

膜/块体结构氧化物复合磁电材料研究进展

王 婧¹, 吴 霞², 邓朝勇², 朱孔军¹, 南策文³

(1. 南京航空航天大学 航空宇航学院, 机械结构力学及控制国家重点实验室, 南京 210016; 2. 贵州大学 电子信息学院, 贵阳 550025; 3. 清华大学 材料学院, 新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室, 北京 100084)

摘 要: 由铁氧体(如: CoFe_2O_4 , NiFe_2O_4)和铁电相(如: BaTiO_3 , $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$)组成的复合材料是经典的复合磁电材料, 也是最早在室温下观察到大磁电耦合效应的复合材料。这类复合材料的制备通常是在高于 1200°C 的高温条件下将铁氧体相和铁电相两相共烧而成。然而, 在高温过程中不可避免的存在原子互扩散及两相界面反应, 甚至出现微裂纹。本文综合介绍了几种通过直接在一种铁性氧化物块体上生长另一种铁性陶瓷膜的方法, 从而实现铁电、铁磁两相之间的低温复合(一般不高于 800°C), 避免了高温共烧过程中的固有问题, 并展示了此类膜/块体复合体系的磁电耦合性能常用的表征方法。

关 键 词: 膜/块体复合; 磁电效应; 低温制备; 综述

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Research Progress of Film/Bulk Oxide Magnetoelectric Composites

WANG Jing¹, WU Xia², DENG Chao-Yong², ZHU Kong-Jun¹, NAN Ce-Wen³

(1. State Key Laboratory of Mechanics and Control of Mechanical Structures, College of Aerospace Engineering, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China; 2. School of Electronics and Information Engineering, Guizhou University, Guiyang 550025, China; 3. State Key Laboratory of New Ceramics and Fine Processing, School of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Composite ceramics of ferrites (e.g., CoFe_2O_4 , NiFe_2O_4) and ferroelectrics (e.g., BaTiO_3 , $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$) are classical magnetoelectric (ME) materials, which are also the first composites found to exhibit large room-temperature ME effect. These composites are generally fabricated via sintering at high temperature of over 1200°C . However, such high-temperature co-firing processing yields atom inter-diffusion and/or chemical reactions between two phases, or even microcracks. In this review, several low-temperature (normally below 800°C) synthesis routes of depositing the ferromagnetic (ferroelectric) films on ferroelectric (ferromagnetic) bulk single-crystals or ceramics are summarized. By such means, the above-mentioned problems can be avoided to improve the ME effect across the interface. Methods frequently used for characterizing the ME effect in these ceramics-based composites films are also discussed.

Key words: film/bulk composite; magnetoelectric effect; low-temperature growth

在先进功能材料中, 铁性材料(如铁电、铁磁、铁弹材料)以其在传感器和新型存储器等高新技术领域中的广泛应用和潜在应用价值而广受关注。近年

来, 随着器件小型化和功能复合化的发展, 对具备多种功能的铁性材料的需求日益增加。而多铁性材料不但具备单一的铁性, 而且通过铁性的耦合作用,

收稿日期: 2014-01-08; 收到修改稿日期: 2014-03-09

基金项目: 国家自然科学基金(51221291, 51202118, 51172108); 博士学科点专项科研基金(20120002120012); 江苏高校优势学科建设工程资助项目

National Natural Science Foundation of China (51221291, 51202118, 51172108); Doctoral Fund of Ministry of Education of China (20120002120012); A Project Funded by the Priority Academic Program Development of Jiangsu Higher Education Institutions

作者简介: 王 婧(1984—), 女, 讲师. E-mail: wang-jing@nuaa.edu.cn

还具备了一些新的效应,大大拓宽了铁性材料的应用范围。并且,多铁性材料本身还包含了丰富的物理内涵,这些都引起了众多研究者的关注^[1-2]。

如果多铁性中产生耦合的两种铁性分别为铁磁性和铁电性,则此时的耦合作用会产生磁电效应。磁电效应是指材料能在外磁场下产生电极化(正磁电效应),或者在外电场下产生磁极化(逆磁电效应)效应。磁电耦合效应原则上可以来自各种磁、电有序量间的耦合,如其中磁性有序量可以为铁磁或反铁磁,并且这种耦合既可以是直接耦合,也可以是通过第三个参量进行的间接耦合。目前,研究最为广泛的磁电效应是铁磁序和铁电序之间的耦合。

具有磁电效应的材料统称为磁电材料。根据材料的相组成,磁电材料可以分为单相磁电材料和复合磁电材料两种。尽管单相磁电材料具有本征磁电效应,但是由于在原子尺度上,一般的铁电性要求离子 d 轨道上没有电子,与磁有序需要的 d 轨道电子存在着互斥性^[3],因而自然存在的同时具有铁电性和磁有序性的单相材料非常稀少。与单相磁电材料中的本征磁电效应不同,复合磁电材料是由压电相和磁性相的第三方的耦合表现出磁电效应。这种情况下,通过优化两相组成、含量比,对材料的显微结构进行调控,利用实验技术增强界面耦合等就能够实现远比单相磁电材料大的磁电效应,为磁电材料的实用化提供了一种新途径。

