

1-3 型纳米多铁复合薄膜中电场诱导的磁化研究*

仲崇贵^{1,2)†} 蒋青²⁾ 方靖淮¹⁾ 江学范³⁾ 罗礼进¹⁾

1) 南通大学理学院, 南通 226007)

2) 苏州大学物理科学与技术学院, 苏州 215006)

3) 常熟理工学院江苏省新型功能材料重点建设实验室, 常熟 215500)

(2009 年 1 月 29 日收到, 2009 年 3 月 4 日收到修改稿)

运用 Landau-Devonshire 热力学唯像理论, 考虑铁电相和铁磁相的电致伸缩、磁致伸缩效应以及产生于铁电/铁磁和薄膜/基底界面的弹性应力作用, 两次重整介电和磁作用系数得到了这种多铁系统在 Landau 自由能函数下的本征二次方磁电耦合形式, 从而研究了外延 1-3 型纳米多铁复合薄膜中极化、磁化随薄膜厚度、温度的变化以及该薄膜中外加电场诱导的磁化变化. 结果表明薄膜平面内的应压力的弛豫使得磁化强度和极化强度随薄膜厚度的增加而减少, 外加电场不仅能诱导铁电相极化场翻转, 而且由于铁电和铁磁相界面垂直方向的弹性耦合导致铁磁相的磁化也随极化同步翻转. 理论结果与实验结果一致.

关键词: 多铁, 磁电效应, 磁致伸缩, 薄膜

PACC: 7580, 7760, 8160H, 7780

1. 引言

多铁性材料是指同时具备铁电、铁磁或铁弹等多种铁性, 而且由于不同铁性间的耦合作用而具有磁电效应等新的性能的材料. 由于多种铁性的同时并存及耦合使得该材料不但具有一般单一铁性材料具备的优异功能, 而且在为发展基于铁电-磁性集成效应的新型信息存储处理以及磁电器件等技术方面具有巨大的应用潜力, 应用范围大大拓宽^[1-4]. 然而, 自然界中真正具有较大磁电耦合的单相材料在室温下很少存在, 因为在这类材料中过渡金属元素 d 电子降低了结构呈偏离中心变形的趋势^[5]. 室温下单相材料中多铁性共存的稀缺和磁电耦合作用的微弱使得许多研究者不得不在纳米尺度范围内将铁电相与铁磁相结合, 制备出磁电复合材料, 如纳米颗粒薄膜^[6,7]、层状薄膜结构^[8]和纳米柱状薄膜^[9-11], 以求能获得室温下具有较大磁电作用的材料.

对于磁电复合材料, 无论在理论还是实验上研究得较多的是纳米柱状磁电复合薄膜, 它是通过自组装钙钛矿尖晶石形成所谓的 1-3 型的垂直异质结

构^[9-17]. 在这种薄膜结构中, 不仅薄膜与基底平面间是异质外延的, 而且在薄膜内部由于具有六角排列的铁磁纳米柱嵌入到钙钛矿铁电基质中, 在两相界面间形成垂直方向的异质外延结构, 通过磁力显微镜可以观察到其中较大的磁电耦合^[12]. Nan 和 Liu 等^[13,14]使用格林函数的理论计算表明由于较强的界面弹性耦合作用, 在这种 1-3 型的纳米结构中可以有较大的磁场感应电极化(MIEP)产生. Zhang 等^[15]也通过相场模型研究了外延的多铁纳米颗粒复合薄膜中的 MIEP. 他们发现磁电作用的大小与薄膜厚度、纳米复合颗粒的形貌和基底对薄膜夹持的程度有很大关系. 运用时间依赖的金兹堡-朗道方程, Lu 等^[16]则研究了该结构中自发极化场和磁化场的演变过程. 然而作为逆磁电过程的电场诱导的磁化却很少研究, 虽然 Zavaliche 等^[17]在 BaTiO₃-CoFe₂O₃ 薄膜中已成功实现了电场诱导的磁化翻转, 但这方面的理论研究却似乎很少.

本文通过考虑电致伸缩和磁致伸缩作用、界面弹性应力作用、外加电场、磁场作用和基底夹持应变作用, 以及随着薄膜厚度增加晶格失配弛豫引起的应力变化等, 运用 Landau-Devonshire 唯像热力学理

* 国家自然科学基金(批准号: 50832002, 10874021, 60571055) 江苏省自然科学基金(批准号: BK2006047) 和薄膜材料江苏省重点实验室开放基金资助的课题.

† E-mail: chgzong@ntu.edu.cn; qjiang@suda.edu.cn

论,研究了 1-3 型多铁性纳米复合薄膜中的薄膜极化和磁化对厚度和应力的依赖关系、电场诱导的极化和磁化变化及磁化翻转等。

2. 理论方法

在 1-3 型的纳米颗粒复合薄膜中,磁性纳米柱嵌在铁电基质中,且生长在刚性基底上,如图 1 所示.我们假设磁化垂直于薄膜表面,与临界相变温度下的铁电极化方向一致.通过考虑铁电相和磁性相两组分子系统的不同序参量即极化和磁化,根据 Landau-Devonshire 热力学理论,系统的平均自由能函数描述为两子系统自由能函数加权平均^[7,18,19],即

