

Co/Co₃O₄/PZT 多铁复合薄膜的交换偏置效应及其磁电耦合特性

李永超 周航 潘丹峰 张浩 万建国

Exchange bias effect and magnetoelectric coupling behaviors in multiferroic Co/Co₃O₄/PZT composite thin films

Li Yong-Chao Zhou Hang Pan Dan-Feng Zhang Hao Wan Jian-Guo

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 097701 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.097701

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.097701>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I9>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

基于能量转换原理的磁电层合材料低频磁电响应分析

Low frequency magnetoelectric response analysis of magnetoelectric laminate material based on energy conversion principle

物理学报.2014, 63(20): 207501 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.207501>

YMnO₃ 薄膜的铁电行为及其纳米尺度铁电畴的研究

Study on ferroelectric behaviors and ferroelectric nanodomains of YMnO₃ thin film

物理学报.2014, 63(18): 187701 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.187701>

铁磁非铁磁夹层中电子自旋波的传输及应用

Transmission and application of electron spin wave function in alternating ferromagnetic and nonmagnetic layers

物理学报.2013, 62(22): 227701 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.227701>

多铁材料 HoMnO₃ 中光学吸收和畸变驱动的第一性原理研究

Research on optical absorption and distortion driving in multiferroic HoMnO₃ from the first principles

物理学报.2013, 62(12): 127502 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.127502>

K_{0.5}Na_{0.5}NbO₃-LiSbO₃-BiFeO₃/CuFe₂O₄ 复合陶瓷的制备与磁电性能研究

Preparation and magnetoelectric characteristics of K_{0.5}Na_{0.5}NbO₃-LiSbO₃-BiFeO₃/CuFe₂O₄ composite ceramics

物理学报.2013, 62(4): 047501 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.047501>

专题: 庆祝南京大学物理学科成立100周年

Co/Co₃O₄/PZT多铁复合薄膜的交换偏置效应及其磁电耦合特性*

李永超¹⁾ 周航¹⁾ 潘丹峰¹⁾ 张浩²⁾ 万建国^{1)3)†}

1)(南京大学固体微结构物理国家重点实验室, 南京大学物理学院, 南京 210093)

2)(肯塔基大学物理与天文系, 肯塔基 40506-0055 美国)

3)(人工微结构科学与技术协同创新中心, 南京大学, 南京 210093)

(2014年12月30日收到; 2015年2月16日收到修改稿)

本文采用溶胶-凝胶工艺并结合脉冲激光沉积技术, 在Pt/Ti/SiO₂/Si衬底上制备了Co/Co₃O₄/PZT多铁复合薄膜. 对复合薄膜的微结构和组分进行了表征, 并系统研究了复合薄膜中的交换偏置效应及其对磁电耦合作用的影响. 研究表明, 复合薄膜在77 K具有明显的交换偏置效应, 交换偏置场达到80 Oe, 且交换偏置场及矫顽场均随温度降低而增大. 当温度降低到10 K时, 交换偏置场增至160 Oe. X射线光电子能谱(XPS)测试结果证实Co和Co₃O₄界面处存在约5 nm厚的CoO层, 表明77 K下的交换偏置效应源自反铁磁的CoO层对Co的钉扎作用. 观察到复合薄膜的电容-温度曲线随着外加磁场大小和方向的改变而呈现出规律性的变化, 表明复合薄膜存在磁电耦合效应. 进一步研究发现, 在低温下复合薄膜呈现出各向异性的磁电耦合效应, 与磁场大小和方向密切相关. 复合薄膜的这种磁电耦合特性主要与复合体系的交换偏置效应及基于界面应力传递的磁电耦合作用有关, 本文对其中的物理机理进行了详细讨论与分析.

关键词: 多铁复合薄膜, 交换偏置, 磁电耦合效应, 磁电容

PACS: 77.55.Nv, 75.85.+t, 77.80.bn, 73.21.Ac

DOI: 10.7498/aps.64.097701

1 引言

多铁材料因其丰富的物理内涵与巨大的应用前景而成为当前国际上物理及材料领域的一大研究热点^[1-7]. 单相多铁材料由于对称性、离子种类等方面的限制, 种类较少^[8], 其磁电耦合普遍较弱且大部分只能在低温下发生, 这大大限制了单相多铁材料的应用. 不同于单相多铁材料, 将具有室温铁电性和磁性的材料进行复合而形成的多铁异质结可在室温下实现较大的磁电耦合, 因此具有广阔的应用前景^[6,9,10]. 在以往的研究中, 人们主要是将铁电材料和铁磁材料进行复合构成多铁异质结^[11-15], 而较少考虑反铁磁材料. 1956年,

Meiklejohn和Bean在CoO包裹的Co颗粒中发现其磁滞回线偏移^[16,17], 易轴方向发生变化, 此后人们在诸多铁磁/反铁磁体系中均发现了这种磁滞回线的偏移^[18-21], 并将该现象称之为交换偏置. 若在铁电、铁磁复合膜的基础上人为引入反铁磁层, 那么由于交换偏置效应的存在, 磁场的大小和方向均可调控复合薄膜的电学性质, 使这种多铁复合薄膜有可能具有更加丰富的磁电耦合作用.

