

文章编号:1005-4642(2021)02-0001-08



基于自旋亚稳态的零场冷交换偏置研究

李 婕¹,高 林¹,齐世飞¹,马 丽¹,翟晓霞²,李玉现¹

(1. 河北师范大学 物理学院,河北 石家庄 050024;

2. 石家庄理工职业学院,河北 石家庄 050000)

摘 要:磁性材料中自旋亚稳态的存在往往会使体系中出现新奇的物理现象,例如磁跳变、变磁相变、斯格明子等.本文从亚稳态和自发交换偏置的研究现状出发,介绍了基于自旋亚稳态设计、构建自发交换偏置新体系的思路和研究方法,力图以此激发学生的创新思维,同时为相关领域的科研人员提供借鉴.

关键词: Heusler 化合物;自旋亚稳态;零场冷交换偏置

中图分类号: O469

文献标识码: A

DOI: 10.19655/j.cnki.1005-4642.2021.02.001

1 自旋亚稳态和零场冷交换偏置的研究现状

1.1 亚稳态简介

亚稳态是凝聚态中众所周知的现象,由于其自由能高于平衡态,使得体系在某些性能上相较于稳定态更易于调控,从而触发出很多丰富的物性^[1-6].磁性材料中的亚稳态会使体系处于局部较小的能量势阱中,在温度场、磁场等外部物理场的作用下体系从一个势阱跳到另一个势阱,从而发生磁相变.这种相变可以是光滑的,例如外磁场所带来的大磁熵变^[7-8];也可以是突然的,例如磁跳变^[9]、斯格明子等^[10].这些相变所带来的物理效应在磁制冷、存储器、磁记录头等方面都有着广泛的应用.因此,亚稳态在凝聚态物理及材料科学等领域受到研究者的广泛重视.

1.2 零场冷交换偏置的探索和发展

2011 年新加坡南洋理工大学首次观测到处于自发磁化状态的 Heusler 合金 NiMnIn 体系不需要带场冷却就可表现出交换偏置效应^[11].为区别于传统交换偏置,该效应被称为零场冷交换偏置(ZEB).2013 年德国马普固体化学物理所在 Heusler 合金的另一家族成员 Mn₂PtGa 中也观测到 ZEB^[12].同年,爱尔兰科克大学首次在纳米

复合氧化物中发现了 ZEB 现象^[13].随后,关于 ZEB 的研究,涌现出了很多出色的工作,研究者相继在 Ni₂Mn_{1.4}Ga_{0.6}^[14]、Ni₅₀Mn₃₆Co₄Sn₁₀^[15]、Ni₅₀Mn_{50-x}Sn_x^[16]、Ni₅₀Mn₃₈Ga_{12-x}Sb_x^[17]、Mn₅₀Ni₄₀Sn_{10-x}Si_x^[18]、Mn₅₀Ni_{50-x}Al_x^[19]、Ni₅₀Mn₃₄In₁₃Fe₃^[20]等 Heusler 合金体系, PdNCr₃^[21]、Mn₃Co_{1-x}Mn_xN^[22-23]等反钙钛矿氮化物体系,以及 La_{1.5}Sr_{0.5}CoMnO₆^[24]、Pr_{1-x}Ca_xMnO₃^[25]、YMnO₃^[26]、Y_{0.9}Pr_{0.1}CrO₃^[27]、Co_{0.8}Cu_{0.2}Cr₂O₄^[28]、La_{2-x}A_xCoMnO_{6-δ}(A=Ba, Ca, Sr; x=0, 0.5)^[29]等钙钛矿、尖晶石氧化物体系中观测到 ZEB,在 La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃薄膜中也实现了 ZEB^[30].但关于 ZEB 材料体系的设计开发方案还不够成熟,不能有效主动地构建 ZEB 体系.上述研究工作^[11, 14-17]发现 ZEB 的出现强烈地依赖于体系中的自旋亚稳态.因此,能否在材料体系中设计出自旋亚稳态是实现 ZEB 的关键.

1.3 自旋亚稳态构建及零场冷交换偏置

在含 Mn 的 Heusler 化合物中, Mn 原子是磁矩的主要载体,其占位决定着体系的磁结构和磁性状态^[31].所以在富 Mn 的偏分 Heusler 化合物中, Mn 原子占据多套磁性子晶格,表现出丰富的磁结构和磁学性质^[32-33].因此,拥有多套磁性子

收稿日期:2020-10-15;修改日期:2020-11-25

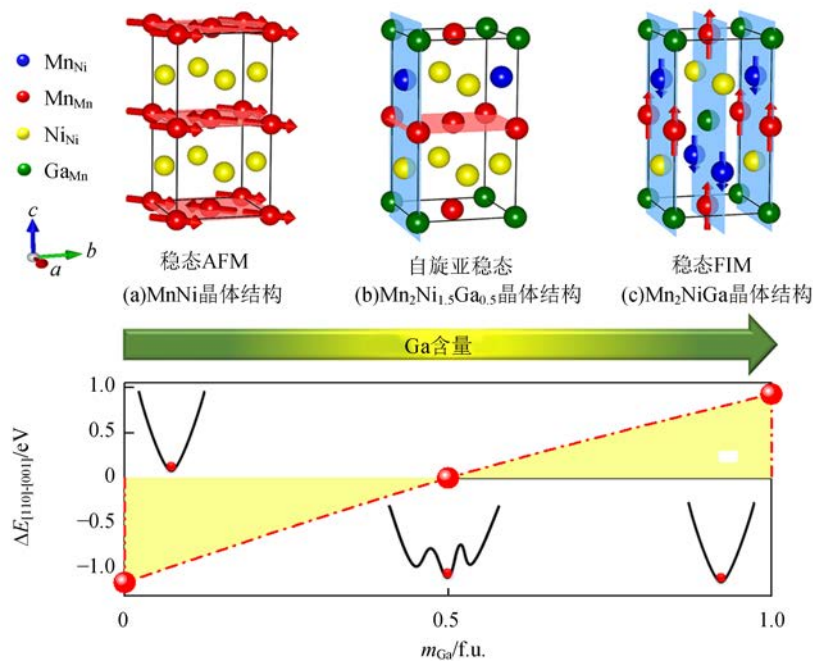
作者简介:李 婕(1995-),女,河北邯郸人,河北师范大学物理学院 2017 级硕士研究生,研究方向为磁性功能材料.

