}_{14}$ ^[40] 等块材中相继发现了这一现象。Salamon 等

认为^[36]， $\text{Pr}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$ 中存在的铁磁成分和反铁磁成分间的交换耦合是这一内在效应的起源；对于 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ 体系，交换偏置效应由铁磁团簇(FM)以及团簇/非磁背景界面上自旋玻璃态区域(SG)相互作用所导致。Karmakar 等人^[41]发现在 $\text{L}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ ($L = \text{Y}, \text{Y}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}, \text{Y}_{0.5}\text{La}_{0.5}$) 这些具有 FM/SG 界面的块材中的交换偏置场 H_{EB} 随冷却磁场先增加后减小。他们认为，随着冷却磁场增加，越来越多的铁磁团簇的磁矩取向沿着冷却场方向，引起 H_{EB} 增加；当进一步加大冷却场时，铁磁团簇的磁矩取向有序性增强且团簇本身的尺寸也在增加，这导致了团簇总表面积减少，因而 H_{EB} 随之下降。此外，这些体系中的交换偏置场也随着磁锻炼次数而减小，这一效应起源于界面处自旋结构的不可逆改变^[42]。图 5 表示的是在 $\text{Y}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{MnO}_3$ 中观测到的交换偏置现象及磁锻炼效应，表明低温下该体系内具有铁磁/反铁磁界面，这与低温 X 射线衍射观察到的样品中同时存在正交铁磁相和单斜反铁磁相的结果相一致。

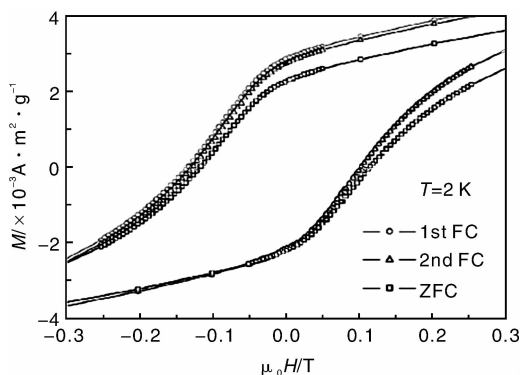
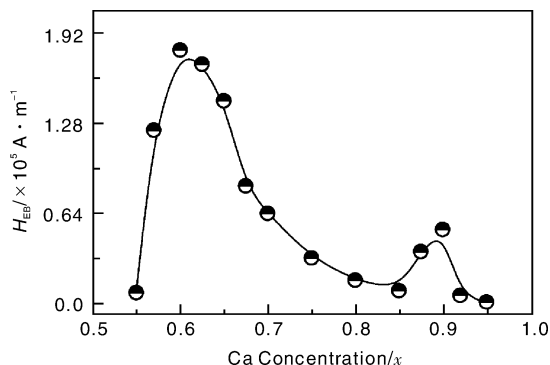
图5 $\text{Y}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{MnO}_3$ 的交换偏置及磁锻炼效应

Fig. 5 Exchange bias and training effects in phase separated

 $\text{Y}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{MnO}_3$ 图6 LCMO 体系在 5 K 下交换偏置场 H_{EB} 随 Ca 掺杂含量的变化Fig. 6 Ca concentration x dependences of H_{EB} at 5 K in LCMO