在本文中, 我们将着重研究交换偏置效应对复合薄膜磁电耦合特性的影响. 在研究中, 我们选取铁电性质优良的PZT作为铁电层, 并分别将Co₃O₄和Co沉积到其上作为磁性层构成多铁异质结. 一方面, Co₃O₄的奈尔温度约为 $T_N = 40$ K, 其

* 国家重点基础研究发展计划(批准号: 2015CB921203)、国家自然科学基金(批准号: 51472113, 11134005)和宁夏高等学校科学研究项目(批准号: NGY2013105)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: wanjg@nju.edu.cn

在不同温度下呈现出不同的磁结构^[22]. 另一方面, 考虑到Co层与Co₃O₄层之间会发生界面氧扩散而在界面处形成CoO层^[23,24], CoO的奈尔温度约为 $T_N = 290$ K, 其在不同温度下也会呈现出不同的磁结构, 因此整个复合体系在不同温度下将出现不同结构形式的铁磁/反铁磁异质结, 这为我们研究交换偏置效应对复合体系磁电耦合作用提供了极好条件. 在这种复合薄膜中, 我们观察到复合薄膜呈现出独特的磁电耦合特性, 发现磁电耦合与交换偏置效应密切相关, 由此揭示了交换偏置效应对磁电耦合作用的影响机理.

2 样品制备及测量

首先采用溶胶-凝胶方法制备PZT(分子式为 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$)薄膜^[14]. 以醋酸铅($\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 分析纯), 硝酸锆($\text{Zr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 分析纯), 钛酸四丁酯($\text{Ti}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4$, 分析纯)为溶质, 乙二醇甲醚为溶剂, 乙酰丙酮作为催化剂, 冰乙酸为稳定剂, 配制Zr:Ti = 52:48的PZT溶胶. 随后, 在Pt/Ti/SiO₂/Si衬底上, 采用旋涂-快速退火工艺制备厚度为180 nm的PZT薄膜. 在PZT薄膜上放置直径为0.2 mm的掩模板, 采用脉冲激光沉积技术(PLD)在PZT薄膜表面沉积20 nm厚的Co₃O₄层. 沉积参数为: 衬底温度为450 °C, 氧分压为10 Pa, 脉冲激光能量为250 mJ/cm², 频率为5 Hz, 沉积时间为10 min. 然后将样品移至磁控溅射腔, 沉积30 nm厚的Co层. 溅射参数为: 真空度为 2×10^{-5} Pa, 溅射功率为30 W, 溅射速率为1.6 Å/s, 最终得到Co/Co₃O₄/PZT复合薄膜. 为了进行电学测量, 采用离子溅射方法在复合薄膜表面沉积厚度为200 nm的Au层.

采用X射线衍射(XRD)、电子扫描显微镜(SEM)对复合薄膜的物相及微观形貌进行了表征. 为确定复合薄膜中Co的价态变化, 采用Ar离子刻蚀和X射线光电子能谱(XPS, PHI 5000 VersaProbe), 测量了复合薄膜中不同深度处Co的能谱信息^[25-27]. 在XPS测量中, 首先采用Ar离子束轰击刻蚀复合薄膜表面(刻蚀速率为0.06 nm/s), 每刻蚀一段时间记录下样品表面的XPS能谱信息(其X射线源为AlK_α线, $h\nu = 1486.6$ eV, 分辨率为0.5 eV, 真空度低于 6.7×10^{-8} Pa). 采用铁电测试仪(Precision Multiferroic, Radiant)、阻抗分析仪(TH2828S)测量复合薄膜的电滞回线及电容随频率的变化曲线. 采用振动样品磁强计(VSM)测

量薄膜在不同温度下的磁滞回线. 最后, 将复合薄膜放入综合物性测量系统(PPMS)中, 测量在不同磁场作用下(0—5000 Oe, 1 Oe = (1000/4π) A/m)电容随温度的变化曲线及不同温度下电容变化量随磁场的变化曲线.

3 结果与讨论

图1为Co/Co₃O₄/PZT复合薄膜横断面的扫描电子显微镜图像. 从图中可以看出, 薄膜中每层结构致密, 层间分明, 无明显过渡层. 整个薄膜的厚度为230 nm, 其中Co层、Co₃O₄层、PZT层厚度分别为30 nm, 20 nm和180 nm. 此外, 根据X射线衍射初步测量结果, 薄膜中存在四方相的PZT、尖晶石结构的Co₃O₄及六角结构的Co. 不过, 由于测量精度有限, 未观察到其他相的存在(在后面部分的XPS实验中, 我们会证实还存在CoO相).