$$F = (1-f)F^e + fF^m, \quad (1)$$

这里 f 为铁磁相的体积分数; F^e , F^m 为铁电和磁性相的自由能密度函数,分别表示为

$$\begin{aligned} F^e = & F_0^e + \alpha_1 P^2 + \alpha_{11} P^4 + \alpha_{111} P^6 - EP \\ & - \frac{1}{2} s_{11}^p (\sigma_{p1}^2 + \sigma_{p2}^2 + \sigma_{p3}^2) \\ & - s_{12}^p (\sigma_{p1} \sigma_{p2} + \sigma_{p1} \sigma_{p3} + \sigma_{p3} \sigma_{p2}) \\ & - \frac{1}{2} s_{44}^p (\sigma_{p4}^2 + \sigma_{p5}^2 + \sigma_{p6}^2) \\ & - Q_{11} \sigma_{p3} P^2 - Q_{12} (\sigma_{p1} + \sigma_{p2}) P^2, \quad (2) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} F^m = & F_0^m + \beta_1 M^2 + \beta_{11} M^4 + \beta_{111} M^6 - HM \\ & - \frac{1}{2} s_{11}^m (\sigma_{m1}^2 + \sigma_{m2}^2 + \sigma_{m3}^2) \\ & - s_{12}^m (\sigma_{m1} \sigma_{m2} + \sigma_{m1} \sigma_{m3} + \sigma_{m3} \sigma_{m2}) \\ & - \frac{1}{2} s_{44}^m (\sigma_{m4}^2 + \sigma_{m5}^2 + \sigma_{m6}^2) \\ & - \lambda_{11} \sigma_{m3} M^2 - \lambda_{12} (\sigma_{m1} + \sigma_{m2}) M^2, \quad (3) \end{aligned}$$

这里 F_0^e , F_0^m 是顺电和顺磁相的自由能; α_1 , α_{11} , α_{111} 是在常压下的介电硬度系数,假设前两者是温度依赖的; β_1 , β_{11} , β_{111} 是磁性硬度系数,可由磁极化率 χ 和磁相变温度 T_c^m 决定; σ_{pi} , σ_{mi} 是铁电相、铁磁相的外应力; s_{ij}^p , s_{ij}^m 是铁电相和铁磁相的弹性顺度系数; Q_{ij} 是电致伸缩系数,反映电场诱导的应变情况,而对应的 λ_{ij} 则是磁致伸缩系数,反映磁场引起的应变情况; E 和 H 分别表示外加电场和磁场。

由于纳米复合薄膜的异质外延性不仅表现在与刚性基底接触的平面上而且在薄膜内铁电相与铁磁相接触的垂直于平面的界面上,因此在薄膜内对于铁电相明显存在平面内的应力 u_{p1} 和 u_{p2} ,对于铁磁性也一定存在应力 u_{m1} 和 u_{m2} ,这是由于薄膜与刚性

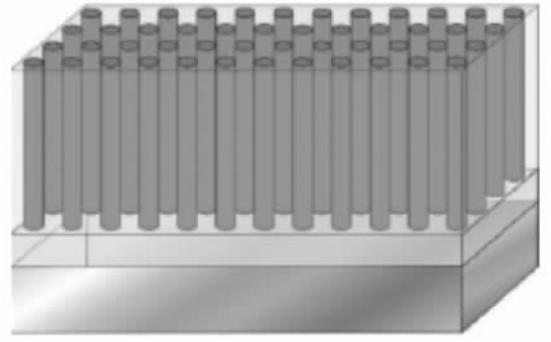


图 1 自组装 1-3 型磁电纳米薄膜示意图

基底间的晶格失配应变所导致的.不过这个失配应变与薄膜的厚度有很大关系,在后面将进一步讨论.而在铁电与铁磁相接触的垂直界面上的晶格失配导致的弹性应力耦合则使得两相内均存在垂直方向的应变 u_{p3} 和 u_{m3} .由于没有切削应力作用于薄膜自由表面以及内部两相界面,故 σ_{p4} , σ_{m4} , σ_{p5} , σ_{m5} 应当取为零.将方程(1)结合机械边界条件 $\partial F^e / \partial \sigma_{pi} = -u_{pi}$, $\partial F^m / \partial \sigma_{mi} = -u_{mi}$ ($i = 1, 2, 3$) 和 $\partial F^e / \partial \sigma_{pi} = 0$, $\partial F^m / \partial \sigma_{mi} = 0$ ($i = 4, 5, 6$)^[20,21]重整化系数可得到

$$\begin{aligned} \tilde{F} = & (1-f)(\alpha_1^{(1)} P^2 + \alpha_{11}^{(1)} P^4 + \alpha_{111} P^6 - EP) \\ & + f(\beta_1^{(1)} M^2 + \beta_{11}^{(1)} M^4 + \beta_{111} M^6 \\ & - HM) + \text{Const}, \quad (4) \end{aligned}$$