1 氧化物/氧化物复合磁电材料

自 1972 年 van Suchtelen 首次提出复合磁电效应的概念以来,复合磁电材料的研究涵盖了以下几个方面^[4-5]: (1)氧化物/氧化物复合体系,如 BaTiO_3 /铁氧体复合体系, $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ /铁氧体复合体系; (2)氧化物/金属复合体系,如氧化物/Terfenol-D 复合体系,氧化物/软磁材料复合体系; (3)高分子基三相复合体系,如 PVDF 基、环氧树脂基三相复合体系等。其中,氧化物/氧化物复合体系是研究最早也是最经典的体系^[6],具有性能稳定持久,高低频均可使用,对复杂环境的适应性强(抗氧化、耐酸碱等)等特点。

氧化物/氧化物复合体系的制备一般通过简单的两相高温共烧来实现。但是,在高温共烧时不可避免地存在两相原子间互扩散,以及二者热膨胀失配带来的烧结微裂纹等,又显著降低了该材料体系应该达到的有效磁电耦合。

为了解决两相共烧的界面反应问题,研究者们从不同思路进行了改进:

(1) 降低共烧温度。这样得到的复合体系虽然

元素互扩散得到了遏制,但是致密度低、烧结不完全,磁电耦合系数同样不高。

(2) 分别改善铁电、铁磁两相的烧结性能,从而实现较高质量的共烧^[7-9]。如对铁氧体、压电相进行掺杂、改用高温下不易挥发的铁电相[如 BTO , $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6(\text{SBN})$]等。这些方法虽然在一定程度上改善了共烧性能,但是由于铁电相的压电性能降低较大,反而使得磁电耦合系数没有最初的 PZT/NFO 复合体系理想。

(3) 利用新的烧结方法进行烧结,如放电等离子体烧结^[10]、微波烧结技术^[11]。利用新的烧结技术可以在较短的烧结时间、较低的烧结温度下得到致密陶瓷,从而针对性地解决复合磁电材料共烧中产生的界面反应、元素挥发、致密度低等问题。

(4) 使用常温物理粘结方法实现铁电、铁磁两相的复合^[12]。常温方法避免了高温过程,从根本上解决了高温共烧的问题,但是这样得到的样品磁电耦合性能强烈依赖于粘结剂层的性能和界面的质量。

2 “膜/块体”结构的氧化物/氧化物复合磁电材料

近年来,伴随着薄膜生长和表征技术的进步,薄膜生长技术也被引入到氧化物/氧化物复合体系的制备中。研究者们将磁和电两相中的一相直接作为基片,在其上生长另一有序相的薄膜来实现高质量的低温复合,从而解决高温共烧时两相原子间互扩散、界面反应以及二者热膨胀失配带来的烧结微裂纹等固有问题。同时,薄膜生长技术的引入,还对抑制互扩散、界面反应起到了积极的作用。

在“膜/块体”结构的氧化物/氧化物复合体系中,根据驱动相性质的不同,分为“铁电膜/铁磁块体复合体系”和“铁磁膜/铁电块体复合体系”两类。

2.1 铁电膜/铁磁块体复合体系

作为块体磁电复合体系的延伸和其中一相的低维化,磁性相作为基片并在其上生长铁电性薄膜很早就受到研究者的关注。2005 年,美国阿贡国家实验室的 Zurbuchen 等^[13]用化学溶液沉积法在 (001) $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Mn}_2\text{O}_7(\text{LSMO})$ 基片上制备了 110 nm 厚的 PZT 铁电层。PZT 膜的退火条件为: 空气气氛下 650℃ 退火 20 min。该退火温度远低于两相陶瓷共烧时的温度(一般高于 1200℃),从而有效地避免了两相间的元素互扩散及界面反应,得到了只有 PZT 和 LSMO 相的复合体系。对该结构进行变温测试,发现其介电常数和极化强度在 LSMO 的铁磁相变点 120 K 左右均发生了

突变, 从而证明了体系中存在的磁电耦合效应。

同课题组的 Wu 等^[14]则更进一步对上述结构利用锁相放大器进行了类似块体复合体系的磁电耦合系数的变温测量, 其结果如图 1 所示。该体系的磁电响应随测量温度的升高呈现出先增大后减小的趋势, 最终在 200 K 以上变为 0。在 LSMO 的铁磁相变点 120 K 附近, 复合体系的磁致伸缩性和磁电响应同时达到最大, 且此时的磁电响应随静磁场的变化趋势与磁致伸缩的变化率随静磁场变化趋势相同, 直接证明了该体系以应变为中介的磁电耦合机制。由于该结构没有基片的约束作用, 并且 PZT 薄膜具有较好的(001)取向, 与 LSMO 基片有较好的结合界面, 在 120 K 时的磁电耦合系数的最大值甚至可以达到 600 mV/(cm·Oe)。该数值不仅与唯象热力学模拟值非常接近(约为模拟值的 87%), 而且几乎可以与对应的块体体系媲美。

由于 LSMO 为低温铁磁体, 上述结果均只能在低于室温的条件下得到, 因此限制了该体系的应用和发展。为了得到室温下具有磁电耦合效应的“膜/块体”复合结构, Wang 等^[15]在致密 CoFe_2O_4 (CFO)陶瓷基片上利用脉冲激光沉积(PLD)在 750℃制备了 260 nm 厚的 BaTiO_3 (BTO)薄膜。该体系中 BTO 膜以多晶形式复型在 CFO 陶瓷片上, 并且体系中除了这两相外没有其它杂相的峰出现。利用锁相放大器对该结构进行磁电耦合系数的室温测量, 结果如图 2 所示。该复合结构的面内磁电耦合系数 α_{E31} 的大小只与偏置磁场的大小相关, 与方向正负无关, 并且其随偏置磁场的变化趋势与 CFO 陶瓷片的磁致伸缩变化率曲线一致, 显示了 BTO/CFO 磁电复合结构中以应力(变)为中介的“磁-力-电”耦合机制。同时,

