

多铁性磁电复合薄膜

何泓材, 林元华, 南策文*

清华大学材料科学与工程系, 新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室, 北京 100084

* 联系人, E-mail: cwnan@tsinghua.edu.cn

2007-12-05 收稿, 2008-02-20 接受

国家自然科学基金(批准号: 50621201, 10574078)和国家重点基础研究发展计划(编号: 2002CB613303)资助项目

摘要 多铁性材料由于其不但具有单一的铁性(如铁电性、铁磁性和铁弹性), 而且由于不同铁性之间的耦合协同作用会产生新的磁电效应, 在换能器、传感器、存储器等高新技术领域具有巨大应用潜力。其中, 磁电复合薄膜由于具有良好的微电子工艺兼容特性和良好的性能, 并存在许多尚未解决的物理问题, 使得磁电复合薄膜的研究成为众多研究者关注的热点。从实验和理论两个方面介绍了目前多铁性磁电复合薄膜的研究现状。综述了 1-3 柱状结构、0-3 颗粒复合结构和 2-2 叠层结构等几种典型结构的磁电复合薄膜的实验制备和性能, 同时介绍了用格林函数方法、相场模型和从头算方法等几种理论工具对磁电复合薄膜模拟计算的结果。最后, 指出了目前存在的问题和发展趋势。

关键词

多铁性
磁电效应
薄膜
复合材料

铁性(ferroic)材料(如铁电、铁磁材料)是一大类非常重要的先进功能材料, 广泛应用于换能器、传感器、敏感器等电子器件, 在传感、驱动、存储及智能系统等高新技术领域占主导地位。在器件微型化、需求多样化的现代生产生活中, 越来越迫切地需要同时具备多种功能的材料, 多铁性(multiferroic)材料就是其中的一类典型代表。多铁性材料同时具备铁电、铁磁等多种铁性, 而且由于不同铁性之间的耦合作用而具有磁电效应(magnetoelectric effect)等新的性能, 大大开拓了铁性材料的应用范围。这类材料的发现, 为发展基于铁电-磁性集成效应的新型信息存储处理以及磁电器件等技术提供了巨大的潜在应用潜力, 多铁性材料已成为当前国际上一个新的研究热点^[1]。

磁电效应是在材料外磁场作用下能够产生介电极化(即正磁电效应: $P=\alpha H$)或者在外电场作用下产生磁极化的特性(即逆磁电效应: $M=\alpha E$), 既具有磁有序和铁电有序两种有序结构共存, 同时两种有序结构之间又存在一定形式耦合。这里 α 是表征磁电材料性能的磁电系数(也可表示为 $E=\alpha_E H$)。磁电系数越大, 表明磁电转换效率越高, 即磁有序与铁电有序之间的耦合越强。

从组成上来看, 磁电材料可分为单相磁电材料和复合磁电材料^[2,3]。单相磁电材料是指本身具有磁电效应的多铁性材料, 而复合磁电材料是指单相本身并不具有磁电效应, 通过不同组成相之间的某种耦合作用产生磁电效应的一类多相多铁性材料。

早在 1894 年居里预言了磁电效应的存在^[4], 从此掀开了研究磁电材料的序幕。但直到 1961 年, 线性磁电效应才首次在低温下的 Cr_2O_3 晶体被观测到^[5,6]。但是, 其磁电效应很弱。随后, 在十多种不同系列(如钇铁石榴石、硼酸物、稀土铁酸盐和磷酸盐)的单相材料中^[7-9], 也发现了弱的磁电效应, 但单相多铁性磁电材料的研究一直处在缓慢的发展时期。直到近四年来, 对单相多铁性磁电化合物的研究又重新掀起了热潮。首先是在 ReMnO_3 这类稀土锰氧化物中, 观察到其介电温谱在不同的外加磁场下表现出了不同的行为, 表明磁场对介电性有调控作用^[10]。最近, 关于 BiFeO_3 的薄膜材料的研究^[11,12], 报道了室温下具有良好的铁电性和铁磁性, 同时居里温度在室温以上, 引起了研究者的广泛关注。随后, 许多工作致力于用掺杂等手段来提高这些单相多铁性化合物的性能, 希望能够在室温下实现优异的铁电性和

铁磁性共存, 以及磁电耦合效应^[13]。目前, 以 BiFeO_3 为代表的多铁性化合物体系, 已形成一个世界范围的单相多铁性磁电材料的研究热潮。但目前, 单相多铁性磁电化合物要么居里温度很低, 要么磁电效应很微弱, 因而限制了它的实际应用。寻找室温以上具有强磁电耦合效应的单相多铁性化合物, 已成为多铁性研究领域一个重要的方向。

在另一方面, 通过复合铁电/压电材料和磁致伸缩材料, 以两相之间的应力/应变耦合传递可实现铁电-铁磁之间的耦合, 这种由铁电/压电材料和磁性材料复合在一起的磁电材料就是多铁性磁电复合材料^[14,15]。自从1974年Van Run等人^[16]报道 BaTiO_3 - CoFe_2O_4 复合陶瓷的磁电系数比 Cr_2O_3 大近两个数量级以来, 人们开始关注复合磁电材料。目前, 块体复合磁电材料按其相组分, 可以大致分成陶瓷复合材料(例如, BaTiO_3 -铁氧体复合陶瓷^[17,18], $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ (PZT)-铁氧体复合陶瓷^[19,20]、陶瓷-金属复合材料(例如, PZT与铽镝铁合金($\text{Tb}, \text{Dy})\text{Fe}$ (Terfenol-D)的黏结复合材料^[21~23])、高分子基复合材料(例如, Terfenol-D和PZT颗粒与高分子基体组成的三相复合材料^[24~27])三类。按照连通型结构, 又可以分为0-3颗粒复合、2-2叠层结构、1-3柱状结构等复合材料。

相比于块体磁电复合材料, 磁电复合薄膜材料具有独特的优越性, 例如, (1) 复合材料中的铁电/压电相与磁致伸缩相可以在纳米尺度上进行控制和调节, 可在纳米尺度上研究磁电耦合机理; (2) 块体材料中不同相之间的结合通过共烧或黏结的方式结合在一起, 界面损耗是一个不容忽视的问题, 在薄膜中, 可实现原子尺度的结合, 有效降低界面耦合损失; (3) 通过控制实验条件, 把晶格参数相近的不同相复合在一起, 可获得高度择优取向甚至超晶格复合薄膜, 有利于研究磁电耦合的物理机理; (4) 多铁性磁电薄膜可以用于制造集成的磁/电器件, 如微型传感器、MEMS器件、高密度的信息储存器件等。

