

La_{2/3}Sr_{1/3}MnO₃/BaTiO₃ 复合薄膜的 制备及其电致磁电效应研究*

李廷先¹⁾ 张 铭^{1)†} 王光明¹⁾ 郭宏瑞¹⁾ 李扩社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)

(2010年10月20日收到; 2010年12月8日收到修改稿)

使用脉冲激光沉积技术,在LaAlO₃(001)单晶基片上制备了La_{2/3}Sr_{1/3}MnO₃(LSMO)/BaTiO₃(BTO)双层薄膜. X射线衍射分析显示,LSMO层和BTO层呈现纯(001)取向. 原子力显微镜研究表明,薄膜表面晶粒大小均匀,排列致密,表面均方根粗糙度为1.4 nm. 复合薄膜的磁学、电学性能研究表明,其具有良好的磁学和介电性能. 电输运测试显示,与在BTO层上施加正方向直流电压相比,当在BTO层上施加负方向直流电压时,LSMO表面层的电阻率变低,金属绝缘体相变温度 T_M 变高,亦即引起了LSMO层磁性的变化. 这表明LSMO中磁学序参量和BTO中的电学序参量之间存在着耦合,即发生了由直流电场诱发的电致磁电效应.

关键词: 磁电效应, 铁电/铁磁异质结构, 脉冲激光沉积

PACS: 75.80.+q, 72.25.Dc, 75.70.Cn, 73.25.+i

1. 引言

多铁性材料是指在一定温度下同时存在铁电性、铁磁性和铁弹性等两种或两种以上有序态的材料. 其中最具研究意义和使用价值的是同时具有铁电性和铁磁性的多铁性材料,这类材料在一定温度下同时存在铁电性(或反铁电性)和铁磁性(或反铁磁性、亚铁磁性)两种有序态. 两种铁性的耦合可以使材料产生磁电效应,从而诱发许多新的、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,或在外电场作用下的磁化,它在高性能的磁电功能器件中具有广阔的应用前景,可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]. 然而,磁电效应真正让人心动的应用是在信息存储方面. 由于它把磁化强度和电极化强度等可以表征信息的极化矢量紧密联系起来,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;而进一步结合各种调控手段的优势,就可能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,这些功能器件在信息

产业上具有巨大的潜在应用价值.

然而单相多铁性磁电材料的磁电效应微弱,而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,即用铁电材料(如BaTiO₃(BTO), Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O₃, Pb(Mg_{1-y}Nb_y)_{1-x}Ti_xO₃等)的压电和铁磁材料(如Tb_{1-x}Dy_xFe₂, CoFe₂O₄, La_{1-x}Sr_xMnO₃等)的磁致伸缩之间的乘积效应复合而成的系统,来获得使用温度高于室温的大的磁电效应^[4-6].

目前实用复合型磁电材料的磁电效应主要是通过材料界面处的机械关联实现的,是铁电材料的压电效应和铁磁材料的磁致伸缩效应构成的一种乘积效应. 磁致磁电效应可以表示为

$$\alpha = \frac{\Delta E \Delta S}{\Delta S \Delta H},$$

电致磁电效应可表示为

$$\alpha = \frac{\Delta H \Delta S}{\Delta S \Delta E},$$

其中 α 表示磁电效应的大小, ΔS , ΔE 和 ΔH 分别表示机械应变、电场和磁场强度的变化量. 当前,为了实现磁电效应在信息功能器件上的应用,制备铁磁

* 国家自然科学基金(批准号:51002013)和北京市教育委员会科研计划(批准号:KM200910005023)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: mzhang@bjut.edu.cn

铁电纳米磁电复合薄膜成为一个重要的发展方向. 这种复合薄膜具有以下优势:可在纳米尺度上控制和调节压电相和磁致伸缩相;可在纳米尺度上研究磁电耦合机理;层与层之间不用粘接,能有效降低界面损耗;可获得高度择优取向的超晶格复合薄膜,有利于研究磁电耦合的物理机理;可用于制造集成的磁电器件使之与微电子器件和工艺兼容等^[7,8].

实验上已经制备出不同复合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^[10-12]以及由铁电和铁磁材料交替层状分布的 2-2 结构等^[13-16]. 2-2 结构磁电复合薄膜的优势在于制备工艺简单,而且由于铁磁层被铁电层隔开,避免了漏导现象的发生. 目前 2-2 结构磁电复合薄膜多是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,该方案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.