通讯作者:马 丽(1980-),女,河北廊坊人,河北师范大学物理学院教授,博士,从事磁性功能材料方向的研究. E-mail:majimei@126.com



晶格的 Mn 基 Heusler 化合物是很好的设计自旋亚稳态的研究平台. 在本文中, 预期通过控制 Mn 原子占位的方法来调控磁矩的方向, 最终实现自旋亚稳态的设计. 图 1 给出了 MnNiGa 体系中自旋亚稳态设计的具体方案. 图 1 展示了在保证 Mn 含量不变的情况下, 随 Ga 原子不断取代 Ni 原子的过程中, MnNi、 $Mn_2Ni_{1.5}Ga_{0.5}$ 和 Mn_2NiGa 化合物的晶体结构. 其中蓝色、红色、黄色和绿色原子分别表示 Mn_{Ni} 、 Mn_{Mn} 、 Ni_{Ni} 和 Ga_{Mn} , 红色和蓝

色晶面分别表示 (001) 和 (010) 晶面. 图 1(a) 展示了在 MnNi 中最近邻的 Mn 原子处于 (001) 晶面, 如红色晶面所示, 其磁矩在 (001) 晶面内沿 [110] 晶向呈反平行排列, 形成长程的反铁磁 (AFM) 序, 奈尔温度为 1 070 K^[34-35]. 图 1(c) 展示了在 Mn_2NiGa 中最近邻的 Mn 原子处于 (010) 晶面, 如蓝色晶面所示, 其磁矩在 (010) 晶面内沿 [001] 晶向呈反平行排列, 形成长程亚铁磁 (FIM) 序, 居里温度为 860 K^[36-37].



(d) Mn 原子磁矩分别沿 [110] 和 [001] 晶向的能量差值 ($\Delta E_{[110]-[001]}$) 随 Ga 含量的依赖关系

图 1 自旋亚稳态设计方案

通过对比上述 2 种情况, 发现与 MnNi 相比, Mn_2NiGa 中由于 Ga 原子取代了 Ni 原子, 使最近邻的 Mn 原子从处于 (001) 晶面转变为处于 (010) 晶面, 其磁矩也由沿着 [110] 转变为 [001] 晶向. 由此, 可预期材料体系从 MnNi 向 Mn_2NiGa 演化的过程中 ($Mn_2Ni_{2-x}Ga_x$), Mn 原子的磁矩方向会出现沿着 [110] 和 [001] 方向的竞争, 图 1(b) 在 $Mn_2Ni_{1.5}Ga_{0.5}$ 中展示了这种竞争. 随着 Ga 取代 Ni, 一部分 Mn 原子由于占位规则被迫占据到 Ni 位 (Mn_{Ni} , 蓝色), 简称反常位 Mn, 与最近邻 Mn 处于蓝色 (010) 晶面, 和 Mn_2NiGa 一样, 磁矩沿 [001] 晶向. 而另一部分 Mn 会继续占据到 Mn 位 (Mn_{Mn} , 红色), 简称正常位 Mn, 与最近邻 Mn 处于红色 (001) 晶面, 如 MnNi 一样, 其磁矩沿 [110] 晶向. 这 2 种竞争造

成 Mn 在自旋方向上的阻挫, 从而体系中出现自旋亚稳态 (Spin metastable state). 为了验证该猜想, 利用第一性原理计算软件 (VASP) 分别计算了 3 个体系 MnNi, $Mn_2Ni_{1.5}Ga_{0.5}$ 和 Mn_2NiGa 中 Mn 原子磁矩分别沿 [110] 和 [001] 晶向的能量差值 $\Delta E_{[110]-[001]}$, 计算结果展示如图 1(d) 所示, 其中 Ga 含量为 0, 0.5 和 1.0 分别表示 MnNi, $Mn_2Ni_{1.5}Ga_{0.5}$ 和 Mn_2NiGa . 通过计算发现 $Mn_2Ni_{1.5}Ga_{0.5}$ 中 Mn 原子磁矩分别沿 [110] 和 [001] 晶向的能量差值 $\Delta E_{[110]-[001]}$ 为 0.000 5 eV, 与 MnNi (-1.153 eV, 负号体现了磁矩沿 [110] 方向的稳定性) 和 Mn_2NiGa (0.927 eV, 正号体现了磁矩沿 [001] 方向的稳定性) 相比, 该值小了 3 个数量级, 充分说明了 $Mn_2Ni_{1.5}Ga_{0.5}$ 中 Mn 原子自旋是亚稳的. 图 1(d) 中 MnNi 和 Mn_2NiGa

均处于深势阱中,而 $\text{Mn}_2\text{Ni}_{1.5}\text{Ga}_{0.5}$ 为处于多个势阱的亚稳态. 因此,在实验上仅通过控制体系中的 Ga 含量就可以控制微观中 Mn 原子的占位和磁矩方向. 基于此,选取 $\text{Mn}_2\text{Ni}_{1.5}\text{Ga}_{0.5}$ 附近的成分 $\text{Mn}_2\text{Ni}_{2-x}\text{Ga}_x$ ($x=0.36\sim 0.60$) 为平台,研究自旋亚稳态在实验上的存在性和零场冷交换偏置问题.

