MnNiGa体系中自旋亚稳态诱发的零场冷交换偏置

李婕[†], 高林[†], 邓姣姣, 王祎, 赵德伟, 马丽^{*}, 齐世飞, 甄聪棉, 侯登录

河北师范大学物理学院, 河北省新型薄膜材料实验室, 石家庄 050024

*联系人, E-mail: majimei@126.com

[†]同等贡献

收稿日期: 2020-08-01; 接受日期: 2020-09-01; 网络出版日期: 2021-05-12

国家自然科学基金(编号: 51971087)和河北省自然科学基金优青项目(编号: E2016205268)资助

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. 本文通过设计MnNiGa体系中Mn原子的占位, 并基于第一性原理计算预期 $\text{Mn}_2\text{Ni}_{1.5}\text{Ga}_{0.5}$ 中存在自旋亚稳态. 由此选取 $\text{Mn}_2\text{Ni}_{2-x}\text{Ga}_x$ ($x=0.36-0.60$)为研究平台开展相关研究. 实验结果显示, 在 $\text{Mn}_2\text{Ni}_{1.5}\text{Ga}_{0.5}$ 成分附近, 晶格常数、晶轴比、直流和交流磁性测试均发生反常变化, 并观测到零场冷交换偏置, 表明了自旋亚稳态对结构和磁结构的双重影响, 证明了自旋亚稳态对零场冷交换偏置的主导性作用. 本工作为磁性材料中自旋亚稳态的设计提供了新思路, 为零场冷交换偏置体系的实现提供了新方法.

关键词 Heusler化合物, 自旋亚稳态, 零场冷交换偏置

PACS: 75.20.En, 75.60.Ej, 75.30.Gw

1 引言

亚稳态是凝聚态中一个众所周知的现象, 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.

2011年新加坡南洋理工大学Wang等人^[11]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. 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 Mn_2PtGa 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^[13]. 随后, 关于ZEB的研究, 涌现出很多出色的工作. 研究者相继在 $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1.4}\text{Ga}_{0.6}$ ^[14], $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36}\text{Co}_4\text{Sn}_{10}$ ^[15], $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{Sn}_x$ ^[16], $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{38}\text{Ga}_{12-x}\text{Sb}_x$ ^[17], $\text{Mn}_{50}\text{Ni}_{40}\text{Sn}_{10-x}\text{Si}_x$ ^[18], $\text{Mn}_{50}\text{Ni}_{50-x}\text{Al}_x$ ^[19], $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{13}\text{Fe}_3$ ^[20]等Heusler合金体系,

引用格式: 李婕, 高林, 邓姣姣, 等. MnNiGa体系中自旋亚稳态诱发的零场冷交换偏置. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2021, 51: 067514
Li J, Gao L, Deng J J, et al. Zero-field cooling exchange bias induced by spin metastable state in MnNiGa system (in Chinese). Sci Sin Phys Mech Astron, 2021, 51: 067514, doi: 10.1360/SSPMA-2020-0294

$\text{PdNCr}_3^{[21]}$, $\text{Mn}_3\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}^{[22,23]}$ 等反钙钛矿氮化物体系, 以及 $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoMnO}_6^{[24]}$, $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3^{[25]}$, $\text{YMnO}_3^{[26]}$, $\text{Y}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{CrO}_3^{[27]}$, $\text{Co}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{Cr}_2\text{O}_4^{[28]}$, $\text{La}_{2-x}\text{A}_x\text{CoMnO}_{6-6}$ ($\text{A} = \text{Ba}, \text{Ca}, \text{Sr}; x = 0, 0.5$) $^{[29]}$ 等钙钛矿、尖晶石氧化物体系中观测到ZEB. 最近, Zhang等人 $^{[30]}$ 在 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 薄膜中也实现了ZEB. 然而, 目前关于ZEB材料体系的设计开发方案还不够成熟, 还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(Spin Metastable State). 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.

