

$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ -PZT 双层膜中的磁电耦合

杨全民¹, 张宁²

(1. 连云港师范高等专科学校物理系, 江苏 连云港 222006)

(2. 南京师范大学物理科学与技术学院, 江苏 南京 210097)

[摘要] 讨论了 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ -Pb(Zr, Ti) O_3 双层膜的磁电 (ME) 效应. $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 粉料由溶胶-凝胶法制成, 经 1300 K 热压并在 1573 K 高温下烧结而成. 在该双层膜中测量到了很强的磁电相互作用. 相较于厚膜型 (tape casting) 复合样品, 该双层膜显示出更为优良的 ME 耦合. 反映其 ME 耦合效应强弱的电压系数 α_E 是在一定的磁场、温度和频率下测得的. 横向耦合要比纵向耦合更为强烈, 并在 225 K 时 ME 电压系数达到峰值. 分析表明由磁场和频率变化导致的 ME 系数变化的实验值与理论值符合的很好.

[关键词] ME 效应, 双层膜, 锰钙钛矿, 锆钛酸铅

[中图分类号] TG111 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1001-4616(2006)01-0044-04

Magnetoelectric Coupling in Bilayers of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ -PZT

Yang Quanmin¹, Zhang Ning²

(1. Department of Physics, Lianyungang Higher Teacher's School, Lianyungang 222006, China)

(2. School of Physical Science and Technology, Nanjing Normal University, Nanjing 210097, China)

Abstract: The synthesis and magnetoelectric (ME) characterization of bilayers of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ -Pb(Zr, Ti) O_3 are discussed. The $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ powder is prepared with a sol-gel glue, then hot-pressed at 1300 K and sintered at 1573 K. A very strong ME interactions are measured for the bilayers. The bilayers exhibit superior ME coupling compared to thick film composites prepared by tape casting process. Data on ME voltage coefficient α_E have been obtained as a function of bias magnetic field and temperature. The transverse coupling is stronger than the longitudinal interactions and a maximum in the ME voltage coefficient is measured at 225 K. There is excellent agreement between theory and data for the field of ME coefficients.

Key words: ME effect, bilayer, manganese perovskite, lead zirconate titanate

0 引言

近半个世纪以来, 磁电 (ME) 效应由于在传感器制备领域的广阔应用前景以及其深刻的物理内涵而引发了持续和广泛的兴趣^[1,2]. ME 效应表现为外磁场诱导的解电极化或外电场诱导的磁性变化. 这意味着 ME 效应材料应同时具有铁磁性及铁电性^[3]. 这样的单质材料是极少见的. 因此, 同时包含铁磁相及铁电相的复合材料成为实现 ME 效应的主要选择^[4]. 至今已制备出多类 ME 复合材料, 其中既有块材, 例如 $\text{Ni}(\text{Co}, \text{Mn})\text{Fe}_2\text{O}_4$ - BaTiO_3 和 CoFe_2O_4 - $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ (PZT)^[5,6], 也有多层膜, 例如 NiFe_2O_4 -PZT 和聚氟乙烯 (Terfenol-D)-PZT^[7,8] 等.

本文所说的块材应该是铁磁-铁电两相混合物. 在该类混合物中, 理想的铁磁材料应具有可忽略的导电, 这样才不会因漏电流而导致铁电相解电性质的损失. 而完全不导电的铁磁材料是极少的, 这使得混合物块材在 ME 效应研究中前景暗淡, 至少目前看来如此. 因此, 近年来 ME 材料的研究多倾向于多层复合物. 在多层膜材料中由于无须考虑铁磁层的导电性, 从而使得铁磁层材料的选择极其广泛. 在多层膜系统

收稿日期: 2005-09-28.

作者简介: 杨全民, 1958—, 副教授, 主要从事凝聚态物理的教学与研究. E-mail: yqm616@sina.com

中,电磁耦合的发生源于层间的机械张力.多层复合物,包括铁氧体-PZT 和 Terfenol-PZT,近年来已有较多研究^[8-12].