2 研究方法概述

2.1 自旋亚稳材料锭材的生长

首先按照化学式中原子百分比,计算出 3 g 合金所需每种单质的质量,并利用精度为万分之一的电子天平称取纯度为 99.99% 以上的单质金属进行配料. 由于 $\text{Mn}_2\text{Ni}_{2-x}\text{Ga}_x$ ($x=0.36\sim 0.60$) 样品在熔炼过程中 Mn 会挥发,因此在配料时,在原质量的基础上会分别多称取 3% 的 Mn.

使用干净的纱布将电弧炉的内壁擦拭干净,并将配好的原料放入电弧熔炼炉内的凹槽处,中间的凹槽内放置海绵钛(在高温下易与 O_2 发生反应,可以将 O_2 吸附于表面). 利用机械泵先将腔内的压强抽至 5 Pa 以下,接着使用分子泵将压强抽至 9×10^{-4} Pa 以下,之后通入高纯 Ar 对腔内进行洗气. 洗气至少为 3 次,若样品易氧化可增加洗气次数. 洗气结束后,向腔内充入 Ar,腔内压强与大气压强差约为 -0.05 MPa,以便产生电弧. 将护眼罩放下,点火开始熔炼. 每次熔炼时先对海绵钛熔炼,进一步吸附腔内残留的 O_2 . 接着开始熔炼样品,为保证样品的均匀性,每次熔炼完都将样品进行翻转,每个样品至少熔炼 3 次. 待样品冷却后,充气将样品取出,并利用线切割机切割成实验测试需要的尺寸.

2.2 材料体系的结构和成分及磁性表征

X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD)是目前表征晶体结构最有效最广泛的手段,因此采取 XRD 来表征样品的晶体结构. 使用扫描电子显微镜(Scanning electron microscope, SEM)来明确样品中没有发生化学相分离,不存在富 Mn 或富 Ni 的区域. 扫描电子显微镜的工作原理是:高能电子束轰击在样品表面,激发出二次电子、俄歇电子、背散射电子、特征 X 射线及各种电磁辐射等. 通过对这些信息的处理,获得测试样品表面形貌、定性成分分析等. 背散射电子是被样品表面原子反射回来的一部分入射电子,背散射电子

的产额会随着原子序数的增加而增加,因此使用背散射电子可以对样品的成分进行定性的分析.

所有样品的磁性测试均使用物理性能测试系统(PPMS)和磁性测量系统(MPMS)来表征. 这 2 台仪器均为 Quantum Design 公司生产的,型号分别为 PPMS-9 和 MPMS3. PPMS 的测试温区为 $2\sim 400$ K,最大测试磁场为 90 kOe ($1\text{ Oe}=\frac{1}{4\pi}\times 10^3\text{ A/m}$),最大变磁速率为 200 Oe/s. MPMS 的测试温区为 $1.9\sim 400$ K,最大测量磁场为 70 kOe,最大变磁速率为 700 Oe/s. $300\sim 10$ K 的升降温速率最高可达 30 K/min, $10\sim 1.9$ K 的升降温速率最快是 10 K/min.

2.3 理论计算方法

理论计算是通过 VASP(Vienna ab initio simulation package)中的广义梯度近似(GGA)和投影缀加波(PAW)方法进行的. 在布里渊区采用统一的 $4\times 4\times 1$ 的 Gamma k 网格进行积分. 在结构弛豫过程中使用了 350 eV 的平面波截止能量. 基于已知的晶体结构,使用 PBE(Perdew-Burke-Ernzerhof)势以及自旋轨道耦合(SOC)进行不同磁性配置之间的能量比较. 使用局域自旋密度近似(LSDA)+U 方法处理强关联作用下 3d 电子的计算,对于 Mn 原子, $U=6.0$ eV, $J=0.9$ eV,对于 Ni 原子, $U=4.0$ eV, $J=0$ eV.

3 实验研究进展

为了确定 $\text{Mn}_2\text{Ni}_{2-x}\text{Ga}_x$ 样品的实际成分,分别对每个样品中 3 个不同的区域观测了背散射电子照片和 Mn, Ni, Ga 元素的能量色散 X 射线谱(EDX)面分布图. 图 2(a)分别展示了 $\text{Ga}_{0.60}$ (Ga 含量最高)和 $\text{Ga}_{0.36}$ (Ga 含量最低)的 EDX 元素面分布图. 所有样品都没有发现 Mn, Ni, Ga 元素的聚集区,表明了样品成分均匀,没有发生化学相分离. 图 2(b)中展示了所有样品在室温下的 X 射线衍射(XRD)图谱. 通过 GSARS 结构精修,发现这些样品均为四方马氏体结构,没有出现第二相,密勒指数均已标在相应的衍射峰上. 图 2(c)展示了通过精修获得的晶格常量(a, c)、晶轴比(c/a)以及晶胞体积(V)随 Ga 含量的变化关系. 由于 Ga 原子半径(126 pm)大于 Ni 原子半径(115 pm),所以 a 值和 V 值随着 Ga 含量的增加而正常增大. 但反常的是,随 Ga 含量的增加,

c 值和 c/a 值先缓慢减小后急剧减小, 推测可能是由于 Mn 原子的磁矩方向发生了从 $[110]$ 向 $[001]$ 晶向的转变, 即磁性影响结构造成的^[38]. 而且值得注意的是, 缓慢和急剧减小的分界处恰好发生在 $Ga_{0.5}$ 附近, 这也从晶体结构的层面印证了设计方案可行.

