BiFeO₃/Ni₈₁Fe₁₉ 磁性双层膜中的交换偏置 及其热稳定性研究^{*}

周广宏1)2)† 潘旋2) 朱雨富1)

1)(淮阴工学院江苏省介入医疗器械研究重点实验室,淮安 223003)

2)(西南科技大学材料科学与工程学院, 绵阳 621010)(2012年11月28日收到; 2013年1月8日收到修改稿)

研究了磁场诱导生长的 BiFeO₃/Ni₁₈Fe₁₉ 磁性双层膜中的交换偏置及其热稳定性.结果表明: BiFeO₃/Ni₁₈Fe₁₉ 双层膜中的交换偏置场 H_{ex} 未表现出明显的磁练习效应.在负饱和磁场等待过程中,BiFeO₃/Ni₁₈Fe₁₉ 双层膜磁滞 回线的前支和后支曲线都随着在负饱和磁场中等待时间 t_{sat} 的增加向正场方向偏移.交换偏置场 H_{ex} 的大小随着等 待时间 t_{sat} 的增加而减小,矫顽力 H_c 基本不变.交换偏置场 H_{ex} 的大小随测量温度 T_m 的升高变化不明显,表现出良 好的热稳定性;但矫顽力 H_c 随 T_m 的升高而显著减小.良好的热稳定性应该来源于铁电性和反铁磁性间的共同耦 合作用.

关键词:多铁性,磁性薄膜,交换偏置,热稳定性 PACS: 75.30.Et, 77.55.Nv

DOI: 10.7498/aps.62.097501

1引言

1956年, Meiklejohn 和 Bean^[1] 在 Co/CoO 双层 膜中发现了交换偏置效应,并指出交换偏置效应主 要来源于相邻的反铁磁层材料和铁磁层材料界面 处未抵消的磁矩间的交换耦合作用^[2,3].近年来,基 于交换偏置效应的磁电子器件已成功地应用于磁 电阻读出磁头、磁随机存储器、磁传感器等^[4-7]. 单相的 BiFeO₃ 块材在室温下可同时具有铁电性和 反铁磁性^[8,9],反铁磁奈耳温度 *T*_N 约为 643 K,铁电 居里温度 *T*_C 约为 1103 K^[10]. 尽管 BiFeO₃ 中的铁 电性和反铁磁性共存现象很早就被发现,但由于其 铁电性 (存在着较大的漏电流) 和反铁磁性 (磁矩值 很小) 很难得到精确测量,因而针对 BiFeO₃ 多铁性 的应用研究一直没有取得进展.近年来,随着薄膜 制备技术的发展、测量手段的丰富及测量精度的 提高,科研人员能够制备出高质量的 BiFeO₃ 外延 单晶生长薄膜,极大地减小了漏电流而获得了较强的铁电性^[11];另一方面,BiFeO₃薄膜的磁性和铁电性也得到了正确的测量和表征.因而,BiFeO₃薄膜又重新得到了人们的关注.

多铁性材料的铁电性和铁磁性共存使得电场 诱导产生磁相变,或者是磁场诱发铁电极化成为 可能,多铁性材料这种磁电耦合性质在传感器、信 息存储和电容 - 电感一体化器件等方面有着广阔 的应用前景. 然而,这些器件在加工或使用过程 中,往往承受一定的温度或强磁场作用,从而导致 器件的交换偏置场变小,使用性能下降. 交换偏 置的热稳定性对磁电子器件的可靠性产生极大的 影响,研究交换偏置的热稳定性将有助于改进磁 电子器件的设计和正确使用. 近年来,国内外众多 学者针对铁磁/反铁磁 (FM/AFM) 双层膜、自旋阀 (SV) 结构多层膜及磁性隧道结 (MTJ) 结构多层膜 的交换偏置及其热稳定性开展了卓有成效的研究 工作 ^[12–15]. 但针对铁磁/多铁 (FM/MF) 双层膜中

^{*} 国家自然科学基金(批准号: 51175212)和江苏省自然科学基金(批准号: BK2012668)资助的课题.

