

金属离子掺杂对CuO基纳米复合材料的交换偏置调控

刘奎立 周思华 陈松岭

Exchange bias tuning of metal ions doped in CuO nanocomposites

Liu Kui-Li Zhou Si-Hua Chen Song-Ling

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 137501 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.137501

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.137501>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I13>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

基于电子顺磁共振的锶铁氧体磁特性研究

Study on magnetic properties of strontium ferrite based on the technology of electron paramagnetic resonance

物理学报.2015, 64(10): 107502 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.107502>

强磁场对不同厚度Fe-Ni纳米多晶薄膜的生长过程及磁性能的影响

Effects of high magnetic field on the growth and magnetic properties of Fe-Ni nano-polycrystalline thin films with different thickness values

物理学报.2015, 64(6): 067502 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.067502>

基于交换作用的纳磁逻辑电路片上时钟结构研究

On-chip clocking for exchange-interaction-based nanomagnetic logic circuits

物理学报.2014, 63(22): 227503 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.227503>

Fe₃O₄ 纳米颗粒/聚二甲基硅氧烷复合材料磁电容效应的研究

Effect of magnetic capacitance in the Fe₃O₄ nanoparticles and polydimethylsiloxane composite material

物理学报.2014, 63(5): 057501 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.057501>

CoFe₂O₄ 和 MnFe₂O₄ 纳米复合介质的制备及其磁性研究

Synthesis and magnetic properties of CoFe₂O₄ and MnFe₂O₄ nano composites

物理学报.2012, 61(20): 207502 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.207502>

金属离子掺杂对CuO基纳米复合材料的 交换偏置调控*

刘奎立[†] 周思华 陈松岭

(周口师范学院实验室与设备管理处, 周口 466001)

(2014年12月23日收到; 2015年2月27日收到修改稿)

为了研究反铁磁基体中掺杂的金属离子对交换偏置效应的影响, 本文采用非均相沉淀法制备了纳米复合材料. X射线衍射图(XRD)和场发射扫描电子显微镜(SEM)照片清晰表明CuO纳米复合样品具有统一的颗粒尺寸, 约为80 nm. 通过体系中掺杂磁性金属离子Ni和Fe, 实现了亚铁磁 MFe_2O_4 ($M = Cu, Ni$)晶粒镶嵌在反铁磁(AFM)CuO基体中. 在CuO基体中加入少量的Ni能改变两相交界面的磁无序从而生成类自旋玻璃相, 相应提高对铁磁相磁矩的钉扎作用. 同时, 场冷过程中反铁磁相内形成畴壁, 冻结在原始状态或磁场方向上, 畴壁也起到钉扎铁磁自旋的作用, 进而提高交换偏置效应. 随后加入的Ni会生成各向异性能较大的NiO, 也能够提高交换偏置场. 在带场冷却下, 所有样品均发生垂直交换偏置, 也证明了样品在场冷过程中形成了自旋玻璃相, 正是由于亚铁磁与自旋玻璃相界面上的磁交换耦合, 才导致回线在整个测量范围内发生了向上偏移. 零场冷却和场冷却(ZFC/FC)情况下磁化强度与温度变化曲线($M-T$)说明在这些复合材料中的交换偏置效应是由于存在亚铁磁颗粒和类自旋玻璃相界面处的交换耦合作用. 研究发现随着持续掺杂Ni离子, 交换偏置场先缓慢增加后又急剧增加, 生成各向异性能高的反铁磁相NiO和反铁磁相内的畴态组织是这一结果的原因.

关键词: 掺杂, 交换偏置, 亚铁磁, 反铁磁

PACS: 75.60.-d, 75.75.-c, 75.50.-y

DOI: 10.7498/aps.64.137501

1 引言

近年来研究表明, 用磁性纳米粒子作为基本记忆单元的超高密度存储器有着巨大的应用潜力^[1-3]. 为了得到高效、简单且体积小的存储器件, 就必须要求做为存储单元的纳米粒子尺寸尽可能减小. 然而, 随着纳米粒子尺寸的减小, 各向异性能与由温度引起的激活能相当, 使得材料的磁化强度矢量处于各种方向变得无序, 导致了磁性纳米粒子失去稳定的磁有序态, 变成超顺磁体^[4]. 这就是所谓的“超顺磁效应”, 超顺磁效应会限制超精细粒子在存储器件微型化方面的应用^[5].