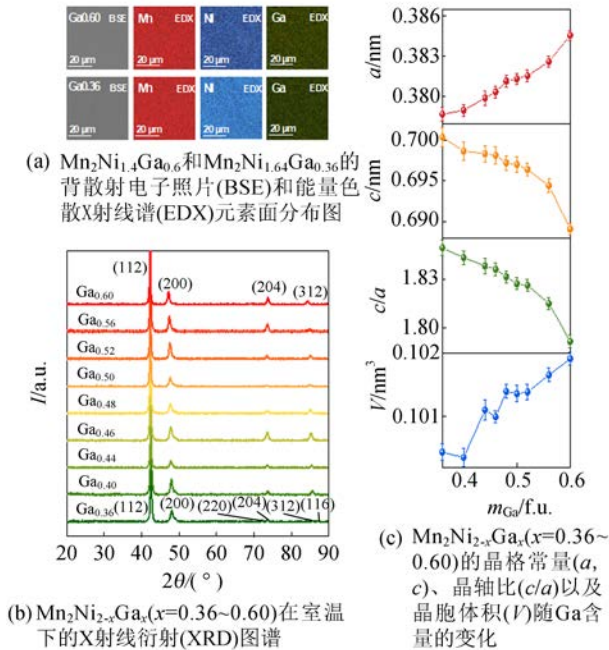


图 2 $Mn_2Ni_{2-x}Ga_x$ ($x=0.36\sim0.60$) 系列样品的成分和结构.

$MnNi$ 与 Mn_2NiGa 化合物在磁性上分别为反铁磁 (AFM) 和亚铁磁 (FIM) 的^[34-37]. 因此, 在 $Mn_2Ni_{2-x}Ga_x$ 系列样品中, 随着 Ga 原子逐步取代 Ni 原子, 体系应从 AFM 向 FIM 发生转变. 图 3(a) 为 $Mn_2Ni_{2-x}Ga_x$ 中交流磁化率实部 χ' 对温度 T 的依赖性, 以探测该系列样品磁性的变化. 可以看出所有样品的 $\chi'(T)$ 曲线在低温均有峰, 且随频率的增加, 峰位向高温发生明显移动, 这与自旋玻璃的行为一致. 为确定体系中是否存在自旋玻璃, 利用 $P = \frac{\Delta T_f}{T_f \Delta \lg \omega}$ 对频率依赖数据进行计算^[39]. 团簇自旋玻璃 (CSG) 的 P 值在 10^{-2} 的量级, 传统自旋玻璃 (SG) 的 P 值在 10^{-3} 的量级^[39-41]. 图 3 (b) 给出了 P 对 Ga 含量的依赖关系. 从图中可以看到, 除 $Ga_{0.48}$ 为 SG 外, 其他样品均为 CSG. 为展示演化过程, 图 3 (c) 给出了 $Mn_2Ni_{2-x}Ga_x$ 对 Ga 含量依赖的磁相图, 相关数

据由图 3(a) 获得. 在低温区, 随 Ga 含量增加, 体系先后经历了 2 个过程: 过程 I 从 CSG 到 SG, 过程 II 从 SG 再到 CSG. 体系磁性的上述演化与在图 1 中展示的设计理念一致. 在过程 I 中, 随 Ga 逐步取代 Ni, 首先 $MnNi$ 体系中原来 Mn 原子间的长程 AFM 序 [如图 1(a) 红色晶面所示] 先被打破成以反铁磁为核的“团簇自旋玻璃”; 接着 AFM 序继续被打破, 形成“传统自旋玻璃”. 在过程 II 中, 随 Ga 进一步取代 Ni, 处于阻挫态的 Mn 原子先被修补成以亚铁磁为核的“团簇自旋玻璃”; 进一步再被完全修复为 Mn 原子间呈现长程交换耦合的 FIM 态, 如图 1 (c) 蓝色晶面和图 3 (a) 中 $Ga_{0.6}$ 样品的 $\chi'(T)$ 曲线所示. 实验上在过程 I 和过程 II 的衔接处, 即当 Ga 含量增加到 0.48/f.u. 附近时, 长程 AFM 序已被完全破坏, Mn 原子 (而非团簇) 磁矩之间的竞争最为激烈. 这一实验结果有力地证实了在理论上预期 Ga 含量为 0.5 /f.u. 时出现如图 1(b) 红色和蓝色晶面所示的自旋亚稳态的正确性.