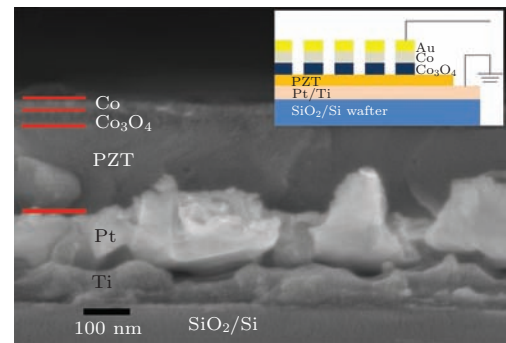


图1 Co/Co₃O₄/PZT复合薄膜横断面的SEM图像(插图为薄膜的电学性质测量结构示意图)

Fig. 1. Cross-sectional SEM image of the Co/Co₃O₄/PZT composite film. Inset is the schematic drawing of electric measurement.

采用图1中插图的结构形式对复合薄膜进行电学性质测量. 图2(a)为纯PZT薄膜与Co/Co₃O₄/PZT复合薄膜在室温下的电滞回线, 测量频率为500 Hz, 测量电压为10 V. 从图中可以看出, 复合薄膜的饱和极化值与剩余极化值分别为 $P_s \sim 42 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, $P_r \sim 17 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, 仅比纯PZT薄膜稍低, 表明其具有良好的铁电性. 图2(b)为纯PZT薄膜与Co/Co₃O₄/PZT复合薄膜在室温下的电容-频率曲线, 可见复合薄膜呈现出典型的多晶薄膜的电容-频率特征, 其电容先随频率的增大而快速减小, 当频率增至 5×10^4 Hz后趋于平稳. 另外, 可以看出, 由于Co₃O₄层的引入, 复合薄膜的电容相比纯PZT薄膜有较大幅度的减小.

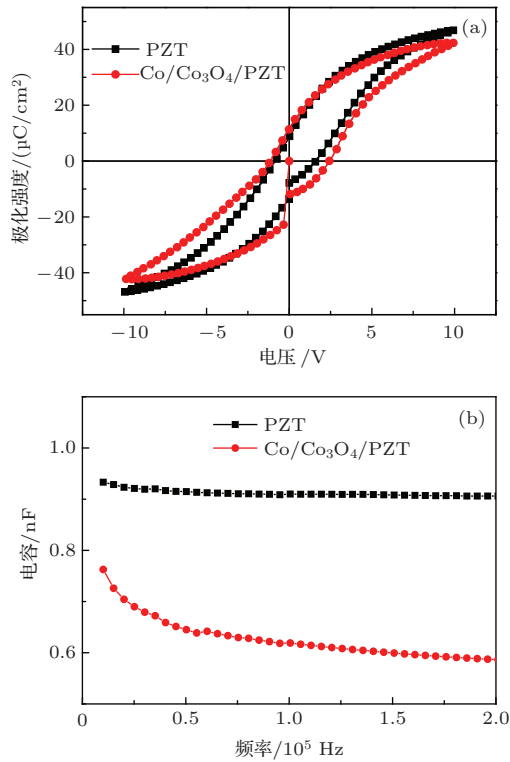


图2 PZT薄膜与Co/Co₃O₄/PZT复合薄膜在室温下的电滞回线及电容-频率曲线 (a)电滞回线图; (b)电容-频率曲线
Fig. 2. Ferroelectric hysteresis loops and capacitance-frequency curves of PZT film and Co/Co₃O₄/PZT composite film (a) Ferroelectric hysteresis loops; (b) capacitance-frequency curves.

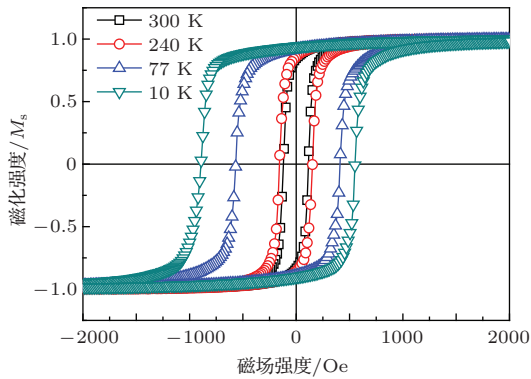


图3 Co/Co₃O₄/PZT复合薄膜在不同温度下的磁滞回线(曲线经归一化处理, M_s 表示饱和磁化强度)
Fig. 3. Magnetic hysteresis loops of the Co/Co₃O₄/PZT composite film at different temperatures(The loops are normalized. M_s is the saturated magnetic moment.)

