

多铁性 $\text{BaTiO}_3/\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ 复合薄膜的制备及其强磁电效应的研究

李廷先¹, 张 铭¹, 胡 州¹, 李扩社², 于敦波², 严 辉¹

(1. 北京工业大学 材料科学与工程学院, 北京 100124; 2. 北京有色金属研究总院 稀土材料国家工程研究中心, 北京 100088)

摘 要: 使用脉冲激光沉积技术, 在(001)取向的 LaAlO_3 (LAO)单晶基片上外延生长了 $\text{BaTiO}_3/\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ (BTO/LSMO)双层复合薄膜. 电学和磁学性能的研究显示复合薄膜具有较低的相对介电常数($\epsilon_r=263$), 优良的铁电和铁磁性能以及高于室温的铁磁居里温度($T_c=317\text{ K}$). 复合薄膜的磁电电压系数(α_E)为 176 mV/A , 高于同类结构磁电系统一个数量级, 相应的界面耦合系数 k 值为 0.68 , 表明铁磁层和铁电层界面之间存在较大程度的耦合.

关 键 词: 磁电效应; 铁电/铁磁复合薄膜; 脉冲激光沉积; 界面耦合系数

中图分类号: TM27

文献标识码: A

Preparation and Strong Magnetoelectric Effect of Multiferroic $\text{BaTiO}_3/\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ Composite Film

LI Ting-Xian¹, ZHANG Ming¹, HU Zhou¹, LI Kuo-She², YU Dun-Bo², YAN Hui¹

(1. College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China; 2. National Engineering Research Central for Rare Earth Materials, General Research Institute for Nonferrous Metals, Beijing 100088, China)

Abstract: Using pulsed laser deposition technique, the multiferroic $\text{BaTiO}_3/\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ composite bilayer films were epitaxially prepared on (001) oriented LaAlO_3 single crystal substrate. The measurements of electric and magnetic properties showed that the composite structure possessed superior ferromagnetic and ferroelectric properties, its relative dielectric constant and ferromagnetic curie temperature were 263 and 317 K, respectively. The magnetoelectric voltage coefficient for the bilayer films at room temperature was around 176 mV/A , which was at least one order of magnitude higher than the previous reported in the same structures. The corresponding interface coupling parameter k was about 0.68 , which indicated a better interface coupling between ferromagnetic and ferroelectric layers.

Key words: magnetoelectric effect; ferroelectric/ferromagnetic bilayer heterostructure; pulsed laser deposition; interface coupling parameter

多铁性材料是在一定温度下同时存在铁电性、铁磁性或铁弹性等两种或两种以上铁性的材料. 铁磁性和铁电性的耦合可使材料产生磁电效应, 诱发

许多新的有意义的物理现象. 磁电效应是材料在外磁场作用下的介电极化, 或在外电场下的磁化, 在高性能的磁电功能器件中有着广阔的应用前景; 可

收稿日期: 2011-03-15; 收到修改稿日期: 2011-05-01

基金项目: 国家自然科学基金(51002013, 1174021); 北京市自然科学基金(2122007)

National Natural Science Foundation of China(51002013, 1174021); Natural Science Foundation of Beijing Municipality (2122007)

作者简介: 李廷先(1976-), 男, 博士研究生. E-mail: wxlltx@126.com

通讯作者: 张 铭, 副教授. E-mail: mzhang@bjut.edu.cn

广泛应用于磁场探测、磁电能量转换、电流检测等诸多领域^[1-2]。而磁电效应最有应用价值的是在信息存储领域,它把表征信息的极化矢量,即磁化强度和电极化强度紧密地联系起来,提供了利用不同手段在存储介质上读取或写入信息的途径。基于此可开发出全新概念的下一代信息功能器件,如四态存储器、多铁性内存、磁读写硬盘等。但是单相多铁性材料的磁电效应微弱,且使用温度远低于室温^[1,3],因此人们考虑用人工复合材料来代替单相多铁性磁电材料,即利用铁电材料(如 BaTiO_3 , $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$, $\text{Pb}(\text{Mg}_{1-y}\text{Nb}_y)_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ 等)的压电效应和铁磁材料(如 $\text{Tb}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_2$, CoFe_2O_4 , $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 等)的磁致伸缩效应复合而成的系统,来获得使用温度高于室温的强磁电效应^[4-6]。