值得注意的是过程 I 和过程 II 中均出现了 CSG, 但二者团簇的磁性有本质的不同. 过程 I 中的 CSG 是以反铁磁为核的, 具有强的磁各向异性; 过程 II 中的 CSG 是以亚铁磁为核的, 具有弱的磁各向异性. 图 3 (d) 中展示了交流频率为 655 Hz、直流偏场分别为 5 kOe 和 0 Oe 下, 自旋玻璃的交流磁化率峰值强度之比 I_{dc}/I_{ac} 对 Ga 含量的依赖关系, 用以区别上述 2 种 CSG. 该区别方法的原理见图 3(d) 插图. 图 3 (d) 插图中给出了经典铁磁和自旋玻璃 (FM&SG) 以及经典反铁磁 (AFM) 在第一象限典型的 $M(H)$. 可见, AFM 的 $M(H)$ 对直流偏场为线性响应, 所以在不同直流偏场下其交流磁化率的峰值是不变的, 即 $I_{dc}/I_{ac}=1$. FM&SG 的 $M(H)$ 对直流偏场非线性响应, 而是直流偏场低于饱和场下急剧增加、直流偏场高饱和场下缓慢增加, 所以在零直流偏场下其交流磁化率的峰值远高于在高于饱和场的直流偏场下其交流磁化率的峰值, 即 $I_{dc}/I_{ac} \ll 1$. 利用该方法, 在图 3 (d) 中确实观测到低 Ga 含量区 $I_{dc}/I_{ac}=1$, 显现出 AFM 属性, 而高 Ga 含量区 $I_{dc}/I_{ac} \ll 1$, 显现出 FM 属性, 从而区分了 2 种 CSG 的磁各向异性. 该结果再一次证实了夹在 2 种 CSG 中间区域出现了弱于 AFM 的磁各向异性而强于 FM&SG 的磁各向异性的自旋亚稳态.