众所周知, 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, 拥有多套磁性子晶格的Mn基Heusler化合物是一个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(a)–

(c)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 , $\text{Mn}_2\text{Ni}_{1.5}\text{Ga}_{0.5}$ 和 Mn_2NiGa 化合物的晶体结构. 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1070 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 $^{[36,37]}$.

通过对比上述两种情况, 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($\text{Mn}_2\text{Ni}_{2-x}\text{Ga}_x$), 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 $\text{Mn}_2\text{Ni}_{1.5}\text{Ga}_{0.5}$ 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

图 1 (网络版彩图)自旋亚稳态设计方案. (a)–(c) MnNi , $\text{Mn}_2\text{Ni}_{1.5}\text{Ga}_{0.5}$ 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. (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, 其中Ga含量为0.0, 0.5和1.0分别表示 MnNi , $\text{Mn}_2\text{Ni}_{1.5}\text{Ga}_{0.5}$ 和 Mn_2NiGa . (d)中插图分别展示了这三种化合物所对应的能量势阱图

Figure 1 (Color online) Design scheme for spin metastable state. (a)–(c) Crystal structures of MnNi , $\text{Mn}_2\text{Ni}_{1.5}\text{Ga}_{0.5}$ and Mn_2NiGa compounds, where blue, red, yellow and green atoms represent Mn atoms occupying the Ni position (Mn_{Ni}), Mn atoms occupying the Mn position (Mn_{Mn}), Ni atoms occupying the Ni position (Ni_{Ni}) and Ga atoms occupying the Mn position (Ga_{Mn}), respectively, and the red and blue planes represent the (001) and (010) planes, respectively. (d) Dependence of the energy difference ($\Delta E_{[110]–[001]}$) of Mn moments along the [110] and [001] crystal directions on Ga content, where Ga contents of 0.0, 0.5 and 1.0 represent MnNi , $\text{Mn}_2\text{Ni}_{1.5}\text{Ga}_{0.5}$ and Mn_2NiGa , respectively. Inset of (d) shows the energy potential of these three compounds.

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. 这两种竞争造成Mn在自旋方向上的阻挫, 从而体系中出现自旋亚稳态. 为了验证该猜想, 利用第一性原理计算软件(VASP)分别计算了MnNi, Mn₂-Ni_{1.5}Ga_{0.5}和Mn₂NiGa三个体系中Mn原子磁矩分别沿[110]和[001]晶向的能量差值 $\Delta E_{[110]-[001]}$, 计算结果展示在图1(d)中. 通过计算发现Mn₂Ni_{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0.0005 eV, 与MnNi (-1.153 eV, 负号体现了磁矩沿[110]方向的稳定性)和Mn₂NiGa (0.927 eV, 正号体现了磁矩沿[001]方向的稳定性)相比, 该值小了三个数量级, 充分说明了Mn₂Ni_{1.5}Ga_{0.5}中Mn原子自旋是亚稳的. 图1(d)插图中分别展示了这三种体系所对应的能量势阱图, MnNi和Mn₂NiGa均处于深势阱中, 而Mn₂Ni_{1.5}Ga_{0.5}为处于多个势阱的亚稳态. 因此, 在实验上我们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, 在本工作中, 我们选取Mn₂Ni_{1.5}Ga_{0.5}附近的成分Mn₂Ni_{2-x}Ga_x ($x=0.36-0.60$)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 材料和方法

在氩气的环境下通过电弧熔炼制备了Mn₂Ni_{2-x}Ga_x ($x=0.36-0.60$)系列多晶样品, 单质Mn, Ni, Ga的纯度均为99.99%以上, 为避免熔炼过程中Mn的损失, 多添加3 wt.%的Mn. 根据Mn₂Ni_{2-x}Ga_x化学式中Ga含量的不同, 在本文中获得的多晶样品分别称为Ga0.36, Ga0.40, Ga0.44等. 利用X射线衍射(XRD)图谱获取所有样品的晶体结构, 通过扫描电子显微镜(SEM)和能量色散X射线谱(EDX)获得样品的微观织构和相关元素含量. 所有样品的直流和交流测试均由物理性能测试系统(PPMS, Quantum Design, Inc)和磁性测量系统(MPMS, Quantum Design, Inc)来完成.