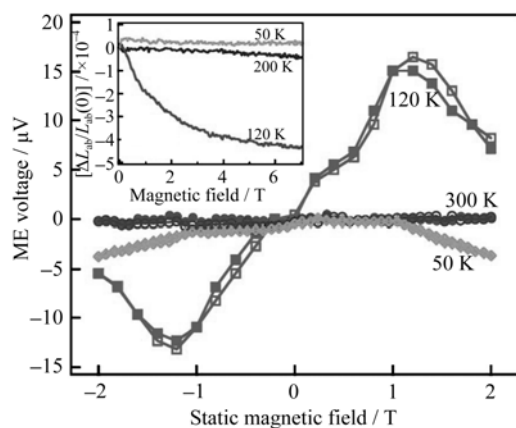


图 1 PZT 膜/LSMO 单晶复合结构的磁电耦合系数在不同温度下随直流磁场的变化关系, 插图为不同温度下 LSMO 的磁致伸缩性能^[14]

Fig. 1 ME voltage of PZT/LSMO vs static magnetic field at different temperatures. The inset shows the magnetostrictive strain of LSMO at different temperatures^[14]

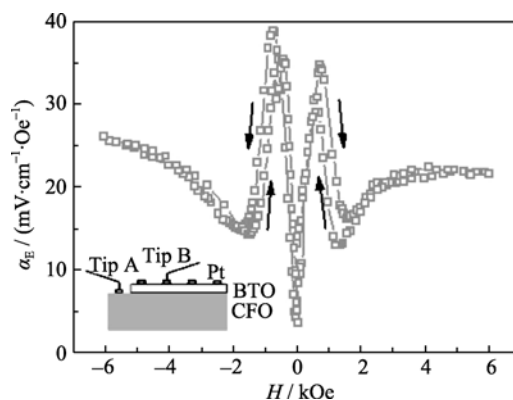


图 2 BTO 膜/CFO 陶瓷复合结构的磁电耦合系数随偏置磁场的变化关系, 插图为测试结构示意图^[15]

Fig. 2 Magnetic bias H dependence of the ME coefficient of the BTO/CFO composite. The inset shows the schematic of the measurement^[15]

α_{E31} 的最大值为 38 mV/(cm·Oe), 与陶瓷块体复合体系的数值相当^[5, 12]。

尽管在该结构中观察到了明显的室温磁电耦合性能, 然而其最大值 38 mV/(cm·Oe)仅为理论值的 1.5%, 这主要是由于 CFO 陶瓷片的电导率过低, 作为导电电极不利于磁电信号的收集和导出所致。

为了进一步验证基片导电性对于“膜/块体”复合结构的磁电性能的影响, Wang 等^[16]采用化学溶液沉积法在不同 CFO 基片上制备了相同厚度的 PZT 膜。实验中所采用的三个陶瓷基片由于制备工艺不同, 其电阻率相差 2~5 个数量级。实验表明: CFO 基片的电阻率与复合体系的电学性能测量直接相关, 即电阻率越高, 越不利于电学信号(如铁电回线、压电回线、磁电耦合系数等)的导出。该影响集中表现在复合体系磁电耦合系数的测量上(图 3)。PZT/CFO-A 和 PZT/CFO-B 两个样品的磁电耦合性能比较类似, 并且两个样品的磁电耦合系数 α_{E31} 的

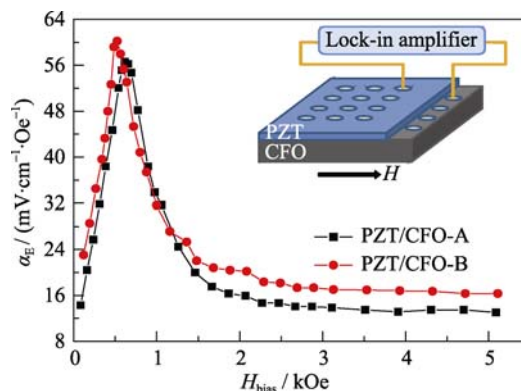


图 3 PZT/CFO-A 和 PZT/CFO-B 的面内磁电耦合系数随外加偏置直流磁场的变化关系, 插图为测量结构示意图^[16]

Fig. 3 Magnetic bias dependence of the in-plane magneto-electric coefficient α_E of PZT/CFO-A and PZT/CFO-B samples. The inset is a schematic of measurement^[16]

变化规律与对应 CFO 基片的磁致伸缩变化率曲线的变化规律一致,但是 PZT/CFO-C 样品由于 CFO-C 的电阻太大,难以测量到磁电信号。

为了提高基片的导电性,改善磁电信号的输出,Wang 等^[17]在 PZT 膜和 CFO 陶瓷块体之间引入了 LaNiO₃ 导电层,使得 PZT 膜/LNO 导电层/CFO 陶瓷复合结构的面内磁电耦合系数达到了 155 mV/(cm·Oe)。如果进一步优化工艺参数及导电层的厚度,使用磁致伸缩变化率更高的 CFO 基片,该复合结构的磁电耦合系数有望进一步提高^[17-18]。