其中

$$\begin{aligned} \alpha_1^{(1)} = & \alpha_1 - \frac{2S_{p1} S_{p2}}{S_{p0}^2} (s_{11}^p + s_{12}^p) - \frac{S_{p3} S_{p4}}{S_{p0}^2} s_{11}^p \\ & - \frac{2s_{12}^p}{S_{p0}^2} (S_{p1} S_{p4} + S_{p2} S_{p3}) \\ & - \frac{S_{p3} Q_{11}}{S_{p0}} - \frac{2S_{p1} Q_{12}}{S_{p0}} \\ & + \frac{(u_{p1} + u_{p2}) S_{p2} + u_{p3} S_{p4}}{S_{p0}}, \\ \alpha_{11}^{(1)} = & \alpha_{11} - \frac{S_{p2}^2}{S_{p0}^2} (s_{11}^p + s_{12}^p) - \frac{S_{p4}^2}{2S_{p0}^2} s_{11}^p \\ & - \frac{2s_{12}^p}{S_{p0}^2} S_{p2} S_{p4} - \frac{Q_{11} S_{p4} + 2Q_{12} S_{p2}}{S_{p0}}, \\ S_{p0} = & \alpha (s_{12}^p)^2 - s_{11}^p (s_{11}^p + s_{12}^p), \\ S_{p1} = & u_{p3} s_{12}^p - u_{p1} s_{11}^p, \\ S_{p2} = & Q_{12} s_{11}^p - Q_{11} s_{12}^p, \\ S_{p3} = & 2u_{p1} s_{12}^p - u_{p3} (s_{11}^p + s_{12}^p), \\ S_{p4} = & Q_{11} (s_{11}^p + s_{12}^p) - 2Q_{12} s_{12}^p, \quad (5) \end{aligned}$$

$$\beta_1^{(1)} = \beta_1 - \frac{2S_{m1}S_{m2}}{S_{n0}^2}(s_{11}^m + s_{12}^m) - \frac{S_{m3}S_{m4}}{S_{n0}^2}s_{11}^m - \frac{2S_{12}^m}{S_{n0}^2}(S_{m1}S_{m4} + S_{m2}S_{m3}) - \frac{S_{m3}\lambda_{11}}{S_{n0}} - \frac{2S_{m1}\lambda_{12}}{S_{n0}} + \frac{(u_{m1} + u_{m2})S_{m2} + u_{m3}S_{m4}}{S_{n0}},$$

$$\beta_{11}^{(1)} = \beta_{11} - \frac{S_{m2}^2}{S_{n0}^2}(s_{11}^m + s_{12}^m) - \frac{S_{m2}^2}{2S_{n0}^2}s_{11}^m - \frac{2S_{12}^m}{S_{n0}^2}S_{m2}S_{m4} - \frac{\lambda_{11}S_{m4} + 2\lambda_{12}S_{m2}}{S_{n0}},$$

$$S_{n0} = \mathcal{X}(s_{12}^m)^2 - s_{11}^m(s_{11}^m + s_{12}^m),$$

$$S_{m1} = u_{m3}s_{12}^m - u_{m1}s_{11}^m,$$

$$S_{m2} = \lambda_{12}s_{11}^m - \lambda_{11}s_{12}^m,$$

$$S_{m3} = 2u_{m1}s_{12}^m - u_{m3}(s_{11}^m + s_{12}^m),$$

$$S_{m4} = \lambda_{11}(s_{11}^m + s_{12}^m) - 2\lambda_{12}s_{12}^m.$$

如果薄膜不受任何外力或表面的夹持作用,根据电致伸缩和磁致伸缩理论由于铁电或铁磁相变诱导的自发应变应该为

$$u_{ij}^{p0} = Q_{ijl}P_kP_l,$$

$$u_{ii}^{m0} = \frac{3}{2}\lambda_{100}\left(m_i^2 - \frac{1}{3}\right) \quad (i = j);$$

$$u_{ij}^{m0} = \frac{3}{2}\lambda_{111}m_im_j \quad (i \neq j, m_i = M_i/M_s), \quad (6)$$

其中 M_s 是块体铁磁材料的饱和磁化强度; m_i 为相对于饱和磁化 M_s 的相对磁极化率; $\lambda_{100}, \lambda_{111}$ 是铁磁相的磁致伸缩系数, 不等于前面的 λ_{ij} . 对于单轴状态, 可用 λ 表示 3×3 对角元素为 $\frac{3}{2}\lambda_{100}$ 的对角矩阵, 则

$$\lambda_{ii} = \frac{3}{2}\frac{\lambda_{100}}{M_s^2}, \quad \lambda_{ij} = 0 \quad (i \neq j).$$

因为磁致伸缩系数很小, 对应的铁磁本征应力通常比电致伸缩应力小两到三个数量级. 然而, 在目前的1-3型纳米复合薄膜中, 因为薄膜是在刚性基底上是外延生长的, 常采用有效基底晶格长度 $a_s^c(h)$ 来计入位错的影响, 由刚性基底产生的在薄膜平面内的平均应变可表示为^[16]

$$u_1 = u_{(m)i} = \left(\frac{\sqrt{f}}{a_m} + \frac{\sqrt{1-f}}{a_p}\right) a_s^c(h) - 1 \quad (i = 1, 2)$$

其中 $a_p, 2a_m$ 分别是铁电相和铁磁相的晶格常数. 由于薄膜与基底的晶格常数不同导致失配, 但在薄膜沉积过程中产生失配弛豫, 这将直接影响薄膜的性质. 可将基底的有效晶格常数定义为^[22]

$$a_s^c(h) = \frac{a_s}{\rho(h)a_s + 1},$$

$$\rho(h) = \frac{u'_1(T_G)}{a_0(T_G)} \left(1 - \frac{h_\rho}{h}\right), \quad (7)$$

其中 a_s 是基底的晶格常数, $\rho(h)$ 是线性位错密度, $u'_1(T_G) = 1 - \frac{1}{a_s\sqrt{f}a_p + (1-\sqrt{f})a_m}$ 和 $a_0(T_G) = \sqrt{f}a_m(T_G) + (1-\sqrt{f})a_p(T_G)$ 分别是沉积温度时平面内平均位错应变和薄膜的平均晶格常数, $h_\rho = \sqrt{f}h_\rho^m + (1-\sqrt{f})h_\rho^p$ 是无位错时薄膜的平均临界厚度 (h_ρ^m, h_ρ^p 分别是铁磁相和铁电相的无位错临界厚度).