近年来, 随着薄膜制备技术的发展, 使得制备优质复杂结构的复合薄膜成为可能, 于是多铁性磁电复合薄膜迅速成为众多研究者关注的热门方向。特别是最近三年来, 许多材料研究工作者从实验和理论方面做了大量工作, 使得多铁性磁电复合薄膜的研究取得了较大进展。本文将从实验和理论两个方面综述目前多铁性磁电复合薄膜的研究现状, 并分析指出其存在的问题和挑战。

1 磁电复合薄膜的实验研究

实验上, 由于磁电复合薄膜涉及多种成分的复合, 比较常见的是用激光脉冲沉积法(PLD)和溶胶-凝胶旋涂法来制备, 这两种方法都可以方便地控制复合薄膜的成分。通过调节制备过程中的工艺参数, 可以得到不同结构的薄膜, 按照复合结构来分类, 我们可以把磁电复合薄膜分为1-3、0-3、2-2等结构类型, 本节将按照不同结构类型评述磁电复合薄膜的实验研究进展。

1.1 1-3型柱状复合磁电薄膜

2004年, Zheng等人^[28]报道了用激光脉冲沉积(PLD)法在 SrTiO_3 单晶基片上制备 BaTiO_3 - CoFe_2O_4 纳米1-3结构复合薄膜, 同年9月, 又报道了相关结果^[29], 立刻引起了广泛关注。Zheng等人选用具有高压电性能的 BaTiO_3 和具有高磁致伸缩性的 CoFe_2O_4 的复合陶瓷(0.65BaTiO_3 - $0.35\text{CoFe}_2\text{O}_4$)为靶材, 用PLD方法在 900°C 以上高温沉积, 在(001) SrTiO_3 单晶基片上, BaTiO_3 - CoFe_2O_4 异质外延自组装产生相分离, 得到的复合薄膜中 CoFe_2O_4 形成纳米柱镶嵌在 BaTiO_3 基体中呈阵列分布, 形成了1-3结构的复合薄膜, 如图1所示。

这种 BaTiO_3 - CoFe_2O_4 复合薄膜的性能如图2所示, 同时呈现了良好的铁电、压电和铁磁性能, 分别与对应的单相 BaTiO_3 和 CoFe_2O_4 性能相当。实验发现, 这种1-3结构的纳米复合薄膜在铁电居里温度附近, 其磁化强度随温度的变化出现了异常变化, 如图2(c)所示, 表明这种复合薄膜具有磁电耦合效应, 即在铁电居里温度附近, BaTiO_3 从铁电到顺电相转变通过弹性相互作用影响到 CoFe_2O_4 的磁化强度。虽然这只是间接、定性地证实薄膜中的磁电耦合效应, 没有直接测量到复合薄膜的磁电耦合性能, 但这是第一次在复合薄膜中发现磁电耦合效应的报道。

随后, 该课题组又用同样的方法在 SrTiO_3 单晶基片上制备得到了 BiFeO_3 - CoFe_2O_4 复合1-3结构^[30], 并就这个体系开展了一系列工作^[31,32]。重要的是, 他们近来在这个结构中, 利用扫描探针显微镜观察到了由施加电场诱导磁化翻转的现象(图3), 由此表明在这种1-3柱状纳米结构中存在着磁电耦合效应, 从而给出了薄膜中磁电耦合效应的直接证据。他们首先通过磁力显微镜(MFM)观察到了电极化之后的复合薄膜出现了磁畴翻转, 证明了两个复合相之间存在

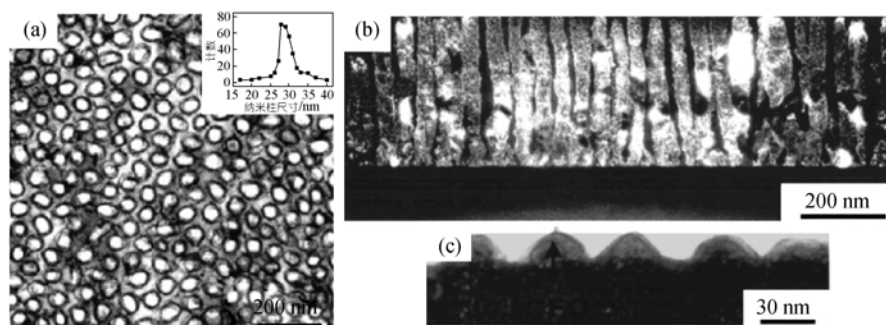


图1 在SrTiO₃单晶基片外延生长的BaTiO₃-CoFe₂O₄纳米1-3复合薄膜的形貌 [28,29]

(a) TEM 平视形貌像; (b) TEM 截面暗场像; (c) TEM 截面明场像, 显示了 CoFe₂O₄ 纳米柱露头

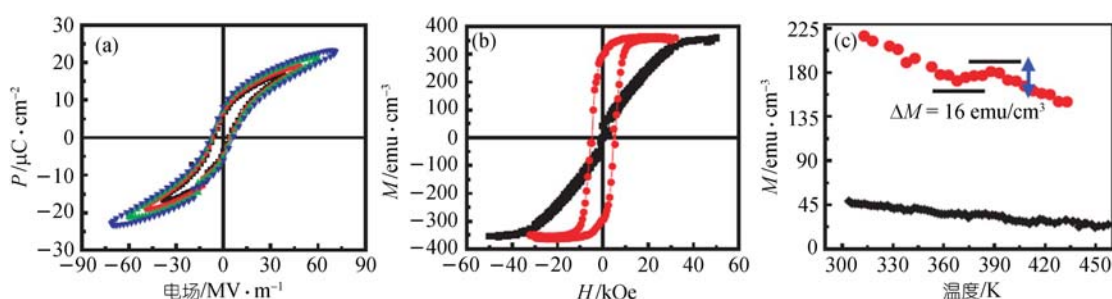


图2 BaTiO₃-CoFe₂O₄ 复合薄膜的性能

(a) 电滞回线; (b) 磁滞回线(1 Oe = 79.58 A/m); (c) 磁化强度随温度的变化 [28]