50年前发现的交换偏置效应, 能够克服超细粒子的超顺磁限制, 从而引起了广泛的关注^[6]. 一个含有铁磁(FM)和反铁磁(AFM)材料的系统在外加磁场下降低到奈尔温度以下时, 由于铁磁和反铁磁界面的耦合作用会产生交换偏置效应. 发生交换偏置效应往往指的是材料的磁滞回线沿着磁场方向发生了偏移, 同时伴随着矫顽力的增加. 自从Meikejohn第一次发现交换偏置效应后, 很多学者尝试在不同的材料体系里进行研究, 其中大部分采用多层膜和颗粒系统^[7]. 最近几年的研究发现, 把交换偏置效应应用到微型存储器件能够克服超顺磁现象, 有望为研究新一代自旋电子器件奠定物理基础, 因此交换偏置效应的研究得到了越来越多的

* 河南省科技厅基础前沿技术研究计划项目(批准号: 122300410168)和河南省教育厅高校青年骨干教师项目(批准号: 2012GGJS-181)资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: lkl312@163.com

重视 [8].

目前大部分研究者认为交换偏置效应是由于铁磁层自旋和反铁磁层表面未补偿自旋之间的耦合作用产生的, 而且其数目直接影响着交换偏置场 (H_E) 大小 [9]. 材料的内部参数大大影响着交换偏置效应, 例如在 FM/AFM 界面的交换耦合作用、界面的粗糙度、个体 FM 和 AFM 的磁性结构、以及它们的厚度, 因此反铁磁材料内部的物理和化学性能影响着偏置场的大小 [10,11]. 近年来, 许多研究者致力于交换偏置效应的调控研究工作, 2014 年, Ma 等利用改良溶胶凝胶法把碱土金属 Sr 掺杂到陶瓷材料 BiFeO_3 中 Bi 的位置, 可以对材料的交换偏置效应进行调控, 当 Sr 掺杂量为 0.05 时, 交换偏置场达到最大值, 随后的掺杂导致交换偏置场逐渐降低 [12]. Dai 等在研究报告中指出, 在反铁磁 PtCr 层的界面或内部引入 FeMn 合金或 Mn, 钉扎场得到巨大的提高, 交换偏置场相应增强 [13]. Shi 等通过改变反铁磁层的厚度, 可以改变双层膜系统的交换偏置场 [14]. 通过选择不同的反铁磁基体和采用不同工艺改变其微观结构, 可以实现对偏置场进行调控. 但目前大多的研究或多或少的都涉及到了繁琐的实验过程, 有的甚至需要很大的外磁场, 这些不切实际的调控方法大大影响了交换偏置效应的应用 [15].

广泛的技术应用前景和物理机理的探讨刺激着许多研究者更加关注于交换偏置效应的调控研究工作. 然而通过向反铁磁基体掺入磁性金属, 进而改变其微观结构及其性能, 势必会对系统的交换偏置产生影响, 这方面的研究目前很少有人涉及到.

受此激励, 我们报道了利用简单的掺杂工艺, 把磁性金属 Ni 和 Fe 通过共掺杂的办法引入到反铁磁晶格 CuO 中, 即可实现对体系交换偏置进行调控. 我们考虑, 根据配比掺入适量的 Fe 会和 Ni 反应生成铁氧体 NiFe_2O_4 等亚铁磁相, 与反铁磁 CuO 会发生界面耦合作用, 在磁场的作用下产生交换偏置, 通过调节 Ni 的含量, 会对铁磁与反铁磁的相组成发生影响, 改变交换偏置场的大小, 从而实现对体系交换偏置的调控.

2 实验材料及方法

采用非均相沉淀方法制备样品. 纳米复合材料 $M\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($M = \text{Cu}, \text{Ni}$) 与反铁磁 CuO 复合

体系 $\text{Cu}_{0.9-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_{0.1}\text{O}$ ($x = 0, 0.02, 0.04, 0.06,$ 和 0.08) 通过两个步骤制备而成. 试验中采用分析纯级的 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 NH_4HCO_3 作为原始材料. 第一步, 采用共沉淀法制备 $\text{Cu}_{0.9-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_{0.1}\text{O}$ ($x = 0.02, 0.04, 0.06,$ 和 0.08) 先驱粉. 把 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 按一定的配比并利用磁性搅拌器完全溶解在去离子水中, 适量的 NH_4HCO_3 缓慢加入上述溶液中, 直到 pH 值大约等于 7, 然后多次洗涤得到沉淀并在 200°C 温度下干燥得到先驱粉; 第二步, 把先驱粉在空气中 500°C 烧结 2 h, 充分研磨得到纳米复合材料.

