

双层纳米磁电薄膜模型及分析*

王 磊† 杨成韬 解群眺 叶井红

(电子科技大学电子薄膜与集成器件国家重点实验室, 成都 610054)

(2008 年 4 月 29 日收到, 2008 年 9 月 30 日收到修改稿)

以层状磁电复合材料弹性力学模型为基础, 建立了自由状态下双层纳米磁电薄膜的弹性力学模型, 并以此为基础简单介绍了推导其磁电电压系数表达式的方法. 计算了 $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ 双层纳米复合薄膜的磁电电压系数理论值, 分析结果表明基片对薄膜存在强烈的夹持效应, 而且基片对压电与磁致伸缩两相材料间最佳体积比有一定的影响.

关键词: 磁电理论, 磁电薄膜, 铁电材料, 磁致伸缩

PACC: 7580, 8160H, 7820B, 7100

1. 引 言

随着器件向小型化、多功能化的方向发展, 开发集电、磁、光等于一身的多功能材料已成为一种趋势. 其中, 以磁电材料为代表的多铁性材料, 一直受到人们的广泛关注. 磁电效应(magnetolectric effect, ME)^[1]是指材料在外加磁场的作用下产生电极化或在外加电场作用下产生磁感应极化的现象, 具有磁电效应的材料就称为磁电材料. 磁电材料在器件中有很强的潜在应用价值, 如磁场矢量探测器、移相器、延迟线等. 例如由铁电/铁磁材料制作的微波滤波器和振荡器, 具有既可以用磁场在宽频段进行调制, 也可以通过电场进行开闭路的快速转换的优点. 磁电器件还具有传统器件无法比拟的优势, 可同时使器件具有磁电双重可调的功能. 2007 年末美国的《科学》杂志预测磁电材料将成为未来世界范围内的科研热点之一.

单相磁电材料至今还未能应用到实际器件中, 主要因为大部分单相材料的居里温度较低. 只有在很低的温度下才具有磁电效应, 但在常温状态磁电效应很小甚至消失. 所以, 人们渐渐地将目光转向可以实现高温磁电效应的复合材料. 复合材料的磁电耦合效应是通过铁电相和铁磁相间的乘积效应来实现. 在磁电复合材料中乘积效应^[2]可表示为: 磁电效

应 = (磁效应/机械效应) × (机械效应/电效应). 由于复合材料自由度很高, 因而为磁电性能的改善提供了更多的途径.

近年来, 层状磁电复合材料具有漏电流小、易于极化等优点^[3], 使人们加大了对其理论和实验的研究力度. 目前, 层状复合材料的理论模型主要有弹性力学模型^[4-7]、等效电路模型^[8,9]及格林函数分析法^[10]. 上世纪 90 年代初, Harshe 等人^[4]通过压电压磁的应力-应变本构方程, 提出了弹性力学模型. Srinivasan 等人^[5]在此基础上, 引入界面耦合系数 k , 得到了真实界面条件下层状磁电复合材料的弹性力学模型. 此外, 还有 Dong 等人^[8]提出的等效电路模型, 以及 Nan 等人^[10]提出的 Green 函数分析方法, 但计算相对复杂. Liu 等人提出了一种独特的层状复合结构及相应的数值分析模型^[11]. 实验方面, 用流延、黏接等方法所制备的层状磁电复合材料不但能够实现常温下的磁电效应, 而且其 α_E 值已经达到了 $4680 \text{ mV/cm} \cdot \text{Oe}$ ^[12] ($1 \text{ Oe} = 79.5775 \text{ A/m}$). 近来, 有报道用 PLD, LMBE 等方法在基片上生长层状纳米磁电复合薄膜^[13,14], 目前已经取得了一定的进展. 在文献 [14] 中, 用 PLD 法在 $\text{Si}(100)$ 生长钴铁氧体 (CFO)/锆钛酸铅 (PZT) 双层磁电薄膜, XRD 分析表明除 CFO 和 PZT 相外并不含其他杂相, 而且不仅具有很好的电性能和磁性能, 还有很好的磁电性能.

本文以层状磁电复合材料弹性力学模型为基

* 国家重点基础研究发展计划(973)项目(批准号: 61363Z)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: me2008@foxmail.com

基础,建立了自由状态下双层纳米磁电薄膜的弹性力学模型,并简单介绍了推导其磁电电压系数表达式的方法.计算了 CFO/PZT 双层纳米复合薄膜的 ME 电压系数理论值.对结果进行分析表明,与无基片时的值相比较,表明基片对薄膜存在强烈的夹持效应,并讨论了 ME 电压系数与一些参数之间的关系.