多次重复溶胶-凝胶制膜过程,可以在铁磁基片上制备微米厚度的铁电膜。2012 年, Park 等^[19]在固相烧结得到的 Ni_{0.8}Zn_{0.2}Fe₂O₄(NZF)陶瓷片上沉积了 100 nm 的 Pt 底电极后,利用溶胶-凝胶法制备了厚度为 1 μm 的 PZT 膜。该 PZT 膜/Pt/NZF 复合结构的面内磁电耦合系数在偏置直流磁场仅为 50 Oe 时就达到最大值 140 mV/(cm·Oe)。

脉冲激光沉积法、化学溶液沉积法、溶胶-凝胶法等膜生长速率较慢,相比之下,气溶胶沉积法(AD)则能够实现膜结构的室温快速沉积^[20-21]。2012 年, Oh 等^[20]利用气溶胶沉积法将三种陶瓷颗粒, Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃, 0.9Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃+0.1Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ 和商用 PZT 基陶瓷颗粒沉积在被 Ag 电极的 CFO 陶瓷片上,经过 700℃, 1 h 退火,形成了约为 20 μm 的厚膜。通过 XRD 图谱、二次电子像及能量散射谱测量发现,复合结构中没有明显的 PZT 与 CFO 两相间的元素互扩散和界面反应,没有形成第二相或中间相。这除了由于底电极 Ag 的阻隔外,退火温度较低是一个主要原因。

三个复合结构的面内磁电耦合系数随偏置磁场的变化与之前的结构类似(如图 4 所示),不仅表现出一定的滞回现象,而且均与 CFO 陶瓷基片的磁致伸缩变化率随磁场的变化趋势一致。由于复合结构的磁电耦合系数除了与铁磁相的磁致伸缩变化率相关外,也与铁电相的铁电性能相关,因而三个结构具有优异铁电性能的 PZT-PZN/Ag/CFO 样品表现出了高达 130 mV/(cm·Oe)的磁电耦合系数。

2.2 铁磁膜/铁电块体复合体系

近年来,随着信息产业中对于快速节能的“电写磁读”方式的需求越来越强烈,以电场直接控制磁化方向、磁各向异性成为多铁材料研究的一个主要目标。这一趋势也深刻地影响着铁电相作为基片,在其上生长磁性薄膜的相关研究。这类体系的制备方法有磁控溅射法、脉冲激光沉积法、溶胶-凝胶法和旋转镀膜法等。“膜/块体”的复合方式使得

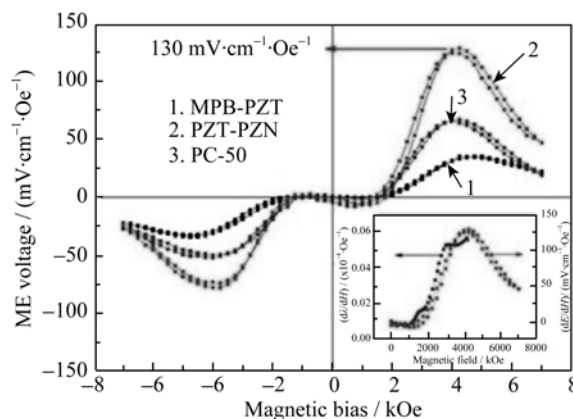


图 4 MPB-PZT/Ag/CFO, PZT-PZN/Ag/CFO 和商用 PZT/Ag/CFO 磁电耦合系数随外加偏置直流磁场的变化关系,插图为 CFO 的 dE/dH 和 $|d\lambda_{11}/dH|$ 随磁场的变化关系^[20]

Fig. 4 Magnetoelectric voltage coefficient of MPB-PZT/Ag/CFO, PZT-PZN/Ag/CFO and PZT/Ag/CFO as a function of applied magnetic bias. The inset shows dE/dH and $|d\lambda_{11}/dH|$ with applied magnetic field^[20]

复合温度相对较低(一般不高于 800℃),这从根本上解决了传统高温共烧中的元素互扩散、界面反应等问题。“铁电膜/铁磁块体复合体系”相关的正磁电效应的表征方法较为统一,即测量不同外加磁场下诱导电压(电荷)的大小(多少)。而“铁磁膜/铁电块体复合体系”相关的逆磁电效应(即电控磁效应)的证明与表征的方法有很多,如铁电基片铁电相变点附近磁性能的剧烈变化^[22-25]、电压加载条件下磁性能的变化^[26-31]、铁磁共振谱峰位的移动^[32-36]、不同电压加载下磁易轴的变化^[37]及不同电压加载条件下磁性薄膜磁光效应的变化^[38-42]等等。具体到陶瓷/陶瓷复合的“铁电膜/铁磁块体复合体系”的电控磁测量,则主要涉及前三种,后两种一般用于对“磁性金属膜-铁电材料的复合结构”的表征中。