图3为复合薄膜在不同温度下经归一化处理后的磁滞回线,测量时磁场平行于膜面方向。从图中可见,300 K时,复合薄膜的矫顽场(H_c)为120 Oe;240 K时,矫顽场增至150 Oe。当温度降至77 K时,磁滞回线有一明显的左移,交换偏置效应开始出现,交换偏置场(H_{eb})达到80 Oe,同时矫顽场增至500 Oe。10 K时,交换偏置场增至160 Oe,矫

顽场达到700 Oe。复合薄膜的交换偏置场及矫顽场均随温度的降低而增大,此结果与文献报道一致^[28-30]。由于截至温度较低(约200 K),所以300 K,240 K并未出现交换偏置现象。Co₃O₄的奈尔温度为40 K,77 K时出现的交换偏置现象显然不是Co₃O₄层对Co层的钉扎作用。考虑到在Co层与Co₃O₄层的界面处可能存在氧扩散,因此界面处上层的Co薄膜与下层的Co₃O₄层中的O之间有比较强的结合,由此可能导致CoO层的形成^[23,24]。已知CoO的奈尔温度为 $T_N = 290$ K,如果存在CoO层,则其对Co层的钉扎作用将导致在77 K时出现交换偏置效应。

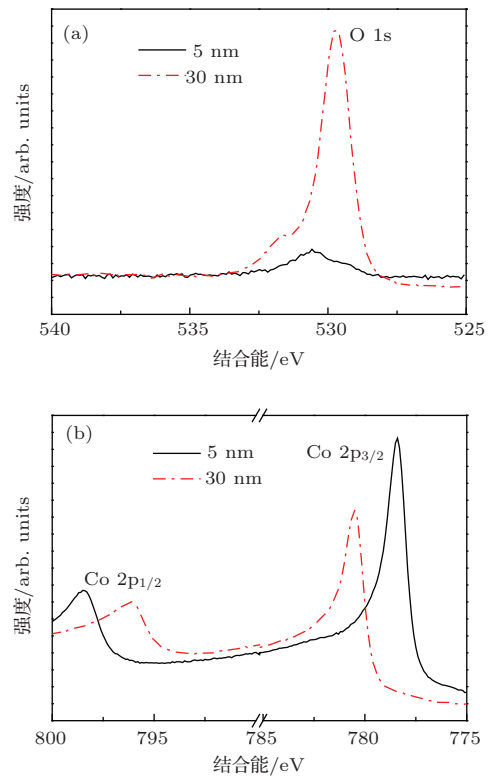


图4 Co/Co₃O₄/PZT复合薄膜的XPS能谱图 (a) O 1s的XPS能谱图; (b) Co 2p的XPS能谱图
Fig. 4. XPS spectra of the Co/Co₃O₄/PZT composite film. (a) O 1s XPS spectra; (b) Co 2p XPS spectra.

为了验证上述猜测,我们对复合薄膜进一步做了XPS测量。我们对复合薄膜进行了氩离子刻蚀,并检测XPS能谱随膜厚减小的变化。当膜厚减小5 nm时,如图4所示,氧的图谱中无任何氧的特征峰出现,同时钴的结合能峰值出现在798.4 eV和778.4 eV处,与单质Co的2p_{1/2}和2p_{3/2}的结合能一致^[31],表明此处仅存在金属Co。进一步刻蚀,当膜厚减小至27 nm时,在氧的图谱中开始出现单一尖峰(529.7 eV),同时钴的Co2p的结合能峰值变为796.2 eV和780.5 eV。当刻蚀深度为30 nm

时, O1s和Co2p的峰位和强度依然保持不变, 如图4所示. 根据文献报道, CoO中Co²⁺的结合能分别为796.3 eV(2p_{1/2})和780.5 eV(2p_{3/2})^[31-33], 对应的O1s峰值为529.6 eV; 而Co₃O₄中Co有两个价态, 除了会出现Co²⁺的结合能峰值外, 还会出现Co³⁺的结合能峰值794.5 eV(2p_{1/2})和779.6 eV(2p_{3/2})^[31-33], 且O1s的结合能会在529.4 eV和531.2 eV处出现双峰结构. 由此, 我们可以判断在27—30 nm深度处Co的价态为Co²⁺, 即可能存在CoO. 进一步刻蚀, 当刻蚀深度超过32 nm时, 我们发现O 1s图谱中开始出现双峰结构, 表明CoO层消失, 此处结构应该为Co₃O₄. (由于Co₃O₄层中的部分氧扩散到Co层, 因此Co的价态随之降低, 将有部分Co₃O₄转变成CoO.) 根据上面的实验结果及分析, 我们认为在Co层与Co₃O₄层的界面处很有可能存在约5 nm厚度的CoO层, 这与以前Vac等的研究结果基本一致^[23,24].