[†]通讯作者. E-mail: nanhang1227@gmail.com

的交换偏置的热稳定性鲜有报道^[16].本文研究了 磁场循环次数、负饱和场等待时间和测量温度等 对 BiFeO₃/Ni₁₈Fe₁₉ 磁性双层膜的磁化反转过程的 影响,并探讨这些因素对交换偏置场及其热稳定性 的影响.

2 实 验

BiFeO3 薄膜 (40 nm) 是利用射频磁控溅射法 在 SrTiO₃ 单晶衬底上沉积得到的. 溅射用的靶 材为实验室自制,采用固相烧结法,其化学式为 Bi115FeO3, 与标准化学式相比, Bi 的量稍多, 这 是因为 Bi 在高温下容易挥发. 薄膜生长的工艺 参数为:背底真空优于 5.6×10⁻⁶ Pa,工作气压 2.5 Pa, 基体加热温度 833 K, O2 和 Ar 的流量比 1:5, 溅射功率 70 W, 沉积速率约 0.37 nm/min. 反 应结束后在 10⁵ Pa 下继续通入高纯氧气进行原位 退火 0.5 h, 然后实现控温冷却至室温, 冷却速率 5 K/min, 靶材和衬底之间的距离为 40 mm. 利用 直流溅射法在 BiFeO3 单晶薄膜上生长一铁磁层 Ni₈₁Fe₁₉ (5 nm, 简称 NiFe), 为防止溅射后 NiFe 层 表面发生氧化,在 NiFe 层的表面生长了一层保护 层 Au (10 nm). 磁性层生长的工艺参数为: 工作气 压 0.3 Pa, Ar 流量 20 sccm, 溅射功率 10 W, 沉积速 率约 0.3 nm/min. 在沉积 NiFe 时, 在沿薄膜的面内 方向上施加 200 Oe (1 Oe = 79.5775 A/m) 的平行 诱导磁场,以获得面内磁各向异向.

X 射线单晶衍射在 Rigaku SmartLab 高分辨 X 射线衍射仪上完成, Cu 靶 K_{αl}-X. 薄膜的厚度采用 JEOL 6300F 场发射扫描电子显微镜测量, 加速电压 为 20 kV. 薄膜的磁性测量采用带有振动样品磁强 计 (VSM) 模块的美国 Quantum Design 公司生产的 物理性能测量系统 (PPMS) 测试. 样品安装时, 须注 意保证样品的膜面与测量磁场方向严格平行; 另外, 为消除 PPMS 中超导磁体的剩磁, 每次测量前均采 用磁场振荡的方式让磁场从 10000 Oe 衰减至 0 Oe.

通过在室温下连续多次测量样品的磁滞回 线来研究 BiFeO₃/NiFe 双层膜的磁练习效应. 通 过将样品置于负饱和磁场中进行不同等待时间 来研究双层膜的磁弛豫现象, 其中负饱和磁场选 为 –1000 Oe, 等待时间分别为 0 s, 500 s, 1000 s, 2000 s, 4000 s, 8000 s, 16000 s, 32000 s, 64000 s 和 100000 s. 在进行负场等待的测试时, 扫描速率设定 为恒值 (1 Oe/s), 主要是避免磁场变化率对热激活 反转过程产生影响. 通过测量样品在不同温度下的 磁滞回线来研究双层膜的热弛豫现象.

3 结果与讨论

3.1 BiFeO₃/NiFe 双层膜的微结构

图 1 给出了 BiFeO₃/NiFe 双层膜的 XRD 单晶 衍射图谱. 由图可以看出,除了 SrTiO₃(00L) 峰,只 有一套 BiFeO₃(00L) 峰 (本文使用赝立方结构指 数标定),这表明样品具有良好的单一取向,薄膜 呈现出良好的外延生长特性. 从其峰位可以得到 垂直膜面方向的晶格常数为 0.3986 nm. 理论上, BiFeO₃ 的晶格常数为 0.3962 nm, SrTiO₃ 的晶格常 数为 0.3905 nm, BiFeO₃ 比 SrTiO₃ 的点阵参数略大, 因而, BiFeO₃ 薄膜面内受到界面压应力的作用,在 面外受到拉应力作用,沿基体 *c* 轴方向晶格变长. 图中未发现明显的杂相峰位. 对于磁控溅射法生长 外延薄膜而言, BiFeO₃ 生长条件很敏感, BiFeO₃ 纯 相的生长窗口特别窄, 文献 [17] 报道较低的温度和 较高的氧压倾向于生成 Bi₂O₃ 杂相, 而较高的温度 和较低的氧压倾向于生成 Fe₂O₃ 杂相.