本文报道了一种在 LaAlO_3 (LAO) (001) 单晶衬底上生长的 (001) 取向 $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ (LSMO)/BTO 双层复合薄膜. LSMO 和 BTO 同为 ABO_3 型钙钛矿结构,晶格常数相近,结构兼容性好;两者分别是信息工业常用的庞磁电阻材料和铁电材料,与现代信息工业兼容性好. 研究了 LSMO/BTO 双层复合薄膜的磁学和电学性能,通过对 BTO 层施加不同方向的电场,实现了对 LSMO 层磁性的调控,即在 LSMO/BTO 复合薄膜中产生了由直流电场诱发的电致磁电效应.

2. 实 验

2.1. 样品制备

LSMO 和 BTO 靶材分别通过传统的陶瓷烧结工艺在 $1400\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 4 h 和在 $1300\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 2 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 . 激光束经过凸透镜聚焦后引入沉积腔内的靶材上.

沉积前,(001)取向的 LAO 单晶基片依次在甲苯、丙酮、乙醇中各超声清洗 15 min . 本底真空气压

为 $4 \times 10^{-4}\text{ Pa}$. 试验过程中脉冲激光频率固定在 5 Hz ,单脉冲激光能量为 350 mJ ,靶与衬底之间的距离为 50 mm ,衬底温度为 $750\text{ }^\circ\text{C}$. 先在 (001) 取向的 LAO 单晶基片上沉积 LSMO 薄膜,沉积时间为 1 min . 然后在 LSMO 薄膜上沉积 BTO 薄膜,沉积时间为 15 min . 沉积结束后样品在 1000 Pa 氧气氛中原位退火 30 min .

为了便于进行电学测试,采用直流磁控溅射方法在薄膜样品的表面镀上 4 个面积为 $3\text{ mm} \times 1\text{ mm}$,间距为 1 mm 的 Ag 电极.

2.2. 测 试

薄膜样品的晶体结构和取向用 Bruker-D8 Advance 型 X 射线衍射仪 ($\text{Cu K}\alpha$ 射线,波长为 0.154060 nm) 表征. 膜厚采用 Seimitsu Surfcom 480A 型台阶仪测量. 样品的表面形貌和粗糙度采用 Solver P47 Pro 型原子力显微镜进行分析. 样品的介电性能用 Agilent 4294A 型精密阻抗分析仪表征. 样品的磁学性能和电输运性能采用美国 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.

3. 结果及讨论

在 (001) 取向的 LAO 单晶衬底上制备了 LSMO/BTO 复合薄膜,LSMO 和 BTO 薄膜厚度分别约为 10 和 200 nm . X 射线衍射测试结果如图 1 所示,样品仅显现钙钛矿结构的 (001) 衍射峰,表明 LSMO 和 BTO 薄膜逐层外延生长于 LAO(001) 衬底上,没有杂相和其他取向产生.

图 2 显示的是复合薄膜的表面原子力显微镜图像以及表面晶粒垂直高度的统计分布. 由图 2 可以看出,薄膜表面晶粒大小均匀,晶粒分布致密,表面均方根粗糙度 R_{rms} 仅为 1.4 nm . 这表明薄膜具有高的均匀性和平整度.

图 3 所示为 LSMO/BTO 复合薄膜的室温磁滞回线,外加磁场强度的最大值为 200 kA/m ,在外加磁场强度约为 80 kA/m 时,薄膜磁化强度达到饱和,饱和值约为 189.6 kA/m . 该值与文献^[17]报道的 LSMO 薄膜的饱和磁化强度值相近. 图 3 内插图显示该复合薄膜样品矫顽场约为 1.6 kA/m . 表明复合薄膜具有适用于室温的铁磁性能,且保持了