为了实现磁电效应在信息功能器件上的应用,制备纳米磁电复合薄膜是一个重要的发展方向,它具有许多块体材料所不具备的优势^[7-8]。实验上已经成功制备出不同结构的磁电复合薄膜,包括铁磁颗粒呈弥散状分布于铁电母体材料中的 0-3 结构^[9]、铁磁材料呈柱状分布于铁电母体材料中的 1-3 结构^[10-11]以及由铁电和铁磁材料交替层状分布的 2-2 结构^[12-14]的复合磁电薄膜等。2-2 结构磁电复合薄膜的优势在于制备工艺简单,并且由于铁磁层被铁电层隔开,避免了漏导现象的发生;还可以通过对薄膜取向、厚度和晶格应变的调节实现对磁电效应的调控,以满足不同的应用需求。目前,2-2 结构磁电复合薄膜多采用尖晶石结构的铁磁材料和钙钛矿结构的铁电材料复合的方案,其中的铁磁材料与铁电材料结构兼容性差,且尖晶石结构材料与现代信息工业兼容性差。 BaTiO_3 和 $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ 同为钙钛矿结构,结构兼容性好,晶格常数相近;二者还分别是信息工业常用的铁电材料和庞磁电阻(CMR)材料,与现代信息工业兼容性好。本工作在 LaAlO_3 (001) 单晶衬底上生长了(001)取向 $\text{BaTiO}_3/\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ 双层复合薄膜。

1 实验

1.1 样品制备

BaTiO_3 和 $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ 靶材分别通过传统的陶瓷烧结工艺在 1300°C 保温 2 h 和 1400°C 保温 4 h 烧制而成。脉冲激光沉积系统有两部分组成,一部分为中国科学院沈阳科学仪器厂生产的 PLD-II 型沉积系统,另一部分为德国 Coherent 公司生产的 Compex Pro 205 F 型 KrF 准分子激光器,激光波长

为 248 nm,脉冲宽度为 25 ns。激光束经凸透镜聚焦后引入沉积腔内的靶材上。

沉积前,(001)取向的 LaAlO_3 单晶基片依次在甲苯、丙酮、乙醇中各超声清洗 15 min。背底真空压为 4×10^{-4} Pa。试验过程中脉冲激光频率固定在 5 Hz,能量密度为 1.5 J/cm^2 ,靶与衬底之间的距离为 70 mm,衬底温度为 750°C 。先在 LaAlO_3 单晶基片上沉积 $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ 薄膜,然后在 $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ 薄膜上沉积 BaTiO_3 薄膜。沉积结束后样品在 850°C 下 1000 Pa 氧气气氛中原位退火 30 min。

为了便于进行电学测试,采用磁控溅射法在薄膜样品的表面镀上四个面积为 $3 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$,间距为 1 mm 的 Ag 电极。

1.2 测试

晶体结构和取向用 Bruker D8 Advance 型 X 射线衍射(XRD)仪($\text{CuK}\alpha$ 射线,波长为 0.154060 nm)表征。膜厚和界面结构采用 Hitachi S4800 型场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)测量。介电性能用 Agilent 4294A 型精密阻抗分析仪表征,铁电性能用 aixACCT TF2000 型铁电测试仪分析。薄膜的磁学性能采用美国 Quantum Design 公司生产的 PPMS-9 型多功能物性测量系统进行测试,测试磁学性能时外加磁场方向平行于薄膜表面。磁电效应测试中在压电层产生的电压 δV 用 Signal recovery 公司的 7265 型数字锁相放大器检测。

2 结果与讨论

为了研究薄膜的晶体结构和结晶取向,对复合薄膜进行了 X 射线衍射分析。图 1(a)是复合薄膜的 XRD 图谱,除了 BaTiO_3 和 $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ 的钙钛矿结构(001)和(002)峰外,没有发现其它取向的衍射峰和杂相,说明 BaTiO_3 和 $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ 沿[001]晶向外延生长于 LaAlO_3 衬底上。图 1(b)是复合薄膜的截面 FESEM 照片, BaTiO_3 和 $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ 层间界面清晰,表明形成了 BaTiO_3 和 $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ 的双层结构, BaTiO_3 和 $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ 的厚度分别为 330 和 250 nm。

