

Magnetic Properties and Electric-Field Modulation Effect in La-Ca-MnO₃ Based Magnetolectric Composite

Huiqin Zhang, Lei Tang, Binglin Hu, Shuiyuan Chen*, Zhigao Huang

Fujian Provincial Key Laboratory of Quantum Manipulation and New Energy Materials, College of Physics and Energy, Fujian Normal University, Fuzhou Fujian
Email: syichen@fjnu.edu.cn

Received: Apr. 3rd, 2015; accepted: Apr. 16th, 2015; published: Apr. 22nd, 2015

Copyright © 2015 by authors and Hans Publishers Inc.
This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).
<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

Bulk La_{0.6}Ca_{0.4}MnO₃ (named as LCMO) and LCMO/Pb (Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ (PZT) thin film were prepared by sol-gel method and spin coating technology. The crystal structure, magnetic properties and magnetolectric effect were measured. The experimental results indicate that, due to the change of crystal lattice interaction and the different coupling states between magnetic atoms, the Curie temperatures (T_c) of the two samples are very different. Furthermore, the effective modulation effects of the electric field on T_c, as well as the magnetization of LCMO/PZT composite, were obtained by an electric field applied to the ferroelectrics. The investigation shows that, besides magnetic field, the static electric field can also be used to modulate the magnetic properties, which increases the degree of freedom of the manipulation in functional materials, and therefore may realize the multifunctional properties of materials.

Keywords

La_{0.6}Ca_{0.4}MnO₃, Piezoelectrics, Composite Thin Films, Magnetic Properties, Electric-Field Modulation

La-Ca-MnO₃基磁电复合材料中的磁特性及其电场调制

张慧钦, 唐 磊, 胡冰琳, 陈水源*, 黄志高

*通讯作者。

福建师范大学物理与能源学院, 福建省量子调控与新能源材料重点实验室, 福建 福州
Email: sychen@fjnu.edu.cn

收稿日期: 2015年4月3日; 录用日期: 2015年4月16日; 发布日期: 2015年4月22日

摘 要

采用溶胶-凝胶法及旋涂法制备La_{0.6}Ca_{0.4}MnO₃ (简称为LCMO)块材和LCMO/Pb (Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃薄膜。对样品的结构、磁性和磁电效应测量结果分析表明,由于不同的晶格相互作用及磁性原子之间的耦合状态,LCMO块材和薄膜的居里温度有很大差别;此外,通过电场作用在PZT铁电体产生应力进而对LCMO薄膜晶格结构及磁相互作用的影响,获得了LCMO/PZT磁电复合薄膜中电场对LCMO居里温度和磁化强度的有效调制。本工作表明,除了外磁场,还可以通过静电场对材料的磁特性进行调制,从而增加对材料特性调控的自由度,实现器件的多功能特性。

关键词

La_{0.6}Ca_{0.4}MnO₃, 压电体, 复合薄膜结构, 磁特性, 电场调制

1. 引言

近年来,“铁磁/压电”复合磁电材料由于其丰富、新颖的物理特性及其在传感器及信息存取技术等方面的潜在应用,得到了人们的广泛关注[1]-[6]。在这类磁电复合多铁性材料中,包含铁磁材料及铁电材料的特征,而且由于体系中的磁极化及电极化之间的耦合作用,还可能产生新的特性,即磁电耦合效应。磁电效应可以分为正磁电效应(即磁场引起的电极化改变)和逆磁电效应(即电场引起的磁性改变) [3]。从耦合机制考虑,铁磁相一般选择磁致伸缩系数大的合金、铁氧体。在这类材料中可获得较大的压磁系数,进而可能获得大的磁电效应。此外,另一类铁磁材料即半金属(钙钛矿结构锰氧化物如La-Ca(Sr,Ba)-Mn-O₃体系,尖晶石结构铁氧体如Fe₃O₄等),具有丰富的磁、电特性,如与自旋极化相关的隧穿磁电阻效应、庞磁电阻效应、霍尔效应以及电致电阻效应等[7]-[10]。因此,选择这些具有丰富磁、电特性的铁磁性材料作为铁磁相,研究“半金属氧化物/压电体”磁电复合材料中,电场对磁性的调制,进而对磁性相关电输运性质的调控,对于丰富多铁磁电材料的物理特性研究范围和潜在应用、扩展多铁材料研究领域具有重要的理论及实际研究意义[9] [10]。基于以上分析,本论文开展了“La_{0.6}Ca_{0.4}MnO₃/Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃”薄膜复合磁电材料中电场对铁磁相磁性及相关输运特性的调制。