从图中还可以发现, BiFeO3 薄膜在覆盖了 NiFe 磁性层和 Au 保护层后, BiFeO3 薄膜的结构没 有发生任何变化, 这说明后续膜层的沉积对 BiFeO3 薄膜结构没有产生影响. 但是, NiFe 峰并不明显, 这主要取决于以下两个方面的因素: 一是生长在 BiFeO3 表面的 NiFe 为多晶结构, 没有明显的择尤 取向, 因而, 在单晶衍射仪下其峰值并不高, 加之与 BiFeO3 的 (002) 峰位靠近, 所以 NiFe 的峰并不明 显. 二是 NiFe 薄膜的厚度较小 (仅为 5 nm), 其衍射 峰强度和背景峰相比显得很弱.

3.2 BiFeO₃/NiFe 双层膜的磁性能

3.2.1 BiFeO₃/NiFe 双层膜的面内磁单轴各 向异性

图 2 给出了在室温下用 VSM 测得的 BiFeO₃/NiFe 双层膜的磁滞回线.可以看出, BiFeO₃/NiFe 双层膜具有明显的面内单轴各向异 性. 当测量磁场平行于易磁化轴方向(生长薄膜时 所施加的平面诱导磁场方向)时,回线的中心发生 了偏移,即有交换偏置效应.经计算后得到:矫顽力 H_c为43.75 Oe; 交换偏置场 H_{ex}为 20.95 Oe. 而当 测量磁场垂直于难磁化轴方向时,回线的中心未发 生偏移.



图 2 BiFeO3/NiFe 双层膜的磁滞回线 (298 K)

3.2.2 BiFeO₃/NiFe 双层膜中的交换偏置热 稳定性

1) 磁练习效应

图 3 给出了 BiFeO₃/NiFe 双层膜连续测量 5 次 得到的磁滞回线, 图注中 n 代表测量次数. 由图可 以看出, 随着测量次数的增加, 交换偏置场 H_{ex} 大 小基本不变, 也就是说, BiFeO₃/NiFe 双层膜未表现 出磁练习效应. 这个结果表明: 与大多数铁磁/反铁 磁交换耦合双层膜^[18,19]相比, 用 BiFeO₃ 多铁薄膜 钉扎的铁磁层 NiFe 具有很好的磁稳定性.

2) 负饱和磁场等待效应

图 4 给出了 BiFeO₃/NiFe 双层膜在负饱和磁 场下等待不同时间的磁滞回线. 磁滞回线的测量温 度为室温. 为清晰起见, 图中只给出了三个不同等 待时间 (即 *t*_{sat} = 0 s, 16000 s 和 100000 s) 后的磁滞 回线. 从图中可以看到, BiFeO₃/NiFe 双层膜磁滞回 线的前后支曲线都随着在负饱和磁场中等待时间 的增加向正场方向发生偏移. 计算结果表明, 交换 偏置场 H_{ex} 的大小将随着在负饱和磁场中等待时 间的增加而减小 (如图 5 所示). 这种等待时间 t_{sat} 与交换偏置场 H_{ex} 的变化关系在铁磁/反铁磁交换 耦合双层膜中也曾观察到^[20,21].