所有材料的相成分通过 XRD 进行检测, 磁性能在物理测试综合系统 (MPMS) 上测试.

3 结果与讨论

图 1 给出了 $x = 0, 0.04$ 和 0.08 样品在 500°C 烧结的 XRD 衍射图样. 图上所有标注晶面指数的为 CuO 相的衍射峰. 从图 1 可以看出, 所有复合材料样品的衍射图谱的主峰都与 CuO 的主峰位置重叠, 说明样品中的主相都为 CuO. 从图上还可以看出, $x = 0$ 样品的大部分衍射峰对应于 CuO 的单斜结构, 最明显的是 $\theta = 30^\circ$ 和 43° 两个主峰, 另外也存在峰值很弱的亚铁磁 $M\text{Fe}_2\text{O}_4$ 相. 说明对于样品 $x = 0$, 由于没有掺杂 Ni 离子, 这时候对应的亚铁磁相只能是少量的 CuFe_2O_4 相镶嵌在反铁磁 CuO 相中间, 这种结果也被后面的磁性测量所证实. 随着 Ni 掺杂量的增加, CuO 相衍射峰强度逐渐降低, 而 $M\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($M = \text{Cu}, \text{Ni}$) 衍射峰强度增加. 另外随着 Ni 含量的增加, 体系中逐渐出现了 NiFe_2O_4 相.

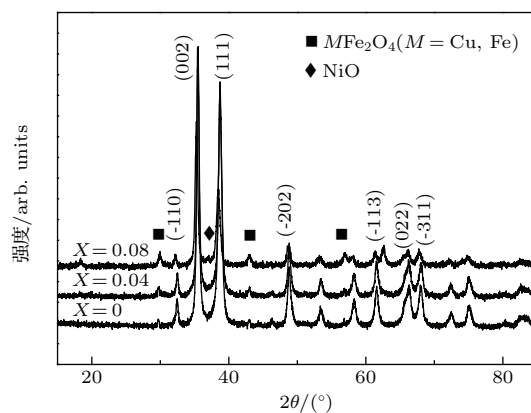


图 1 $x = 0, 0.04$ 和 0.08 样品的 X 射线衍射图样
Fig. 1. X-ray diffraction patterns of $x = 0, 0.04$ and 0.08 samples.

即 $x \geq 0.02$ 时, 亚铁磁相中混合有 CuFe_2O_4 和 NiFe_2O_4 两种纳米晶粒. 掺杂量 $x = 0.08$ 时, 样品中出现了弱的反铁磁 NiO 衍射峰, 说明随着 Ni 掺杂量的增加, 一部分 Ni 离子与 Fe 离子发生反应生成了 NiFe_2O_4 相偏析分离在 CuO 晶粒的边界, 一部分 Ni 离子取代了 Cu 离子的位置, 在烧结过程中生成了 NiO 相. 根据德拜-谢乐公式, 所有样品的平均颗粒尺寸大约为 80 nm , 说明用非均相共沉淀法制备的样品为纳米尺度, 最终得到了亚铁磁纳米晶粒分散在 Ni 掺杂后的 CuO 基体中的交换偏置复合体系.

为了探测样品的微观形貌特征及晶粒分布情况, 我们选择经 500°C 烧结 $x = 0.04$ 的样品做场发射扫描电镜 (SEM) 进行分析, 如图 2 所示. 从图 2 可以清晰地观察到样品的晶粒大小为 80 nm 左右, 与德拜-谢乐公式计算后结果一致. 图中的大尺寸晶粒为 CuO , 在 CuO 晶粒的边界上, 分布有偏析出来的亚铁磁相 $M\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($M = \text{Cu}, \text{Ni}$). 从上图可以看出, 亚铁磁晶粒均匀地偏析在反铁磁大晶粒的中间, 形成了亚铁磁相均匀地分布在反铁磁相界面处这一理想的交换偏置体系.