本文密度泛函理论计算是使用VASP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4×4×1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, $J=0.0$ eV.

3 结果和讨论

为了确定Mn₂Ni_{2-x}Ga_x样品的实际成分, 分别对每个样品中三个不同的区域观测了背散射电子照片和Mn, Ni, Ga元素的EDX面分布图. 图2(a)分别展示了Ga0.60 (Ga含量最高)和Ga0.36 (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)展示了所有样品在室温下的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数(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, 这可能是由于Mn原子的磁矩方向发生了从[110]向[001]晶向的转变^[38], 即磁性影响结构. 而且值得注意的是, 缓慢和急剧减小的分界处恰好发生在Ga0.5附近, 这也从晶体结构的层面印证了我们设计方案的可行性.

MnNi与Mn₂NiGa化合物在磁性上分别为反铁磁(AFM)和亚铁磁(FIM)^[34-37]. 因此, 在Mn₂Ni_{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Mn₂Ni_{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 $\chi'(T)$ 曲线在低温均有一个峰, 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, 利用经验公式 $P = \Delta T_f [T_f \Delta \lg \omega]^{-1}$ ^[39]对频率依赖数据进行了计算. 团簇自旋玻璃(CSG)的 P 值在0.01的量级, 传统自旋玻璃(SG)的 P 值在0.001的量级^[39-41]. 图3(b)给出了参数 P 对Ga含量的依赖关系. 从图中可以看到, 除Ga0.48为SG外, 其他样品均为CSG. 为展示演化过程, 图3(c)给出了Mn₂Ni_{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, 体系先后经历了两个过程: 过程I从CSG到SG, 过程II从SG

图 2 (网络版彩图) $\text{Mn}_2\text{Ni}_{2-x}\text{Ga}_x$ ($x = 0.36\text{--}0.60$) 系列样品的成分和结构. (a) $\text{Mn}_2\text{Ni}_{1.4}\text{Ga}_{0.6}$ 和 $\text{Mn}_2\text{Ni}_{1.64}\text{Ga}_{0.36}$ 的背散射电子照片 (BSE) 和能量色散 X 射线谱 (EDX) 元素面分布图; (b) $\text{Mn}_2\text{Ni}_{2-x}\text{Ga}_x$ ($x = 0.36\text{--}0.60$) 在室温下的 X 射线衍射 (XRD) 图谱. 密勒指数标在相应的衍射峰上; (c) $\text{Mn}_2\text{Ni}_{2-x}\text{Ga}_x$ ($x = 0.36\text{--}0.60$) 的晶格常数 (a , c), 晶轴比 (c/a) 以及晶胞体积 (V) 随 Ga 含量的变化关系

Figure 2 (Color online) Compositions and structures of $\text{Mn}_2\text{Ni}_{2-x}\text{Ga}_x$ ($x = 0.36\text{--}0.60$) series samples. (a) Back scattered electron micrograph (BSE) and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX) element mapping analysis of $\text{Mn}_2\text{Ni}_{1.4}\text{Ga}_{0.6}$ and $\text{Mn}_2\text{Ni}_{1.64}\text{Ga}_{0.36}$; (b) room temperature XRD patterns of $\text{Mn}_2\text{Ni}_{2-x}\text{Ga}_x$ ($x = 0.36\text{--}0.60$). The Miller indices are marked on the corresponding diffraction peaks; (c) dependence of the lattice constants (a , c), crystal axis ratio (c/a) and unit cell volume (V) of $\text{Mn}_2\text{Ni}_{2-x}\text{Ga}_x$ ($x = 0.36\text{--}0.60$) on Ga content.