正如上文所讨论的, 假设忽略平面内的晶格变形, 对两相界面垂直方向的剩余应变 u_{p3} 和 u_{m3} , 可根据整个样品在表面自由情况下从力学的平衡态方程 $(1-f)\sigma_{p3} + f\sigma_{m3} = 0$ 和位移相容条件 $c_p u_{p3}(1-f) - c_m u_{m3}/f = \delta$ 得到. 这里 δ 是铁电与铁磁分界面上晶格的差值. 然后可以推导出 u_{p3} 和 u_{m3} 分别为

$$u_{p3} = -\frac{1}{C_{1p}}(2C_{12}u_1 - Q^p P^2 - f_m),$$

$$u_{m3} = -\frac{1}{C_{1m}} \left[[2C_{12}u_1 - L^m \left(\frac{M^2}{M_s^2} - \frac{1}{3}\right) - f_p] \right] \quad (8)$$

其中,

$$C_{12} = (1-f)c_{12}^p + fc_{12}^m,$$

$$C_{1p} = (1-f)c_{11}^p + \frac{f^2}{1-f}c_{11}^m \frac{c_p}{c_m},$$

$$C_{1m} = fc_{11}^m + \frac{(1-f)^2}{f}c_{11}^p \frac{c_m}{c_p},$$

$$Q^p = (1-f)(2c_{12}^p Q_{12} + c_{11}^p Q_{11}),$$

$$L^m = f(2c_{12}^m \lambda_{12} + c_{11}^m \lambda_{11}),$$

$$f_p = Q^p P^2 - (1-f)^2 c_{11}^p \frac{\delta}{c_p},$$

$$f_m = L^m \left(\frac{M^2}{M_s^2} - \frac{1}{3}\right) + f^2 c_{11}^m \frac{\delta}{c_m},$$

这里 f_m 是极化相对磁化的贡献; f_p 是磁化对极化的作用; c_{ij}^p, c_{ij}^m 是铁电或铁磁相的弹性硬度张量, 其值可根据两相的弹性顺度系数 s_{ij}^p, s_{ij}^m 求得. 把上述 u_{p3} 和 u_{m3} 代入到关于极化、磁化的自由能(4)式中, 自由能函数可再次重新整理为

$$\begin{aligned} \tilde{F} = & \alpha_1^{(2)} P^2 + \alpha_{11}^{(2)} P^4 + (1-f)\alpha_{111} P^6 \\ & + \beta_1^{(2)} M^2 + \beta_{11}^{(2)} M^4 + \beta_{111} M^6 \\ & + \gamma P^2 M^2 - (1-f)EP - fHM + \text{Const}, \quad (9) \end{aligned}$$

其中,

$$\alpha_1^{(2)} = (1-f)\alpha_1 + \frac{1}{C_{1p}} \left(2C_{12}u_{p1} + \frac{L^m}{3} - f^2 c_m^{11} \frac{\delta}{c_m} \right) \\ \times \left(S_{pa}s_{12}^p - 2S_{pb}s_{11}^p - (1-f) \frac{S_{p4}}{S_{p0}} \right) \\ + u_{p1} \left(S_{pa}s_{11}^p - 2S_{pb}s_{12}^p - (1-f) \frac{S_{12}^p}{S_{p0}} \right),$$

$$\alpha_{11}^{(2)} = (1-f)\alpha_{11}^{(1)} \\ - Q^p \left(S_{pa}s_{12}^p - 2S_{pb}s_{11}^p - (1-f) \frac{S_{p4}}{S_{p0}} \right),$$

$$\beta_1^{(2)} = f\beta_1 + \frac{1}{C_{1m}} \left(2C_{12}u_{m1} + \frac{L^m}{3} - (1-f)^2 c_p^{11} \frac{\delta}{c_p} \right) \\ \times \left(S_{ma}s_{12}^m - 2S_{mb}s_{11}^m - \frac{S_{m4}}{S_{m0}} f \right) \\ + u_{m1} \left(S_{ma}s_{11}^m - 2S_{mb}s_{12}^m - \frac{S_{m2}}{S_{m0}} f \right),$$

$$\beta_{11}^{(2)} = f\beta_{11}^{(1)} - \frac{L^m}{M_s^2} \left(S_{ma}s_{12}^m - 2S_{mb}s_{11}^m - \frac{S_{m4}}{S_{m0}} f \right),$$

$$\gamma = -\frac{L^m}{M_s^2} \left(S_{pa}s_{12}^p - 2S_{pb}s_{11}^p - \frac{S_{p4}}{S_{p0}} (1-f) \right) \\ - Q^p \left(S_{ma}s_{12}^m - 2S_{mb}s_{11}^m - \frac{S_{m4}}{S_{m0}} f \right),$$

$$S_{pa} = \chi(1-f) \mathbb{I} S_{p2} (s_{11}^p + s_{12}^p) \\ + S_{p4} s_{12}^p + Q_{12} S_{p0} \mathbb{Y} S_{p0}^2,$$

$$S_{pb} = (1-f) \mathbb{X} S_{p4} s_{11}^p + 2S_{p2} s_{12}^p + Q_{11} S_{p0} \mathbb{Y} S_{p0}^2,$$

$$S_{ma} = 2f \mathbb{I} S_{m2} (s_{11}^m + s_{12}^m) + S_{m4} s_{12}^m + \lambda_{12} S_{m0} \mathbb{Y} S_{m0}^2,$$

$$S_{mb} = f \mathbb{I} S_{m4} s_{11}^m + 2S_{m2} s_{12}^m + \lambda_{11} S_{m0} \mathbb{Y} S_{m0}^2. \quad (10)$$