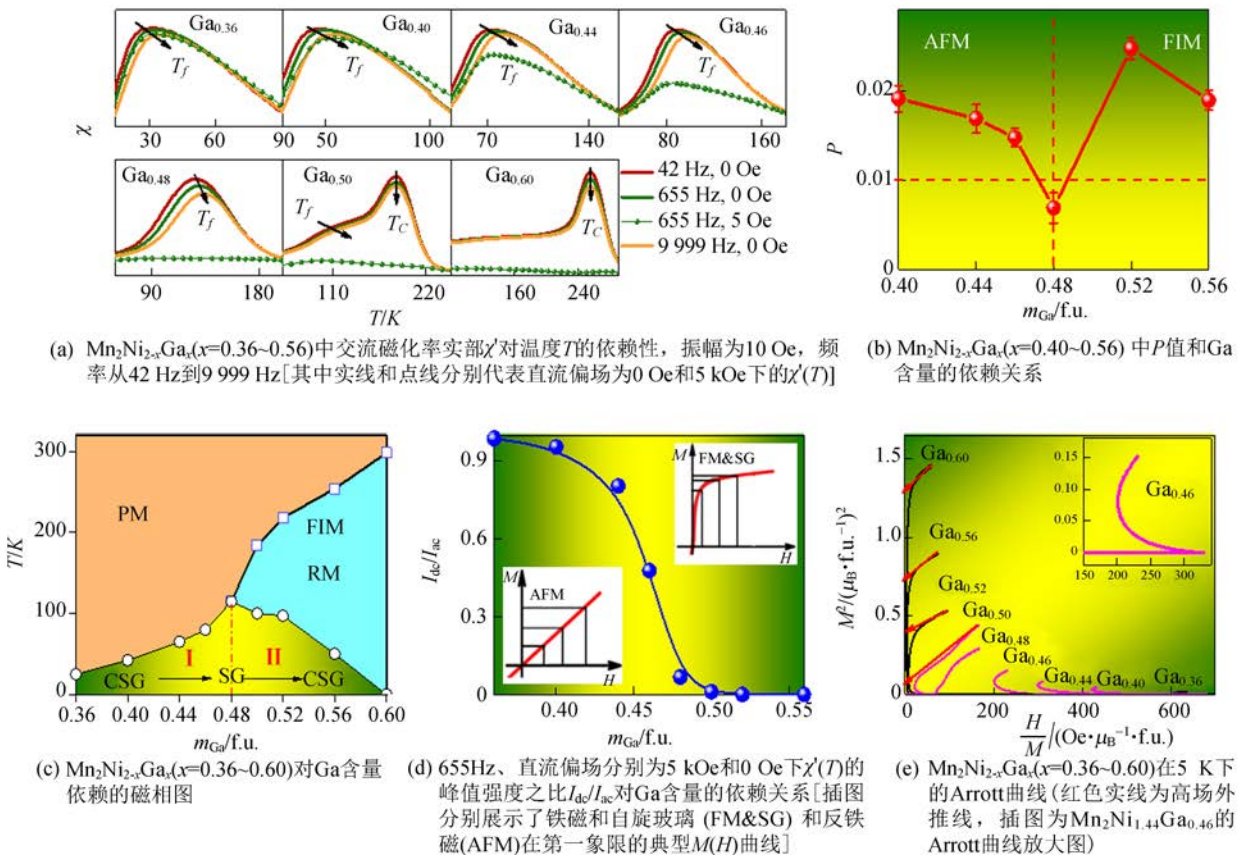


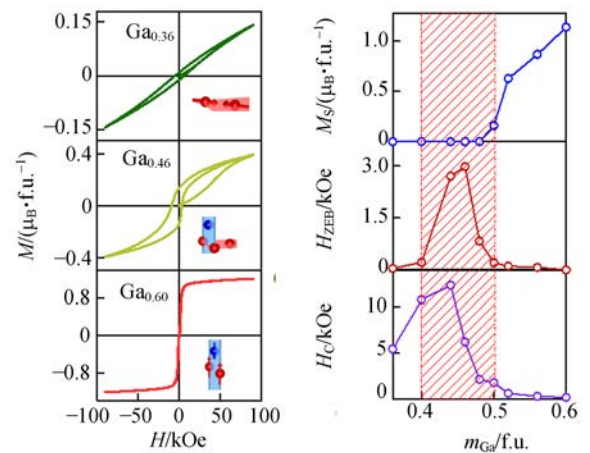
图 3 MnNiGa 体系中自旋亚稳态存在的宏观证据

图 3 (e) 中展示了 $Mn_2Ni_{2-x}Ga_x$ 系列样品的 Arrott 曲线. Arrott 曲线的高场部分向 M^2 轴做外推处理, 可获得体系的自发磁化强度^[42]. 从图中可以看到, Ga 含量低于 0.48/f.u. 时无自发磁化, 即表现 AFM 行为; Ga 含量高于 0.48/f.u. 后才出现自发磁化, 如图中红色实线所示, 即表现 FIM 行为. 该结果是和交流磁化率数据相一致的. 二者之间的分界处仍出现在 $Ga_{0.48}$ 附近, 再次说明此成分附近存在 AFM 与 FIM 之间最激烈的竞争, 即出现如图 3(b) 所示的自旋亚稳态. 此时体系的基态如图 3(d) 中所示非常容易受到外场的影响. $Ga_{0.48}$ 样品在施加外磁场后, 由于 Zeeman 能的帮助铁磁交换相互作用压倒反铁磁交换相互作用, 体系由自旋亚稳态相变为超铁磁态^[11]. 值得注意的是, 体系的 Arrott 曲线从 $Ga_{0.40}$ 到 $Ga_{0.50}$ 附近的成分中出现“负斜率”现象, $Ga_{0.46}$ 的 Arrott 曲线作为典型展示在图 3 (e) 的插图中. 根据 Banerjee 准则^[43], “负斜率”的存在表明体系中发生了一级磁相变, 即由磁驱动的结构相变. 所以从 $Ga_{0.40}$ 到 $Ga_{0.50}$ 的样品发生了从

自旋亚稳态到超铁磁态的一级磁相变. 因此, 在实验上证实了设计方案能够在体系中设计出自旋亚稳态.

为进一步验证自旋亚稳态能否触发出 ZEB, 在最大测量场为 90 kOe, 5 K 下测试了 $Mn_2Ni_{2-x}Ga_x(x=0.36\sim 0.60)$ 样品的初始磁化曲线和磁滞回线. 图 4 (a) 为 $Ga_{0.36}$, $Ga_{0.46}$ 和 $Ga_{0.60}$ 典型样品的测试结果, 插图展示了样品中最近邻 Mn 原子的占位和磁矩方向. 从插图中可以看出 $Ga_{0.36}$ 和 $Ga_{0.60}$ 均不存在 Mn 磁矩方向的竞争或阻挫, 其主图对应的磁滞回线未观测到零场冷交换偏置现象. 与此相反, 从插图中可以看出 $Ga_{0.46}$ 的 Mn 磁矩方向存在竞争, 即存在自旋亚稳态, 而该样品的磁滞回线沿着磁场轴发生明显偏移, 说明自旋亚稳态诱发零场冷交换偏置效应是可行的. 图 4 (b) 展示了 $Mn_2Ni_{2-x}Ga_x(x=0.36\sim 0.60)$ 样品的自发磁化强度(M_S)、零场冷交换偏置场(H_{ZEB}) 和矫顽力(H_C) 随 Ga 含量的依赖关系. 其中 M_S 由 Arrott 曲线外推获得,

H_{ZEB} 和 H_C 由 $H_{ZEB} = \frac{|H_{C1} + H_{C2}|}{2}$ 和 $H_C = \frac{|H_{C1}| + |H_{C2}|}{2}$ 计算获得. 首先, 可以观察到随 Ga 含量的增加, 从 $Ga_{0.5}$ 之后样品的 M_S 从零逐步增大, 这与预期的由 AFM 基态到 FIM 基态的演化相一致, $Ga_{0.5}$ 恰好处于 2 种基态的转变点附近, 即自旋亚稳态. 其次, 还可观察到从 $Ga_{0.4}$ 到 $Ga_{0.5}$ 的样品均实现了 ZEB, 如图 4(b) 的红色阴影区所示, 并在 $Ga_{0.46}$ 样品中获得最大的 H_{ZEB} , 约 3 kOe. 图 3(d) 中显示从 $Ga_{0.4}$ 到 $Ga_{0.5}$ 具有 ZEB 的样品表现出 $0 < I_{dc}/I_{ac} < 1$, 均包含反铁磁核. 而反铁磁核的磁各向异性强于长程 FIM 序, 弱于长程 AFM 序. 同时, 图 3(e) 中显示从 $Ga_{0.4}$ 到 $Ga_{0.5}$ 具有 ZEB 的样品表现出“负斜率”, 均发生了一级磁相变. 以上实验结果说明体系中的自旋亚稳态会在外磁场下, 相变为超铁磁态. 超铁磁态与反铁磁核的界面耦合导致了零场冷交换偏置的产生. 上述实验结果证实了通过 Mn 原子占位来调控原子的磁矩方向, 设计自旋亚稳态诱发零场冷交换偏置是可行的.