再到 CSG. 体系磁性的上述演化是和我们图 1 中展示的设计理念一致的. 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 Ga0.6 样品的 $\chi(T)$ 曲线所示. 总结一下, 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我们在理论上预期 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) 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, 用以区别上述两种 CSG. 该区别方法的原理见图 3(d) 插图. 图 3(d) 插图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、直流偏场高于饱和场下缓慢增加, 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, 从而区分了两种 CSG 的磁各向异性. 该结果再一次证实了在两种 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 (网络版彩图) MnNiGa 体系中自旋亚稳态存在的宏观证据. (a) Mn₂Ni_{2-x}Ga_x ($x = 0.36-0.56$) 中交流磁化率实部 χ' 对温度 T 的依赖性, 振幅为 10 Oe, 频率为 42–9999 Hz. 自旋玻璃的冻结温度 T_f 和亚铁磁相的居里温度 T_c 已标在图中. 其中实线和点线分别代表直流偏场为 0 Oe 和 5 kOe 下的 $\chi'(T)$. (b) Mn₂Ni_{2-x}Ga_x ($x = 0.40-0.56$) 中 P 值和 Ga 含量的依赖关系. (c) Mn₂Ni_{2-x}Ga_x ($x = 0.36-0.60$) 对 Ga 含量依赖的磁相图. (d) 655 Hz、直流偏场分别为 5 kOe 和 0 Oe 下 $\chi'(T)$ 的峰值强度之比 I_{ac}/I_{ac} 对 Ga 含量的依赖关系. 插图分别展示了铁磁和自旋玻璃 (FM&SG) 和反铁磁 (AFM) 在第一象限的典型 $M(H)$ 曲线. (e) Mn₂Ni_{2-x}Ga_x ($x = 0.36-0.60$) 在 5 K 下的 Arrott 曲线, 红色实线为高场外推线, 插图为 Mn₂Ni_{1.44}Ga_{0.46} 的 Arrott 曲线放大图

Figure 3 (Color online) Macro evidence of spin metastable state in MnNiGa system. (a) Temperature dependence of the real part (χ') of AC susceptibility measured with an amplitude of 10 Oe at different frequencies. The freezing temperature (T_f) of the spin glass and the Curie temperature (T_c) of the ferrimagnetic phase have been marked in the figure. The solid line and dotted line represent $\chi'(T)$ under the DC bias fields of 0 Oe and 5 kOe, respectively. (b) Dependence of the parameter P on Ga content in Mn₂Ni_{2-x}Ga_x ($x = 0.40-0.56$). (c) Magnetic phase diagram of Ga content of Mn₂Ni_{2-x}Ga_x ($x = 0.36-0.60$). (d) Dependence of the $\chi'(T)$ peak intensity ratio I_{ac}/I_{ac} on the Ga content when the frequency is 655 Hz and the DC bias field is 5 kOe and 0 Oe, respectively. The insets show the typical $M(H)$ curves of ferromagnetism and spin glass (FM&SG) and antiferromagnetism (AFM) in the first quadrant. (e) Arrott plots for Mn₂Ni_{2-x}Ga_x ($x = 0.36-0.60$) at 5 K, the red solid lines are the extra polation lines under high field, the inset is an enlarged view of Arrott plots for Mn₂Ni_{1.44}Ga_{0.46}.

图3(e)中展示了Mn₂Ni_{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Ga0.48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1(b)所示的自旋亚稳态. 此时体系的基态如图1(d)中所示非常容易受到外场的影响. Ga0.48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Ga0.40到Ga0.50附近的成分中出现“负斜率”现象, Ga0.46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. 所以从Ga0.40到Ga0.50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, 在实验上证实了我们的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Mn₂Ni_{2-x}Ga_x ($x=0.36-0.60$)样品的初始磁化曲线和磁滞回线. 图4(a)展示了Ga0.36, Ga0.46和Ga0.60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Ga0.36和Ga0.60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Ga0.46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

图 4 (网络版彩图) (a) $Mn_2Ni_{0.64}Ga_{0.36}$, $Mn_2Ni_{0.54}Ga_{0.46}$, $Mn_2Ni_{0.4}Ga_{0.6}$ 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. 插图样品中最近邻 Mn 原子的占位和磁矩方向. (b)–(d) $Mn_2Ni_{2-x}Ga_x$ ($x=0.36-0.60$) 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