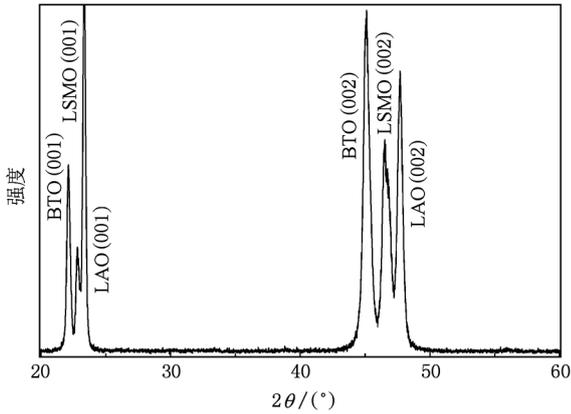


图1 (001)取向 LAO 衬底上生长的 LSMO/BTO 复合薄膜的 X 射线衍射谱

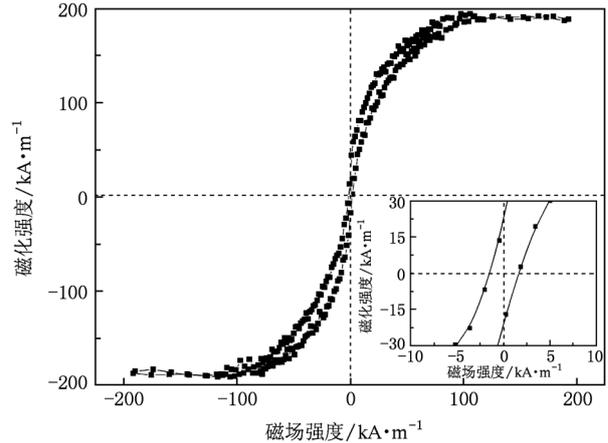


图3 LSMO/BTO 复合薄膜的室温磁滞回线 内插图为局部放大

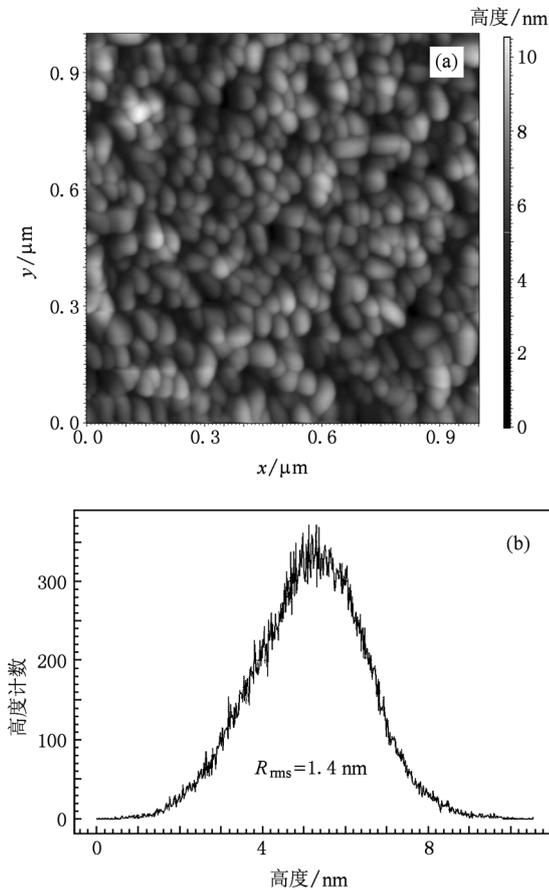


图2 LSMO/BTO 复合薄膜的表面原子力显微镜图像及表面晶粒垂直高度的统计分布 (a)原子力显微镜图像,(b)晶粒垂直高度的统计分布

LSMO 良好的磁学特性.

LSMO/BTO 复合薄膜的相对介电常数 ϵ_r 和介电损耗 $\tan\delta$ 随频率的变化关系如图 4 所示. 由图 4 可以看出,随着测试频率的增加,薄膜的相对介电

常数下降而介电损耗增加. 在测试频率为 1 kHz 时的相对介电常数 ϵ_r 约为 950.4,介电损耗约为 3%. 介电常数值略高于文献[18]报道的 BTO 薄膜的介电常数值,表明沉积的 LSMO/BTO 复合薄膜具有良好的介电性能.

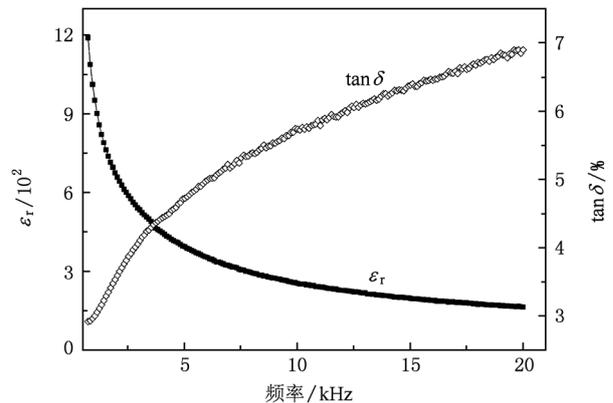


图4 LSMO/BTO 复合薄膜的相对介电常数和介电损耗随频率的变化

复合薄膜的电阻率随温度的变化关系如图 5 所示,测量 LSMO 层的电阻时在 BTO 层施加不同方向的电场,电场施加方向和测试电路如内插图所示. 为了避免外加电场将 BTO 层击穿,在 BTO 层串联了一个 100 MΩ 的电阻.