图 3 BiFeO₃/NiFe 双层膜连续测量 5 次得到的磁滞回 线 (298 K)



图 4 BiFeO₃/NiFe 双层膜在负饱和场下等待不同时间 的磁滞回线 (298 K)



图 5 BiFeO₃/NiFe 双层膜在负饱和场下等待不同时间测得的 矫顽力和偏置场大小 (298 K)

3) 热弛豫

图 6 给出了 BiFeO₃/NiFe 双层膜样品在 50 K, 75 K, 100 K, 125 K, 150 K, 175 K, 200 K, 225 K, 250 K, 275 K 和 300 K 时测得的磁滞回线. 从图 中可以看出,随着测量温度的降低,回线的形状发 生了很大的改变 (回线的形状从瘦斜趋向于宽直), 回线的前支和后支均向远离零场的方向移动,也就 是说矫顽场不断增大. 此外,在不同温度下测得的 双层膜的饱和磁矩几乎没有改变.



图 6 不同温度下测得的磁滞回线 (50—300 K)

BiFeO₃/NiFe 双层膜样品在不同温度下 (*T*_m)的 交换偏置场 *H*_{ex} 和矫顽力 *H*_c 数值示于图 7. 可见, 交换偏置场 *H*_{ex} 的大小随测量温度 *T*_m 的升高变化 不明显,也就是说温度对交换偏置场 *H*_{ex} 大小不敏 感,呈现出良好的热稳定性;矫顽力 *H*_c 随测量温度 的升高而显著减小. 矫顽力 *H*_c 在低温下保持较高 的值,这是因为低温下的薄膜表面的自旋部分被冻 结,磁畴的反转受到了抑制.



图 7 交换偏置场 *H*_{ex} 和矫顽力 *H*_c 大小与测量温度间 *T*_m 的关系

随着测量温度的增加,交换偏置场 H_{ex} 大小基本不变,即 BiFeO₃/NiFe 双层膜未表现出明显的热

弛豫效应. 这个现象表明, 采用 BiFeO₃ 多铁薄膜进行钉扎的铁磁层在 50—300 K 温区具有较好的热稳定性. 与其他的交换耦合双层膜^[12,22]相比, 该双层膜具有良好的抗热弛豫能力.

3.3 BiFeO₃/NiFe 双层膜中交换偏置良好 热稳定性作用机理分析

通常情况下,交换偏置场 Hex 会随着测量次数 的增加而减小,这是因为,铁磁/反铁磁界面处的反 铁磁层自旋可以通过热激活反转使自旋结构发生 重排. 当外磁场方向转换为负场方向时,使得反铁 磁层在钉扎方向上的自旋数有所减少. 事实上,采 用 BiFeO3 多铁层进行钉扎时,BiFeO3 表层的铁电 畴也可以同时间接地对铁磁/多铁层界面处的自旋 反转起到额外的钉扎作用,从而增加了界面处自旋 结构的稳定性.

交换偏置场 Hex 与负饱和场等待时间 t 的变化 关系主要是由 BiFeO3 多铁层的磁矩通过热激活越 过能垒高度而发生反转来实现的. 当外磁场从正向 饱和场转到负向饱和场时, NiFe 铁磁层磁矩将随 着磁场方向的改变而发生反转,但是由于 BiFeO3 多铁层的各向异性能相对较大, BiFeO3/NiFe 界面 处多铁层的磁矩仍将保持在原来的方向上,此时 BiFeO₃/NiFe 交换耦合体系处于亚稳定状态. 当样 品在负饱和场中进行等待时,由于铁磁/反铁磁间的 交换耦合作用,致使部分 BiFeO3 多铁层的磁矩排 列偏离了初始方向,即界面处多铁层沿钉扎方向上 的净磁矩减小,从而导致多铁层的钉扎作用减弱, 此时 BiFeO3/NiFe 交换耦合体系处于稳定态. 多铁 层磁矩发生反转增大了 NiFe 层磁矩沿后支曲线反 转的能垒,所以磁滞回线的后支曲线向正场方向 偏移.由于样品随后未在正向场中继续进行等待, 那些原先已经反转的多铁层磁畴将不再随 NiFe 层 反转而再次发生反转,从而导致反铁磁层的钉扎 作用减弱,即降低了 NiFe 层的磁矩反转的能垒,磁 滞回线的前支曲线也向正场方向偏移. 但是, 由于 BiFeO3 能同时呈现电和磁的有序性,因而在发生铁 磁/反铁磁间交换耦合的同时,界面处的铁电畴也必 然可以通过铁电 - 反铁磁 - 铁磁耦合间接对 NiFe 层的磁矩反转起到一定的钉扎作用,从而有利于 BiFeO₃/NiFe 双层膜热稳定性能的提高.