从上面公式中我们发现经过二次系数重整,自由能函数包含了耦合 $\gamma P^2 M^2$,这与单相磁电体如 BiMnO_3 [20] 和 BiFeO_3 [21] 中的磁电作用形式是一致的.同时这种耦合作用形式在纳米颗粒复合多铁薄膜中已经被实验 [7] 证明,即将铁磁性 Co 粒子均匀散布

于基质 BaTiO_3 中制备成的颗粒复合多铁薄膜中,实验测得其介电常数的变化与薄膜磁化 M 的二次方相关.然而作为准本征的二次方相耦合作用系数,从(10)式中我们发现 γ 来源于铁电和铁磁相在垂直于平面的分界面上的应变和应力耦合,它不仅与两相的弹性性质、电致伸缩系数、磁致伸缩系数有关,还与体积分数 f 相关.

极化强度 P 、磁化强度 M 、温度 T 、电场 E 、磁场 H 之间的相互作用关系可通过最小化的热力学势获得:

$$\chi \alpha_1^{(2)} + \gamma M^2) P + 4\alpha_{11}^{(2)} P^3 \\ + \mathbb{A} (1-f)\alpha_{111} P^5 - E(1-f) = 0, \\ \chi \beta_1^{(2)} + \gamma P^2) M + 4\beta_{11}^{(2)} M^3 \\ + 6f\beta_{111} M^5 - Hf = 0. \quad (11)$$

由于铁电和铁磁两相界面耦合的存在,使得 P 和 M 相互依赖,电场和磁场的作用也相互依赖.重整化之后的介电硬度系数 $\alpha_1^{(2)}, \beta_1^{(2)}$ 不仅与两相的弹性性质而且也与平面内失配应变 u_{pi}, u_{mi} ($i=1, 2$) 相关.这样,在热力学平均态下,薄膜的极化和磁化值不仅与温度、外场、弹性性质相关,也应随着薄膜和基底界面的失配应力的变化而变化.

3. 结果与讨论

我们以 1—3 型 $\text{BaTiO}_3\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ 纳米复合薄膜为例对(11)式进行数值计算,以便研究该类结构中的磁电耦合作用.与一般实验参数选择一致 [8, 17], 铁磁相的体积分数 f 的数值取为 0.35, 薄膜厚度设置为 50—400 nm. 计算中采用的材料系数见表 [8, 13, 16, 17].

表 1 计算中用到的材料参数

BaTiO ₃		CoFe ₂ O ₄	
$\alpha_1/V \cdot \text{m} \cdot \text{C}^{-1}$	$3. \mathbb{X} (T - 383.15) \times 10^5$	$\chi/A \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{T}^{-1}$	1.5×10^4
$\alpha_{11}/V \cdot \text{m}^5 \cdot \text{C}^{-3}$	$3. \mathbb{A} (T - 448.15) \times 10^6$	T_c/K	793
$\alpha_{111}/V \cdot \text{m}^9 \cdot \text{C}^{-5}$	6.6×10^9	$M_s/A \cdot \text{m}^{-1}$	350×10^3
$s_{11}^p/\text{m}^2 \cdot \text{N}^{-1}$	8.3×10^{-12}	$s_{11}^m/\text{m}^2 \cdot \text{N}^{-1}$	6.43×10^{-12}
$s_{12}^p/\text{m}^2 \cdot \text{N}^{-1}$	-4.27×10^{-12}	$s_{12}^m/\text{m}^2 \cdot \text{N}^{-1}$	-2.42×10^{-12}
$Q_{11}/\text{m}^4 \cdot \text{C}^{-2}$	0.11	λ_{100}	-590×10^{-6}
$Q_{12}/\text{m}^4 \cdot \text{C}^{-2}$	-0.043	λ_{111}	120×10^{-6}
a_p/m	3.99×10^{-10}	a_m/m	$(8.32/2) \times 10^{-10}$
c_p/m	4.04×10^{-10}	a_m/m	$(8.31/2) \times 10^{-10}$

为了将 Landau-Devonshire 热力学唯像理论所得到的理论结果与实验结果进行比较,我们计算了在室温下厚度为 150 nm 的异质外延薄膜中 BaTiO₃ 的铁电性质和 CoFe₂O₄ 的铁磁性质,其结果如图 2(a), (b) 所示.我们发现铁电和铁磁相的主要特征值如饱和极化、磁化、矫顽电场、矫顽磁场值等都可与实验^[9]以及相场模型的理论结果^[11]相比较.所有这些表明我们对多铁纳米复合薄膜的计算结果是可靠的.这里需注意的是,虽然在纳米颗粒很小时,其电磁学性质会发生很大变化,但这里所比较的是具有相对较大尺寸的理想纳米单晶.