2. 理论模型

磁电效应的大小可以用磁电系数 α 及磁电电压系数 $\alpha_{(E)}$ 来表征,有 $\alpha = \delta P / \delta H$, $\alpha_{(E)} = \delta E / \delta H$. 因此磁电系数可表示为 $\alpha = \varepsilon \cdot \alpha_{(E)} = \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r \cdot \alpha_{(E)}$.

图 1 为磁电薄膜的结构示意图.如图中所示,将薄膜面内规定为 1 2 方向,面外(即薄膜平面的法线方向)为 3 方向,压电相沿 3 方向极化.根据电场与磁场的定向,规定 $\alpha_{(E)B3}$ 为电场磁场方向同时平行于 3 方向的磁电电压系数;同理 $\alpha_{(E)B1}$ 为电场平行于 3 方向,磁场与面(12)平行时的磁电电压系数.

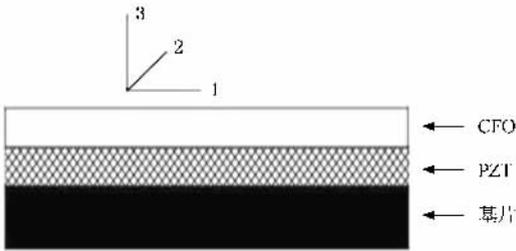


图 1 磁电薄膜结构示意图

根据磁电复合薄膜的特点,其总的本构方程可表示为

$$\begin{aligned} S_i &= s_{ij} T_j + d_{ki} E_k + q_{ki} H_k, \\ D_k &= d_{ki} T_i + \varepsilon_{kn} E_n + \alpha_{kn} H_n, \\ B_k &= q_{ki} T_i + \alpha_{kn} E_n + \mu_{kn} H_n, \\ {}^s S_i &= {}^s s_{ij} T_j, \end{aligned} \quad (1)$$

式中 $i, j, k = 1, 2, 3$, 代表了坐标轴的三个方向; S_i, T_j 分别为应变和应力; E_k, D_k, H_k, B_k 分别为电场, 电位移, 磁场, 磁感应强度; s_{ij}, d_{ki}, q_{ki} 分别为有效柔顺系数, 压电系数和压磁系数; $\varepsilon_{kn}, \mu_{kn}, \alpha_{kn}$ 分别为有效介电常数, 磁导率和磁电系数.

假设复合薄膜为横观各向同性材料,即指物体只有在某一平面内为各向同性,而其他平面为各向异性.这里我们假设 12 面内为各向同性,又因应力和应变张量都是对称张量,所以

对于压电材料(具有 ∞m 对称性)

$$\begin{aligned} {}^p s_{11} &= {}^p s_{22}, \\ {}^p s_{12} &= {}^p s_{21}, \\ {}^p s_{13} &= {}^p s_{31} = {}^p s_{23} = {}^p s_{32}, \\ {}^p d_{31} &= {}^p d_{32}. \end{aligned} \quad (2)$$

对于磁致伸缩材料(具有 $m3m$ 对称性)

$$\begin{aligned} {}^m s_{11} &= {}^m s_{22} = {}^m s_{33}, \\ {}^m s_{12} &= {}^m s_{21}, \\ {}^m s_{13} &= {}^m s_{31} = {}^m s_{23} = {}^m s_{32}, \\ {}^m q_{31} &= {}^m q_{32}. \end{aligned} \quad (3)$$

在自由状态下,假设各层之间为理想结合,即压电与磁致伸缩薄膜、薄膜与基片可以有效地实现磁-电-力的相互耦合.根据弹性力学模型,磁电薄膜的边界条件可表示为

$$\begin{aligned} {}^p S_1 &= {}^m S_1 = {}^s S_1, \\ {}^p S_2 &= {}^m S_2 = {}^s S_2, \\ {}^p T_1 \nu + {}^m T_1 \bar{\nu} + {}^s T_1 \bar{\bar{\nu}} &= 0, \\ {}^p T_2 \nu + {}^m T_2 \bar{\nu} + {}^s T_2 \bar{\bar{\nu}} &= 0, \\ {}^p T_3 &= {}^m T_3 = {}^s T_3 = 0, \end{aligned} \quad (4)$$

式中,上角标 p, m, s 分别代表压电相、磁致伸缩相及基片材料, ν 为体积.