2.2.1 铁电基片铁电相变点附近磁性能的剧烈变化

早在 2000 年, Lee 等^[23]在研究应变对 LSMO 薄膜的影响时发现,生长在 BTO 单晶基片上的 LSMO 薄膜在 BTO 的结构相变温度附近(即 190 K 时菱方-单斜相变和 290 K 时单斜-四方相变)会出现电阻值和磁性的突变,电阻值变化在 10% 左右,磁化强度变化在 290 K 可达 70%。由于 BTO 相结构转变带来的变化($\sim 5000 \times 10^{-6}/K$)远超过两相热膨胀失配带来的应变,因而可以认为这种突变主要来自于 BTO 相变。这是较早的关于“铁磁膜/铁电块体复合体系”的实验结果。2008 年 Tian 等^[25]采用 PLD 方法在(100)取向的 BTO 单晶基片上沉积了 80 nm 厚的 Fe₃O₄ 薄膜。他们在 SQUID 测量样品面内和面外磁滞回线随温度的变化中发现:在 BTO 相变温度附近出现了信号的突变,并且面内和面外信号的突

变趋势相反。

2.2.2 电压加载条件下磁性能的变化

2007年, 剑桥大学 Eerenstein 等^[28]对于 LSMO 膜/BTO 单晶复合结构的磁电性能进行了研究。在 (001) 取向的 BTO 单晶上用脉冲激光沉积方法在 775℃ 沉积了五组 40 nm 厚的 (001) 外延 $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ (LSMO) 薄膜。该工作通过对 BTO 单晶施加高于其铁电矫顽场的电场驱动铁电畴翻转, 获得铁弹应变以调控其上生长的 LSMO 薄膜的水平磁化强度, 从而提供该结构中电压调控磁性的直接实验证据, 其结果如图 5 (其中三角形、矩形及圆形数据点分别代表三个样品的测试结果, 这三个样品的制备条件相同, 测试条件各异。三角形: 电场温度均相同, 测试 4 次; 矩形: 电场相同, 温度变化, 测试 3 次; 圆形: 电场和温度均变化, 测试 6 次) 所示。从图 5 可见, 在“菱方相-单斜相”铁电相变温度 (190 K) 附近对 BTO 施加电场, 磁化强度相对于零电场时的变化最大达到~66%。即使在室温下, 电场引起的磁化强度变化幅度也能达到 20% 以上。尤其值得注意的是: 由于该磁化强度的变化缘于 BTO 单晶铁电畴的翻转, 因而当 BTO 单晶上产生不可逆的铁电畴翻转时 (即在 BTO 单晶上加载超过铁电矫顽场的电场), 即使撤掉电场, 磁化强度的变化也能够保持。这对基于“电写磁读”的新型非易失性存储器至关重要^[22, 28]。

在 BTO 单晶基片上生长铁磁膜的实验中, 由于 BTO 单晶极易在交替加大电场的过程中产生疲劳甚至碎裂, 因而研究报道中没有显示过完整的具有滞回特征 (即“蝴蝶回线”) 的“磁性能-加载电压”结果。2007 年 Dörr 等^[26-27]使用脉冲激光沉积法在具有更高压电系数的 (001) 取向的 PMN-PT 单晶基片上 650℃ 外延生长了 LSMO 和 LCMO 薄膜, 并测量

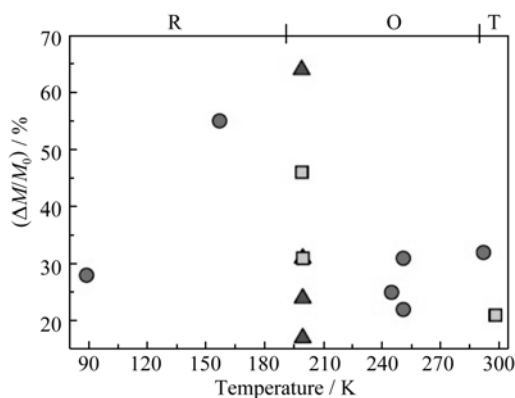


图 5 LSMO/BTO 结构在不同电场和温度下的磁化强度相对变化^[28]

Fig. 5 $\Delta M/M_0$ of LSMO/BTO at different temperatures upon electric fields^[28]

了在 PMN-PT 基片厚度方向上加载不同电压时的磁化强度变化, 得到了完整的如图 6(a) 所示的“蝴蝶曲线”。该曲线与 PMN-PT 面内应变的形状成较好的对应关系 (如图 6(b)), 清晰地表明了该结构的磁电耦合效应。Yang 等^[31]使用类似的方法在 PMN-PT 单晶基片上外延生长 CFO 薄膜中也观察到了类似具有滞回特征的“磁性能-加载电压”结果的实验现象。

2008 年, 美国马里兰大学的 Ren 等^[30]利用溶胶-凝胶旋涂法在 PZT 单晶基片上制备出 5 mm 厚的 CFO、 Fe_3O_4 的复合磁性膜。当在 PZT 单晶基片厚度方向上加载不同电场时, 利用振动样品磁强计测量铁磁层的磁化强度变化, 得到明显的电场调控磁性能的实验结果, 其中 550℃ 退火处理的 Fe_3O_4 -CFO 膜/PZT 单晶基片复合结构的磁电转换系数高达 10.1 V/(cm·Oe)。美国东北大学的 Sun 课题组^[29]也用类似的方法测量过 NFO 膜-PZT 陶瓷复合体系的电控磁性能, 当在 PZT 陶瓷片厚度方向上加载 1.3 MV/m 的电场时, NFO 膜面内磁化强度表现出明显的上升, 其剩余磁化强度比不加电场时提高了~10%。