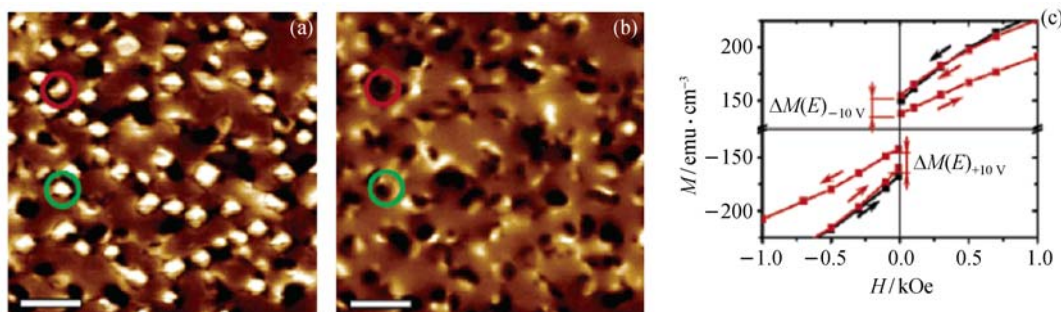


图3 复合薄膜中电场诱导磁畴翻转(a)(b)及磁化强度变化(c) [30]

着耦合. 同时还利用 SQUID 测得了电极化之后复合薄膜磁化强度的变化(图 3(c)), 并由此估算出复合薄膜的磁电敏感系数 $\alpha_{33} = \Delta M / \Delta E \approx 1.0 \times 10^{-2} \text{ G} \cdot \text{cm} / \text{V}$.

进一步, 通过选择不同取向的SrTiO₃单晶基片和控制复合薄膜两相的体积分数, 可以对复合薄膜的形貌进行调控, 得到不同形貌和结构的1-3柱状复合薄膜 [32], 如图4所示. Zheng等人从机理上对其生长过程进行了研究, 认为这是由于晶体表面能各向异性, 不同比例的钙钛矿结构BiFeO₃和尖晶石结构CoFe₂O₄在不同取向的单晶SrTiO₃基片上外延生长自组装而造成的不同结构.

从另一方面, Levin等人 [33]也生长了类似结构和形貌的 $x\text{CoFe}_2\text{O}_4-(1-x)\text{PbTiO}_3$ 复合薄膜. 但他们给出了不同解释, 认为不同的基片使薄膜处于不同的应力状态, 从而使最终的纳米复合薄膜具有不同的结构和形貌. 为了验证他们的解释, 他们利用相场方法考虑不同应力状态, 模拟了复合薄膜的生长, 得到与实验观察类似的结果.

虽然1-3柱状纳米结构复合薄膜表现出了具有较强磁电耦合的迹象, 但这种1-3柱状纳米结构复合薄膜的生长需要比较苛刻的条件, 如相当高的生长温度(大于900°C), 其纳米柱状阵列生长也是不易控制

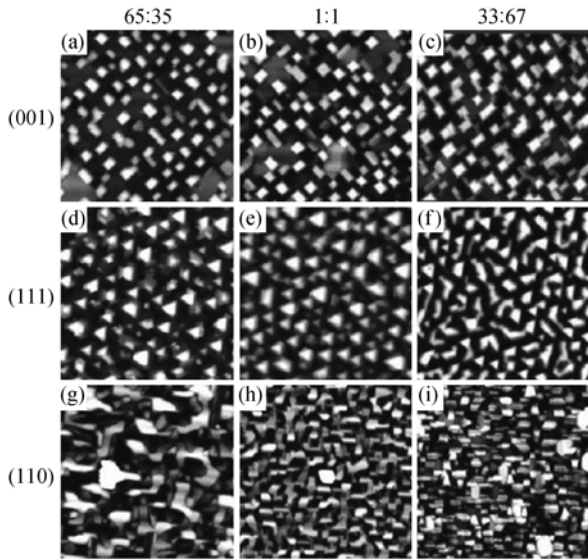


图4 不同成分的BiFeO₃-CoFe₂O₄复合薄膜^[32]

的。另一方面, 由于电阻特性较差的磁性相贯穿整个薄膜导致薄膜漏导太大, 不易直接观测到正磁电效应, 从而将使其应用受到限制。

1.2 0-3 型颗粒复合磁电薄膜

0-3 型复合磁电薄膜就是一种颗粒复合多晶薄膜。南京大学Wan等人^[34]采用溶胶-凝胶法在Pt/Ti/SiO₂/Si基片上把CoFe₂O₄和Pb(Zr,Ti)O₃前驱溶胶交替旋涂, 然后在 650°C退火 6 min, 两相在退火过程中产生分离重组, 得到了一种疑似颗粒复合薄膜, 如图 5 所示。从薄膜表面形貌来看, 似乎CoFe₂O₄以颗粒状分散在PZT基体中, 形成了 0-3 结构的多晶复合薄膜。测量表明这种薄膜同时表现出较好的铁磁、铁电响应, 并测量到磁电复合薄膜的磁电系数。近来, Zhong等人^[35]用类似的化学方法得到了 $x\text{Bi}_{0.15}\text{Nd}_{0.85}\text{Ti}_3\text{O}_{12}-(1-x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 体系的颗粒复合薄膜, 也观察到较好的铁磁、铁电性能, 并对薄膜的磁电系数进行直接测量。

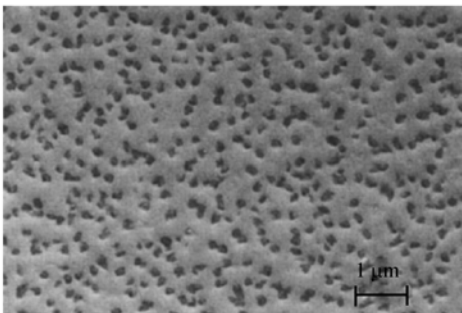


图5 溶胶-凝胶法制备磁电PZT/CFO复合薄膜的SEM形貌图^[34]

最近, Ryu等人^[36]用PLD方法在掺杂 0.5%Nb的(110)SrTiO₃基片上制备了PZT-NiFe₂O₄复合薄膜。NiFe₂O₄以纳米颗粒随机分布在PZT基体中, 如图 6 所示。这种薄膜同时表现出较好的铁磁、铁电性能。他们用不同的电压对复合薄膜进行极化, 测量了极化之后的复合薄膜的磁电系数, 结果表明在大约 0.8 MV/cm的电场作用下磁电系数达到饱和。然后用 +0.8 和 -0.8 MV/cm的电场对复合薄膜极化之后进行测量, 观察到了磁电系数随偏压静磁场的变化关系, 如图 7 所示。随着静磁场的增加, 磁电系数先增大, 到一个极大值之后开始减小, 而磁电系数 α_{E31} 相比于 α_{E33} 在更小的静磁场就达到极大值, 这些变化规律与块体磁电复合陶瓷的规律是类似的^[37]。但在这种PZT-NiFe₂O₄复合薄膜中, α_{E31} 最大约为 4 mV/(cm·Oe) (1 Oe=79.58 A/m), α_{E33} 最大约为 16 mV/(cm·Oe), 明显小于块体磁电复合陶瓷的磁电系数。一般认为在复合薄膜中基片对薄膜的约束效应导致了较小的磁电系数。