Figure 4 (Color online) (a) Initial magnetization curves and hysteresis loops of $Mn_2Ni_{0.64}Ga_{0.36}$, $Mn_2Ni_{0.54}Ga_{0.46}$ and $Mn_2Ni_{0.4}Ga_{0.6}$ at 5 K under the maximum measurement field of 90 kOe. The inset shows the location and magnetic moment direction of the nearest neighbor Mn atoms in the sample. (b)–(d) Dependence of spontaneous magnetization M_s , zero-field cooling exchange bias field H_{ZEB} , and coercivity H_c of $Mn_2Ni_{2-x}Ga_x$ ($x=0.36-0.60$) on Ga content.

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)–(d)展示了 $Mn_2Ni_{2-x}Ga_x$ ($x=0.36-0.60$) 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 由公式 $H_{ZEB} = \frac{|H_{C1} + H_{C2}|}{2}$ 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 Ga0.5 之后样品的 M_s 从零逐步增大, 这与我们预期的由 AFM 基态到 FIM 基态的演化是相一致的, Ga0.5 恰好处于两种基态的转变点附近, 即自旋亚稳态. 其次, 还可观察到从 Ga0.4 到 Ga0.5 的样品均实现了 ZEB, 如图4(b)–(d) 的红色阴影区所示, 并在 Ga0.46 样品中获得最大的 H_{ZEB} , 约 3 kOe. 图3(d) 中显示从 Ga0.4 到 Ga0.5 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 Ga0.4 到 Ga0.5 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我们通过 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.

4 总结

在本文中, 通过设计 $MnNiGa$ 体系中 Mn 原子的占位, 并基于第一性原理计算预测了 $Mn_2Ni_{1.5}Ga_{0.5}$ 中存在自旋亚稳态. 选取 $Mn_2Ni_{2-x}Ga_x$ ($x=0.36-0.60$) 为研究平台, 开展了关于自旋亚稳态和零场冷交换偏置的研究. XRD 结构测试显示, 晶格常数和晶轴比均在 $Mn_2Ni_{1.5}Ga_{0.5}$ 成分附近, 即理论预测的自旋亚稳态成分附近, 发生反常急剧减小. 宏观的交直流磁性测试同样显示在此成分附近发生了磁各向异性的陡然减小、磁相结构的突然变化和自发磁化的临界消失. 以上现象证实了 $Mn_2Ni_{1.5}Ga_{0.5}$ 成分附近存在自旋亚稳态. 并观测到由自旋亚稳态诱发的零场冷交换偏置现象. 本项工作表明由自旋亚稳态获得零场冷交换偏置材料的设计方案是可行的, 为零场冷交换偏置材料的设计提供了新的方向.

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 Phys Chem*, 1996, 100: 13655–13661
- 2 Nagabhushana G P, Shivaramaiah R, Navrotsky A. Direct calorimetric verification of thermodynamic instability of lead halide hybrid perovskites. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2016, 113: 7717–7721
- 3 Kuech T F, Babcock S E, Mawst L. Growth far from equilibrium: Examples from III-V semiconductors. *Appl Phys Rev*, 2016, 3: 040801
- 4 Davis M E, Lobo R F. Zeolite and molecular sieve synthesis. *Chem Mater*, 1992, 4: 756–768
- 5 Sanna S, Esposito V, Andreasen J W, et al. Enhancement of the chemical stability in confined δ - Bi_2O_3 . *Nat Mater*, 2015, 14: 500–504