图 2 显示室温下复合薄膜的介电常数和介电损耗随频率的变化关系,频率扫描范围从 $10^2 \sim 10^5$ Hz,在 1000 Hz 时该复合薄膜的相对介电常数(ϵ_r)为 263,相应的介电损耗($\tan\delta$)只有 0.013。该值与文献[15](1 kHz 时, ϵ_r 约 120)和[16](1 kHz 时, ϵ_r 约 320)报道的 BaTiO_3 薄膜的介电常数值相近,表明薄膜具有良好的介电性能。插图显示的是 BaTiO_3 层的铁电回线,

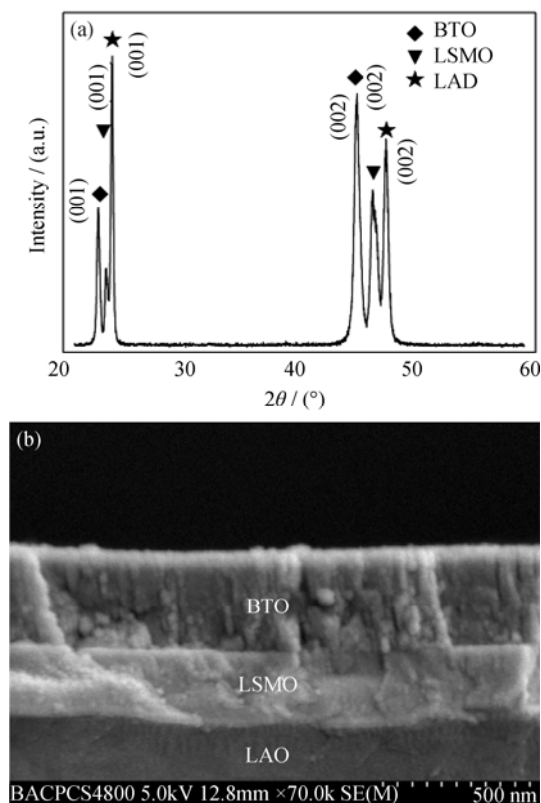


图1 $\text{BaTiO}_3/\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ 复合薄膜的XRD图谱(a)和截面FESEM照片(b)

Fig. 1 XRD pattern (a) and cross-sectional FESEM image (b) of the as-grown $\text{BaTiO}_3/\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ bilayer films deposited on (001) oriented LAO substrates

测试时外加电场最大为 360 kV/cm , 可知剩余极化强度约 $7.9 \text{ } \mu\text{C/cm}^2$, 矫顽场 50 kV/cm , 与文献报道的 BaTiO_3 薄膜的铁电性能相近^[15-16]. 说明薄膜具有良好的铁电性能.

复合薄膜的磁性主要由 $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ 层决定, 磁滞回线($M-H$)测量的结果如图3所示, 外加磁场

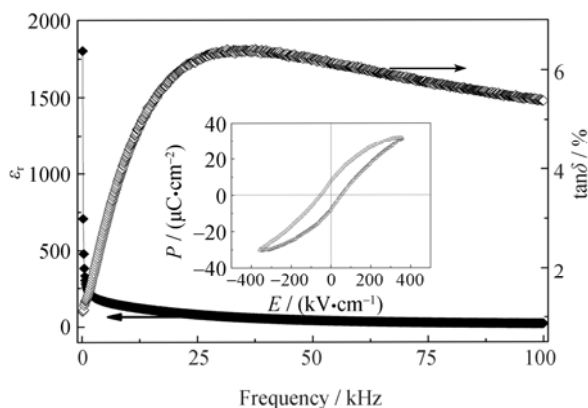


图2 $\text{BaTiO}_3/\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ 复合薄膜的相对介电常数和介电损耗随频率的变化, 插图显示其电滞回线

Fig. 2 Frequency dependence of dielectric constant and loss tangent inset shows the $P-E$ hysteresis loops for the $\text{BaTiO}_3/\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ bilayer films

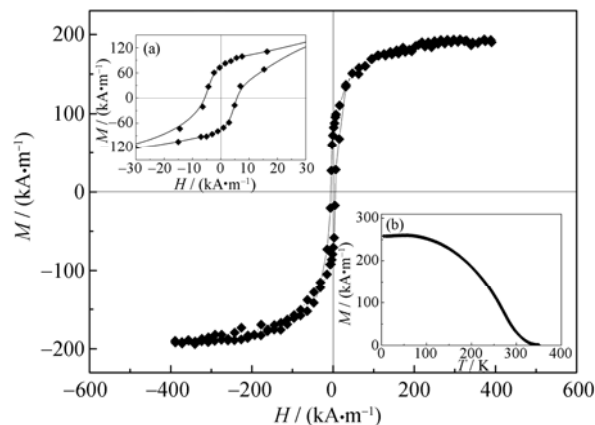


图3 $\text{BaTiO}_3/\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ 复合薄膜的磁滞回线