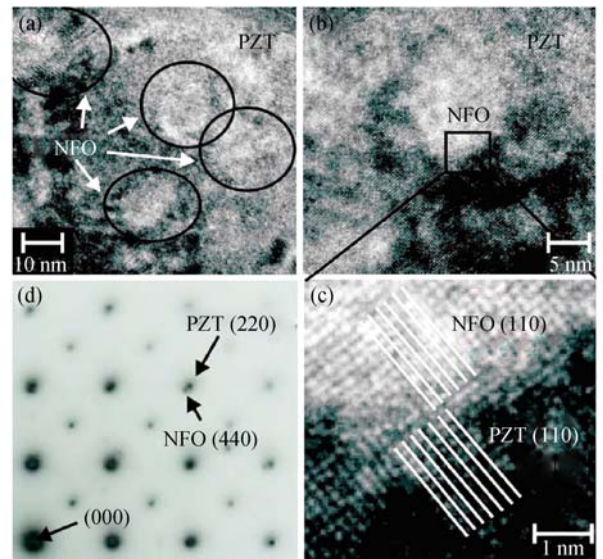


图6 PZT-NFO复合薄膜的表面形貌以及晶格衍射图^[36]

(a) 低放大倍数 HRTEM 表面形貌; (b) PZT-NFO 边界附近的 HRTEM 形貌; (c) 图(b)中所选区域的晶格像; (d) 复合薄膜选区电子衍射图

最近, Liu等人^[38]用一种改进的溶胶-凝胶方法也得到了颗粒复合的多晶薄膜。他们先将磁性相CFO和铁电相PZT的溶胶进行充分混合, 然后在Ru/SiO₂/Si基片上通过旋涂工艺得到薄膜, 从而得到了纳米尺度复合的CFO-PZT多晶复合薄膜, 其中两相颗粒粒径 5~10 nm, 如图 8 所示。在这种薄膜中,

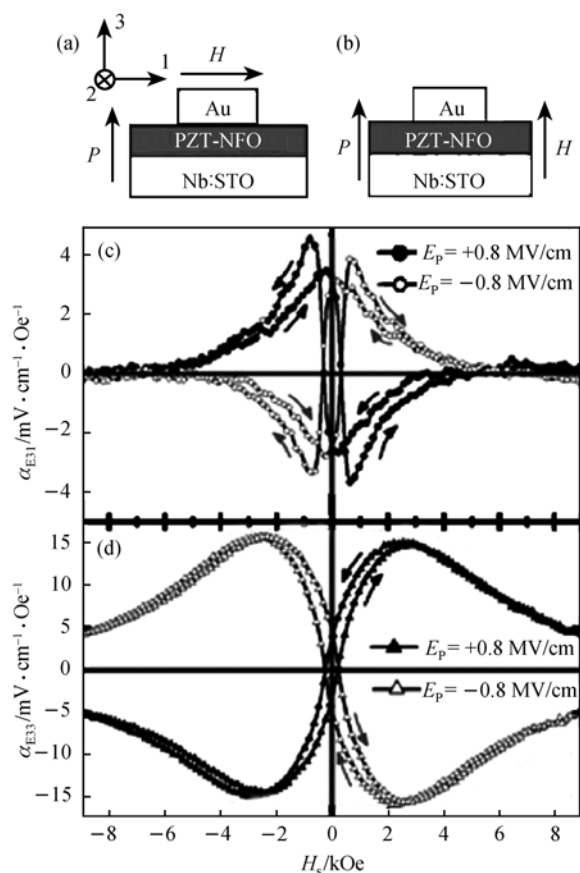


图7 磁电系数 α_{E31} (a)和 α_{E33} (b)测量示意图以及 α_{E31} (c)和 α_{E33} (d)测量结果 [36]

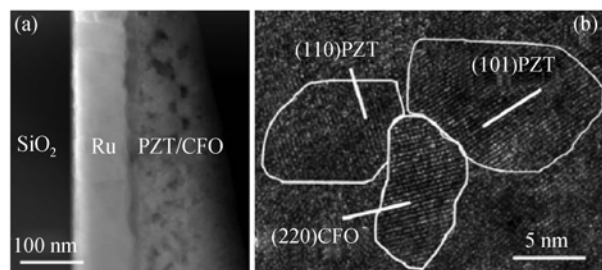


图8 多铁性CFO-PZT纳米复合薄膜的截面STEM(a)和HRTEM(b)照片 [38]

他们观察到了较强的磁电耦合效应。通过测量不同磁场环境中的电滞回线观察到了磁场诱导电极化现象。如图9所示,当垂直于膜面加1200 Oe的磁场时,复合薄膜的剩余极化值减小了22%,从而认为这种复合薄膜中具有较强的磁电耦合。但是,从其电滞回线来看,该薄膜漏导较大,因而电滞回线的变化是否是反映了真正的磁电耦合效应,还值得商榷。

对于0-3颗粒复合薄膜,也需要注意漏导的问题。

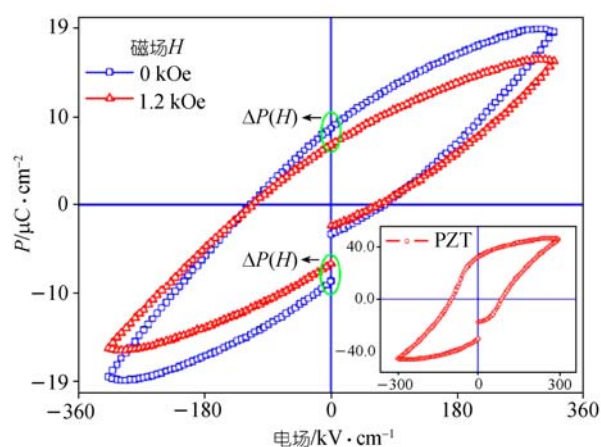


图9 多铁性CFO-PZT纳米复合薄膜的电滞回线 [38]

如若磁性相颗粒发生渗流而连通在一起,则低电阻的磁性相会引起薄膜的整体漏导,导致观测到正磁电效应有误,甚至观测不到正磁电效应。

1.3 2-2型叠层复合磁电薄膜

将铁电、铁磁两相物质一层一层地沉积在基片上就可以得到叠层结构的磁电复合薄膜。由于叠层结构薄膜受基片应力约束的影响较大,使得一段时间内,人们对这种结构并不看好。但是由于这种结构的实用性以及制备工艺易于控制,又使得人们对其进行了不断的努力尝试和探索。