- 6 Li Z, Pradeep K G, Deng Y, et al. Metastable high-entropy dual-phase alloys overcome the strength-ductility trade-off. *Nature*, 2016, 534: 227–230
- 7 Liu J, Gottschall T, Skokov K P, et al. Giant magnetocaloric effect driven by structural transitions. *Nat Mater*, 2012, 11: 620–626
- 8 Krenke T, Duman E, Acet M, et al. Inverse magnetocaloric effect in ferromagnetic Ni-Mn-Sn alloys. *Nat Mater*, 2005, 4: 450–454, arXiv: [cond-mat/0505652](#)
- 9 Song P, Ma L, Li G K, et al. Dynamic magnetic-transformation-induced exchange bias in $[\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3]_{0.1}[\text{FeTiO}_3]_{0.9}$. *Phys Rev Appl*, 2019, 11: 054018, arXiv: [1801.02420](#)
- 10 Fert A, Reyren N, Cros V. Magnetic skyrmions: Advances in physics and potential applications. *Nat Rev Mater*, 2017, 2: 17031, arXiv: [1712.07236](#)
- 11 Wang B M, Liu Y, Ren P, et al. Large exchange bias after zero-field cooling from an unmagnetized state. *Phys Rev Lett*, 2011, 106: 077203, arXiv: [1101.4737](#)
- 12 Nayak A K, Nicklas M, Chadov S, et al. Large zero-field cooled exchange-bias in bulk Mn_2PtGa . *Phys Rev Lett*, 2013, 110: 127204, arXiv: [1302.5229](#)
- 13 Maity T, Goswami S, Bhattacharya D, et al. Superspin glass mediated giant spontaneous exchange bias in a nanocomposite of $\text{BiFeO}_3\text{-Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$. *Phys Rev Lett*, 2013, 110: 107201, arXiv: [1202.5898](#)
- 14 Han Z D, Qian B, Wang D H, et al. Magnetic phase separation and exchange bias in off-stoichiometric Ni-Mn-Ga alloys. *Appl Phys Lett*, 2013, 103: 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. *Appl Phys Lett*, 2014, 104: 092410
- 16 Çakır A, Acet M, Farle M. Exchange bias caused by field-induced spin reconfiguration in Ni-Mn-Sn. *Phys Rev B*, 2016, 93: 094411
- 17 Tian F, 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. *Sci Rep*, 2016, 6: 30801
- 18 Jia L, Shen J, Li M, et al. Tuning antiferromagnetic exchange interaction for spontaneous exchange bias in MnNiSnSi system. *APL Mater*, 2017, 5: 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. *Appl Phys Lett*, 2018, 113: 212402
- 20 Liao X, 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 Alloys Compd*, 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 Mater Chem C*, 2015, 3: 5683–5696
- 22 Ding L, Chu L, Manuel P, et al. Giant spontaneous exchange bias in an antiperovskite structure driven by a canted triangular magnetic structure. *Mater Horiz*, 2019, 6: 318–325
- 23 Sun Y, Hu P, 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. *Phys Rev Mater*, 2019, 3: 024409
- 24 Krishna Murthy J, Venimadhav A. Giant zero field cooled spontaneous exchange bias effect in phase separated $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoMnO}_6$. *Appl Phys Lett*, 2013, 103: 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 Phys Chem C*, 2013, 117: 26351–26360
- 26 Chauhan S, Kumar Srivastava S, Chandra R. Zero-field cooled exchange bias in hexagonal YMnO_3 nanoparticles. *Appl Phys Lett*, 2013, 103: 042416
- 27 Deng D, Zheng J, Yu D, et al. Cooling field tuned magnetic phase transition and exchange bias-like effect in $\text{Y}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{CrO}_3$. *Appl Phys Lett*, 2015, 107: 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. *Appl Phys Lett*, 2015, 107: 152406
- 29 Coutrim L T, Rigitano D, Macchiutti C, et al. Zero-field-cooled exchange bias effect in phase-segregated $\text{La}_{2-x}\text{A}_x\text{CoMnO}_{6-\delta}$ ($\text{A}=\text{Ba}, \text{Ca}, \text{Sr}; x=0, 0.5$). *Phys Rev B*, 2019, 100: 054428, arXiv: [1909.05287](#)