Fig. 3 $M-H$ hysteresis loops for the $\text{BaTiO}_3/\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ bilayer at 300 K

The close look of remanent magnetization and coercive field are shown in the inset (a), inset (b) shows the temperature-dependent magnetization measurements under a field of 3.98 kA/m for the bilayer films

平行于薄膜表面, 最大外加磁场为 400 kA/m , 测量温度为 300 K . 由图3可见, 薄膜显示典型的软磁材料磁滞回线特征, 在外加磁场达到约 160 kA/m 时, 磁化达到饱和. 插图(a)显示矫顽场约 5.3 kA/m , 剩余磁化强度为 190 kA/m , 与文献[17]报道的相近. 插图(b)是复合薄膜的磁化强度随温度的变化($M-T$)曲线, 测试时外加磁场为 3.98 kA/m , 方向平行于衬底表面. 由 $M-T$ 曲线可知, 薄膜的铁磁居里温度约 317 K , 高于室温. 表明 $\text{BaTiO}_3/\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ 复合薄膜保持了良好的室温铁磁性能.

测量复合薄膜的磁电效应时, 把样品放置于亥姆霍兹线圈中, 亥姆霍兹线圈产生大小为 796 A/m 的交流磁场(H_{AC}), 磁场方向和薄膜表面平行. 在亥姆霍兹线圈上施加 160 kA/m 的直流恒定偏置磁场(H_{bias}), 磁场方向和 H_{AC} 同向, 以使 $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ 层的磁致伸缩性能达到最佳. 在 BaTiO_3 层产生的电压信号(δV)用锁相放大器检测. 测试电路如图4所示.

磁电电压系数定义为 $\alpha_E = \delta V / t \delta H$, 其中 t 表示压电 BaTiO_3 层的厚度, δH 是亥姆霍兹线圈产生的交流磁场 H_{AC} 的大小. 在 BaTiO_3 层测得的输出电压为

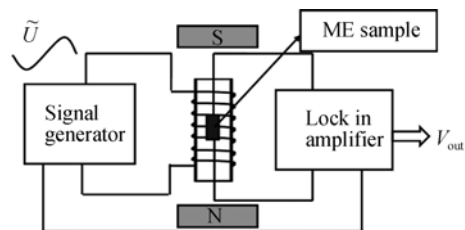


图4 复合薄膜的磁电效应测试电路图

Fig. 4 Electric circuit for ME measurement

46.2 μV , 相应的磁电电压系数为 176 mV/A, 该值比在相同测试条件下文献[18]报道的外延 PZT/LSMO 薄膜的磁电电压系数 5.3 mV/A 高 2 个数量级, 而比文献[19]报道的厚膜 PZT/LSMO 复合结构的 37.7 mV/A 高 1 个数量级. 根据公式(1), 使 BaTiO₃/La_{2/3}Sr_{1/3}MnO₃ 复合薄膜磁电电压系数增大的原因应为 BaTiO₃ 薄膜的介电常数($\epsilon_r=263$)远低于其它复合薄膜中压电层的介电常数所致.

根据 2-2 结构复合薄膜的磁电复合理论^[19-20], 复合薄膜的磁电电压系数 α_E 可以用公式(1)表示:

$$\alpha = \frac{E_3}{H_1} = \frac{-k\nu(1-\nu)(^m q_{11} + ^m q_{12})^p d_{31}}{^p \epsilon_{33} (^m s_{11} + ^m s_{12}) k\nu + ^p \epsilon_{33} (^p s_{11} + ^p s_{12})(1-\nu) - 2k^p d_{31}^2 (1-\nu)} \quad (1)$$

其中, 上标 m 和 p 分别代表铁磁和铁电材料, 参数 s_{ij} 、 d_{ki} 和 q_{ki} 分别表示材料的柔度系数, 压电和压磁系数; ϵ_{33} 和 α_E 分别表示压电材料的介电常数和复合薄膜的磁电电压系数. 这里引入体积比 $\nu = \frac{^p V}{(^m V + ^p V)}$, 其中 $^p V$ 和 $^m V$ 分别表示铁电相和铁磁相的体积. 定义界面耦合系数 k 为:

$$k = \frac{(^p S_i - ^p S_{i0})}{(^m S_i - ^m S_{i0})} \quad (2)$$

其中 S_{i0} 和 S_i 分别表示铁电和铁磁层间没有机械耦合和产生机械耦合后的应变, $k=1$ 表示理想耦合即铁磁层的应变全部通过界面传递给了铁电层, $k=0$ 表示铁磁层和铁电层间没有机械耦合.