Takeuchi等人 [39,40]用改进的PLD方法,通过在沉积腔中添加一个可以匀速移动的挡板实现对厚度的调制,得到了 BaTiO_3 和 CoFe_2O_4 的成分梯度复合薄膜,如图10(a)所示,在这种薄膜中,两相成分呈连续变化。通过对微区性能的测试,可以方便、高效地对两相成分对性能的影响进行研究。如图10(b)所示,在成分 $(\text{BTO})_{0.5}-(\text{CFO})_{0.5}$ 处,复合薄膜在呈现磁性的同时可以具有高达120的介电常数。但是由于微区性能的测试还存在困难,所以这种薄膜没有能够得到磁电测试结果。

更常见的2-2结构的磁电复合薄膜是用PLD制备外延薄膜,或者用化学溶液旋涂法制备得到叠层多晶薄膜。由这两种方法都能够很方便地制备优质的磁电复合薄膜。相对1-3和0-3型复合薄膜而言,2-2结构中低电阻的磁性层在面外方向被绝缘的铁电层所隔离,因而2-2结构可完全消除漏导问题。

He等人 [41,42]利用化学溶液旋涂法,将PZT和 $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{FeO}_3$ (CZFO)前驱溶胶依次旋涂在Pt/Ti/SiO₂/

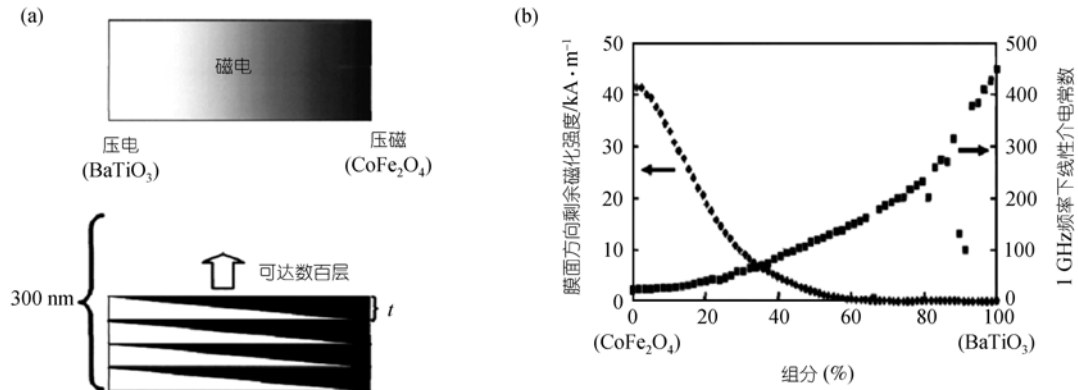


图10 BaTiO₃和CoFe₂O₄的成分梯度复合薄膜示意图(a)以及性能随成分的变化(b)^[40]

Si基片上,可以方便地得到多层结构的复合薄膜。同样按照两相不同的沉积顺序可以得到两种多层结构(如图11(a)和(b)),即基片/PZT/CZFO/PZT/CZFO(简称为PCPC)和基片/CZFO/PZT/CZFO/PZT(简称为CPCP)。其电学性能如图11(c)和(d)所示,结果表明,相比于纯的PZT薄膜,由于复合薄膜中的铁氧体相具有较低的电阻率,复合薄膜具有更大的漏电流;但是两种结构的复合薄膜之间的漏电流特性没有体现出明显的差别,对沉积顺序不敏感。而同样由于顺电相的钴铁氧体层的存在,复合薄膜的铁电性相比单相的PZT要弱一些。复合薄膜的磁性如图11(e)和(f)所示,结果显示其具有良好的铁磁性能。由于非铁磁的PZT层的存在,复合薄膜的磁化强度明显低于单相的铁氧体。而同时,由于复合薄膜中有更多的应力,根据压磁效应,复合薄膜也具有了明显低于单相铁氧体的矫顽力^[41,42]。

用溶胶-凝胶法制备得到的复合薄膜显示了良好的、同时共存的铁电、铁磁性能,分别与单相的PZT的铁电性能和铁氧体的铁磁性能基本相当。进一步研究复合结构对于复合薄膜性能的影响表明^[41],在保持复合薄膜总厚度基本一致的前提下,复合薄膜的层数不同,复合薄膜的性能也体现出相应的差异。随着铁氧体层远离基片,薄膜的饱和磁化强度逐渐增大,这是由于铁氧体层远离基片,薄膜内部的应力释放引起的。而对于铁电性能,没有明显的差异。

类似的,用PLD方法也可以方便地得到叠层结构复合薄膜。最近,Deng等人^[43]在SrTiO₃单晶基片上外延得到了BaTiO₃/NiFe₂O₄两层结构的薄膜,如图12所示,这种薄膜具有很好的外延特性,而且两层之间界面清晰。这种薄膜也同时显示出了良好的、与单相

材料相当的铁电和铁磁性能,特别值得注意的是,他们还在这种复合薄膜中直接观察到了显著的磁电响应,如图13(a)所示。通过对薄膜施加交变方波磁场激励,复合薄膜也出现了相应的方波响应电压信号,而这是两种单相薄膜所不具备的,这直观地对磁电响应信号给出了明晰的证据。同时,该响应信号还随交变磁场的幅值呈线性变化,其斜率就是磁电电压系数。借用块体磁电材料中磁电电压系数的定义: $\alpha_E = \delta V / (t \cdot \delta H)$ (其中 t 为复合薄膜的厚度),由图13(b)中线性关系的斜率可以得到该复合薄膜在垂直于薄膜方向的磁电电压系数为12 mV/(cm·Oe)。考虑到薄膜受到了较强的基片应力约束,这样磁电耦合效应已是十分可观。

Zhou等人^[44,45],Ryu等人^[46]和Ziese等人^[47]也都用PLD方法做了类似的工作。Zhou等人得到的CoFe₂O₄/PZT两层结构薄膜^[44,45],Ryu等人制备的PZT/Ni_{0.8}Zn_{0.2}Fe₂O₄多层结构薄膜^[46],Ziese等人制备的Fe₃O₄/BaTiO₃两层结构薄膜^[47],都有着良好的薄膜质量及铁电与铁磁共存的性能,同时还得到了磁电系数为15~30 mV/(cm·Oe)的磁电耦合性能。