最近,我们还研究了 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($0.55 \leq x \leq 0.95$) 体系的交换偏置效应。图 6 给出了 5 K 下 H_{EB} 随 x 的变化关系。当 $0.55 \leq x < 0.80$ 时,体系的反铁磁基态从 CE 型(面内锰离子自旋表现出“之”字形的准一维铁磁链,面内相邻以及相邻面间的铁磁链为反铁磁耦合)向 C 型(锰离子自旋在 $[001]$ 方向形成一维铁磁链,相邻链间为反铁磁耦合)转变。由于在锰氧化物体系存在着电子的局域和去局域化 2 种倾向,两者的竞争在很大程度上决定了锰氧化物体系的物理性质,由不同电荷密度引起的纳米尺度上的电子不均匀性有可能导致能量相近的 2 种不同状态在微观上共存于同一体系中^[43]。因此,体系中存在的电子相分离可能导致铁磁成分的出现,从而导致交换偏置效应的出现。进一步研究发现,当 $0.55 \leq x < 0.60$ 时,随着 x 增加,体系的界面交换耦合作用增强,反铁磁稳定性不断提高,且其铁磁成分比例减少,根据式(2)可得, H_{EB} 增加。当 $0.60 \leq x \leq 0.80$ 时,随着 x 增加,铁磁成分比例和反铁磁的稳定性相差不大,但是界面交换耦合作用随 x 增加而减弱,故 $x = 0.60 \sim 0.63$ 间, H_{EB} 达到最大值。掺杂 $x(\text{Ca}) = 0.85 \sim 0.95$ 间的交换偏置效应主要来源于 C 型反铁磁对出现的自旋倾斜 G 型反铁磁(最近邻锰离子自旋都反平行)的钉扎, $x = 0.90$ 时, H_{EB} 达到最大,这和 2 种反铁磁相的比例有关。当掺杂 $x(\text{Ca}) = 0.95$ 时,体系完全转变为 G 型反铁磁,交换偏置效应消失。

3.3 纳米体系

近年来,信息存储密度和器件集成密度成倍增长,相关的制备工艺和刻蚀技术在不断提高。但是,当材料尺寸减小到纳米量级或者更小的时候,原有的物理效应会发生改变并会出现新的物理现象。因此,研究尺度减小对交换偏置效应的影响是非常必要的。

交换偏置效应最早是在表面被氧化的 Co 颗粒中发

现的,随后,人们利用蒸发或者溅射技术,将 Fe, Co 等铁磁材料的纳米颗粒表面氧化,形成一个可视铁磁纳米颗粒分散于反铁磁背景的体系,研究并调控其交换偏置效应^[44-47]。对 Fe-FeO 体系的研究发现,交换偏置场 H_{EB} 随着温度升高不断减小,并在某一个温度消失,该温度称为交换偏置效应的截止温度(Blocking Temperature, T_{B})。这是由于反铁磁部分的各向异性随着温度升高而减小,造成了其对铁磁颗粒的钉扎能力减弱,直至交换偏置消失。

Salazar-Alvarez 等人对具有核-壳结构的 $\text{MnO}/\text{Mn}_3\text{O}_4$ 纳米颗粒交换偏置效应的研究发现^[48],如图 7 所示,交换偏置场 H_{EB} 和矫顽力 H_{C} 随着反铁磁 MnO 核直径的变化,出现了峰值; H_{EB} 随冷却磁场增加先增大后慢慢达到某一定值。在 $\text{MnO}/\text{Mn}_3\text{O}_4$ 核-壳体系中,根据 Lifshitz-Slyozov-Wagner 晶粒生长模型,当核半径较小时,随着尺寸增大, MnO 核内的反铁磁畴增多导致了核表面净磁矩的增加,因此对 Mn_3O_4 壳交换耦合作用增强, H_{EB} 增加;当核半径增大到一定程度时,形成畴壁所需的能量增大,需要减少产生的反铁磁畴数目以减少体系总能量,因而导致了 H_{EB} 在颗粒尺寸继续增加时减小。对于 H_{C} 而言, MnO 核直径很小时,反铁磁钉扎能力很弱,使 Mn_3O_4 亚铁磁的壳能够耦合界面上较多的净磁矩,故 H_{C} 增加;随着 H_{EB} 增加,亚铁磁层能耦合的净磁矩数减少,因此 H_{C} 减少。对于 H_{EB} 随冷却磁场 H_{FC} 变化曲线,他们认为这源于 $\text{MnO}/\text{Mn}_3\text{O}_4$ 核-壳体系的交换偏置是较为理想的反铁磁相对亚铁磁相的作用。