Zeches 等的研究表明^[23],在 BiFeO3 的极化方

向上存在着三种独立的铁电畴结构 (71°, 109° 和 180° 畴), 71° 铁电畴来自于 {101}晶面簇, 而 109° 铁电畴则来自于 {001}晶面簇, 如图 8 所示.



图 8 BiFeO3 的极化方向上的三种独立的铁电畴结构图^[23]

这些铁电畴壁同样也存在于 BiFeO₃/NiFe 的界面上,因此,在 BiFeO₃/NiFe 的界面上实际上存在着两种钉扎作用 —— 铁磁/反铁磁耦合和铁磁/(反铁磁-)铁电耦合^[24,25].理论上,BiFeO₃薄膜呈弱反铁磁性,其磁晶各向异性能相对较小,对铁磁层的钉扎能力不强.但 BiFeO₃/NiFe 双层膜却表现出良

好的热稳定性能,这必然与 BiFeO3 的多铁性存在 联系.分析认为, BiFeO3/NiFe 的交换偏置应当来源 于铁电畴的畴壁钉扎作用和反铁磁钉扎作用的共 同效应.

4 结 论

磁场诱导生长的 BiFeO₃/NiFe 双层膜呈现出显 著的面内单轴各向异性,并产生了明显的交换偏置 效应.随着测量次数的增加, BiFeO₃/NiFe 双层膜的 交换偏置场 *H*ex 大小基本不变,未表现出磁练习效 应.在负场等待效应中, BiFeO₃/NiFe 双层膜磁滞回 线的前后支曲线都随着在负饱和磁场中等待时间 的增加向正场方向发生偏移.交换偏置场 *H*ex 的大 小将随着在负饱和磁场中等待时间的增加而减小, 矫顽力基本不变.交换偏置场 *H*ex 的大小随测量温 度 *T*m 的升高变化不明显,也就是说温度对交换偏 置场 *H*ex 大小不敏感,呈现出良好的热稳定性;但 矫顽力 *H*c 随测量温度的升高而显著减小.良好的 热稳定性来源于铁电性和反铁磁性间的共同耦合 作用.

感谢新加坡南洋理工大学理学院任鹏博士在高分辨 XRD测试中给予的帮助和南京航空航天大学材料学院王寅 岗教授有益的探讨.

- [1] Meiklejohn W H, Bean C P 1956 Phys. Rev. 102 1413
- [2] Malozemoff A P 1987 Phys. Rev. B 35 3679
- [3] Fernandez-Outon L E, Vallejo-Fernandez G, Manzoor S, Hillebrands B, O'Grady K 2008 J. Appl. Phys. 104 093907
- [4] Lenssen K M H, vanKesteren H W, Rijks T, Kools J C S, deNooijer M C, Coehoorn R, Folkerts W 1997 Sensor. Actuat. A 60 90
- [5] Coehoorn R, Kools J C S, Rijks T, Lenssen K M H 1998 Philips J. Res. 51 93
- [6] Lee K, Kang S H 2010 IEEE Trans. Magn. 46 1537
- [7] Cao J, Freitas P P 2010 J. Appl. Phys. 107 09E712
- [8] Wu J G, Wang J 2010 J. Alloy. Compd. 507 L4
- [9] Matsuda M, Fishman R S, Hong T, Lee C H, Ushiyama T, Yanagisawa Y, Tomioka Y, Ito T 2012 *Phys. Rev. Lett.* 109 067205
- [10] Fiebig M, Lottermoser T, Frohlich D, Goltsev A V, Pisarev R V 2002 Nature 419 818
- [11] Wang J, Neaton J B, Zheng H, Nagarajan V, Ogale S B, Liu B, Viehland D, Vaithyanathan V, Schlom D G, Waghmare U V, Spaldin N A, Rabe K M, Wuttig M, Ramesh R 2003 *Science* 299 1719
- [12] Chai C L, Teng J, Yu G H, Zhu F W, Lai W Y, Xiao J M 2002 Acta Phys. Sin. 51 1846 (in Chinese) [柴春林, 滕蛟, 于广华, 朱逢吾, 赖武 彦, 肖纪美 2002 物理学报 51 1846]