Murugavel等人^[48,49]和Singh等人^[50,51]先后报道了用PLD方法制备的超晶格结构复合磁电薄膜,涉及Pr_{0.85}Ca_{0.15}MnO₃/Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃^[48,49]和La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃/BaTiO₃^[50,51]两个体系。在SrTiO₃单晶基片上的Pr_{0.85}Ca_{0.15}MnO₃/Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃和La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃/BaTiO₃超晶格多层薄膜都显示了良好的介电性和铁磁性,并显示出磁阻效应和磁电容效应。

1.4 准2-2型磁电薄膜

之所以称为准2-2型,是为了与前一节中的2-2型叠层复合薄膜区别开。这种准2-2型复合实际上是

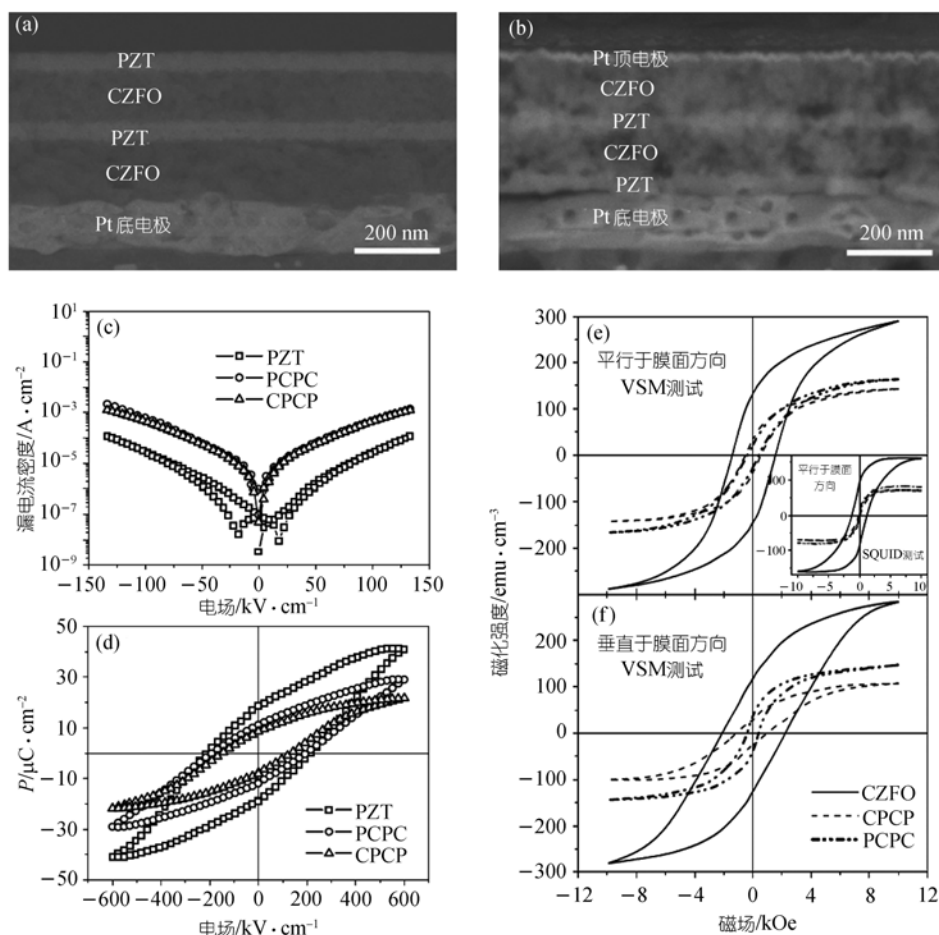


图11 CPCP和PCPC复合薄膜的显微结构(a)(b)以及电性能(c)(d)和磁性能(e)(f)^[41]

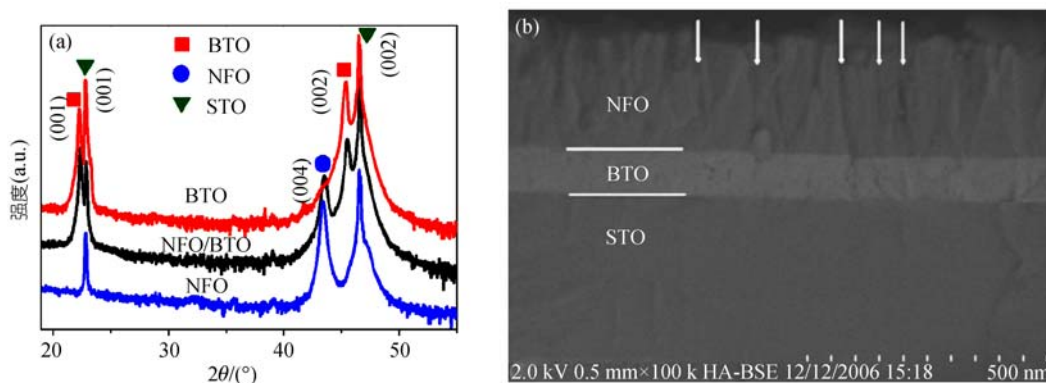


图12 PLD制备BaTiO₃/NiFe₂O₄两层结构复合薄膜的XRD图谱(a)和截面SEM形貌(b)^[43]

块体与薄膜的复合, 在铁性块体基片上直接沉积另外一种铁性薄膜, 例如, 在压电基片上沉积磁性薄膜, 或者是在磁性基片上沉积压电薄膜。

Stein等人^[52]在100 μm厚的PMN-PT单晶基片两边沉积4 μm厚的Tb₄₀Fe₆₀/Fe₅₀Co₅₀合金厚膜(如图

14(a)所示结构示意图), 性能测试表明, 磁电电压跟交流磁场幅值之间有很好的线性关系(图14(b)), 并在这种薄膜中观测到磁电系数为24 mV/(cm·Oe)。

Eerenstein等人^[53]在(100)BaTiO₃铁电单晶基片上用PLD方法沉积了40 nm厚的La_{0.67}Sr_{0.33}MnO₃

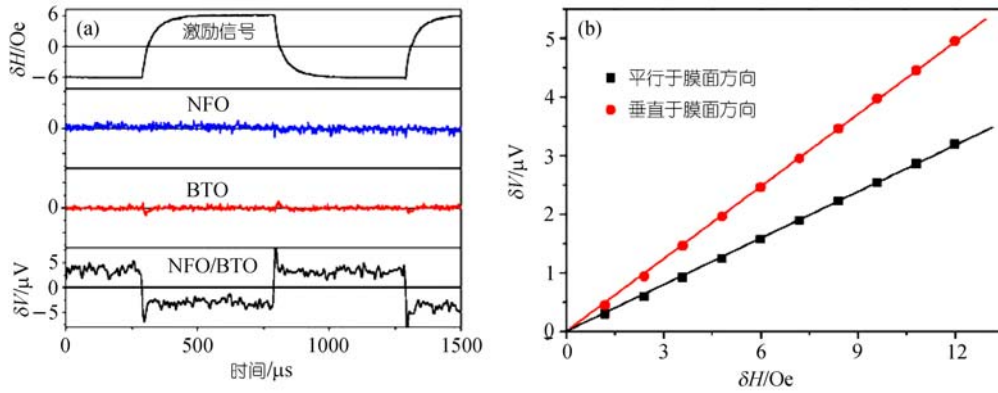


图13 PLD制备BaTiO₃/NiFe₂O₄两层结构复合薄膜磁电性能^[43]