我们进一步分析CoO层的存在对复合体系磁性质的影响. 在77 K时, CoO层出现磁有序, Co/CoO界面处的交换耦合使界面处CoO层内的自旋沿Co的磁矩方向或磁矩反方向排列, CoO层为反铁磁序, 其净磁矩应不为零, 其余的自旋随界面处的自旋排列为反铁磁序. 但一部分自旋并未被完全补偿, 部分未被补偿的自旋被钉扎, 形成钉扎层, 使反铁磁层CoO的净磁矩并不为零, 且1 T左右的典型外场不能翻转钉扎层, 钉扎层的出现导致了交换偏置场的出现, 且场的大小与被钉扎的自旋数成正比^[30]. 10 K时, Co₃O₄及Co/Co₃O₄界面处的CoO层均处于反铁磁态, 两者的钉扎作用共同导致了交换偏置现象的产生, 钉扎作用增强, 交换偏置场增大. 除相变影响外, 界面各向异性随温度降低而增大^[29], 也导致了交换偏置场随温度的降低而增大. CoO, Co₃O₄层磁有序及各向异性随温度的变化同样影响着复合薄膜的矫顽场. 当温度为300 K时, CoO层及Co₃O₄层均处于磁无序状态, Co层磁矩的翻转与CoO层及Co₃O₄层无关, 故矫顽场最小. 当CoO($T_N = 290$ K)和Co₃O₄($T_N = 40$ K)分别进入反铁磁态后, 其各向异性均随温度降低而增加, 矫顽场随之增大.

为了研究复合薄膜的磁电耦合特性, 我们首先测量了复合薄膜在不同磁场下电容随温度($C-T$)的变化曲线, 测量频率为200 kHz, 电平为 $U_0 = 1.0$ V, 温度范围为10—270 K, 降温速率为1.5 K/min, 磁场为0, ± 1000 Oe. 如图5所示, 在零磁场下, 复合薄膜的电容整体上随温度的降低而缓慢减小,

该减小来源于PZT的介电常数随温度的降低而减小^[34]; 同时, 分别在180 K, 79 K及45 K出现峰值. 当施加外磁场时, 复合薄膜的 $C-T$ 曲线开始发生明显变化. 在高温段(180 K), 当外加磁场为1000或者-1000 Oe时, 电容峰均移到192 K, 且电容峰值明显增大, 表明体系中存在磁电耦合作用. 由于180 K下的电容峰源于PZT四方相—三方相的转变^[35], 因此这种磁电耦合作用主要是基于界面应力传递的磁-力-电耦合作用过程, 即在磁场作用下, Co层发生磁致伸缩, 应力通过界面传递至Co₃O₄层和PZT层, 引起Co₃O₄层和PZT层形变, PZT层形变引发部分铁电畴的翻转, 导致铁电极化, 从而使电容增大. 在低温段(45 K), 0, ± 1000 Oe的 $C-T$ 曲线均出现峰值且相互重合, 说明电容变化与磁场无关. 由于Co₃O₄的顺磁—反铁磁转变温度(即奈尔温度)是 $T_N = 40$ K^[36], 与45 K时电容突变峰位置基本一致, 因此45 K下的电容突变峰应该是由Co₃O₄的顺磁—反铁磁相变引起的.

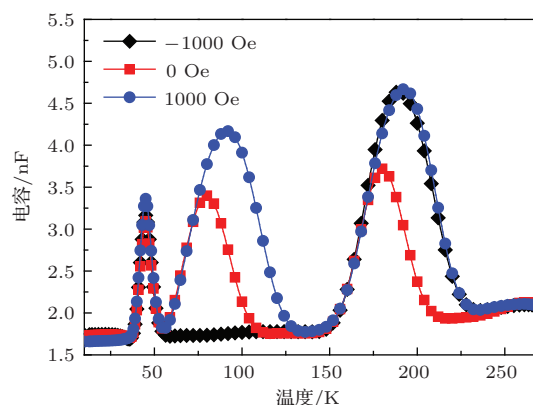


图5 Co/Co₃O₄/PZT复合薄膜的电容在不同磁场下随温度的变化曲线

Fig. 5. Capacitance vs temperature curves at different magnetic field for the Co/Co₃O₄/PZT composite film.

有意思的是, 在79 K温度附近, 当外加磁场方向不同时, 复合薄膜的电容-温度响应表现出完全不同的特性, 呈现出各向异性的磁电耦合特性, 即: 在1000 Oe磁场作用下, 电容突变峰移到91 K, 且电容峰值明显增大; 而在-1000 Oe磁场作用下, 79 K附近的电容峰完全消失. 根据前面的磁滞回线测量结果, 复合薄膜在77 K时存在明显的交换偏置效应, 其交换偏置场达到80 Oe, 我们由此推断, 这种磁电耦合各向异性应该与交换偏置效应密切相关.