2. 实验

2.1. 样品制备

采用溶胶凝胶法制备得到La_{0.6}Ca_{0.4}MnO₃ (简称为LCMO)前驱溶液。再以Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ (简称为PZT)多晶薄片为衬底,利用VTC-100型真空旋转涂层机多次涂覆制备得到LCMO/PZT层状预制薄膜,再在900℃下对薄膜进行退火处理60分钟,即得到LCMO/PZT复合磁电薄膜。

2.2. 结构及性能测试

采用MiniFlex-II X射线衍射仪(Cu靶, K_α线, λ = 0.15406 nm)进行结构分析;利用振动样品磁强计(VSM-VersaLab)及磁电效应综合测试系统测试样品的磁、电特性。

3. 结果与讨论

图 1 给出的是 LCMO/PZT 层状薄膜及 LCMO 块体材料的 XRD 图。对比图中两条曲线可以看到，对于 LCMO/PZT 薄膜，除了衬底 PZT 的衍射峰(以*号标注)和 LCMO 相的衍射峰，没有其它杂相出现，表明制备得到了纯相 LCMO 薄膜样品。我们可以利用谢乐(Scherre)公式：

$$D = 0.89\lambda/\beta(\cos\theta) \quad (1)$$

其中 θ 为衍射角， λ 为入射 X 射线(Cu 的 K α 射线)的波长(0.1541 nm)， β 为衍射峰的半高宽。计算出 LCMO/PZT 薄膜中 LCMO 的晶粒平均粒径约为 26.4 nm，而 LCMO 块体中 LCMO 的平均粒径约为 29.3 nm。

为了研究 LCMO 材料在不同维度(块体及薄膜结构)下的磁特性，我们测试了 LCMO 块体材料及 LCMO/PZT 薄膜的热磁曲线。图 2 给出了测量结果。从图 2(a)可以看到，在从高温到低温过程中，LCMO 块体的磁有序产生明显的变化，从高温的顺磁态到较低温下的铁磁态转变。其居里温度可以通过在 M-T 曲线中将 M 对温度求导得到。所得到的 LCMO 块体居里温度为 274.1 K。另外，从图中还可以看到，降温及升温过程(如图中箭头所示)的 M-T 曲线在中间温区没有重合，表明样品存在一定的热滞现象。这与材料本身的晶格结构变化、晶格缺陷等有关。从图 2(b)中我们看到，对于 LCMO 薄膜，其铁磁/顺磁转变没有那么明显，可以认为磁相转变温区比较宽。转变温区的大小与多晶样品的晶界、晶粒尺寸特别是晶粒之间的耦合强度有关。在块体材料中，相邻的晶粒之间的耦合比较强，耦合均匀度比较一致，导致转变区间变窄。通过计算，得到 LCMO 薄膜在没有电场条件下的居里温度为 255.7 K。比块体材料的居里温度(274.1 K)低了 18.4 K。这与晶粒及磁性原子间的耦合强度有关，同一材料体系，块体和薄膜结构中晶格常数会有明显的变化，特别是薄膜结构中由于衬底与薄膜材料之间晶格常数的不匹配引起了晶格畸变，进而改变原子间的距离，导致耦合强度的变化，从而使得居里温度发生变化。我们可以通过调节衬底的晶格常数，测量薄膜的居里温度变化加以证实。为此，我们利用压电陶瓷中的逆压电效应，通过对 PZT 压电衬底加电压，使其产生形变，进而测试在此状态下薄膜的磁特性。图 2(b)同时给出了 LCMO/PZT 薄膜复合磁电材料在 10 kV/cm 电场下的 M-T 曲线。从图中可以发现，LCMO/PZT 复合磁电材料在电场作用下的 M-T 曲线有明显的变化。通过计算得到，在加 10 kV/cm 电场的情况下薄膜样品的居里温度为 258.5 K，比零电场下样品的居里温度(255.7 K)高了 2.8 K。表明电场通过在 PZT 上逆压电效应对 LCMO 薄膜材料产生应力作用，使薄膜产生形变，进而改变微观原子间的磁相互作用以及自发磁化状态，实现对居里温度的调制[9] [10]。此外，电场使得样品的磁化强度在居里温度以下发生了明显的变化，表明在居里温度下较宽的温区，样品均表现出明显的电场对磁性的调制作用，即逆磁电效应。