(a) 薄膜在平行于膜面方向方波交流磁场作用下的磁电响应信号; (b) 诱导磁电电压随交流磁场的变化情况

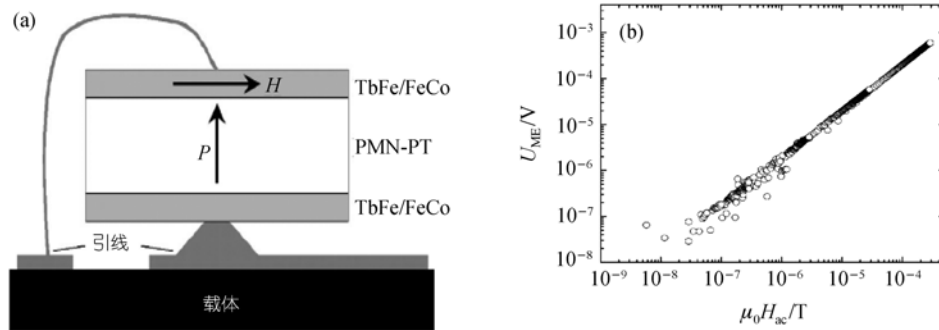


图14 磁电复合材料结构示意图(a)及磁电电压随交流磁场幅值变化关系(b)^[52]

(LSMO)薄膜. 这个结构在电场作用下, BaTiO₃ 单晶基片内的电畴发生变化, 从而产生形变. 形变作用到薄膜上, 导致 LSMO 薄膜磁结构发生变化, 如图 15 所示, 从而实现由电场控制磁极化的逆磁电效应.

Wu等人^[54,55]在La_{1.2}Sr_{1.8}Mn₂O₇ 单晶基片上外延 110 nm厚的PZT薄膜, 性能测试表明, 该结构在不同

温度下具有不同的磁电耦合性能(图 16), 接近 La_{1.2}-Sr_{1.8}Mn₂O₇ 居里温度的 120 K 时观察到较大的磁致伸缩和磁电效应, 磁电系数最大可达 600 mV/(cm·Oe). 由于具有很好的界面结合性, 与唯象热力学理论预测结果非常接近, 为理论值的 87%, 这和块体关于 2-2 型结构复合的理论预测是一致的.

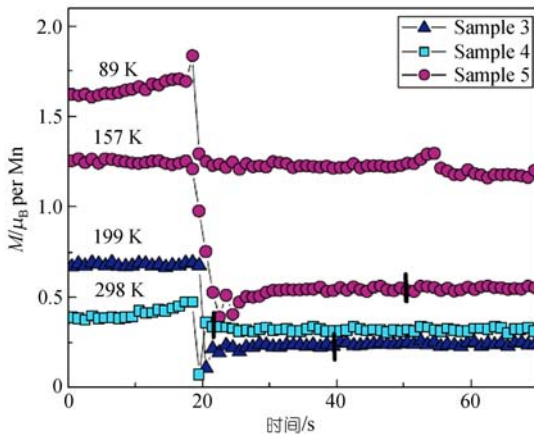


图15 薄膜中电场作用引起的磁开关现象^[53]

所加电场: 4 kV/cm (Sample 3), 10 kV/cm (Sample 4), 6 kV/cm (Sample 5)

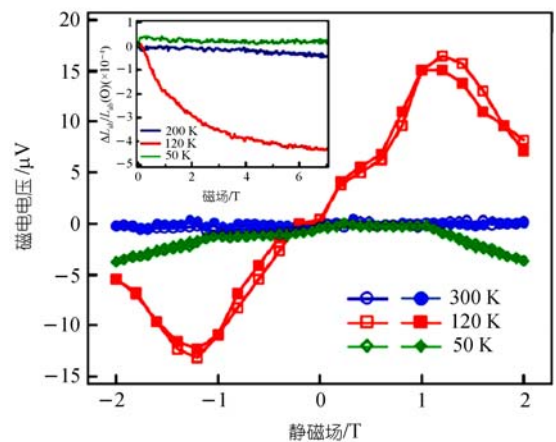


图16 不同温度磁电电压对静磁场的响应^[54]

插入图为磁致伸缩对静磁场的响应

与现有微电子工艺的兼容是磁电薄膜材料应用的必备条件. 虽然这种准 2-2 结构表现出了较好的磁电耦合特性, 但是由于这类特殊的磁电薄膜对基片有着特殊的要求, 需要基片为铁电、铁磁中的一种, 这大大限制了这类薄膜材料的应用.

2 磁电复合薄膜的理论研究

自 2004 年 Zheng 等人 [28] 报道了有关 BaTiO_3 和 CoFe_2O_4 磁电复合薄膜的实验结果之后, 关于磁电复合薄膜中耦合机理的理论工作成为人们关注的一个热点.

首先是 Nan 等人 [56] 利用格林函数方法对 BaTiO_3 和 CoFe_2O_4 磁电复合薄膜中的磁场诱导电极化(MIEP)进行了理论模拟和计算. 通过对 1-3 和 2-2 两种结构复合薄膜中的磁电耦合效应进行比较计算, 结果表明 1-3 结构薄膜的 MIEP 较大(图 17), 而完全受基片约束的 2-2 结构薄膜的 MIEP 十分微弱, 这与 Zheng 等人 [28] 的实验结果在定性上是相符的. 两种结构薄膜之间的这种差异, 主要是由于考虑了宏观的刚性基片对 2-2 结构薄膜施加了完全的约束作用. 对于块

体复合磁电材料(图 17(b)), 1-3 结构和 2-2 结构差别不大. 但是对于纳米复合薄膜(图 17(a)), 1-3 结构的磁场诱导电极化远大于 2-2 结构, 且 1-3 结构中的 MIEP 随磁场的增加呈非线性增加, 变化趋势与其中磁性相的磁致伸缩曲线基本一样, 在磁场达到 240 kA/m 以上时, CFO 的磁致伸缩达到饱和, 此时 MIEP 随磁场的增加基本不变, 也达到了饱和状态. 而 2-2 结构却由于外延磁性层受基片的完全约束作用而使其磁电耦合作用变得微弱, 导致磁场诱导电极化值很小.