由图 5 可知,当在 BTO 薄膜上施加正方向的电场时,LSMO 层的金属-绝缘体相变温度 T_{MI} 为 243 K,低于施加负方向电场时的 260 K,电阻率略高于施加负方向电场的情况. T_{MI} 值与文献[19]报道相近. 当在 BTO 层施加电场时,相当于形成了一个由 Ag 电极、BTO 和 LSMO 层构成的场效应金属-绝缘

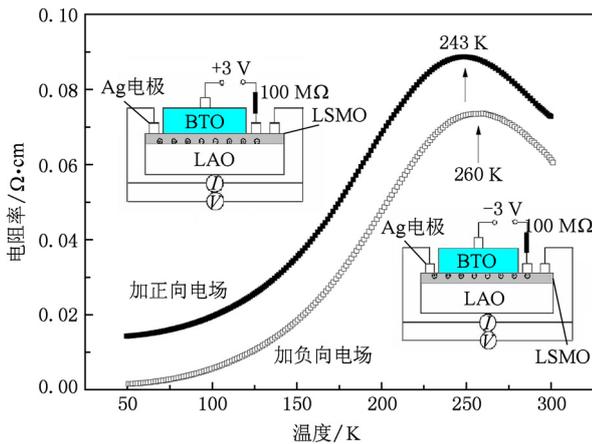


图5 LAO上生长的LSMO/BTO复合薄膜电阻率随温度的变化关系 内插图显示施加电场的方向和电阻测试电路

体-半导体结构. 我们知道 LSMO 是一个 p 型半导体材料, 其主要的电荷载流子是空穴. 当在 BTO 层施加负方向电场时, 在 LSMO 层中的电场方向由 LSMO/BTO 界面指向 BTO, 导致空穴在 LSMO 表面层中的积累, 使 LSMO 表面层中载流子浓度增加. 因此, LSMO 表面层的电阻率降低. 反之, 当在 BTO 层施加正向电场时, 在 LSMO 层中的电场方向由 BTO/LSMO 界面指向 LSMO 内部, 导致了空穴在 LSMO 表面的耗尽, 表面层中载流子浓度降低, 电阻率增加.

此外, 由于 LSMO 是铁磁金属材料, 具有 100% 的自旋极化率, 电荷在表面层的积累或耗尽对应于自旋极化载流子在 LSMO 表面层的积累或耗尽, 从而引起 LSMO 层表面磁矩的变化. 当在 BTO 层施加负方向的电场时, 载流子在 LSMO 表面层聚积, 使其表面磁矩增大, 即自旋方向平行的载流子数增加, 由此加大了载流子在相邻原子之间的跃迁概率, 使电子更容易在原子间迁移, 增加了表面载

流子电导率, 使 LSMO 层表面电阻率降低.

在 BTO 层施加负方向电场时的金属-绝缘体相变温度 T_{MI} 高于施加正方向电场的情况, 这与 $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ 块体材料在铁磁区域的电子相图一致, 即高的 Sr 掺杂浓度对应高的载流子浓度, 相应的铁磁居里温度和金属-绝缘体相变温度也较高^[19-21]. T_{MI} 的变化说明了 $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ 铁磁居里温度的变化, 而 $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ 层的金属绝缘体相变温度与铁磁居里温度之间存在着紧密的联系^[19], 亦即引起了 $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ 磁性能的变化.

综上所述可知, 加在 BTO 层的直流电场引起了 LSMO 自旋极化的载流子在表面层的积累或耗尽, 进而影响了 LSMO 薄膜的磁性, 即产生了电致磁电效应. 该磁电效应是直接由外加直流电场诱使, 以自旋极化载流子在 BTO 和 LSMO 界面的积累或耗尽为媒介的, 区别于传统的以应力为媒介的磁电效应. 这个纯粹由电场诱发的磁电效应可应用于目前先进的电子器件或磁学器件, 如磁性非挥发存储器等.

4. 结 论

利用脉冲激光沉积法在(001)取向 LAO 单晶衬底上制备了 LSMO/BTO 复合薄膜. X 射线衍射分析显示, LSMO 层和 BTO 层均呈现(00l)取向, 没有任何杂相和非(00l)取向产生. 磁学和电学性能的测试结果表明, 该复合薄膜具有高的铁磁和介电性能, 当在 BTO 层施加不同方向的电场时, 自旋极化的载流子在 LSMO 表面层的积累或耗尽使表面自旋磁矩发生变化, 亦即产生了以电荷为媒介的磁电效应.