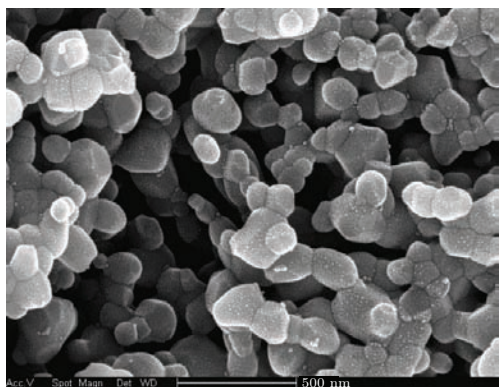


图 2 $x = 0.04$ 样品在 500°C 烧结后的 SEM 图谱
Fig. 2. SEM images of samples $x = 0.04$ synthesized at 500°C .

图 3 给出了 $x = 0.04$ 样品在零场冷却 (ZFC) 和场冷 (FC) 情况下磁化强度随温度变化的关系曲线. FC 过程是在外加磁场 10000 Oe 作用下, 测出样品从室温到 10 K 的磁感强度. 很明显, 在阻塞温度 185 K 以下, 样品的 ZFC 和 FC 曲线出现了分歧, 进一步说明了体系中存在铁磁相和反铁磁相. 由于反铁磁相在场冷的过程中会对铁磁相的磁矩产生钉扎作用, 才产生了随着温度的降低磁化曲线不一致的变化趋势. 从图 3 可以看到 ZFC 曲线在 100 K 附近出现一个很宽的峰, 而 FC 曲线随着温度下

降单调上升. 这种存在较宽的变化峰值现象与自旋玻璃的特点很相似^[16]. 实验中, 我们把金属离子 Fe 和 Ni 共同掺杂到 CuO 晶格中, 必然使反铁磁 CuO 晶格错位和亚铁磁相化学键的断裂, 使铁磁相与反铁磁相界面处的磁矩处于无序态, 界面的无序会造成随机的磁各向异性和磁相互作用的受挫. 图 3 充分说明在 $M\text{Fe}_2\text{O}_4$ 和 CuO 晶粒交界处由于金属离子掺杂形成自旋玻璃相, 亚铁磁相 $M\text{Fe}_2\text{O}_4$ 则镶嵌在自旋玻璃相与反铁磁 CuO 相中间.

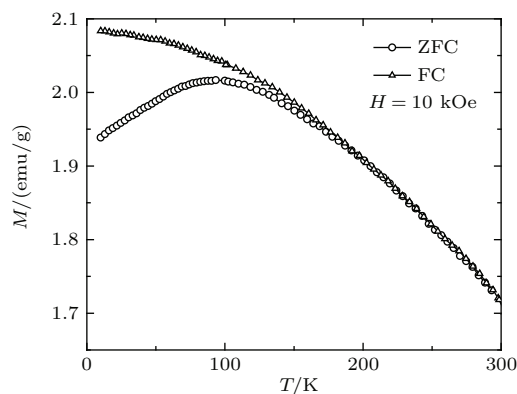


图 3 $x = 0.04$ 样品的 ZFC/FC 情况下 $M-T$ 曲线
Fig. 3. Temperature dependence of magnetization with ZFC and FC process at $H = 10000 \text{ Oe}$ for sample $x = 0.04$.

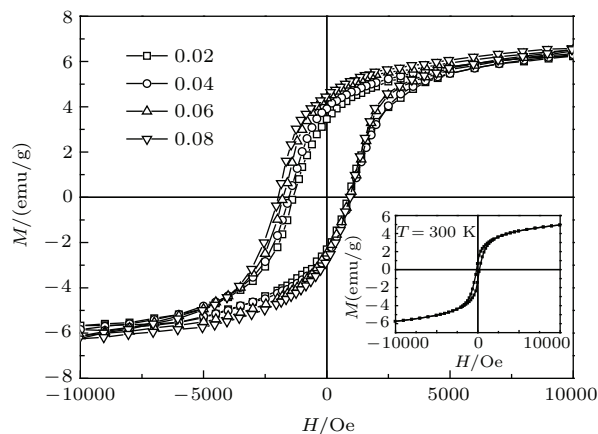


图 4 各样品在 10 K 场冷过程中的磁滞回线 (插图为 $x = 0$ 样品在室温下的磁滞回线)
Fig. 4. Hysteresis loops of all samples with FC process measured at 10 K (The inset shows the hysteresis loop of sample $x = 0$ at 300 K).