对具有电荷有序态的锰氧化物 $\text{La}_{0.25}\text{Ca}_{0.75}\text{MnO}_3$ 纳米颗粒的研究表明,当体系纳米化后,会形成具有反铁磁/铁磁构型的核/壳结构,即反铁磁核的表面存在铁磁团簇,而且表面铁磁团簇和反铁磁核的比例随颗粒尺寸的变化而变化^[49],这为交换偏置效应的产生和调控提

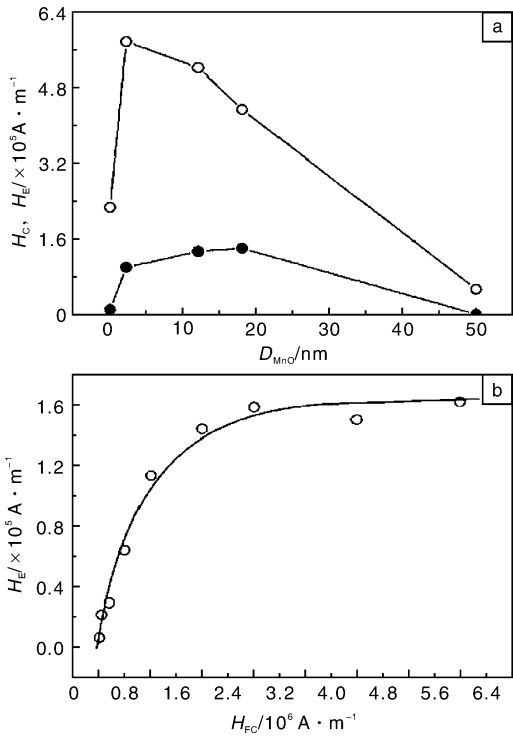


图 7 核-壳结构的 MnO/Mn_3O_4 纳米颗粒 (a) 交换偏置场 H_{EB} (实心圆)、 H_C (空心圆) 随 MnO 直径的变化曲线, 以及 (b) H_{EB} 随冷却磁场 H_{FC} 的变化曲线

Fig. 7 (a) Variation of the coercivity and the exchange bias field with the core diameter, (b) Variation of exchange bias field with field cooling

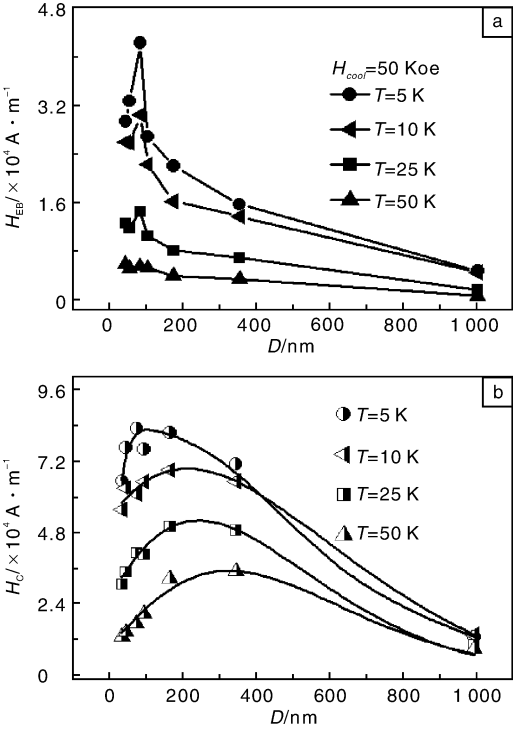


图 8 $La_{0.25}Ca_{0.75}MnO_3$ 颗粒交换偏置场 H_{EB} 和矫顽力 H_C 随颗粒尺寸的变化

Fig. 8 Average particle diameter dependencies of (a) the exchange bias field and (b) the coercivity in $La_{0.25}Ca_{0.75}MnO_3$ nanoparticles