[1] Eerenstein W, Mathur N D, Scott J F 2006 *Nature* **442** 759
 [2] Spaldin N A, Fiebig M 2005 *Science* **309** 391
 [3] Hill N A 2000 *J. Phys. Chem. B* **104** 6694
 [4] Avellaneda M, Harshe G 1994 *J. Intell. Mater. Syst. Struct.* **5** 501
 [5] Bichurin M I, Petrov V M, Srinivasan G 2002 *J. Appl. Phys.* **92** 7681
 [6] Zhou J P, He H C, Shi Z, Nan C W 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 013111
 [7] Chu Y H, Martin L W, Holcomb M B, Gajek M, Han S J, He Q, Balke N, Yang C H, Lee D, Hu W, Zhan Q, Yang P L, Fraile-Rodriguez A, Scholl A, Wang S X, Ramesh R 2008 *Nat. Mater.* **7** 478

[8] Rondinelli J M, Stengel M, Spaldin N A 2008 *Nat. Nanotech.* **3** 46
 [9] Wu Y J, Wan J G, Huang C F, Weng Y Y, Zhao S F, Liu J M, Wang G H 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 192915
 [10] Zheng H, Wang J, Lofland S E, Ma Z, Mohaddes-Ardabili L, Zhao T, Salamanca-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
 [11] Zheng H, Zhan Q, Zavaliche F, Sherburne M, Straub F, Cruz M P, Chen L Q, Dahmen U, Ramesh R 2006 *Nano Lett.* **6** 1401

- [12] Zhong C G, Jiang Q, Fang J H, Jiang X F, Luo L J 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 7227 (in Chinese) [仲崇贵、蒋青、方靖淮、江学范、罗礼进 2009 物理学报 **58** 7227]
- [13] Wan J G, Wang X W, Wu Y J, Zeng M, Wang Y, Jiang H, Zhou W Q, Wang G H, Liu J M 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 122501
- [14] Ma J, Shi Z, Lin Y H, Nan C W 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 5852 (in Chinese) [马静、施展、林元华、南策文 2009 物理学报 **58** 5852]
- [15] Zhang Y, Deng C Y, Ma J, Lin Y H, Nan C W 2008 *Chin. Phys. B* **17** 3910
- [16] Zheng H, Yang C T 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 5055 (in Chinese) [郑鸿、杨成韬 2010 物理学报 **59** 5055]
- [17] Dussan S, Kumar A, Scott J F, Katiyar R S 2010 *Appl. Phys. Lett.* **96** 072904
- [18] Jang J W, Chung S J, Cho W J, Hahn T S, Choi S S 1997 *J. Appl. Phys.* **81** 6322
- [19] Lee Y P, Park S Y, Hyun Y H, Kim J B, Prokhorov V G, Komashko V A, Svetchnikov V L 2006 *Phys. Rev. B* **73** 224413
- [20] Banach G, Tyer R, Temmerman W M 2004 *J. Magn. Mater.* **272** 1963
- [21] Martin C, Maignan A, Hervieu M, Raveau B 1999 *Phys. Rev. B* **60** 12191

Preparation and electric field driven magnetoelectric effect for multiferroic $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3/\text{BaTiO}_3$ composite films*

Li Ting-Xian¹⁾ Zhang Ming^{1)†} Wang Guang-Ming¹⁾ Guo Hong-Rui¹⁾ Li Kuo-She²⁾ 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)

(Received 20 October 2010; revised manuscript received 8 December 2010)

Abstract

Using pulsed laser deposition, multiferroic $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ (LSMO)/ BaTiO_3 (BTO) composite films are deposited on LaAlO_3 (LAO) (001) substrate. X-ray diffraction results show that LSMO and BTO films exhibit only (001) orientation. Film smoothness is verified by their low root-mean-square surface roughness values as 1.4 nm from atomic force microscope study. The magnetic and the electric properties of these composite films are investigated. Furthermore, the variations of resistivity and metal-insulator transition temperature T_{MI} of LSMO, induced by the external electric field, are studied. The resistivity is reduced while the T_{MI} is enhanced for hole accumulation state which is induced by negative electric field across BTO layer. In contrast, the resistivity is enhanced while the T_{MI} is reduced for hole depletion state, which shows coupling between magnetic and electric order parameters, i. e., there is a magnetoelectric effect induced by electric field.

Keywords: magnetoelectric effect, ferromagnetic/ferroelectric heterostructure, pulsed laser deposition

PACS: 75.80.+q, 72.25.Dc, 75.70.Cn, 73.25.+i

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51002013) and the Scientific Research Program of the Education Committee of Beijing, China (Grant No. KM200910005023).

† Corresponding author. E-mail: mzhang@bjut.edu.cn