图 4 是 10 K 温度下各样品在磁场 $H = 10000 \text{ Oe}$ 情况下测得的磁滞回线, 插图为 $x = 0$ 样品在室温下的磁滞回线. 可以看到, $x = 0$ 样品具有明显的磁滞回线, 充分说明 $x = 0$ 样品具有磁性. 由于这时候没有 Ni 离子的掺入, 体系中只有 Fe 离子, 对照 XRD 衍射图, 也没有发现 Fe_3O_4 等其他铁磁

颗粒的产生, 所以磁性的来源只能是材料中包含有 CuFe_2O_4 亚铁磁相. $x > 0$ 的样品在 10 K 温度下带场冷却磁滞回线展示在图 4 中, 所加的磁场强度也为 10000 Oe. 从图 4 可以明显看出, 各样品在场冷过程中磁滞回线发生了负方向的偏移. 磁滞回线变宽, 即矫顽力增大. 当 $x = 0.02$ 时, 饱和磁化强度为 6.21 emu/g, 随着 Ni 含量的增加, 饱和磁化强度逐渐变大, 到 $x = 0.08$ 时, 饱和磁化强度增加到 6.57 emu/g. 交换偏置场 (H_E) 值由回线的中心偏移量决定. 交换偏置场 (H_E) 和矫顽力 (H_C) 是这样定义的:

$$H_E = (H_{C1} + H_{C2})/2, \quad (1)$$

$$H_C = (H_{C1} - H_{C2})/2, \quad (2)$$

其中 H_{C1} 和 H_{C2} 分别是磁滞回线与磁场强度坐标的左面和右面交点处的磁场强度.

从图 4 中也可以看出, 所有的样品在场冷的过程中, 磁滞回线向上发生了偏移, 即发生了垂直交换偏置. $x = 0.08$ 样品的回线产生了磁化强度相对变化率为 3.6% 的垂直位移, 这种变化的趋势和铁磁/自旋玻璃偏置系统的行为很接近 [17]. 对于我们的亚铁磁/反铁磁系统, 在温度低于阻塞温度 185 K 时, 在场冷过程中, 类自旋玻璃界面就会产生, 非补偿性自旋冻结在易各向异性方向上, 亚铁磁自旋由于耦合作用逐渐地被阻塞. 相应地, 铁磁相的磁化强度增加, 最终导致回线在整个测量范围内出现向上偏移的现象.

Punnoose 研究小组发现, 在低于 40 K 时 6.6 nm 的 CuO 颗粒表面由于存在有非补偿性自旋 [18], CuFe_2O_4 晶粒表面存在有自旋无序相, 会产生小的交换偏置. 然而在我们的实验中发现的交换偏置现象不能归因于 CuO 或者 CuFe_2O_4 晶粒表面的非补偿性自旋和表面的自旋无序, 因为不能解释实验中得到的样品晶粒尺寸远远大于临界尺寸 10 nm 这一事实. 所以我们在实验中得到的交换偏置现象是由于亚铁磁相和反铁磁相的界面耦合作用产生的.

为了探索 Ni 的掺杂对 $\text{Cu}_{0.9-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_{0.1}\text{O}$ 复合材料中交换偏置效应的影响作用, 在图 5 中列出了 H_E 随着 Ni 掺杂量 x 增加而变化的关系曲线. 结果显示, 随着 x 值增加, H_E 由 $x = 0.02$ 时的 178 Oe 缓慢增加到 $x = 0.06$ 时的 235 Oe, 到 $x = 0.08$ 时, H_E 急剧增加为 335 Oe. 随着掺杂量 x 的增加, 掺杂的 Ni 离子之间的相互作用以及 Ni 离子和分散在反铁磁基体中的铁磁相之间的耦合作用, 使反铁磁表面