由上述本征方程(1)及边界条件(4),可得出 $\alpha_{(E)B3}$ 和 $\alpha_{(E)B1}$ 的表达式为

$$\begin{aligned} \alpha_{(E)B3} &= -2 {}^m q_{31} {}^p d_{31} \frac{{}^m \nu \bar{\nu}}{\left\{ ({}^p \nu + {}^m \bar{\nu}) \right\}} \\ &\times \left\{ \left[({}^m s_{11} + {}^m s_{12}) \bar{\nu} + ({}^p s_{11} + {}^p s_{12}) \nu \right] \right. \\ &+ ({}^m s_{11} + {}^m s_{12}) \times \left. \left[\frac{({}^p s_{11} + {}^p s_{12})}{{}^s s_{11} + {}^s s_{12}} \bar{\bar{\nu}} \right] \right\} {}^p \varepsilon_{33}^T \\ &- \frac{2 {}^p d_{31}^2}{{}^s s_{11} + {}^s s_{12}} ({}^m s_{11} + {}^m s_{12}) \bar{\nu} \\ &- 2 {}^p d_{31}^2 \frac{{}^m \nu}{\left. \right\}^{-1}}, \end{aligned} \quad (5)$$

$$\begin{aligned} \alpha_{(E)B1} &= ({}^m q_{11} + {}^m q_{12}) d_{31} \frac{{}^m \nu \bar{\nu}}{\left\{ ({}^p \nu + {}^m \bar{\nu}) \right\}} \\ &\times \left\{ \left[({}^m s_{11} + {}^m s_{12}) \bar{\nu} \right. \right. \\ &+ ({}^p s_{11} + {}^p s_{12}) \nu + ({}^m s_{11} + {}^m s_{12}) \\ &\times \left. \left. \frac{({}^p s_{11} + {}^p s_{12})}{{}^s s_{11} + {}^s s_{12}} \bar{\bar{\nu}} \right] \right\} {}^p \varepsilon_{33}^T \\ &- \frac{2 {}^p d_{31}^2}{{}^s s_{11} + {}^s s_{12}} ({}^m s_{11} + {}^m s_{12}) \bar{\nu} \\ &- 2 {}^p d_{31}^2 \frac{{}^m \nu}{\left. \right\}^{-1}}. \end{aligned} \quad (6)$$

3. 分析与讨论

我们选取锆钛酸铅 ($\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$, PZT) 为压电相, 钴铁氧体 (CoFe_2O_4 , CFO) 为磁致伸缩相, 硅 Si (001) 为基片, 其结构如图 1 所示. 利用上述磁电薄膜弹性力学模型对其进行分析. 磁电耦合强度与材料参数有关, 所需材料的柔顺系数、压电系数、压磁系数等参数^[15,16]如下.

PZT

$$\begin{aligned} s_{11} &= 17.3 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{N}, \\ s_{12} &= -7.22 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{N}, \\ d_{31} &= -175 \times 10^{-12} \text{ m/V}, \\ \epsilon_{33}/\epsilon_0 &= 1750. \end{aligned}$$

CFO

$$\begin{aligned} s_{11} &= 6.48 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{N}, \\ s_{12} &= -2.73 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{N}, \\ q_{11} &= -1880 \times 10^{-12} \text{ m/A}, \\ q_{12} &= 556 \times 10^{-12} \text{ m/A}, \\ q_{31} &= 556 \times 10^{-12} \text{ m/A}. \end{aligned}$$

Si

$$\begin{aligned} s_{11} &= 7.67 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{N}, \\ s_{12} &= -2.14 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{N}. \end{aligned}$$

利用上述材料参数, 对磁电复合薄膜用 (5) 式和 (6) 式对 CFO/PZT/Si 三层结构进行分析, 结果表明:

当 Si 基片厚度 $v = 0$, 钴铁氧体 CFO 薄膜厚度为 $m = 1 \mu\text{m}$, 讨论磁电电压系数与 PZT 体积分数 $v/(v+m)$ 的关系. 如图 2 所示, 其中实线 a 为 $\alpha_{(E)B1}$, 虚线 b 为 $\alpha_{(E)B3}$. 当 PZT 体积分数小于 0.6 时, 磁电电压系数随着 PZT 体积的增加而增大; 当其大于 0.6 时, 随着 PZT 体积的增加而降低. 在 PZT 体积分数 $v/(v+m) = 0.6$ 处, $\alpha_{(E)B1}$ 获得最大值, 为 $709 \text{ mV}/\text{cm} \cdot \text{Oe}$, 与双层磁电复合材料弹性力学模型^[5]一致.

当系统中 Si 基片厚度不为零时, $\alpha_{(E)}$ 值迅速降低. 图 3 为磁电电压系数与 Si 基片体积分数的关系曲线. 如图所示, 随着 Si 基片厚度的增加, $\alpha_{(E)B1}$, $\alpha_{(E)B3}$ 呈指数降低. 表明基片对复合磁电薄膜存在强烈的夹持效应. 当 $v:(v+m) = 10:1$ 时, $\alpha_{(E)}$ 最大值仅为无基片时最大值的 $1/6$. 当 $v:(v+m) = 100:1$ 时, $\alpha_{(E)}$ 最大值比无基片时低两个数量级.