供了可能性。我们在 $La_{0.25}Ca_{0.75}MnO_3$ 纳米颗粒中观察到了交换偏置现象, 并系统研究了颗粒尺寸和温度对 H_{EB} 和 H_C 的影响^[50]。结果显示, $H_{EB}(D)$ 和 $H_C(D)$ 随着颗粒尺寸的变化表现出非单调的行为。在不同温度下, $H_{EB}(D)$ 的最大值始终出现在 80 nm 的颗粒中; $H_C(D)$ 的峰值位置随着温度的升高往大尺寸方向移动, 如图 8 所示。这可能与反铁磁核的各向异性、表面铁磁团簇内的铁磁关联以及界面上的耦合作用等因素随尺寸和温度的变化相关。

此外, 在很多特殊的纳米体系中, 比如单晶 CuO 纳米线^[51], Co_3O_4 纳米线^[52], λ - MnO_2 纳米盘^[53], Co/CoO 纳米环^[54] 等等, 也发现了交换偏置效应。可见交换偏置效应在磁性材料中广泛存在, 在实际应用中具有重要的意义, 而且纳米材料的制备工艺也成为了调控交换偏置效应的重要手段。

4 结 语

总之, 交换偏置效应是不同磁相界面上自旋相互作用导致的磁各向异性, 它经过了五十余年的发展, 已经

是磁存储领域的重要理论基础。不过, 相关的研究还面临着以下几点挑战。

(1) 在基础理论方面: 交换偏置效应现有的理论并不适用于所有磁性材料体系, 复杂系统理论上的定性分析和定量计算都有待完善。

(2) 铁磁/反铁磁界面可控制备及新材料体系方面: 目前还不能完全做到对交换偏置效应的可应用性调控, 如果可以通过某种简单的手段实现对交换偏置场的精细调控, 交换偏置效应将会有更为广泛的应用前景。在相关的研究中, 期望在新材料的设计与发现中有所突破。例如, 交换偏置效应在自旋阀等器件中的应用日趋成熟, 但是在多铁材料中, 基于交换偏置效应实现电控磁或磁控电的相关研究才刚刚起步, 这种调控对实现稳定的多态存储至关重要, 很有可能使多铁性材料走向器件应用。