自 20 世纪 90 年代以来,锰钙钛矿 La_{1-x}M_xMnO₃ (M:Ca、Sr、Ba 等)因其表现出的巨磁电阻效应、电荷有序性以及磁致结构相变等物理性质而受到广泛关注^[13]. 不含二价离子的母相氧化物是反铁磁性绝缘体. 二价离子置换导致的铁磁态和金属导电性是由 Mn³⁺ 和 Mn⁴⁺ 离子之间的双交换作用而引起. 对 La_{1-x}Sr_xMnO₃, 当 $x > 0.1$ 时显示铁磁性; 当 x 由 0.1 变化到 0.45 时,其居里温度从最小值 150 K 变化到最大值 375 K. 另外,锰钙钛矿材料也被发现有较大的磁致伸缩效应^[14]. 这导致了锰钙钛矿可以作为 ME 多层复合物中铁磁层材料的一个选择. 另一方面,铁磁性锰酸盐在结构上以及热力学性质上与同样具有钙钛矿结构的 PZT 是相适配的,这是获得具有良好界面耦合的无缺陷层状材料的关键因素^[13].

本文讨论了铁磁性镧锶锰氧 (LSMO) 和铁电性锆钛酸铅 (PZT) 组成的双层膜的合成及其 ME 效应. 对于由涂覆膜层叠 (tape casting) 方法制备的 La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃-PZT 和 La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃-PZT 双层膜及多层膜已有过系统的研究^[15]. 在一定频率的偏置磁场和温度下,对 ME 耦合的测量发现:LSMO-PZT 的耦合强度要比 LCOM-PZT 强,双层膜的 ME 耦合比多层膜强. 但测量 ME 电压系数后发现其数值比理论值小,虽然 X 射线衍射显示样品不存在杂相. 另外发现 ME 参数值与烧结温度密切相关. 因此一种观点认为接触面之间的金属离子扩散是导致 ME 效应弱化的可能原因.

本文所研究的双层膜是用球磨后烧结的 PZT 与由溶胶-凝胶法制得的 La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ (LSMO) 胶合而成. 之所以将 LSMO 的成份选择为 La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃, 是因为其具有高于室温的居里温度 (~365 K) 及够高的磁致伸缩效应 ($\Delta L/L = 18 \times 10^{-6}$)^[14]. LSMO 厚膜层是经 1 300 K 热压 (hot pressing) 后,再经 1 500—1 650 K 的高温烧结而成. 实验显示,这样制备的 LSMO 块材具有良好的磁性参数及高度的致密性. 与涂敷膜层叠方法制备的多层膜相比,这样的双层膜在低频下显示出强得多的 ME 耦合.

1 样品制备及表征

首先,由溶胶-凝胶法制得锰钙钛矿 La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ 粉末样品. 其具体过程见文献[16]. 将由此制得的 LSMO 前驱粉体加压制成直径为 10 mm、高度为 15 mm 的柱状体,并采用热压炉在 7 MPa、1 300 K 下热压 10 h. 热压后的样品进一步在 1 573 K 温度下烧结以得到致密的具有良好磁性参数的 LSMO 样品. 经切割即可得所需厚度的 LSMO 薄片. 图 1 给出了 1 573 K 温度烧结的 X-射线衍射 (XRD) 谱. 该图显示如此制备的 LSMO 样品不存在任何杂相,并且具有正交型钙钛矿结构,空间群为 Pbnm. 由该 XRD 谱可估算出同成份单晶样品的理论密度为 6.41 g/cm³. 实际上,由于该类复合氧化物中存在大量缺陷,即使单晶样品也很难达到上述理论值,通常都不超过 6.10 g/cm³. 而采用排水法测得本文所述样品的密度为 5.84 g/cm³. 这一数值比同温度烧结的非热压样品的密度 (5.29 g/cm³) 高得多.