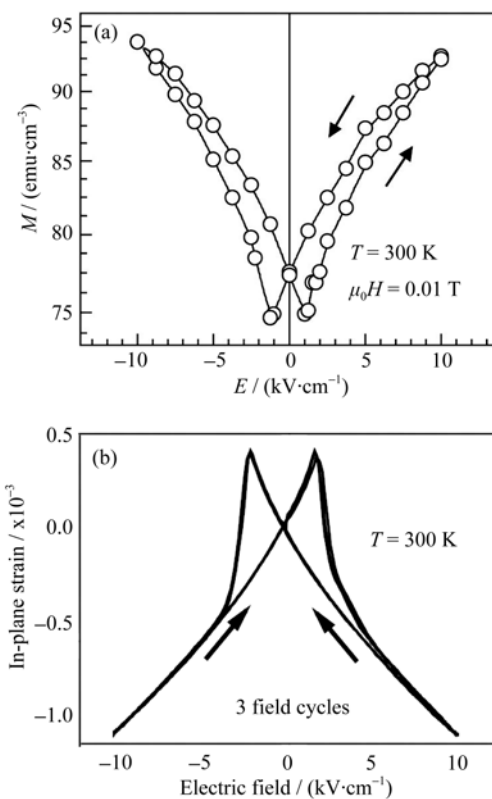


图 6 (a) LSMO 薄膜磁化强度和 (b) PMN-PT 单晶基片的面内应变随基片厚度方向加载电场的变化 (记录了三个循环的数值)^[26-27]

Fig. 6 Dependence of (a) the magnetization of LSMO film and (b) in-plane strain of PMN-PT on the electric field applied to the substrate (recorded for three cycles)^[26-27]

2.2.3 铁磁共振谱峰位的移动

Sun 等^[29, 33-35]用磁性薄膜的铁磁共振谱(FMR)在电场下峰位移动来研究磁、电两相间的耦合作用。图 7 是该组的 Liu 等^[33]在(011)PZN-PT 单晶基片上使用射频溅射沉积方法室温生长的 Fe_3O_4 薄膜的铁磁共振谱测试结果, 当测试磁场沿着不同的方向施

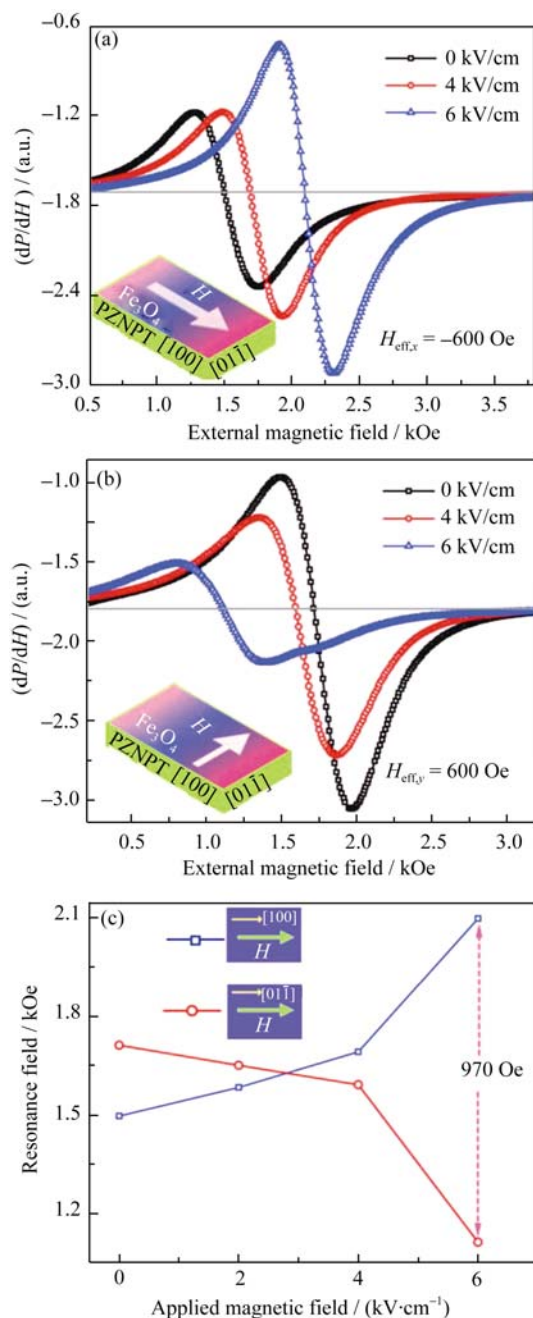


图 7 外加磁场沿 PZN-PT 基片的(a) [100]和(b)[011]方向时, 不同电场强度下的铁磁共振吸收谱, 沿面内[100]和[011]两个方向时, 不同加载电场强度下的吸收谱峰位(c)^[33]

Fig. 7 FMR absorption spectra at different electric fields while the external magnetic fields was applied along (a) [100] and (b)[011] directions of PZN-PT, comparison of FMR absorption peak along [100] and [011] at different electric fields (c)^[33]

加时, 铁磁共振场会出现不同方向的偏移, 对应着约 $100 \text{ Oe}\cdot\text{cm}/\text{kV}$ 的电磁耦合系数。当在 PZN-PT 的厚度方向加载 $6 \text{ kV}/\text{cm}$ 的电场时, 对比沿着面内 [100]和[011]两个方向施加磁场时的铁磁共振吸收谱的移动, 可以产生大约 970 Oe 的铁磁共振场的偏移, 这一结果为电控可调的微波频段的磁性器件提供了有利的实验基础。