图 4 为 Si 基片对磁电电压系数影响的关系曲线, 曲线 a, b, c, d, e 对应 Si 基片厚度分别为 $0,$

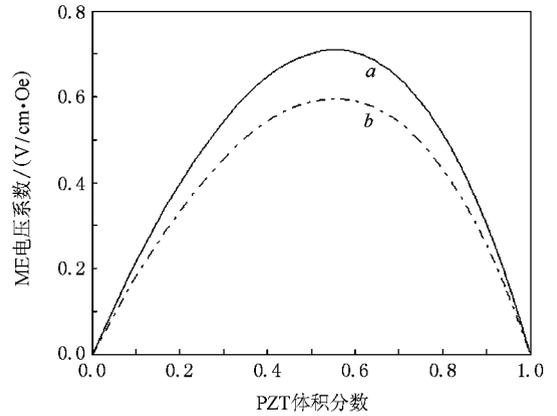


图 2 磁电电压系数与 PZT 体积分数的关系曲线(实线 a 为 α_{E31} , 虚线 b 代表 α_{E33})

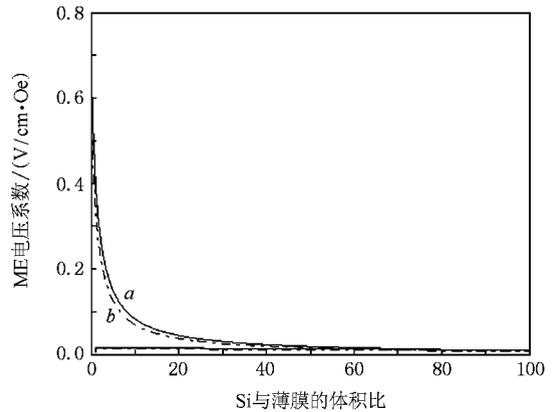


图 3 磁电电压系数与 Si 基片体积分数的关系曲线(实线 a 为 α_{E31} , 虚线 b 代表 α_{E33})

$1 \mu\text{m}, 2 \mu\text{m}, 20 \mu\text{m}, 200 \mu\text{m}$. 从图中可以看出, 当基片厚度为 0 , 磁电电压系数 $\alpha_{(E)B1}$ 在 PZT 体积分数为 0.6 处取得最大值, 而当基片为 $200 \mu\text{m}$ 时, $\alpha_{(E)B1}$ 取得最大的 PZT 体积分数上升到为 0.9 处. 随着 Si 基片厚度的增加, 夹持效应增大, 磁电电压系数迅速降低的同时, PZT 最佳体积分数向右移动.

但研究发现^[17], 基片在面内方向对压电薄膜产生压应力, 磁致伸缩薄膜在面内方向对压电薄膜产生张应力, 而且张应力随磁致薄膜厚度的增加而增大, 使得压电材料的晶格常数发生改变, 进而影响其材料性能. 同时, 研究还表明磁致伸缩薄膜还受到压电薄膜的压应力, 随着磁致伸缩薄膜厚度的增加而得到释放. 因此, 复合磁电薄膜的厚度与界面应力有很大的关系, 可以通过控制薄膜的厚度来控制界面应力, 进而控制压电和压磁薄膜之间的 ME 耦合

效应.

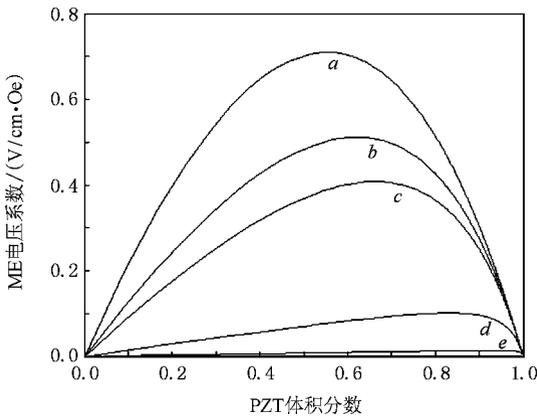


图4 基片对 α_{E31} 与 PZT 体积分数的影响 (a, b, c, d, e 对应基片厚度, 分别为 $0 \mu\text{m}$, $1 \mu\text{m}$, $2 \mu\text{m}$, $20 \mu\text{m}$, $200 \mu\text{m}$)