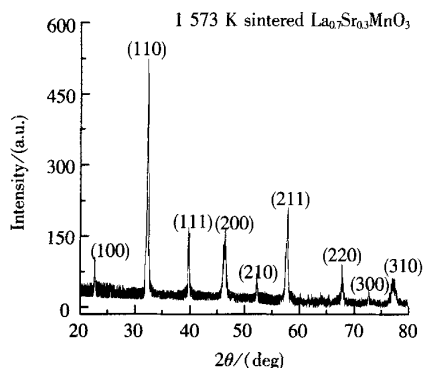


图 1 热压制备的并经 1 573 K 烧结的 La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ 样品的 X-射线衍射谱

2 结果与讨论

图 2 显示了样品饱和磁化强度 M_s 随烧结温度的变化. 其中 M_s 由振动样品磁强计所测得的磁化曲线 (见图 2 嵌图) 获得. 由图 2 可见,样品的 M_s 随烧结温度的提高不断提高,但显示趋向饱和. 这意味着尽管热压样品已有较高的致密度,但提高烧结温度仍可进一步提高其致密度和结晶度.

所制备的双层膜样品为直径 9 mm 的圆片状,每层厚 0.5 mm,其中 PZT 材料是购买的成品 Pb(Zr,Ti)O₃^[17]. 将购得的 PZT 材料在 425 K 温度下极化,并在垂直于样品平面,强度约为 30—50 kV/cm 的电场中冷却至室温,然后再与 LSMO 粘合. 有多种粘合剂可用于制备弹性耦合双层膜. 我们尝试过的粘合剂包括: ① 快干型环氧基树脂,② 含银环氧化物及硬化剂,③ 缓干型环氧基树脂及硬化剂. 实验显示,缓干型环氧基树脂及硬化剂,且树脂层为 0.01 到 0.02 mm 时具有最好的粘合效果,即能使双层膜达到最佳弹性耦

合.

将样品放入有偏置磁场 H 并附带交变磁场 δH 的测量腔中. 样品两端的电势差放大后连接到示波器或锁相放大器中. ME 电压系数可以通过关系 $\alpha_E = \delta E / \delta H = \delta V / i \delta H$ 计算获得, 其中 i 是样品中 PZT 材料的厚度. 在两个不同方向的磁场中分别对样品进行测量. 磁场 H 及 δH 沿平行于样品平面情况下测得的 ME 电压称为横向系数, 并记为 $\alpha_{E \cdot 31}$, 而 H 及 δH 沿垂直于样品平面方向下测得的 ME 电压称为纵向系数, 并记为 $\alpha_{E \cdot 33}$. ME 系数的测量是在一定频率的磁场和温度下进行的. 液氮玻璃杜瓦和非金属样品池被用来研究 ME 效应与温度变化之间的关系.

图 3 显示了双层膜样品 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ -PZT 中横向系数 $\alpha_{E \cdot 31}$ 及纵向系数 $\alpha_{E \cdot 33}$ 随偏置磁场强度的变化情况, 这些数据是在室温及频率为 100 Hz 的交变磁场中测得的. 我们首先考虑横向耦合. 随着磁场强度 H 的增加, $\alpha_{E \cdot 31}$ 也增加, 当 H 增大到 150 Oe 时, $\alpha_{E \cdot 31}$ 达到峰值, 但随着 H 的进一步增加, $\alpha_{E \cdot 31}$ 从峰值很快下降, 并当 $H > 1\,000$ Oe 后逐渐降至零. 纵向系数 $\alpha_{E \cdot 33}$ 随着 H 的增加表现出与横向系数 $\alpha_{E \cdot 31}$ 相似的增减特性, 但 $\alpha_{E \cdot 33}$ 的峰出现在 $H = 1\,800$ Oe 处. 并且 $\alpha_{E \cdot 33}$ 最大值要比 $\alpha_{E \cdot 31}$ 的最大值小很多.

据文献报道, 在镍铁氧体(单晶)-PZT 中 $\alpha_{E \cdot 31}$ 最大值可达 $400 \text{ mV/cm} \cdot \text{Oe}^{[8]}$, Terfenol-PZT 中最大值为 $4\,680 \text{ mV/cm} \cdot \text{Oe}^{[11]}$, 而在钴或镍(单晶)-PZT 中为 $50\text{--}600 \text{ mV/cm} \cdot \text{Oe}^{[12]}$. 图 3 显示, $\alpha_{E \cdot 31}$ 可达 $50 \text{ mV/cm} \cdot \text{Oe}$, 尽管该数值并不算很大, 但从样品制备的复杂性和成本考虑, 本文讨论的 LSMO-PZT 双层膜应更具应用价值.