- [13] Zhou G H, Wang Y G, Qi X J 2009 Chin. Phys. Lett. 26 037501
- [14] Li F F, Sharif R, Jiang L X, Zhang X Q, Han X F, Wang Y, Zhang Z 2005 J. Appl. Phys. 98 113710
- [15] Li Y F, Xiao J Q, Dimitrov D V 2002 J. Appl. Phys. 91 7227
- [16] Tang X, Dai J, Zhu X, Song W, Sun Y 2011 J. Alloy. Compd. 509 4748
- [17] Wu J, Wang J 2010 J. Am. Ceram. Soc. 93 1422
- [18] Binek C, Polisetty S, He X, Berger A 2006 Phys. Rev. Lett. 96 067201
- [19] Xi H, Franzen S, Mao S, White R M 2007 Phys. Rev. B 75 014434
- [20] Zhou G H, Wang Y G, Qi X J, Li Z Q, Chen J K 2009 Chin. Phys. B 18 790
- [21] Han D H, Gao Z, Mao S I, Ding J R 2000 J. Appl. Phys. 87 6424
- [22] Nishioka K 1999 J. Appl. Phys. 86 6305
- [23] Zeches R J, Rossell M D, Zhang J X, Hatt A J, He Q, Yang C H, Kumar A, Wang C H, Melville A, Adamo C, Sheng G, Chu Y H, Ihlefeld J F, Erni R, Ederer C, Gopalan V, Chen L Q, Schlom D G, Spaldin N A, Martin L W, Ramesh R 2009 Science 326 977
- [24] Yuan X, Xue X, Zhang X, Wen Z, Yang M, Du J, Wu D, Xu Q 2012 Solid State Commun. 152 241
- [25] Zavaliche F, Zheng H, Mohaddes-Ardabili L, Yang S Y, Zhan Q, Shafer P, Reilly E, Chopdekar R, Jia Y, Wright P, Schlom D G, Suzuki Y, Ramesh R 2005 *Nano Lett.* 5 1793

Exchange bias in BiFeO₃/Ni₈₁Fe₁₉ magnetic films and its thermal stability*

Zhou Guang-Hong^{1)2)†} Pan Xuan²⁾ Zhu Yu-Fu¹⁾

(Jiangsu Provincial Key Laboratory for Interventional Medical Devices, Huaiyin Institute of Technology, Huaian 223003, China)
(School of Materials Science and Engineering, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China)
(Received 28 November 2012; revised manuscript received 8 January 2013)

Abstract

This paper deals with the exchange bias and its thermal stability in magnetic BiFeO₃/Ni₁₈Fe₁₉ bilayer sputtered under an electromagnetic field. The results show that the BiFeO₃/Ni₁₈Fe₁₉ bilayer presents an in-plane uniaxial magnetic anisotropy and a significant exchange bias effect, however the exchange bias field H_{ex} in the BiFeO₃/Ni₁₈Fe₁₉ bilayer does not show a visible training effect. The forward and recoil loop shifts towards positive fields, while holding the film in a negative saturation field. H_{ex} decreases monotonously with the increase in the holding time (t_{sat}), whereas H_c is almost the same. With increasing temperature T_m , H_{ex} will not alter significantly, which means that H_{ex} is not sensitive to the temperature, showing a good thermal stability. However, H_c may reduce rapidly with the increase in temperature. We believe that the good thermal stability may result from the coupling between ferroelectric and antiferromagnetic moments in BiFeO₃.

Keywords: multiferroic, magnetic films, exchange bias, thermal stability

PACS: 75.30.Et, 77.55.Nv

DOI: 10.7498/aps.62.097501

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51175212), and Natural Science Foundation of Jiangsu Province, China (Grant No. 2012668).

[†] Corresponding author. E-mail: nanhang1227@gmail.com