(3) 在新器件原理方面: 与交换偏置效应相关的新型原型器件的设计、制备与集成, 这是实现应用的重要基础。

我国在相关领域的关键性研究基础比较薄弱, 不适应我国对信息功能材料及元器件日益增长的巨大需求。

交换偏置效应的研究不仅是材料科学和物理学等领域的交叉点,而且更好地利用交换偏置效应也是工程技术领域所面临的挑战之一。

参考文献 References

- [1] Wolf S A, Awschalom D D, Buhrman R A, *et al.* Spintronics: A Spin-Based Electronics Vision for the Future [J]. *Science*, 2001, 294(5 546): 1 488 – 1 495.
- [2] Zutic I, Fabian J, Das Sarma S. Spintronics: Fundamentals and Applications[J]. *Reviews of Modern Physics*, 2004, 76 (2): 323 – 410.
- [3] Meiklejohn W H, Bean C P. New Magnetic Anisotropy [J]. *Physical Review*, 1956, 102(5): 1 413 – 1 414.
- [4] Dieny B, Speriou V S, Metin S, *et al.* Magnetotransport Properties of Magnetically Soft Spin Valve Structures[J]. *Journal of Applied Physics*, 1991, 69(8): 4 774 – 4 779.
- [5] Meiklejohn W H, Bean C P. New Magnetic Anisotropy [J]. *Physical Review*, 1957, 105(3): 904 – 913.
- [6] Mauri D, Siegmann H C, Bagus P S, *et al.* Simple Model for Thin Ferromagnetic Films Exchange Coupled to an Antiferromagnetic Substrate[J]. *Journal of Applied Physics*, 1987, 62(7): 3 047 – 3 049.
- [7] Malozemoff A P. Random-Field Model of Exchange Anisotropy at Rough Ferromagnetic-Antiferromagnetic Interfaces [J]. *Physical Review B*, 1987, 35(7): 3 679 – 3 682.
- [8] Malozemoff A P. Heisenberg-to-Ising Crossover in A random-Field Model with Uniaxial Anisotropy [J]. *Physical Review B*, 1988, 37(13): 7 673 – 7 679.
- [9] Nogués J, Schuller I K. Exchange Bias[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 1999, 192: 203.
- [10] Berkowitz A E, Takano K. Exchange Anisotropy - a Review [J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 1999, 200(1 – 3): 552 – 570.
- [11] Kiwi M. Exchange Bias Theory[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2001, 234(3): 584 – 595.
- [12] Stamps R L. Mechanisms for Exchange Bias [J]. *Journal of Physics D-Applied Physics*, 2000, 33(23): R247 – R268.
- [13] Nogués J, Sort J, Langlais V, *et al.* Exchange Bias in Nanostructures[J]. *Physics Reports-Review Section of Physics Letters*, 2005, 422(3): 65 – 117.
- [14] Egelhoff W F, Chen P J, Powell C J, *et al.* Optimizing the Giant Magnetoresistance of Symmetric and Bottom Spin Valves[J]. *Journal of Applied Physics*, 1996, 79(8): 5 277 – 5 281.
- [15] Tulapurkar A A, Suzuki Y, Fukushima A, *et al.* Spin-Torque Diode Effect in Magnetic Tunnel Junctions[J]. *Nature*, 2005, 438(7 066): 339 – 342.
- [16] Bruno P. Theory of Interlayer Exchange Interactions in Magnetic Multilayers[J]. *Journal of Physics-Condensed Matter*, 1999, 11(48): 9 403 – 9 419.