为进一步探索交换偏置效应对磁电耦合作用的影响, 我们进一步测量了不同温度下复合薄膜

的磁电容随磁场 (MC- H) 的变化曲线, 如图 6 所示. 定义磁电容为

$$MC = [C(H) - C(0)]/C(0) \times 100\%, \quad (1)$$

其中 $C(0)$ 为零磁场下的电容, $C(H)$ 为施加磁场下的电容. 从图中我们可以看出, 当磁场为正时, MC 值为负; 当磁场为负时, MC 值为正; 而且, 随着温度降低, 磁电容在不同磁场方向下随磁场强度的变化趋势明显不一致, 呈现出各向异性. 例如, 当温度为 300 K 时, 正向磁场下的 $|MC|$ 最大值为 1.85%, 负向磁场下的 $|MC|$ 最大值为 5.49%. 当温度降至 80 K 时, 正向磁场下的 $|MC|$ 最大值增大为 4.5%, 而负向磁场下的 $|MC|$ 最大值减小为 3.4%. 进一步降低温度至 10 K 时, 正向磁场下的 $|MC|$ 最大值继续增大至 5.4%, 而负向磁场下的 $|MC|$ 最大值则进一步减小, 仅为 0.64%.

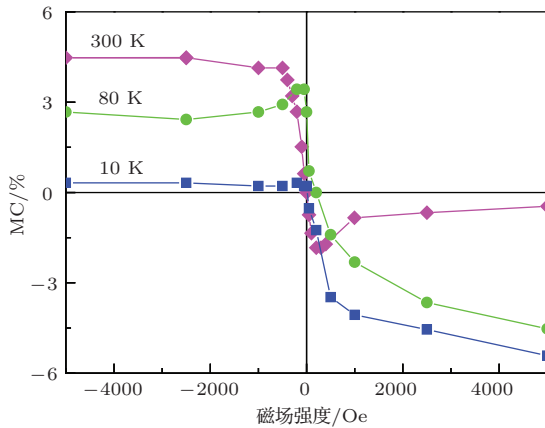


图 6 复合薄膜磁电容在不同温度下随磁场的变化曲线
Fig. 6. Magnetocapacitance vs magnetic field curves at different temperatures for the Co/Co₃O₄/PZT composite film.

下面我们分析上述现象的物理机理. Co 的磁致伸缩系数为负^[37], 在室温 (300 K) 下, 当外加磁场平行于膜面时, Co 层由于负磁致伸缩效应产生压缩应变, 该应变通过 CoO 层与 Co₃O₄ 层传递至 PZT 层, 导致 PZT 层产生面内压缩, 部分铁电畴转至面内方向, 电容减小. 减小磁场时, PZT 层面内压缩减弱, 部分铁电畴开始翻转, 所以 $|MC|$ 值随磁场的减小而增大. 当磁场减小至 Co 层的矫顽场时, $|MC|$ 出现极大值. 当温度降至 80 K 及以下时, 交换偏置场的出现使情况又有所不同. 在 80 K 时, 交换偏置场约为 80 Oe, 磁滞回线整体向左移动 80 Oe, 此左移由反铁磁的 CoO 层的钉扎作用导致, 该钉扎作用可等效为一 80 Oe 的正向磁场, 此时正向磁场方向为易轴方向, 负磁场方向为难轴方向. 所

以在负向磁场下, Co 层的磁畴翻转比较困难, 致使 $|MC|$ 值变小, 仅为 3.4%; 而在正向磁场下, Co 层的磁畴翻转较为容易, 磁-力-电耦合效率提高, 致使 $|MC|$ 值增大. 当温度降至 10 K 时, Co₃O₄ 层也转变为反铁磁性, Co₃O₄ 层与 CoO 层一同充当反铁磁层, 交换偏置场增大至 160 Oe, 可等效为一 160 Oe 的正向磁场, Co 层中的磁畴在负向磁场下翻转受到的阻力进一步增大, 磁致伸缩效应减弱, 因此在负向磁场下, $|MC|$ 值进一步变小, 仅为 0.64%. 而在正向磁场下, 由于额外等效的 160 Oe 正向磁场的存在, Co 层中的磁畴翻转更加容易, 磁致伸缩效应增强, 所以 $|MC|$ 值增大至 5.4%.