的自旋更加趋于无序, 这种无序在场冷的过程有助于在反铁磁内部产生磁畴, 冻结在反铁磁原始排列状态或磁场方向上, 导致了反铁磁畴壁对铁磁磁矩起到钉扎作用, 相应提高 H_E [19]. 在反铁磁内部 Ni 离子磁矩与磁矩之间发生相互作用, 同时 Ni 离子磁矩与反铁磁内部的自旋也相互作用, 使反铁磁的钉扎作用能力增强, 结果增加了铁磁颗粒与反铁磁颗粒表面的未补偿自旋, 所以交换偏置场增大. 随着 Ni 掺杂量的进一步增加, 在 CuO 基体相晶粒中间产成了 NiO 相, 而 NiO 也是反铁磁相, 增加了对铁磁相的钉扎作用, 所以导致了 H_E 在 $x = 0.08$ 处急剧上升. 同时, 部分 Ni 离子形成 NiFe_2O_4 晶粒, 由于其较低的磁晶各向异性, 导致其磁矩在界面处更容易被反铁磁相影响, 增强了交换偏置效应, 所以才出现了如图 5 中所示的 H_E 先是随着 Ni 掺杂量 x 增加而缓慢上升, 后来在 $x = 0.08$ 处又急剧上升的现象.

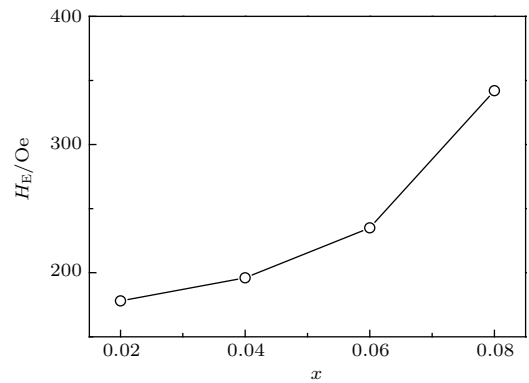


图 5 交换偏置场 H_E 与 Ni 掺杂量 x 的关系

Fig. 5. Ni dilution (x) dependence of exchange bias field (H_E) at 10 K.

4 结 论

通过非均相沉淀方法制备了 Ni 掺杂反铁磁基体的交换偏置体系, 实现了铁磁相晶粒均匀镶嵌在反铁磁相晶粒界面上的理想结构, 其平均尺寸为 80 nm 左右. 不同磁性离子 Ni 掺杂量对体系的交换偏置效应的影响是不同的. 在场冷情况下, 随着 Ni 掺杂量的增加, 交换偏置场先是缓慢增加, 而后在 $x = 0.08$ 处急剧增加. 这是由于掺杂少量的 Ni 促进了反铁磁中畴态的形成, 提高了其对铁磁相表面磁矩的钉扎能力, 相应提高了 H_E . 随后继续掺杂的 Ni 会产生另外一种各向异性较大的反铁磁相 NiO, 大大提高了交换偏置效应. 这种向反铁磁基体中掺杂金属离子, 不需要较大的磁场就可以提

高材料的交换偏置效应的办法,会在高密度信息存储和磁隧道结传感器的应用方面产生极大的应用空间.

参考文献

- [1] Zhao F, Qiu H M, Pan L Q 2008 *J. Phys. : Condens. Matter* **20** 425208
- [2] Zheng R K, Liu H, Zhang X X, Roy V A L, Djuriši A B2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 2589
- [3] Lü Q R, Fang Q Q, Liu Y M 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 047501 (in Chinese) [吕清荣, 方庆清, 刘艳美 2011 物理学报 **60** 047501]
- [4] Kumar P K, Mandal K 2007 *J. Appl. Phys.* **101** 113906
- [5] Nogués J, Sort J, Langlais V 2005 *Physics Reports* **422** 65
- [6] Meiklejohn W H, Bean C P 1956 *Phys. Rev.* **105** 904
- [7] Kodama R H, Berkowitz A E 1999 *Phys. Rev. B* **59** 6321
- [8] Luo Y, Zhao G P, Yang H T, Shong N N, Ren X, Ding H F, Cheng Z H 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 176102 (in Chinese) [罗毅, 赵国平, 杨海涛, 宋宁宁, 任肖, 丁浩峰, 成昭华 2013 物理学报 **62** 176102]
- [9] Carpenter R, Vallejo-Fernandez G, Apos K O, Grady 2014 *J. Appl. Phys.* **115** 17D715
- [10] Dogan Kaya, Pavel N. L, Priyanga Jayathilaka, Hillary Kirby, Casey W. M , Roshchin I V 2013 *J. Appl. Phys.* **113** 17D717
- [11] Kosub T, Bachmatiuk A, Makarov D, Baunack S, Neu V, Wolter A, Rummeli M H, Schmidt O G 2012 *J. Appl. Phys.* **112** 123917
- [12] Ma Z Z, Li J Q, Chen Z P, Tian Z B, Hu X J, Hang H J 2014 *Chin. Phys. B* **23** 097505
- [13] Dai B, Lei Y, Shao X P, Ni J 2010 *J. Alloys Compd.* **490** 427
- [14] Shi Z, Du j, Zhou S M 2014 *Chin. Phys. B* **23** 027503
- [15] Òscar I, Xavier B, Amílcar L 2008 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **41** 134010
- [16] Karmakar S, Taran S, Bose E, Chaudhuri B K 2008 *Phys. Rev. B* **77** 144409
- [17] Passamani E C, Larica C, Marques C, Takeuchi A Y, Proveti J R, Favre-Nicolin E 2007 *J. Magn. Magn. Mater.* **314** 21
- [18] Punnoose A, Seehra M S 2002 *J. Appl. Phys.* **91** 7766
- [19] Leighton C, Nogués J, Jönsson-Åkerman B J, Schuller Ivan K 2000 *Appl. Phys. Lett.* **84** 3466