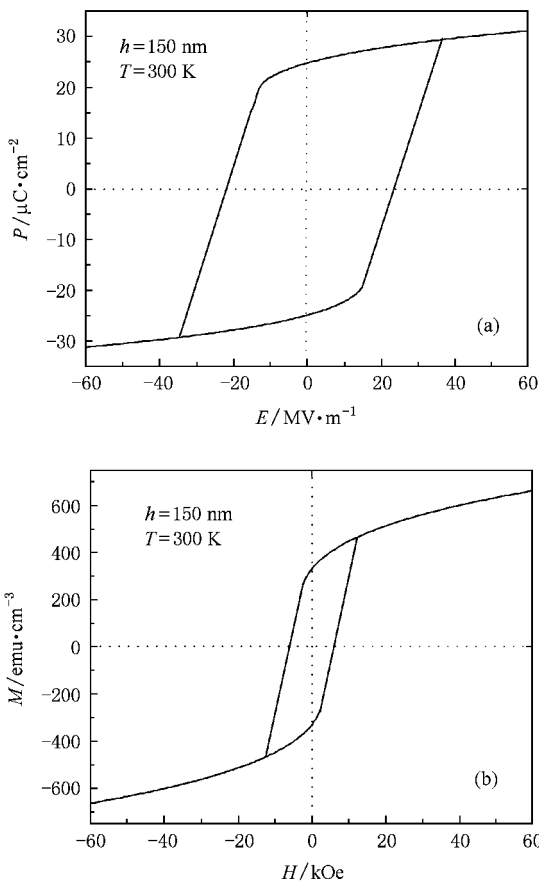


图 2 室温下薄膜厚度为 $h = 150 \text{ nm}$ 时的电滞回线和磁滞回线
 $1 \text{ Oe} = 79.57775 \text{ A/m}$. (a) 电滞回线 (b) 磁滞回线

由于薄膜中铁电相和铁磁相的晶格和基底晶格间存在差异,使得薄膜界面晶格与基底晶格存在平面内的失配,假设基底是刚性的,这样在薄膜内会产生失配应变.实验证明这种应变在薄膜厚度较小时应力较大,而当薄膜厚度较大时,由于失配应变的弛豫,应力逐渐变小,从而使得横向晶格常数趋于块体材料时的情形,正如(7)式所示.由于这种应变的变

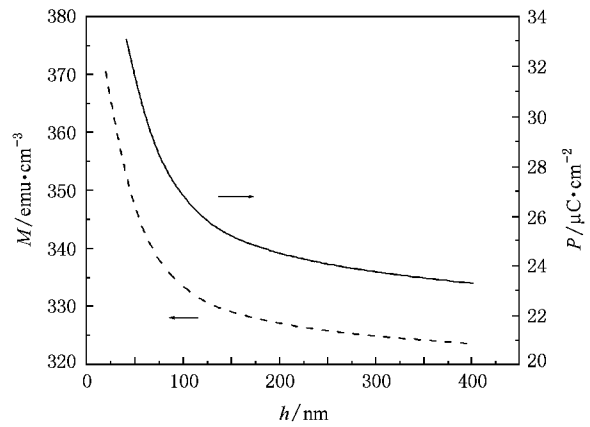


图 3 室温下薄膜的磁化、极化随厚度的变化

化使得薄膜的极化和磁化也将发生变化,在图 3 中我们给出了薄膜的极化和磁化随薄膜厚度变化的情况,可见随着薄膜厚度的增加,薄膜所受应力的弛豫,薄膜的极化和磁化值都将相应地降低,这与单纯铁电或铁磁薄膜外延生长在刚性基底上的情形相同,同单相多铁性 BiFeO₃ 薄膜的情形^[21]也一致.由于薄膜的晶格常数大于基底晶格常数,那么薄膜将受到基底的压应力作用,这种压应力使得薄膜在平面内的晶格变小而在垂直于平面的 c 轴方向的晶格常数变大^[21],从而极化增加,铁电性增强.随着薄膜厚度增加,压应力弛豫,应变减小,使得铁电极化也相应减小,最终达到块体材料的极化值.而磁化的减小也是由于压应力随厚度减小,使得应变的减小所导致.

在上面的讨论中,主要考虑了薄膜与基底晶格间存在的平面内晶格失配导致的薄膜性质随厚度的变化.而事实上在 1—3 型薄膜的内部铁电和铁磁的界面上,由于 c 方向晶格常数的失配,也会导致两相内竖直方向的应变 u_{p3} , u_{m3} 及应力.不难理解,这个应变 u_{p3} , u_{m3} 也随着厚度的增加而出现弛豫,这一点可以从(8)式得到解释.由前面讨论可知,随着薄膜厚度的增加,平面的晶格弛豫,缺陷浓度降低,使得薄膜平面内的平均失配应变 u_1 减小^[23],铁电极化和磁化的值相应降低.根据(8)式,平面内晶格失配应变以及极化和磁化的减小将使得极化对磁性相的贡献 f_m 和磁化对铁电相的贡献 f_p 均减小,从而两相内竖直方向的失配应变 u_{p3} , u_{m3} 也相应降低.反过来看,竖直方向失配应变 u_{p3} , u_{m3} 的减小也导致薄膜铁性特别是铁电性的降低.可见,由于位错导致的晶体缺陷使得薄膜内存在较大的剩余应力,这虽然