(a) 初始磁化曲线和磁滞回线(插图为样品中最近邻 Mn 原子的占位和磁矩方向) (b) $Mn_2Ni_{2-x}Ga_x(x=0.36\sim 0.60)$ 样品的自发磁化强度(M_S), 零场冷交换偏置场(H_{ZEB})和矫顽力(H_C)对 Ga 含量的依赖关系

图 4 $Mn_2Ni_{2-x}Ga_x$ 在低温 5 K, 最大测量场为 90 kOe 下的初始磁化曲线和磁滞回线

4 结束语

通过介绍基于自旋亚稳态进行零场冷交换偏置体系的设计思路和研究进展, 力图从多种角度探索零场冷交换偏置的微观机理和寻找具有更大交换偏置场的零场冷交换偏置材料(本工作涉及

的研究成果已被《中国科学》接收录用). 当前中学和大学物理实验教学越来越注重前沿性、开创性和研究性, 让学生尽早了解国际研究前沿领域和最新进展, 掌握基本的科学研究方法和解决复杂科学问题能力, 有助于立志科学研究的学生选择适合自己的研究领域. 希望本文对相关的物理教学和科研工作者提供借鉴.

参考文献:

- [1] Sclafani A, Herrmann J M. Comparison of the photoelectronic and photocatalytic activities of various anatase and rutile forms of titania in pure liquid organic phases and in aqueous solutions [J]. Journal of Physical Chemistry, 1996, 100 (32): 13655-13661.
- [2] Nagabhushana G P, Shivaramaiah R, Navrotsky A. Direct calorimetric verification of thermodynamic instability of lead halide hybrid perovskites [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2016, 113(28): 7717-7721.
- [3] Kuech T F, Babcock S E, Mawst L. Growth far from equilibrium; examples from III-V semiconductors [J]. Applied Physics Reviews, 2016, 3 (4): 040801.
- [4] Davis M E, Lobo R F. Zeolite and molecular sieve synthesis [J]. Chemistry of Materials, 1992, 4(4): 756-768.
- [5] Sanna S, Esposito V, Andreasen J W, et al. Enhancement of the chemical stability in confined δ - Bi_2O_3 [J]. Nature Materials, 2015, 14(5): 500-504.
- [6] Li Z M, Pradeep K G, Deng Y, et al. Metastable high-entropy dual-phase alloys overcome the strength-ductility trade-off [J]. Nature, 2016, 534 (7606): 227-230.
- [7] Liu J, Gottschall T, Skokov K P, et al. Giant magnetocaloric effect driven by structural transitions [J]. Nature Materials, 2012, 11(7): 620-626.
- [8] Krenke T, Duman E, Acet M, et al. Inverse magnetocaloric effect in ferromagnetic Ni-Mn-Sn alloys [J]. Nature Materials, 2005, 4(6): 450-454.
- [9] Song P, Ma L, Li G K, et al. Dynamic magnetic-transformation-induced exchange bias in $[\alpha-Fe_2O_3]_{0.1} [FeTiO_3]_{0.9}$ [J]. Physical Review Applied, 2019, 11(5): 054018.
- [10] Fert A, Reyren N, Cros V. Magnetic skyrmions: advances in physics and potential applications [J].

- Nature Reviews Materials, 2017,2(7):17031.
- [11] Wang B M, Liu Y, Ren P, et al. Large exchange bias after zero-field cooling from an unmagnetized state [J]. Physical Review Letters, 2011,106(7):077203.
- [12] Nayak A K, Nicklas M, Chadov S, et al. Large zero-field cooled exchange-bias in bulk Mn_2PtGa [J]. Physical Review Letters, 2013, 110 (12): 127204.
- [13] Maity T S, Goswami S, Bhattacharya D, et al. Superspin glass mediated giant spontaneous exchange bias in a nanocomposite of $\text{BiFeO}_3\text{-Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ [J]. Physical Review Letters, 2013,110 (10):107201.
- [14] Han Z D, Qian B, Wang D H, et al. Magnetic phase separation and exchange bias in off-stoichiometric Ni-Mn-Ga alloys [J]. Applied Physics Letters, 2013,103(17):172403.
- [15] Liao P, Jing C, Wang X L, et al. Strongly enhanced antiferromagnetism and giant spontaneous exchange bias in $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36}\text{Co}_4\text{Sn}_{10}$ Heusler alloy [J]. Applied Physics Letters, 2014, 104 (9): 092410.
- [16] Cakir A, Acet M, Farle M. Exchange bias caused by field-induced spin reconfiguration in Ni-Mn-Sn [J]. Physical Review B, 2016,93(9):094411.
- [17] Tian F H, Cao K, Zhang Y, et al. Giant spontaneous exchange bias triggered by crossover of superspin glass in Sb-doped $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{38}\text{Ga}_{12}$ Heusler alloys [J]. Scientific reports, 2016,6(1):30801.
- [18] Jia L Y, Shen J L, Li M M, et al. Tuning antiferromagnetic exchange interaction for spontaneous exchange bias in MnNiSnSi system [J]. APL Materials, 2017,5(12):126105.
- [19] Wang X, Li M M, Li J, et al. Design of anti-site disorder for tunable spontaneous exchange bias: Mn-Ni-Al alloys as a case [J]. Applied Physics Letters, 2018,113(21):212402.
- [20] Liao X Q, Wang Y, Wetterskog E, et al. Superposition of conventional and spontaneous exchange bias in a $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{13}\text{Fe}_3$ magnetic shape memory alloy [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019,772:988-993.
- [21] Lin S, Shao D F, Lin J C, et al. Spin-glass behavior and zero-field-cooled exchange bias in a Cr-based antiperovskite compound PdNCr_3 [J]. Journal of Materials Chemistry C, 2015,3(22):5683-5696.
- [22] Ding L, Chu L H, Manuel P, et al. Giant spontaneous exchange bias in an antiperovskite structure driven by a canted triangular magnetic structure [J]. Materials Horizons, 2019,6(2):318-325.
- [23] Sun Y, Hu P W, Shi K, et al. Giant zero-field cooling exchange-bias-like behavior in antiperovskite $\text{Mn}_3\text{Co}_{0.61}\text{Mn}_{0.39}\text{N}$ compound [J]. Physical Review Materials, 2019,3(2):024409.
- [24] Murthy J K, Venimadhav A. Giant zero field cooled spontaneous exchange bias effect in phase separated $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoMnO}_6$ [J]. Applied Physics Letters, 2013,103(25):252410.
- [25] Sadhu A, Bhattacharyya S. Stacked nanosheets of $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.3$ and 0.49): a ferromagnetic two-dimensional material with spontaneous exchange bias [J]. Journal of Physical Chemistry C, 2013,117(49):26351-26360.
- [26] Chauhan S, Srivastava S K, Chandra R. Zero-field cooled exchange bias in hexagonal YMnO_3 nanoparticles [J]. Applied Physics Letters, 2013, 103 (4):042416.
- [27] Deng D M, Zheng J S, Yu D H, et al. Cooling field tuned magnetic phase transition and exchange bias-like effect in $\text{Y}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{CrO}_3$ [J]. Applied Physics Letters, 2015,107(10):102404.
- [28] Wang L G, Zhu C M, Tian Z M, et al. Negative magnetization and zero-field cooled exchange bias effect in $\text{Co}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{Cr}_2\text{O}_4$ ceramics [J]. Applied Physics Letters, 2015,107(15):152406.
- [29] Coutrim L T, Rigitano D, Macchiutti C, et al. Zero-field-cooled exchange bias effect in phase-segregated $\text{La}_{2-x}\text{A}_x\text{CoMnO}_{6-\delta}$ ($\text{A} = \text{Ba, Ca, Sr}; x = 0, 0.5$) [J]. Physical Review B, 2019, 100 (5): 054428.
- [30] Zhang J, Zhou G W, Yan Z, et al. Interfacial ferromagnetic coupling and positive spontaneous exchange bias in $\text{SrFeO}_{3-x}/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ bilayers [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11(29):26460-26466.
- [31] Meshcheriakova O, Chadov S, Nayak A K, et al. Large noncollinearity and spin reorientation in the novel Mn_2RhSn Heusler magnet [J]. Physical Review Letters, 2014,113(8):087203.
- [32] Manna K, Sun Y, Muechler Lukas, et al. Heusler, Weyl and Berry [J]. Nature Reviews Materials, 2018,3(8):244-256.