为了进一步研究电场对磁性的调制，我们测量了 200 K 下薄膜样品在外加电场作用下的磁滞回线。图 3(a)给出相应的测试结果。我们看到，电场作用使得 LCMO 的磁化强度在整个外加磁场范围内均产生明显的变化，表现出较强的电场调控磁性特征。图 3(b)给出了外电场为 10 kV/cm 时，不同磁场下的磁化强度变化率(定义为 $[M(E) - M(0)]/M(0)$ ，其中 $M(E)$ 和 $M(0)$ 分别为加电场和零电场下样品的磁化强度大小)。从图中可以看出，在样品的饱和磁化区(高外磁场区)，电场作用使得磁化强度(在此为饱和磁化强度 M_s)变化率达到-12%左右；而在低外磁场区，我们看到，随着外磁场的减小，磁化强度变化率快速增大当外磁场为零时，磁化强度(在此为剩余磁化强度 M_r)变化率达到-22%左右，表明在 LCMO/PZT 磁电复合材料中，即使没有外磁场作用，电场也可以实现对 LCMO 磁性的调制，且有很大的调制强度。前面提到，PZT 是一种压电材料，具有逆压电效应，在电场作用下，对涂覆在其表面的 LCMO 薄膜产生应力作用，改变薄膜材料中晶界状态，同时引起晶格常数的微小变化，进而引起磁性原子之间的耦合相互作用，从而改变其宏观磁化强度。这样的机制也表明，没有外磁场作用同样可以实现这种电场对样品的调制作用。

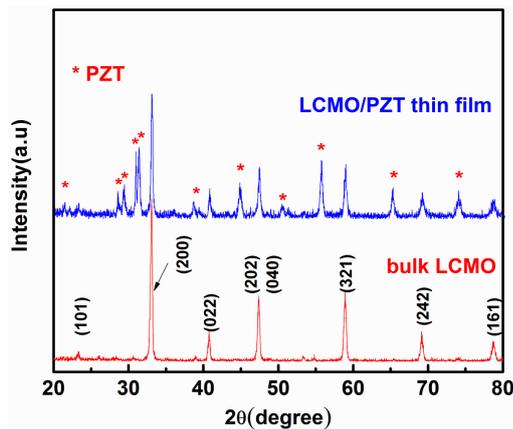
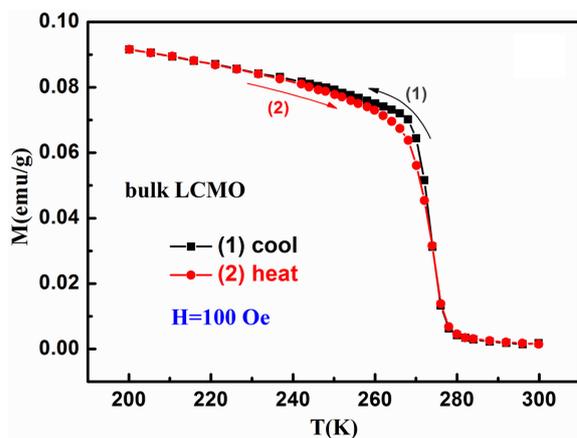
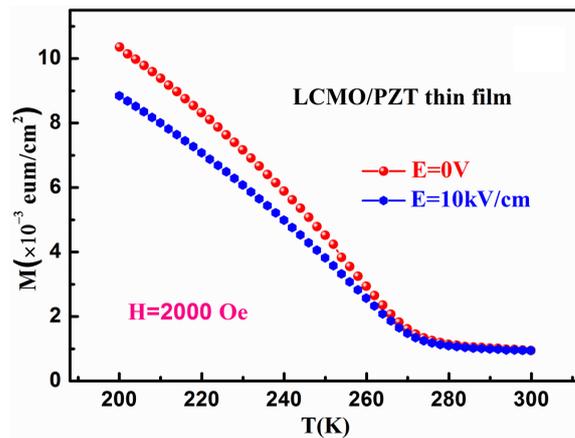