Exchange bias tuning of metal ions doped in CuO nanocomposites*

Liu Kui-Li[†] Zhou Si-Hua Chen Song-Ling

(Laboratory & Equipment Management Department, Zhoukou Normal University, Zhoukou 466001, China)

(Received 23 December 2014; revised manuscript received 27 February 2015)

Abstract

In this paper, the nanocomposites are synthesized by the non-equal precipitation method to study the effect of the metal ions doped in antiferromagnetic matrix on the exchange bias. XRD patterns and SEM images reveal that the as-synthesized CuO nanocomposites have uniform size (~ 80 nm), and the ferrimagnetic particles $M\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($M = \text{Cu}, \text{Ni}$) are embedded in the antiferromagnetic (AFM) CuO matrix by doping of magnetic metal ions Ni and Fe. And the ferrimagnetic phase $M\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($M = \text{Cu}, \text{Ni}$) is formed through the addition of a small amount of Fe that reacts with Cu and Ni ions. Effects of different doping amount of Ni on exchange bias are different. A small doping amount of Ni can induce magnetic disorder at the interface of both phases, then the spin-glass-like phase may be formed. The spin-glass-like phases enhance the pinning effect on the magnetic moments of ferrimagnetic phase. Meanwhile, during field cooling process the antiferromagnetic phase splits into domains, which are aligned either with cooling field or in the original antiferromagnetic configuration. The domain wall serves as pinning sites for the magnetic moments of ferromagnetic phase, and the exchange bias effect is increased. The AFM NiO grains with high anisotropic energy are generated, this also increases the exchange bias effect when continuous doping of Ni ions. In the process of field cooling (FC), upward shift occurs in all hysteresis loops, which is perpendicular to the exchange bias. As $x = 0.08$ (x is the concentration of Ni) the perpendicular displacement is 3.6%, this behavior also proves that under FC measurements, the spin-glass-like phase can be formed between the antiferromagnetic nanoparticles. It is the magnetic exchange coupling at the interface between the ferrimagnetic phase and the spin-glass-like phase that result in an upward shift in the entire measurement range. The plot of M versus T under zero field cooling (ZFC) and field cooling (FC) indicates that the exchange bias effect in these composites is ascribed to the exchange coupling at the interface between the ferrimagnetic particles and the spin-glass-like phase. With continuous introduction of magnetic Ni ions, the exchange bias field first increases slowly, then at $x = 0.08$ it increases sharply. The existence of AFM NiO with high anisotropic energy and the domain structure in AFM matrix are the causes of the result.

Keywords: doping, exchange bias, ferrimagnetic, antiferromagnetic

PACS: 75.60.-d, 75.75.-c, 75.50.-y

DOI: 10.7498/aps.64.137501

* Project supported by the Henan Provincial Research Foundation for Basic Research, China (Grant No. 122300410168) and the Young Core Instructor Foundation from the Education Commission of Henan Province, China (Grant No. 2012GGJS-181).

[†] Corresponding author. E-mail: lk1312@163.com