4 结 论

制备了 Co/Co₃O₄/PZT 复合薄膜, 并对其磁性质和磁电耦合特性进行了研究. XPS 结果表明在 Co/Co₃O₄ 界面由于氧原子扩散可能形成 CoO 层, 导致在低于室温下复合体系出现交换偏置效应, 200 K—40 K 区间的交换偏置效应主要源于反铁磁性的 CoO 层, 而在 40 K 以下时 CoO 层与 Co₃O₄ 层一同充当反铁磁层, 导致交换偏置效应增强. 观察到复合薄膜的电容-温度曲线随着磁场变化而发生明显变化, 表明复合薄膜中存在磁电耦合效应, 同时观察到不同温度下的磁电容对磁场的响应呈现出各向异性. 揭示出复合薄膜中独特的磁电容各向异性与交换偏置效应密切相关, 即主要源于 CoO 层和 Co₃O₄ 层对 Co 层的钉扎作用使基于界面应力传递的磁电耦合作用过程发生变化.

参考文献

- [1] Wang J, Neaton J B, Zheng H, Nagarajan V, Ogale S B, Liu B, Viehland D, Vaithyanathan V, Schlom D G, Waghmare U V, Spaldin N A, Rabe K M, Wutting M, Ramesh R 2003 *Science* **299** 1719
- [2] Kimura T, Goto T, Shintani H, Ishizaka K, Arima T, Tokura Y 2003 *Nature* **426** 55
- [3] Spaldin N A, Fiebig M 2005 *Science* **309** 391
- [4] Eerenstein W, Mathur N D, Scott J F 2006 *Nature* **442** 759
- [5] Ramesh R, Spaldin N A 2007 *Nat. Mater.* **6** 21
- [6] Nan C W, Bichurin M I, Dong S X, Viehland D, Srinivasan G 2008 *J. Appl. Phys.* **103** 031101
- [7] Wang K F, Liu J M, Ren Z F 2009 *Adv. Phys.* **58** 321
- [8] Hill N A 2000 *J. Phys. Chem. B* **104** 6694
- [9] Bibes M, Barthélémy A 2008 *Nat. Mater.* **7** 425
- [10] Ma J, Hu J M, Li Z, Nan C W 2011 *Adv. Mater.* **23** 1062

- [11] Radaelli G, Petti D, Plekhanov E, Fina I, Torelli P, Salles B R, Cantoni M, Rinaldi C, Gutiérrez D, Panaccione G, Varela M, Picozzi S, Fontcuberta J, Bertacco R 2014 *Nat. Commun.* **5** 3404
- [12] Lu X L, Kim Y, Goetze S, Li X G, Dong S N, Warner P, Alexe M, Hesse D 2011 *Nano Lett.* **11** 3202
- [13] Cherifi R O, Ivanovskaya V, Phillips L C, Zobelli A, Infante I C, Jacquet E, Garcia V, Fusil S, Briddon P R, Guiblin N, Mougín A, Ünal A A, Kronast F, Valencia S, Dkhil B, Barthélémy A, Bibes M 2014 *Nat. Mater.* **13** 345
- [14] 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
- [15] Chen B, Li Y C, Wang J Y, Wan J G, Liu J M 2014 *J. Appl. Phys.* **115** 044102
- [16] Meiklejohn W H, Bean C P 1956 *Phys. Rev.* **102** 1413
- [17] Meiklejohn W H, Bean C P 1957 *Phys. Rev.* **105** 904
- [18] Qu T L, Zhao Y G, Yu P, Zhao H C, Zhang S, Yang L F 2014 *Appl. Phys. Lett.* **100** 242410
- [19] Lage E, Kirchof C, Hrkac V, Kienle L, Jahns R, Knöchel R, Quandt E, Meyners D 2012 *Nat. Mater.* **11** 523
- [20] Fan Y, Smith K J, Lüpke G, Hanbicki A T, Goswami R, Li C H, Zhao H B, Jonker B T 2013 *Nat. Nanotech.* **8** 438
- [21] Nogués J, Schuller K 1999 *J. Magn. Magn. Mater.* **192** 203
- [22] Przybylshi K, Smeltzer W W 1981 *J. Electrochem. Soc.* **128** 897
- [23] Wang Y X, Zhang Y J, Gao Y M, Lu M, Yang J H 2008 *J. Alloys. Compd.* **450** 128
- [24] Vaz C A, Altman E I, Henrich V E 2010 *Phys. Rev. B* **81** 104428
- [25] Yu G H, Chai C L, Zhu F W, Xiao J M, Lai W Y 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 1706
- [26] Wang S G, Huan G, Yu G H, Jiang Y, Wang C, Kohn A, Ward R C C 2007 *J. Magn. Magn. Mater.* **310** 1935
- [27] Wang S G, Ward R C C, Hesjedal T, Zhang X G, Wang C, Kohn A, Ma Q L, Zhang J, Liu H F, Han X F 2012 *J. Nanosci. Nanotechnol.* **12** 1006
- [28] Miltényi P, Gierlings M, Keller J, Beschoten B, Güntherodt G 2000 *Phys. Rev. Lett.* **84** 4224
- [29] Zhou S M, Sun L, Seaton P C, Chien C L 2004 *Phys. Rev. B* **69** 024408
- [30] Hong J, Leo T, Smith D J, Berkowitz A E 2006 *Phys. Rev. Lett.* **96** 117204
- [31] Kim W, Oh S J, Nahm T U 2002 *Sci. Rev. Lett.* **9** 931
- [32] Chuang T J, Brundle C R, Rice D W 1976 *Sur. Sci.* **59** 423
- [33] Petitto S C, Langell M A 2004 *J. Vac. Sci. Technol. A* **22** 1690
- [34] Martienssen W, Warlimont H 2005 *Springer Handbook of Condensed Matter and Materials Data* (Berlin:Springer Berlin Heidelberg) p916
- [35] Bouzid A, Bourim E M, Gabbay M, Fantozzi G 2005 *J. Eur. Ceram. Soc.* **25** 3213
- [36] Iliev M, Angelov S, Kostadinov I Z, Bojchev V, Hadjiev V 1982 *Phys. Stat. Sol.* **71** 627
- [37] Lee E W 1955 *Rep. Prog. Phys.* **18** 184