- 30 Zhang J, Zhou G, 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. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11: 26460–26466
- 31 Meshcheriakova O, Chadov S, Nayak A K, et al. Large noncollinearity and spin reorientation in the novel Mn_2RhSn Heusler magnet. *Phys Rev Lett*, 2014, 113: 087203, arXiv: [1404.4581](#)
- 32 Manna K, Sun Y, Muechler L, et al. Heusler, Weyl and Berry. *Nat Rev Mater*, 2018, 3: 244–256, arXiv: [1802.03771](#)
- 33 Felser C, Wollmann L, Chadov S, et al. Basics and prospective of magnetic Heusler compounds. *APL Mater*, 2015, 3: 041518
- 34 Jalal T, Hossein Nedjad S, Khalili Molan S. Structure and magnetic properties of nanostructured MnNi alloys fabricated by mechanical alloying and annealing treatments. *Phys Met Metallogr*, 2013, 114: 400–405
- 35 Park I J, Lee T, Das P, et al. Strain control of the Néel vector in Mn-based antiferromagnets. *Appl Phys Lett*, 2019, 114: 142403, arXiv: [1903.00413](#)
- 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. *Phys Rev B*, 2006, 74: 054435
- 37 Barman S R, Banik S, Shukla A K, et al. Martensitic transition, ferrimagnetism and Fermi surface nesting in Mn_2NiGa . *Europhys Lett*, 2007, 80: 57002, arXiv: [0707.2133](#)
- 38 Kriegner D, Reichlova H, Grenzer J, et al. Magnetic anisotropy in antiferromagnetic hexagonal MnTe. *Phys Rev B*, 2017, 96: 214418, arXiv: [1710.08523](#)
- 39 Maji B, Suresh K G, Nigam A K. Low temperature cluster glass behavior in Nd_5Ge_3 . *J Phys-Condens Matter*, 2011, 23: 506002
- 40 Mydosh J A. Spin Glasses: An Experimental Introduction. London: Taylor and Francis, 1993. 68–76
- 41 Malinowski A, Bezusyy V L, Minikayev R, et al. Spin-glass behavior in Ni-doped $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$. *Phys Rev B*, 2011, 84: 024409, arXiv: [1103.5694](#)
- 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. New York: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2001. 105–113
- 43 Banerjee S K. On a generalised approach to first and second order magnetic transitions. *Phys Lett*, 1964, 12: 16–17

Zero-field cooling exchange bias induced by spin metastable state in MnNiGa system

LI Jie[†], GAO Lin[†], DENG JiaoJiao, WANG Yi, ZHAO DeWei, MA Li^{*}, QI ShiFei,
ZHEN CongMian & HOU DengLu

Hebei Advanced Thin Films Laboratory, College of Physics, Hebei Normal University, Shijiazhuang 050024, China

The existence of the spin metastable state in magnetic materials often causes novel physics including magnetization jumps, metamagnetic transition, and skyrmions. In this paper, we design the occupancy of Mn atoms in the MnNiGa system, and based on first-principles calculations, we anticipate the existence of spin metastable state in $\text{Mn}_2\text{Ni}_{1.5}\text{Ga}_{0.5}$. Therefore, $\text{Mn}_2\text{Ni}_{2-x}\text{Ga}_x$ ($x=0.36-0.60$) is selected as the research platform to carry out related research. The experimental results show that near the composition of $\text{Mn}_2\text{Ni}_{1.5}\text{Ga}_{0.5}$, the lattice constant, crystal axis ratio, DC and AC magnetic test all have abnormal changes, and the zero-field cooling exchange bias is observed, which indicates the dual effects of the spin metastable state on structure and magnetic structure, and proves the dominant effect of spin metastable state on zero-field cooling exchange bias. This work provides a new idea for the design of spin metastable states in magnetic materials, and a new method for the realization of a zero-field cold exchange bias system.

Heusler compounds, spin metastable state, zero-field cooling exchange bias

PACS: 75.20.En, 75.60.Ej, 75.30.Gw

doi: [10.1360/SSPMA-2020-0294](https://doi.org/10.1360/SSPMA-2020-0294)