Figure 1. The XRD patterns of the bulk LCMO and LCMO/PZT thin film

图 1. LCMO 块材和 LCMO/PZT 薄膜的 XRD 谱



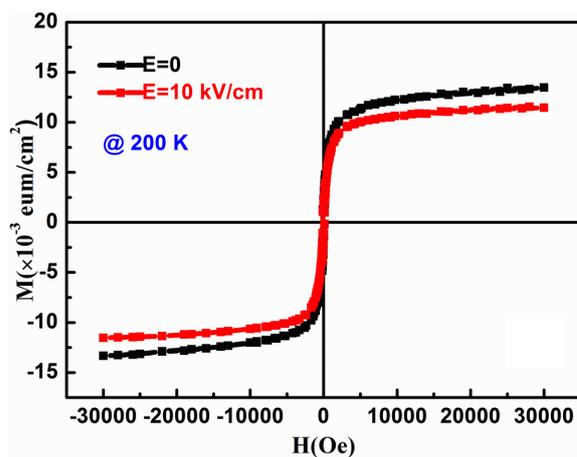
(a)



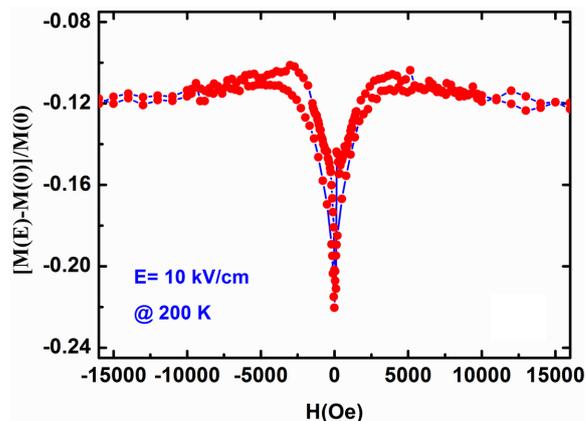
(b)

Figure 2. M-T curves with different conditions for bulk LCMO (a) and LCMO/PZT thin film

图 2. 样品在不同条件下的 M-T 曲线 (a) LCMO 块体; (b) LCMO/PZT 复合薄膜



(a)



(b)

Figure 3. (a) Hysteresis loops of the LCMO /PZT thin film with different electric fields. (b) The magnetic field dependence of $[M(E) - M(0)]/M(0)$ in 200 K

图 3. (a) 不同电场作用下 LCMO /PZT 薄膜的 M-H 曲线; (b) 磁化强度变化率随外磁场的变化关系

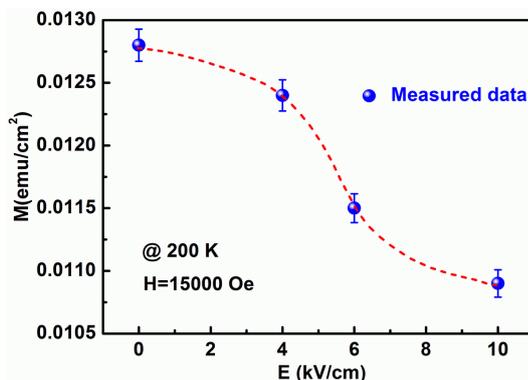


Figure 4. The magnetization as a function of electric field for the LCMO/PZT thin film
图 4. LCMO/PZT 薄膜中磁化强度随外加电场的变化关系

图 4 给出的是 200 K 温度下，样品的饱和磁化强度随外加电场的变化关系。图中的圆点为实验测试结果，虚线是通过离散的数据点标示出饱和磁化强度随外加电场的变化趋势。从图中可以看到，随着外加电场的增大，磁化强度逐渐变化，且它们之间的变化关系不是线性的。在高电场区，这种变化趋于饱和，这与 PZT 铁电体中的电滞回线特性及其非线性压电效应有关[9] [11] [12]，当电场较小时，PZT 中的电极化强度翻转产生应力输出，而当电场大于 PZT 的矫顽电场时，电极化强度翻转趋于完成，应力输出接近饱和，从而磁化强度的变化也趋于饱和。