图 5(a)和 5(b)是根据公式(1)计算的磁电电压系数 α_E 随介电常数 ϵ_r 和界面耦合系数 k 的变化关系, 其中参数 s_{ij} 、 d_{ki} 和 q_{ki} 取自于文献[20], 由图 5(a)可知, 当介电常数低于 500 时, 磁电电压系数的增加较快, 介电常数为 200 时的磁电电压系数约比介电常数为 1000~2000 时大一个数量级, 这与我们的实验结果相符; 而随着界面耦合系数的减小, 磁电电压系数减小, 本试验中测得的磁电电压系数对应图 5(b)中 $k=0.68$ 时的理论值, 说明 BaTiO₃ 和 La_{2/3}Sr_{1/3}MnO₃ 层界面之间存在着较好的耦合.

3 结论

利用脉冲激光沉积工艺, 在(001)取向的 LaAlO₃ 单晶衬底上制备了 BaTiO₃/La_{2/3}Sr_{1/3}MnO₃ 复合薄膜. 电学性能的研究表明复合薄膜具有优良的介电($\epsilon_r=263$)和铁电性能, 其铁电剩余极化强度约为 7.9 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, 铁电矫顽场约为 50 kV/cm. 薄膜的

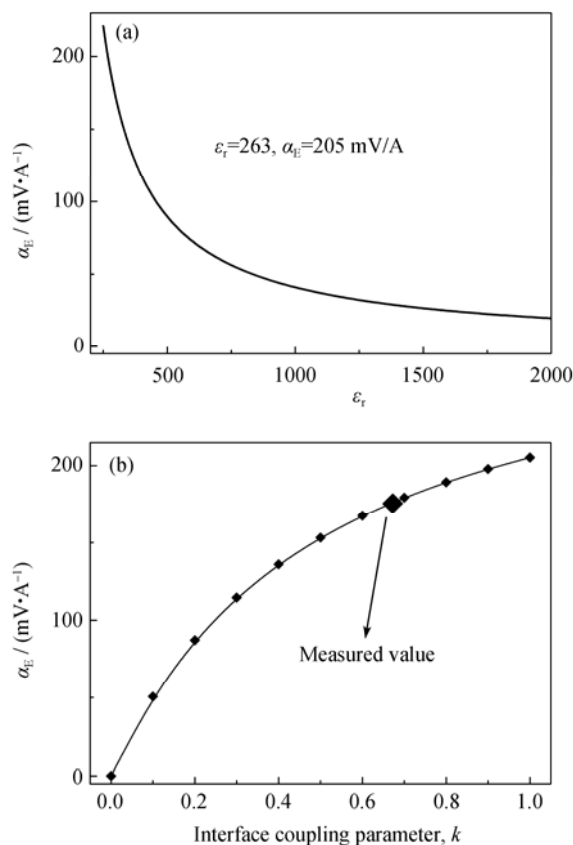


图 5 BaTiO₃/La_{2/3}Sr_{1/3}MnO₃ 磁电电压系数(α_E)(a)随相对介电常数(ϵ_r)和(b)界面耦合系数(k)的变化关系的理论计算结果
Fig. 5 Theoretical expectation for the ME voltage coefficient α_E as a function of dielectric constant ϵ_r (a), and the interface coupling parameter k (b) of BaTiO₃/La_{2/3}Sr_{1/3}MnO₃ bilayers

磁学性能由 LSMO 层决定, 铁磁居里温度(T_C)约 317K, 磁滞回线显示材料具有软磁材料的特征, 铁磁矫顽场约为 5.3 kA/m, 剩余磁化强度约为 190 kA/m, 在外加磁场约为 160 kA/m 时, 薄膜的面内磁化强度基本达到饱和. 磁电效应的研究结果显示, 复合薄膜的磁电电压系数 $\alpha_E=176$ mV/A, 相应的界面耦合系数为 $k=0.68$.