4. 结 论

本文建立了自由状态下双层纳米磁电薄膜的弹性力学模型, 并简单介绍了推导其磁电电压系数表达式的方法. 计算了 $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ 双层纳米复合薄膜的磁电电压系数理论值, 分析结果表明基片对薄膜存在强烈的夹持效应. 当 CFO 薄膜厚度为 $1 \mu\text{m}$, PZT 体积分数 $v/(v^p + v^m) = 0.6$, 无基片时, 磁电电压系数 $\alpha_{(E)31}$ 最大值为 $709 \text{ mV/cm}\cdot\text{Oe}$; 当基片厚度为 $200 \mu\text{m}$ 时 $\alpha_{(E)31}$ 仅为前者的 1% . 采用厚度较小的基片可以减小夹持效应, 从而使磁电薄膜获得更高的磁电效应. 同时, 基片对压电与磁致伸缩两相材料间最佳比关系有一定的影响. 此外, 实验发现复合薄膜的磁电效应还受材料的微结构、两相间应力及界面结构的影响, 还有待进一步研究.

- [1] Astrov D N 1960 *Zh. Eksp. Teor* **38** 984
- [2] Suhtelen J van 1972 *Philips Res. Rep.* **27** 28
- [3] Zhang R, Wang M, Zhang N, Srinivasan G 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 2548 (in Chinese) [张茹、王淼、张宁、Srinivasan G 2006 *物理学报* **55** 2548]
- [4] Harshe G, Dougherty J P, Newnham R E 1993 *Int. J. Appl. Electromagnetic Material*, *spet*, **4**(2) 145
- [5] Bichurin M I, Petrov V M, Srinivasan G 2002 *Ferroelectrics* **280** 165
- [6] Wan H, Shen R F, Wu X Z 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 1426 (in Chinese) [万红、沈仁发、吴学忠 2005 *物理学报* **54** 1426]
- [7] Cao H X, Zhang N 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 3237 (in Chinese) [曹鸿霞、张宁 2008 *物理学报* **57** 3237]
- [8] Dong S X, Li J F, Viehland D 2003 *IEEE* **50** 1253
- [9] Yang F, Wen Y M, Li P, Zheng M, Bian L X 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 3539 (in Chinese) [杨帆、文玉梅、李平、郑敏、卞累祥 2008 *物理学报* **57** 3539]
- [10] Nan C W, Li M 2001 *Phys. Rev. B* **63** 14441-1
- [11] Liu Y X, Wan J G, Liu J M, Nan C W 2003 *J. Appl. Phys.* **94** 5111
- [12] Ryu J, Carazo A V 2001 *Jpn. J. Appl. Phys.* **40** 4948
- [13] Heindl R, Srikanth H, Witanachchi S, Mukherjee P, Weller T, Tatarenko A S, Srinivasan G 2007 *Journal of Applied Physics* **101** M503
- [14] Zhou J P, He H C, Shi Z, Nan C W 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 013111
- [15] Harshe G, Dougherty J P, Newnham R E 1993 *Mathematics in Smart Structures* **1919** 235
- [16] Janssen G C A M 2007 *Thin Solid Films* **10** 1016
- [17] Zhou L X, Zhu J, Huang W, Zhang Y, Li Y R, Luo W B 2007 *Chinese Journal of Vacuum Science and Technology* **27** 386 (in Chinese) [周立勋、朱骏、黄文、张鹰、李言荣、罗文博 2007 *真空科学与技术学报* **27** 386]

The modeling and analysis of magnetoelectric effect in bilayer nanocomposites *

Wang Lei[†] Yang Cheng-Tao Xie Qun-Tiao Ye Jing-Hong

(State Key Laboratory of Electronic Thin Film and Integrated Devices , Univ . of Electron . Sci . & Tech . of China , Chengdu 610054 , China)

(Received 29 April 2008 ; revised manuscript received 30 September 2008)

Abstract

Based on the elasticity mechanical model , we employ the free-state bilayer magnetoelectric nano-thin film model which introduces the magnetoelectric (ME) theoretical voltage coefficient formula simply . By this way , the ME voltage coefficient of $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ bilayer has been calculated and analyzed under the corresponding material parameters . The results show that the ME voltage coefficient is reduced significantly when the thickness of substrate increases due to the gripping effect . The optimum volume ratio of piezoelectric film and magnetoelectric film increase when the gripping effect increasing .

Keywords : magnetoelectric theory , magnetoelectric film , ferroelectric , magnetostriction

PACC : 7580 , 8160H , 7820B , 7100

* Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No.61363Z).

[†] Corresponding author . E-mail : me2008@foxmail . com