有利于提高薄膜自发的铁电极化和磁化,然而却不利于磁电作用的提高,因为剩余应力导致的应变削弱了外场通过磁致伸缩或电致伸缩导致的应变,从而削弱外场诱导的电极化或磁化,所以缺陷的存在对磁电耦合作用的提高具有抑制作用。

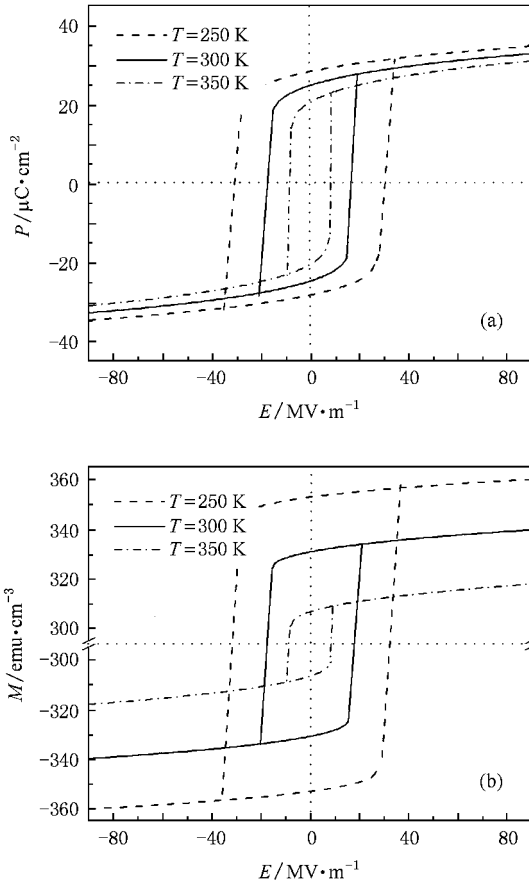


图 4 不同温度的薄膜中电场诱导的极化翻转和磁化翻转 (a) 极化翻转 (b) 磁化翻转

为了研究电场诱导的磁化的变化,我们首先考虑在这种多铁复合薄膜中的电场诱导极化情况.图 4(a) 给出相变温度下厚度为 150 nm 的薄膜在不同温度时的电滞回线.从图中可以清楚地看到剩余极化,矫顽电场随薄膜温度的变化.对于温度为 $T = 350$ K 的处于压应力状态的 BaTiO_3 薄膜,其极化明显低于低温下的极化,而矫顽电场也明显小于低温时的情形.也就是说,薄膜温度的降低可以导致铁电极化的提高,这是一般铁电材料的共性,对于铁电薄膜材料亦是如此,是由于热扰动导致极化无序的结果.这表明纳米复合薄膜的铁电性质除了强烈地受

到由于薄膜与基底的晶格失配导致 BaTiO_3 受到平面内压应力作用的影响外,还与温度密切相关。

最重要的是我们获得了由电场诱导的磁滞曲线,如图 4(b) 所示.其曲线形状类似于电场感应的电滞回线,即通过外加电场,不仅能使铁电极化发生翻转,同样也能使磁化翻转,而且随着薄膜温度的增加,矫顽电场变小而剩余磁化也被抑制.可见在 $M-E$ 曲线中磁化随矫顽电场的变化与在 $P-E$ 曲线中极化随电矫顽场的变化是一致的.可以推断:1) 与极化随着薄膜温度变化一样,随着薄膜温度的增加磁化降低,这是由于热扰动使得磁化变得无序;另外是由于铁电相中的极化降低,极化通过界面耦合对磁化起了作用;2) 由于薄膜中电场诱导的电极化翻转使得磁化翻转,即磁化与极化同步翻转.这应该归咎于铁电与铁磁相之间通过垂直于平面的竖直方向的界面应力传递的电、弹、磁耦合作用.事实上,这个翻转也类似于 YMn_2O_5 单晶中电场诱导的反铁磁畴的翻转^[24].而且在外延的 $\text{BiFeO}_3-\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 柱状纳米结构中,运用压电力显微镜和磁力显微镜^[17],室温下电场诱导的磁化翻转已经被观察到了.在纳米复合薄膜中,这种耦合作用开始于铁电畴的旋转和畴壁的运动,而薄膜中的极化、应力(应变)和磁化对这种旋转和运动非常敏感,这也就决定了铁磁相中的磁畴翻转和纳米复合薄膜的磁电耦合行为。

4. 结 论

运用 Landau-Devonshire 热力学唯像理论,我们研究了 1-3 型多铁纳米复合薄膜中的磁电耦合效应.通过考虑铁电-铁磁相电致伸缩和磁致伸缩作用和薄膜与基底分界面的失配应力作用,将热力学方程中的系数两次重整化后得到了纳米复合多铁薄膜中磁电二次耦合的一般形式,讨论了薄膜厚度、温度等对多铁薄膜的极化和磁化的影响.通过对不同温度下的电滞曲线和电场诱导的磁滞曲线比较发现,外加电场不仅能诱导极化场翻转,同时由于铁电和铁磁两相界面竖直方向的弹性耦合,导致磁化也随极化同步翻转,而平面内薄膜的应压力的弛豫使得磁化强度和极化强度随薄膜厚度的增加而减少,而由于位错导致的薄膜内的缺陷则不利于提高磁电作用。