3 “膜/块体”结构的氧化物/氧化物复合磁电材料的前景及挑战

“膜/块体”结构的复合磁电材料作为一类特殊的氧化物/氧化物复合磁电材料, 可以应用到传统块体氧化物/氧化物复合磁电材料的相同领域。同时, 该结构具有的磁、电两相的成分比更悬殊, 复合体系更加致密, 厚度较普通氧化物/氧化物复合磁电材料小等特征, 可以应用到高集成度、高密度的工作场合(如“磁性膜/铁电单晶”是有望实现快速、节能、非易失的“电写磁读”存储的主要方法之一)。同时, 其在揭示复合磁电材料的物理内涵等方面亦有重要作用。然而, “膜/块体”结构的复合磁电材料仍然存在着一些问题。制备性能稳定、重复性优异的复合结构, 提高该复合结构的磁电信号输出, 增强“膜/块体”的界面耦合作用, 进一步降低块体基片的尺寸等都需要进一步的深入研究和实践, 并直接影响着此类复合磁电材料的应用前景。

参考文献:

- [1] EERENSTEIN W, MATHUR N D, SCOTT J F. Multiferroic and magnetoelectric materials. *Nature*, 2006, **442**(7104): 759–765.
- [2] SPALDIN N A, FIEBIG M. 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] MA J, HU J M, LI Z., et al. Recent progress in multiferroic magnetoelectric composites: from bulk to thin films. *Adv. Mater.*, 2011, **23**(9): 1062–1087.
- [5] NAN C W, BICHURIN M I, DONG S X, et al. Multiferroic magnetoelectric composites: historical perspective, status, and future directions. *J. Appl. Phys.*, 2008, **103**(3): 031101–1–35.
- [6] VAN RUN A M J G, TERRELL D R, SCHOLING J H. An *in situ* grown electric magnetoelectric composite material: part II physical properties. *J. Mater. Sci.*, 1974, **9**: 1710–1714.
- [7] DEVAN R S, CHOUGULE B K. Effect of composition on coupled electric, magnetic, and dielectric properties of two phase particulate magnetoelectric composite. *J. Appl. Phys.*, 2007, **101**(1): 014109.
- [8] DEVAN R S, KANAMADI C M, LOKARE S A, et al. Electrical properties and magnetoelectric effect measurement in $x\text{Ni}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ -

- (1-x)Ba_{0.9}Pb_{0.1}Ti_{0.9}Zr_{0.1}O₃ composites. *Smart Mater. Struct.*, 2006, **15**(6): 1877–1881.
- [9] LI Y J, CHEN X M, LIN Y Q, *et al.* Magnetoelectric effect of Ni_{0.8}Zn_{0.2}Fe₂O₄/Sr_{0.5}Ba_{0.5}Nb₂O₆ composites. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2006, **26**(13): 2839–2844.
- [10] JIANG Q H, SHEN Z J, ZHOU J P, *et al.* Magnetoelectric composites of nickel ferrite and lead zirconate titanate prepared by spark plasma sintering. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2007, **27**(1): 279–284.
- [11] AGRAWAL S, CHENG J P, GUO R Y, *et al.* Magnetoelectric properties of microwave sintered particulate composites. *Mater. Lett.*, 2009, **63**(26): 2198–2200.
- [12] ZHAI J, XING Z, DONG S, *et al.* Magnetoelectric laminate composites: an overview. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2008, **91**(2): 351–358.
- [13] ZURBUCHEN M A, WU T, SAHA S, *et al.* Multiferroic composite ferroelectric-ferromagnetic films. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, **87**(23): 232908.
- [14] WU T, ZURBUCHEN M A, SAHA S, *et al.* Observation of magnetoelectric effect in epitaxial ferroelectric film/manganite crystal heterostructures. *Phys. Rev. B*, 2006, **73**(13): 134416.
- [15] WANG J, ZHANG Y, MA J, *et al.* Magnetoelectric behavior of BaTiO₃ films directly grown on CoFe₂O₄ ceramics. *J. Appl. Phys.*, 2008, **104**(1): 014101.
- [16] WANG J, WANG L, LIU G, *et al.* Substrate effect on the magnetoelectric behavior of Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ film-on-CoFe₂O₄ bulk ceramic composites prepared by direct solution spin coating. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2009, **92**(11): 2654–2660.
- [17] WANG J, LI Z, SHEN Y, *et al.* Enhanced magnetoelectric coupling in Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ film-on-CoFe₂O₄ bulk ceramic composite with LaNiO₃ bottom electrode. *J. Mater. Sci.*, 2013, **48**(3): 1021–1026.
- [18] WANG J, LI Z, SHEN Y, *et al.* Modulation of magnetoelectric effect of Pb(Zr,Ti)O₃-film-on-CoFe₂O₄ ceramic composites by LaNiO₃ interface layer. *J. Chin. Ceram. Soc.*, 2013, **41**(10): 1313–1317.
- [19] PARK C S, KHACHATURYAN A, PRIYA S. Giant magnetoelectric coupling in laminate thin film structure grown on magnetostriuctive substrate. *Appl. Phys. Lett.*, 2012, **100**(19): 192904.
- [20] OH N K, HAN G, YOON W H, *et al.* 2-2 structured magnetoelectric composites by aerosol deposition. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2012, **95**(3): 855–858.
- [21] RYU J, BAEK C W, LEE Y S, *et al.* Enhancement of multiferroic properties in BiFeO₃-Ba(Cu_{1/3}Nb_{2/3})O₃: film fabricated by aerosol deposition. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2011, **94**(2): 355–358.
- [22] CHOPDEKAR R V, SUZUKI Y. Magnetoelectric coupling in epitaxial CoFe₂O₄ on BaTiO₃. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **89**(18): 182506.
- [23] LEE M K, NATH T K, EOM C B, *et al.* Strain modification of epitaxial perovskite oxide thin films using structural transitions of ferroelectric BaTiO₃ substrate. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, **77**(22): 3547–3549.
- [24] SAHOO S, POLISETTY S, DUAN C G, *et al.* Ferroelectric control of magnetism in BaTiO₃/Fe heterostructures via interface strain coupling. *Phys. Rev. B*, 2007, **76**(9): 092108.
- [25] TIAN H F, QU T L, LUO L B, *et al.* Strain induced magnetoelectric coupling between magnetite and BaTiO₃. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, **92**(6): 063507.
- [26] DORR K, THIELE C, BILANI O, *et al.* Dynamic strain in magnetic films on piezoelectric crystals. *J. Magn. Magn. Mater.*, 2007, **310**(2): 1182–1184.
- [27] DORR K, THIELE C, KIM J W, *et al.* Approaches towards ferroelectric control of thin film magnetism. *Phil. Mag. Lett.*, 2007, **87**(3/4): 269–278.
- [28] EERENSTEIN W, WIORA M, PRIETO J L, *et al.* Giant sharp and persistent converse magnetoelectric effects in multiferroic epitaxial heterostructures. *Nat. Mater.*, 2007, **6**(5): 348–351.
- [29] LIU M, OBI O, LOU J, *et al.* Spin-spray deposited multiferroic composite Ni_{0.23}Fe_{2.77}O₄/Pb(Zr,Ti)O₃ with strong interface adhesion. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, **92**(15): 152504.
- [30] REN S Q, WUTTIG M. Magnetoelectric nano-Fe₃O₄/CoFe₂O₄ parallel to PbZr_{0.53}Ti_{0.47}O₃ composite. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, **92**(8): 083502.
- [31] YANG J J, ZHAO Y G, TIAN H F, *et al.* Electric field manipulation of magnetization at room temperature in multiferroic CoFe₂O₄/Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})_{0.7}Ti_{0.3}O₃ heterostructures. *Appl. Phys. Lett.*, 2009, **94**(21): 212504.
- [32] BRANDLMAIER A, GEPRAGS S, WEILER M, *et al.* In situ manipulation of magnetic anisotropy in magnetite thin films. *Phys. Rev. B*, 2008, **77**(10): 104445.
- [33] LIU M, OBI O, CAI Z, *et al.* Electrical tuning of magnetism in Fe₃O₄/PZN-PT multiferroic heterostructures derived by reactive magnetron sputtering. *J. Appl. Phys.*, 2010, **107**(7): 073916.
- [34] LIU M, OBI O, LOU J, *et al.* Giant electric field tuning of magnetic properties in multiferroic ferrite/ferroelectric heterostructures. *Adv. Funct. Mater.*, 2009, **19**(11): 1826–1831.
- [35] LIU M, OBI O, LOU J, *et al.* Strong magnetoelectric coupling in ferrite/ferroelectric multiferroic heterostructures derived by low temperature spin-spray deposition. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2009, **42**(4): 045007.
- [36] PETTIFORD C, LOU J, RUSSELL L, *et al.* Strong magnetoelectric coupling at microwave frequencies in metallic magnetic film/lead zirconate titanate multiferroic composites. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, **92**(12): 122506.
- [37] WEILER M, BRANDLMAIER A, GEPRAGS S, *et al.* Voltage controlled inversion of magnetic anisotropy in a ferromagnetic thin film at room temperature. *New J. Phys.*, 2009, **11**: 013021.
- [38] LI Z, WANG J, LIN Y, *et al.* A magnetoelectric memory cell with coercivity state as writing data bit. *Appl. Phys. Lett.*, 2010, **96**(16): 162505.
- [39] MOUTIS N, SUAREZ-SANDOVAL D, NIARCHOS D. Voltage-induced modification in magnetic coercivity of patterned Co₅₀Fe₅₀ thin film on piezoelectric substrate. *J. Magn. Magn. Mater.*, 2008, **320**(6): 1050–1055.
- [40] WANG J, HU J, WANG H, *et al.* Electric-field modulation of magnetic properties of Fe films directly grown on BiScO₃-PbTiO₃ ceramics. *J. Appl. Phys.*, 2010, **107**(8): 083901.
- [41] WANG J, MA J, LI Z, *et al.* Switchable voltage control of the magnetic coercive field via magnetoelectric effect. *J. Appl. Phys.*, 2011, **110**(4): 043919.
- [42] WANG J, WANG H, JIANG H, *et al.* Large electric-field modulation of magnetic properties in Fe films on BiScO₃-PbTiO₃ ceramics. *J. Nanomater.*, 2010, **2010**: 142750.