4. 结论

通过溶胶凝胶法及旋涂法成功制备 LCMO/PZT 薄膜和 LCMO 块材，研究电场对 LCMO/PZT 复合磁电材料的磁性的调制及 LCMO 块材的磁性。实验结果表明，块材和薄膜结构的 LCMO 表现出不同的磁性特征，特别是居里温度有很大差别，主要是由于块体和薄膜结构 LCMO 材料有不同的晶格结构环境和磁相互作用强度；此外，我们获得了 LCMO/PZT 磁电复合薄膜中电场对 LCMO 居里温度和磁化强度的有效调制，这种调制效应在居里温度以下和不同外磁场下均表现明显。更重要的是，在无外加磁场下，当电场为 10 kV/cm 时，磁化强度变化率达到了-22%。本研究工作表明，通过静电场可以实现对材料的磁性进行调制，进而有可能对样品中磁性相关电特性的调制，从而增加对材料磁性、电性的调控自由度。为实现材料的多种功能特性提供可选择的技术和材料。

基金项目

本论文感谢国家重点基础研究发展计划(973) (2011CBA00200)、国家自然科学基金(11004031, 11074039)、福建省自然科学基金(2012J01003)和福建省新世纪优秀人才计划(JA12054)的资助。

参考文献 (References)

- [1] Eerenstein, W., Wioral, M., Prieto, J.L., et al. (2007) Giant sharp and persistent converse magnetoelectric effects in multiferroic epitaxial heterostructures. *Nature Materials*, **6**, 348-351.
- [2] Eerenstein, W., Mathur, N.D. and Scott, J.F. (2006) Multiferroic and magnetoelectric materials. *Nature*, **442**, 759-765.
- [3] Ma, J., Hu, J.M., Li, Z. and Nan, C.W. (2011) Recent progress in multiferroic magnetoelectric composites: From bulk to thin films. *Advanced Materials*, **23**, 1062-1087.
- [4] Zhou, W.P., Li, Q., Xiong, Y.Q., et al. (2014) Electric field manipulation of magnetic and transport properties in SrRuO₃/Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃ heterostructure. *Scientific Reports*, **4**, 6991-6996.
- [5] Wang, Z.G., Zhang, Y., Wang, Y.J., et al. (2014) Magnetoelectric assisted 180° magnetization switching for electric field addressable writing in magnetoresistive random-access memory. *ACS Nano*, **8**, 7793-7800.

- [6] 段纯刚 (2009) 磁电效应研究进展. *物理学进展*, **29**, 215-237.
- [7] Coey, J.M.D., Berkowitz, A.E., Balcells, L., et al. (1998) Magnetoresistance of magnetite, *Applied Physics Letters*, **72**, 734-736.
- [8] Naftalis, N., Bason, Y., Hoffman, J., et al., (2009) Anisotropic magnetoresistance and planar Hall effect in epitaxial films of La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃. *Applied Physics Letters*, **106**, 023916.
- [9] Thiele, C., DÖrr, K., Bilani, O., et al. (2007) Influence of strain on the magnetization and magnetoelectric effect in La_{0.7}A_{0.3}MnO₃/PMN-PT(001) (A=Sr,Ca). *Physical Review B*, **75**, 054408.
- [10] Chen, S.Y., Ye, Q.Y., Wang, D.H., et al. (2011) Effect of electric field on magneto-transport properties in La_{2/3}(Ca_{0.6}Ba_{0.4})_{1/3}MnO₃/Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ laminated composite. *Journal of Applied Physics*, **109**, Article ID: 07D723.
- [11] Yang, Y.J., Yang, M.M., Luo, Z.L., et al. (2012) Large anisotropic remnant magnetization tunability in (011)-La_{2/3}Sr_{1/3}MnO₃/0.7Pb(Mg_{2/3}Nb_{1/3})O₃-0.3PbTiO₃ multiferroic epitaxial heterostructures. *Applied Physics Letters*, **100**, Article ID: 043506.
- [12] Zheng, M., Li, X.Y., Yang, M.M., et al. (2013) Coupling of magnetic field and lattice strain and its impact on electronic phase separation in La_{0.335}Pr_{0.335}Ca_{0.33}MnO₃/ferroelectric crystal heterostructures. *Applied Physics Letters*, **103**, Article ID: 263507.