- [33] Felser C, Wollmann L, Chadov S, et al. Basics and prospective of magnetic Heusler compounds [J]. *APL Materials*, 2015,3(4):041518.
- [34] Jalal T, Nedjad S H, Molan S K, et al. Structure and magnetic properties of nanostructured MnNi alloys fabricated by mechanical alloying and annealing treatments [J]. *Physics of Metals and Metallography*, 2013,114(5):400-405.
- [35] Park I J, Lee T, Das P, et al. Strain control of the Néel vector in Mn-based antiferromagnets [J]. *Applied Physics Letters*, 2019,114(14):142403.
- [36] Liu G D, Dai X F, Yu S Y, et al. Physical and electronic structure and magnetism of Mn_2NiGa : Experiment and density-functional theory calculations [J]. *Physics Review B*, 2006, 74 (5): 054435.
- [37] Barman S R, Banik S, Shukla A K, et al. Martensitic transition, ferrimagnetism and Fermi surface nesting in Mn_2NiGa [J]. *Europhysics Letters*, 2007,80(5):57002.
- [38] Kriegner D, Reichlova H, Grenzer J, et al. Magnetic anisotropy in antiferromagnetic hexagonal MnTe [J]. *Physical Review B*, 2017, 96 (21): 214418.
- [39] Maji B, Suresh K G, Nigam A K. Low temperature cluster glass behavior in Nd_5Ge_3 [J]. *Journal of Physics Condensed Matter*, 2011, 23 (50): 506002.
- [40] Mydosh J A. *Spin glasses: an experimental introduction* [M]. London: Taylor and Francis Group, 1993:68-76.
- [41] Malinowski A, Bezusyy V L, Minikayev R, et al. Spin-glass behavior in Ni-doped $La_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$ [J]. *Physical Review B*, 2011,84(2):024409.
- [42] Wijn H P J, Neumann K U, Yamada N, et al. *Magnetic properties of metals; alloys and compounds of d-elements with main group elements. Part 2* [M]. New York: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2001:105-113.
- [43] Banerjee S K. On a generalised approach to first and second order magnetic transitions [J]. *Physics Letters*, 1964,12(1):16-17.

Research on zero-field-cooling exchange bias based on spin metastable state

LI Jie¹, GAO Lin¹, QI Shi-fei¹, MA Li¹, ZHAI Xiao-xia², LI Yu-xian¹

(1. Department of Physics, Hebei Normal University, Shijiazhuang 050024, China;

2. Shijiazhuang Institute Technology, Shijiazhuang 050000, China)

Abstract: The existence of spin metastable states in magnetic materials often causes novel physical phenomena in the system, such as magnetic jumps, magnetic phase transitions, skyrmions, etc. Starting from the respective research status of metastable state and zero-field-cooling exchange bias, the ideas and research methods of constructing a new system for zero-field-cooling exchange bias were introduced based on spin metastable design. The students' innovative thinking were stimulated and the reference for researchers were provided in related fields.

Key words: Heusler compounds; spin metastable state; zero-field-cooling exchange bias

[责任编辑:郭 伟]