另外, 图 3 中所显示的结果也比我们用涂覆膜层叠(tape casting)方法制备的 LSMO-PZT 双层和多层膜的 ME 相互作用强得多^[15]. 我们曾研究了 tape casting 方法制备的, 膜厚在 20—40 nm 之间的双层膜和多层膜样品在低频下的 ME 效应. 观察了它们磁电耦合, 所得的 α_E 值均比图 3 中显示的数据要小 1—2 个数量级. 并且发现, 在高温下制备的 tape casting 多层膜样品具有更微弱的 ME 耦合及很低的磁电系数. 这现象证明高温导致了锰酸盐及 PZT 中的金属离子在接触层间扩散加剧, 从而部分地破坏了 PZT 的铁电性.

图 3 中显示的数据及磁场的依赖关系与 LSMO 的磁致伸缩和压电效应有关. 我们建立了一套理论模型用以解释双层膜样品中的 ME 效应^[18]. 该合成物可被视为一种具有压电层和磁致伸缩层的均匀介质. 我们引进一个接触面耦合系数 k 来考虑不能近似于理想化的接触层, 用弹性方程和静电方程来估算横向和纵向场中的 ME 系数^[18]. 通过该模型, 估计 $\alpha_{E \cdot 33}$ 将由于磁致伸缩系数的微弱及退磁场而变得很小, 这个设想与图 3 中的数据符合得很好. 对 $\alpha_{E \cdot 31}$ 的估计结果亦显示于图 3(实线), 将其与图 3 中的实验值相比较, 可估计出接触面耦合系数 $k = 0.2$. 由此可见, α 的数值及其与磁场的依赖关系这两者的实验值与理论值符合得很好. 另外, 实验显示 $\alpha_{E \cdot 31}$ 及 $\alpha_{E \cdot 33}$ 随温度变化并不明显, 当温度介于 80 K 到 300 K 之间时, $\alpha_{E \cdot 31}$ 的变化不超过 25%, 并在 225 K 达到最大; 而 $\alpha_{E \cdot 33}$ 在上述温度区间内基本无变化.

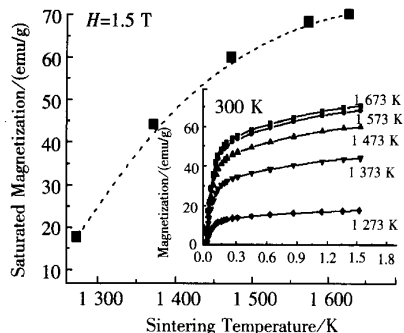


图 2 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 样品的饱和磁化强度随烧结温度的变化关系

嵌图: 不同温度烧结的 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 样品磁化曲线

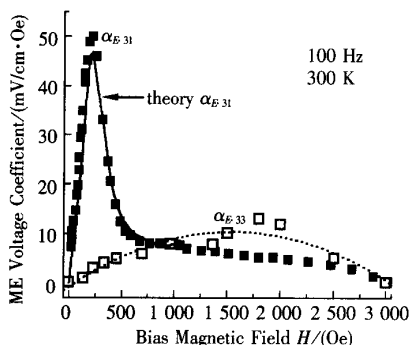


图 3 LSMO-PZT 双层膜的横向 ME 系数 ($\alpha_{E \cdot 31}$) 及纵向 ME 系数 ($\alpha_{E \cdot 33}$) 随偏置磁场 H 变化的关系(实心及空心点)

实线: $\alpha_{E \cdot 31}$ - H 的理论值曲线, 虚线: $\alpha_{E \cdot 33}$ - H 的拟合曲线

3 结论

在本文中, 我们主要讨论了用铁磁性镧锶锰氧和压电材料 PZT 制成双层膜的磁电相互作用. 在下列条件下测量了 ME 耦合最大值: ① 样品中的锰酸盐由热压及 1 573 高温下烧结而成; ② 用慢干型环氧化物粘合 LSMO 与 PZT 层, 其中粘合技巧要解决很多问题, 诸如在接触面引起不纯或导致烧结层微弱的 ME

耦合.我们在双层膜 LSMO-PZT 样品中测量到了高于多层膜 2—10 倍的 ME 耦合.对 ME 系数的测量是在一定的偏置磁场、频率和温度下进行的.分析显示 α_E 随 H 变化的理论值与实验值符合得很好.