SPECIAL ISSUE—Celebrating 100 anniversary of physical science in Nanjing University

Exchange bias effect and magnetoelectric coupling behaviors in multiferroic Co/Co₃O₄/PZT composite thin films*

Li Yong-Chao¹⁾ Zhou Hang¹⁾ Pan Dan-Feng¹⁾ Zhang Hao²⁾ Wan Jian-Guo^{1)3)†}

1) (National Laboratory of Solid State Microstructures and Department of Physics, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

2) (Department of Physics and Astronomy, University of Kentucky, Lexington, Kentucky 40506-0055, USA)

3) (Collaborative Innovation Center of Advanced Microstructures, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

(Received 30 December 2014; revised manuscript received 16 February 2015)

Abstract

The multiferroic Co/Co₃O₄/PZT composite films are prepared on Pt/Ti/SiO₂/Si wafers by sol-gel process combined with pulsed laser deposition method. The phase structures, microstructural topographies and element valence states of the composite films are characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and X-ray photoelectron spectrum (XPS). The ferroelectric, electrical and magnetic properties as well as the magnetoelectric coupling behaviors are measured, and the exchange bias effect and its influence on the magnetoelectric coupling behavior of the composite film are studied systematically.

The results show the composite films have well-defined ferroelectric hysteresis loops with a remanent polarization value of $\sim 17 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. The composite film exhibits evidently an exchange bias effect. Typically, an exchange bias field of $\sim 80 \text{ Oe}$ is observed at 77 K. Both the exchange bias field and magnetic coercive field increase with reducing the temperature. The exchange bias field increases to 160 Oe when the temperature decreases to 10 K. The XPS results confirm that an about 5 nm-thick CoO layer appears at the Co/Co₃O₄ interface due to the oxygen diffusion during the preparation, indicating that the exchange bias effect at 77 K is caused by the pinning effect of the antiferromagnetic CoO layer while the exchange bias effect at 10 K originates from the combining effect of antiferromagnetic CoO and Co₃O₄ layers.

The measurement results of magnetocapacitance versus magnetic field curves at different temperatures show that the composite films have remarkable magnetoelectric coupling properties. The response of capacitance to temperature changes with the variation of external magnetic field. Further investigations show that the composite film possesses distinct anisotropic magnetocapacitance effect. When the direction of the magnetic field changes, the magnetocapacitance of the composite film changes from positive value to negative value. Moreover, the magnetocapacitance value changes with the variations of temperature and magnetic field magnitude. Typically, at 300 K a maximum value of positive magnetocapacitance (5.49%) and a minimum value of negative magnetocapacitance (1.85%) are obtained at -4000 and 4000 kOe , respectively. When the temperature is reduced to 10 K, the positive magnetocapacitance decreases to a minimum value (0.64%) while the negative magnetocapacitance increases to a maximum value (5.4%). We perform a detailed analysis on such a magnetoelectric coupling behavior, and elucidate its origin, which should be attributed to the exchange bias effect and interface-mediated magnetism-stress-electricity coupling process.

Keywords: multiferroic composite film, exchange bias, magnetoelectric coupling, magnetocapacitance

PACS: 77.55.Nv, 75.85.+t, 77.80.bn, 73.21.Ac

DOI: 10.7498/aps.64.097701

* Projects supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. 2015CB921203), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51472113, 11134005), and the the Scientific Research Foundation of the Higher Education Institutions of NingXia Province, China (Grant No. NGY2013105).

† Corresponding author. E-mail: wanjg@nju.edu.cn