- [1] Ramesh R ,Spaldin N A 2007 *Nature Mater.* **6** 21
- [2] Eerenstein W ,Mathur N D ,Scott J F 2006 *Nature* **442** 759
- [3] Spaldin N A ,Fiebig M 2005 *Science* **309** 391
- [4] Tokunaga Y ,Iguchi S ,Arima T ,Tokura Y 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 097205
- [5] Hill N A 2001 *J. Phys. Chem. B* **104** 6694
- [6] Liu M ,Li X ,Lou J ,Zheng S , Du K , Sun N X 2007 *J. Appl. Phys.* **102** 083911
- [7] Park J H ,Shin H H ,Jang H M 2008 *Phys. Rev. B* **77** 212409
- [8] Cao H X ,Zhang N 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 6582 (in Chinese)
[曹鸿霞、张 宁 2008 物理学报 **57** 6582]
- [9] Zheng H ,Wang J ,Lofland S E ,Ma Z ,Mohaddes-Ardabili L ,Zhao T , Alamanca-Riba L ,Shinde S R ,Ogale S B ,Bai F ,Viehland D ,Jia Y , Schlom D G ,Wuttig M ,Roytburd A ,Ramesh R 2004 *Science* **303** 661
- [10] Zhou J P ,Shi Z ,Liu G ,He H C ,Nan C W 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 3766 (in Chinese) [周剑平、施展、刘 刚、何泓材、南策文 2006 物理学报 **55** 3766]
- [11] Zhan Q ,Yu R ,Crane S P ,Zheng H ,Kisielowski C ,Ramesh R 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 172902
- [12] Zhao T ,Scholl A ,Zavaliche F ,Lee K ,Barry M ,Doran A ,Cruz M P , Chu Y H ,Ederer C ,Spaldin N A ,Das R R ,Kim D M ,Baek S H , Eom C B ,Ramesh R 2006 *Nature Mater.* **5** 823
- [13] Nan C W ,Liu G ,Lin Y H ,Chen H 2005 *Phys. Rev. Lett.* **94** 197203
- [14] Liu G ,Nan C W ,Xu Z K ,Chen H 2005 *J. Phys. D : Appl. Phys.* **38** 2321
- [15] Zhang J X ,Li Y L ,Schlom D G ,Chen L Q ,Zavaliche F ,Ramesh R , Jia Q X 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 052909
- [16] Lu X Y ,Wang B ,Zheng Y ,Ryba E 2007 *J. Phys. D : Appl. Phys.* **40** 1614
- [17] 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** 1973
- [18] Pertsev N A ,Zemilgotov A G ,Tagantsev A K 1998 *Phys. Rev. Lett.* **80** 1988
- [19] Zheng Y ,Wang B ,Woo C H 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 092903
- [20] Kimura T ,Kawamoto S ,Yamada I ,Azuma M ,Takano M ,Tokura Y 2003 *Phys. Rev. B* **67** 180401(R)
- [21] Jiang Q ,Qiu J H 2006 *J. Appl. Phys.* **99** 103901
- [22] Alpay S P ,Misirlioglu I B ,Sharma A ,Ban Z G 2004 *J. Appl. Phys.* **95** 8118
- [23] Sun X K ,Lin B X ,Zhu J J ,Zhang Y ,Fu Z X 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 2899 (in Chinese) [孙贤开、林碧霞、朱俊杰、张 杨、傅竹西 2005 物理学报 **54** 2899]
- [24] Radaelli P G ,Chapon L C ,Daoud-Aladine A ,Vecchini C ,Brown P J ,Chatterji T ,Park S ,Cheong S W 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 067205

Electric-field-induced magnetization in 1-3 type multiferroic nanocomposite thin film^{*}

Zhong Chong-Gui^{1,2)†} Jiang Qing²⁾ Fang Jing-Huai¹⁾ Jiang Xue-Fan³⁾ Luo Li-Jin¹⁾

¹ *School of Sciences, Nantong University, Nantong 226007, China*

² *School of Physical Sciences and Technology, Suzhou University, Suzhou 215006, China*

³ *Key Laboratory of Advanced Functional Materials of Jiangsu Province, Changshu Institute of Technology, Changshu 215500, China*

(Received 29 January 2009 ; revised manuscript received 4 March 2009)

Abstract

Considering the electrostrictive, magnetostrictive effects in the ferroelectric (FE) phase and ferromagnetic (FM) phase and the elastic stress arising from FE/FM and film/substrate interfaces, using the Landau-Devonshire thermodynamic theory, we investigate the magnetoelectric coupling effect in epitaxial 1-3 type multiferroic nanocomposite thin films. We renormalize the dielectric and magnetic coefficients twice and obtain the quasi-intrinsic magnetoelectric coupling in Landau free energy function of this multiferroic system. Then, the electrical-field-induced magnetization and polarization for films of different thickness in 1-3 type BaTiO₃-CoFe₂O₄ nanocomposite system are analyzed. Our results show that the relaxation of the in-plane compressive stress of the thin film makes magnetization and polarization both decrease with the increasing film thickness, and an applied electric field can result in the reversal of magnetization in step with the switching of the electric polarization due to the out-of-plane elastic coupling between the interface of the FE and FM phases. Our results agree well with the experimental results.

Keywords : multiferroics, magnetoelectric effect, magnetostriction, film

PACC : 7580, 7760, 8160H, 7780

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 50832002, 10874021, 60571055), the Natural Science Foundation of Jiangsu Province, China (Grant No. BK2006047), and the Open Foundation of the Jiangsu Key Laboratory of Thin Films, China.

[†] E-mail : chgzong@ntu.edu.cn, qjiang@suda.edu.cn