- [17] Egelhoff W F, Chen P J, Powell C J, *et al.* Specular Electron Scattering in Metallic Thin Films[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 1999, 17(4): 1 702 – 1 707.
- [18] Baltz V, Sort J, Landis S, *et al.* Tailoring Size Effects on the Exchange Bias in Ferromagnetic-Antiferromagnetic < 100 nm Nanostructures[J]. *Physical Review Letters*, 2005, 94 (11): 117 201.
- [19] Kobrinskii A L, Goldman A M, Varela M, *et al.* Thickness Dependence of the Exchange Bias in Epitaxial Manganite Bilayers [J]. *Physical Review B*, 2009, 79(9): 094 405.
- [20] Zhan Q F, Krishnan K M. In-Plane Reorientation of Magnetization in Epitaxial Exchange Biased Fe/MnPd Bilayers [J]. *Applied Physics Letters*, 2010, 96(11): 112 506.
- [21] Dho J, Blamire M G. Competing Functionality in Multiferroic YMnO₃ [J]. *Applied Physics Letters*, 2005, 87: 252 504.
- [22] Zhu S J, Zhao B R, Zhu B Y, *et al.* Oscillatory Exchange Coupling in La_{0.67}Sr_{0.33}MnO₃/SrTiO₃ Superlattices[J]. *Applied Physics Letters*, 2007, 91(1): 012 505.
- [23] Ali M, Marrows C H, Hickey B J. Controlled Enhancement or Suppression of Exchange Biasing Using Impurity Delta Layers [J]. *Physical Review B*, 2008, 77(13): 134 401.
- [24] Yanson Y, Petravic O, Westerholt K, *et al.* Tuning The Exchange Bias by Using Cr Interfacial Doping Layers[J]. *Physical Review B*, 2008, 78(20): 205 430.
- [25] Ali M, Marrows C H, Al-Jawad M, *et al.* Antiferromagnetic Layer Thickness Dependence of the IrMn/Co Exchange-Bias System[J]. *Physical Review B*, 2003, 68(21): 214 420.
- [26] Wang J, Neaton J B, Zheng H, *et al.* Epitaxial BiFeO₃ Multiferroic Thin Film Heterostructures [J]. *Science*, 2003, 299 (5 613): 1 719 – 1 722.
- [27] Chu Y H, Martin L W, Holcomb M B, *et al.* Controlling Magnetism with Multiferroics [J]. *Materials Today*, 2007, 10 (10): 16 – 23.
- [28] Chu Y H, Martin L W, Holcomb M B, *et al.* Electric-Field Control of Local Ferromagnetism Using a Magnetoelectric Multiferroic[J]. *Nature Materials*, 2008, 7(6): 478 – 482.
- [29] Ederer C, Spaldin N A. Weak Ferromagnetism and Magnetoelectric Coupling in Bismuth Ferrite [J]. *Physical Review B*, 2005, 71(6): 060 401.
- [30] Martin L W, Chu Y H, Holcomb M B, *et al.* Nanoscale Control of Exchange Bias with BiFeO₃ Thin Films[J]. *Nano Letters*, 2008, 8(7): 2 050 – 2 055.
- [31] Bea H, Bibes M, Ott F, *et al.* Mechanisms of Exchange Bias with Multiferroic BiFeO₃ Epitaxial Thin Films[J]. *Physical Review Letters*, 2008, 100(1): 017 204.
- [32] Dong S, Yamauchi K, Yunoki S, *et al.* Exchange Bias Driven by the Dzyaloshinskii-Moriya Interaction and Ferroelectric Polarization at G-Type Antiferromagnetic Perovskite Interfaces [J]. *Physical Review Letters*, 2009, 103(12): 127 201.