[参考文献]

- [1] Busch-Vishniac I J. Trends in electromechanical transduction [J]. Phys Today, 1998, 51(7): 28—34.
- [2] Fujimura N, Ishida T, Yoshimura T, et al. Epitaxially grown YMnO₃ film: New candidate for nonvolatile memory devices [J]. Appl Phys Lett, 1998, 69(7): 1011—1013.
- [3] Landau L D, Lifshitz E M. Electrodynamics of Continuous Media [M]. Oxford: Pergamon, 1960: 119.
- [4] Suchetelene J Van. Product properties: A new application of composite materials [J]. Philips Res Rep, 1972, 27(1): 28—37.
- [5] Boomgaard J van den, Born R A J A. Sintered magnetoelectric composite material BaTiO₃-Ni(Co, Mn)Fe₂O₄ [J]. J Mater Sci, 1978, 13(7): 1538—1548.
- [6] Boomgaard J van den, Run A M J G Van, Suchetelene J Va. Piezoelectric-piezomagnetic composites with magnetoelectric effect [J]. Ferroelectrics, 1976, 10(1/4): 295—298.
- [7] Ryu J, Carazo A V, Uchino K, et al. Magnetoelectric properties in piezoelectric and magnetostrictive laminate composites [J]. Jpn J Appl Phys, Part 1, 2001, 40(8): 4948—4951.
- [8] Srinivasan G, Rasmussen E T, Gallegos J, et al. Magnetoelectric bilayer and multilayer structures of magnetostrictive and piezoelectric oxides [J]. Phys Rev B, 2001, 64(21): 214408-1—214408-6.
- [9] Wan J G, Wang X W, Wu Y J, et al. Magnetoelectric CoFe₂O₄-Pb. Zr, Ti. O₃ composite thin films derived by a sol-gel process [J]. Appl Phys Lett, 2005, 86(12): 122501-1—122501-3.
- [10] Mori K, Wuttig M. Magnetoelectric coupling in terfenol-D/polyvinylidenedifluoride composites [J]. Appl Phys Lett, 2002, 81(1): 100—101.
- [11] Wan J G, Liu J M, Chand H L W, et al. Giant magnetoelectric effect of a hybrid of magnetostrictive and piezoelectric composites [J]. J Appl Phys, 2003, 93(12): 9916—9919.
- [12] Dong S, Li J F, Viehland D. Giant magneto-electric effect in laminate composites [J]. IEEE Trans Ultrason Ferroelectr Freq Control, 2003, 50(1): 10—15.
- [13] Ramirez A P. For a review on ferromagnetic manganites [J]. J Phys Condens Matter, 1997, 9(39): 8177—8199.
- [14] Cao Q Q, Wu J, Gu K M, et al. Large magnetostriction effect in bulk (La_{1-x}Sm_x)_{2/3}Sr_{1/3}MnO₃ [J]. J Appl Phys, 1999, 85(4): 4494—4499.
- [15] Srinivasan G, Rasmusen E T, Levin B J, et al. Magnetoelectric effects in bilayers and multilayers of magnetostrictive and piezoelectric perovskite oxides [J]. Phys Rev B, 2002, 65(13): 134402-1—134402-7.
- [16] Zhang N, Ding W P, Guo Z B, et al. Giant uniaxial piezoresistance in GMR perovskite La_{0.85}Sr_{0.15}MnO₃ [J]. Phys Lett A, 1996, 219(2): 319—324.
- [17] Srinivasan G, Rasmussen E T, Hayes R. Magnetoelectric effects in ferrite-lead zirconate titanate layered composites: The influence of zinc substitution in ferrites [J]. Phys Rev B, 2003, 67(1): 014418-1—014418-4.
- [18] Bichurin M I, Petrov V M, Kiliba Yu V, et al. Magnetic and magnetoelectric susceptibilities of a ferroelectric/ferromagnetic composite at microwave frequencies [J]. Phys Rev B, 2002, 66(2): 134404-1—134404-5.

[责任编辑: 丁蓉]