参考文献:

- [1] Eerenstein W. Multiferroic and magnetoelectric materials. *Nature*, 2006, **442**(7104): 759–765.
- [2] Spaldin N A. The renaissance of magnetoelectric multiferroics. *Science*, 2005, **309**(5733): 391–392.
- [3] Hill N A. Why are there so few magnetic ferroelectrics? *J. Phys. Chem. B*, 2000, **104**(29): 6694–6709.
- [4] Avellaneda M, Harshe G. Magnetoelectric effect in piezoelectric magnetostrictive multilayer (2-2) composites. *J. Intell. Mater. Syst. Struct.*, 1994, **5**(4): 501–513.

- [5] Bichurin M I, Petrov V M, Averkin S V. Theory of low-frequency magnetoelectric effects in ferromagnetic-ferroelectric layered composites. *J. Appl. Phys.*, 2002, **92(12)**: 7681–7683.
- [6] Zhou J P, He H C, Shi Z, *et al.* Magnetoelectric $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ double-layer thin film prepared by pulsed-laser deposition. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **88(1)**: 013111–1–3.
- [7] Chu Y H, Martin L W, Holcomb M B, *et al.* Electric-field control of local ferromagnetism using a magnetoelectric multiferroic. *Nat. Mater.*, 2008, **7(6)**: 478–482.
- [8] Rondinelli J M, Stengel M, Spaldin N A. Carrier-mediated magnetoelectricity in complex oxide heterostructures. *Nat. Nanotech.*, 2008, **3(1)**: 46–50.
- [9] Wu Y J, Wan J G, Huang C F, *et al.* Strong magnetoelectric coupling in multiferroic $\text{BiFeO}_3\text{-Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ composite films derived from electrophoretic deposition. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, **93(19)**: 192915–1–3.
- [10] Zheng H, Wang J, Lofland S E, *et al.* Multiferroic $\text{BaTiO}_3\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ nanostructures. *Science*, 2004, **303(5658)**: 661–663.
- [11] Zheng H, Zhan Q, Zavaliche F, *et al.* Controlling self-assembled perovskite-spinel nanostructures. *Nano Lett.*, 2006, **6(7)**: 1401–1407.
- [12] Wan J G, Wang X W, Wu Y J, *et al.* Magnetoelectric $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ composite thin films derived by a Sol-Gel process. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, **86(12)**: 122501–1–3.
- [13] GAO Jian-Sen, ZHANG Ning. Magnetoelectric effect in laminate composites $\text{Tb}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_{2-y}\text{-BaTi}_{0.99}\text{Cr}_{0.01}\text{O}_{3-\delta}$. *Journal of Inorganic Materials*, 2009, **24(2)**: 367–370.
- [14] Zhang Y, Deng C Y, Ma J, *et al.* Multiferroic behaviour of epitaxial $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-BaTiO}_3$ heterostructures. *Chin. Phys. B*, 2008, **17(10)**: 3910–3916.
- [15] Qu B D, Evstigneev M, Johnson D J, *et al.* Dielectric properties of $\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ multilayered thin films prepared by pulsed laser deposition. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, **72(11)**: 1394–1396.
- [16] Cheng H F, Yeh M H, Liu K S, *et al.* Characteristics of BaTiO_3 films prepared by pulsed-laser deposition. *Jpn J. Appl. Phys.*, 1993, **32(12A)**: 5656–5660.
- [17] Haghiri-Gosnet A M, Wolfman J, Mercey B, *et al.* Microstructure and magnetic properties of strained $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ thin films. *J. Appl. Phys.*, 2000, **88(7)**: 4257–4264.
- [18] Ma Y G, Cheng W N, Ning M, *et al.* Magnetoelectric effect in epitaxial $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ composite thin film. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **90(15)**: 152911–1–3.
- [19] Srinivasan G, Rasmussen E T, Levin B J, *et al.* Magnetoelectric effects in bilayers and multilayers of magnetostrictive and piezoelectric perovskite oxides. *Phys. Rev. B*, 2002, **65(13)**: 134402–1–7.
- [20] Bichurin M I, Petrov V M, Srinivasan G. Theory of low-frequency magnetoelectric coupling in magnetostrictive-piezoelectric bilayers. *Phys. Rev. B*, 2003, **68(5)**: 054402–1–13.