- [33] Borisov P, Hochstrat A, Chen X, *et al.* Magnetoelectric Switching of Exchange Bias[J]. *Physical Review Letters*, 2005, 94(11): 117 203.
- [34] Chen X, Hochstrat A, Borisov P, *et al.* Magnetoelectric Exchange Bias Systems in Spintronics[J]. *Applied Physics Letters*, 2006, 89: 202 508.
- [35] Dagotto E, Hotta T, Moreo A. Colossal Magnetoresistant Materials: The Key Role of Phase Separation[J]. *Physics Reports-Review Section of Physics Letters*, 2001, 344(1-3): 1-153.
- [36] Niebieskikwiat D, Salamon M B. Intrinsic Interface Exchange Coupling of Ferromagnetic Nanodomains in a Charge Ordered Manganite[J]. *Physical Review B*, 2005, 72(17): 174 422.
- [37] Tang Y K, Sun Y, Cheng Z H. Exchange Bias Associated with Phase Separation in the Perovskite Cobaltite $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ [J]. *Physical Review B*, 2006, 73(17): 174 419.
- [38] Qian T, Li T, Zhang T, *et al.* Exchange Bias Tuned by Cooling Field in Phase Separated $\text{Y}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{MnO}_3$ [J]. *Applied Physics Letters*, 2007, 90: 012 503.
- [39] De K, Patra M, Majumdar S, *et al.* Giri. Exchange Bias in La-Deficient Cluster-Glass Compound $\text{La}_{0.87}\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_3$ [J]. *Journal of Physics D-Applied Physics*, 2008, 41(17): 175 007.
- [40] Zhe L, Chao J, Jiping C, *et al.* Observation of Exchange Bias in the Martensitic State of $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36}\text{Sn}_{14}$ Heusler Alloy[J]. *Applied Physics Letters*, 2007, 91(11): 112 505.
- [41] Karmakar S, Taran S, Bose E, *et al.* Evidence of Intrinsic Exchange Bias and Its Origin in Spin-Glass-Like Disordered $\text{L}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ Manganites (L = Y, $\text{Y}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}$, and $\text{Y}_{0.5}\text{La}_{0.5}$) [J]. *Physical Review B*, 2008, 77(14): 144 409.
- [42] Hoffmann A. Symmetry Driven Irreversibilities at Ferromagnetic-Antiferromagnetic Interfaces[J]. *Physical Review Letters*, 2004, 93(9): 097 203.
- [43] Li X G, Zheng R K, Li G, *et al.* Jahn-Teller Effect and Stability of the Charge-Ordered State in $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ (0.5 $\leq x \leq$ 0.9) Manganites[J]. *Europhysics Letters*, 2002, 60(5): 670-676.
- [44] Skumryev V, Stoyanov S, Zhang Y, *et al.* Beating the Superparamagnetic Limit with Exchange Bias [J]. *Nature*, 2003, 423(6 942): 850-853.
- [45] Bianco L Del, Fiorani D, Testa A M, *et al.* Field-Cooling Dependence of Exchange Bias in a Granular System of Fe Nanoparticles Embedded in an Fe Oxide Matrix[J]. *Physical Review B*, 2004, 70(5): 052 401.
- [46] Si P Z, Li D, Lee J W, *et al.* Unconventional Exchange Bias in Oxide-Coated Manganese Nanoparticles [J]. *Applied Physics Letters*, 2005, 87(13): 133 122.
- [47] Feyngenson M, Yiu Y, Kou A, *et al.* Controlling the Exchange Bias Field in Co Core/CoO Shell Nanoparticles[J]. *Physical Review B*, 2010, 81(19): 195 445.
- [48] Salazar-Alvarez G, Sort J, Suriñach S, *et al.* Synthesis and Size-Dependent Exchange Bias in Inverted Core-Shell MnO Vertical Bar Mn_3O_4 Nanoparticles [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2007, 129(29): 9 102-9 108.
- [49] Zhang T, Zhou T F, Qian T, *et al.* Particle Size Effects on Interplay Between Charge Ordering and Magnetic Properties in Nanosized $\text{La}_{0.25}\text{Ca}_{0.75}\text{MnO}_3$ [J]. *Physical Review B*, 2007, 76(17): 174 415.
- [50] Huang X H, Ding J F, Zhang G Q, *et al.* Size-Dependent Exchange Bias in $\text{La}_{0.25}\text{Ca}_{0.75}\text{MnO}_3$ Nanoparticles [J]. *Physical Review B*, 2008, 78(22): 224 408.
- [51] Diaz-Guerra C, Vila M, Piqueras J. Exchange Bias in Single-Crystalline CuO Nanowires[J]. *Applied Physics Letters*, 2010, 96(19): 193 105.
- [52] Salabaş E L, Ruplecker A, Kleitz F, *et al.* Schüth. Exchange Anisotropy in Nanocasted Co_3O_4 Nanowires [J]. *Nano Letters*, 2006, 6(12): 2 977-2 981.
- [53] Wang N, Cao X, Lin G, *et al.* $\lambda\text{-MnO}_2$ Nanodisks and Their Magnetic Properties [J]. *Nanotechnology*, 2007, 18(47): 475 605.
- [54] Tripathy D, Adeyeye A O, Singh N, *et al.* Controlling the Magnetization Reversal in Exchange-Biased Co/CoO Elongated Nanorings[J]. *Nanotechnology*, 2009, 20(1): 015 304.

东华大学材料科学与工程学院院长朱美芳教授荣获 第七届“中国青年女科学家奖”

第七届“中国青年女科学家奖”颁奖典礼于2011年1月11日在北京举行，10位青年女科学家获此殊荣。东华大学材料科学与工程学院院长朱美芳教授榜上有名。

朱美芳教授为材料学学科教授、博士生导师，国家有突出贡献中青年专家。曾赴德国德累斯顿工业大学材料学院学习。主要研究方向：功能高分子材料、纤维材料改性、纳米材料、生物材料。主要研究成果有：“丙纶纤维的细旦化、有色化、高速化、可染化和功能化系列研究”、“茂金属聚丙烯纤维成形基础理论研究”、“有机纳米材料的合成”等，先后参加和主持国家、部市及国内外合作项目10余项，曾获教育部、上海市科技进步奖多次。发表“Modification of PP by blending PS and reactive polymers”、“纳米级功能聚苯乙烯粒子组成研究”等50余篇论文。

(From <http://www.edu.cn>)