Nan 等人还对体积分数对磁电耦合的影响进行了计算, 对于复合薄膜, 其有效自发极化强度随磁致伸缩相的增加而减小(图 18(a)), 1-3 结构薄膜与 2-2 结构薄膜也表现出较大差别. 随着 CFO 含量从 0 增加到 1, MIEP 呈先增加后减小变化趋势(图 18(b)), 而且 1-3 结构变化显著而 2-2 结构变化很微弱. 随后, Liu 等人 [57,58] 利用改进的 Landau-Ginsburg-Devonshire 热力学理论也计算了不同结构的 $\text{BaTiO}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 纳米复合薄膜的磁-电效应, 得到了类似的结论.

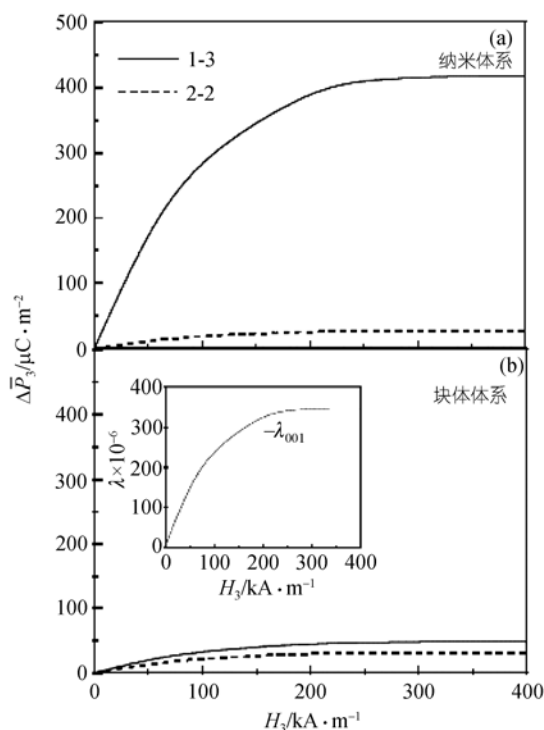


图17 室温下 $\text{BaTiO}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 复合材料磁场诱导极化强度随磁场强度变化关系 [56]

(a) 纳米复合薄膜结构; (b) 块体复合结构, 插图为 CoFe_2O_4 磁致伸缩曲线

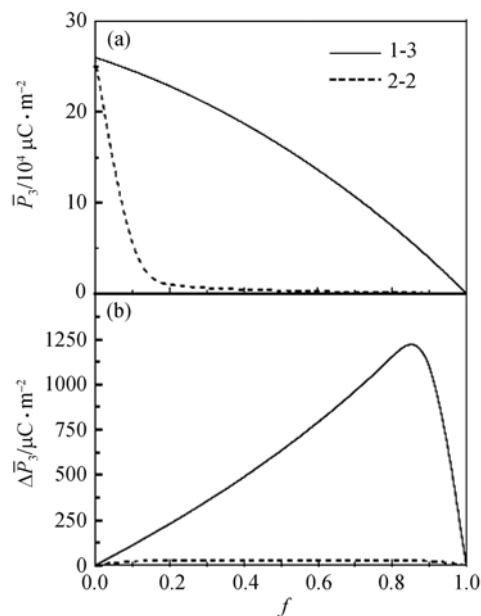


图18 对于 1-3, 2-2 两种结构薄膜, 在磁场强度为 250 kA/m 时极化强度(a)和磁场诱导极化强度(b)随磁致伸缩相的体积分数的变化情况 [56]

最近, 宾夕法尼亚州立大学的 Zhang 等人 [59] 用场方法对 1-3 型纳米复合薄膜中的磁电耦合效应也进行了计算, 模拟了薄膜厚度、形貌以及基片约束等因素对磁场诱导电极化的影响. 这种模型通过三个场来描述任意的一种显微状态: 局域的磁化场、局域的

极化场和描述复合薄膜中各相空间分布的有序参量场。对 1-3 结构的 $\text{BaTiO}_3\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ 纳米复合薄膜的模拟计算表明, 磁场诱导电极化受薄膜厚度以及基片约束作用的影响较大, 如图 19 所示。计算的 MIEP 与格林函数方法结果相近。

以上的计算和模拟都是基于连续介质方法, 模拟由磁致伸缩效应和压电效应通过应力/应变作用的传递耦合而产生的乘积磁电效应。近来, Duan 等人^[60]利用第一性原理计算讨论了一种由界面结合的铁电性和磁性耦合而产生的磁电效应。他们对 Fe/BaTiO_3 超晶格模型进行了计算^[60], 如图 20 所示, 取中间 TiO_2 层为参考面, 则该结构是上下镜面对称的。在顺电态, 界面处的磁矩也完全对称。但是计算结果表明, 该结构的磁矩分布已经与块体有了较大区别。例如, 界面处的 Fe 原子的磁矩已经由块体中的 $2.20 \mu_B$ 增加到 $2.64 \mu_B$, Fe/BaTiO_3 界面处的耦合以及电荷交换导致了界面 Fe 原子磁矩的增加, 同时 Ti 和 O 原子也由于电荷交换产生了诱导磁矩, O 原子存在 $0.05 \mu_B$ 的与 Fe 原子磁矩平行的诱导磁矩, 而 Ti 原子存在 $-0.30 \mu_B$ 的与 Fe 原子磁矩反平行的诱导磁矩。但是在外加电场时, BaTiO_3 被极化, BaTiO_3 中出现铁电位移, 特别是 Ti 原子的位移, 打破了上下两个界面以中间 TiO_2 层为参考面的对称状态, 从而使得上下两个界面处的原子磁矩发生变化。对于下界面, 铁电极化方向偏离 Fe 原子, 计算结果表明, Fe 原子磁矩增强到 $2.67 \mu_B$, Ti 原子磁矩变化到 $-0.18 \mu_B$; 对应的在上界面, 铁电极化方向偏向 Fe 原子, Fe 原子磁矩减小到 $2.61 \mu_B$, Ti 原子磁矩变化到 $-0.40 \mu_B$ 。于是, 在这两个界面之间的原子磁矩产生一个差值: $\Delta\mu_{\text{Fe}}=0.06 \mu_B$, $\Delta\mu_{\text{Ti}}=0.22 \mu_B$ 。从而改变了界面处的磁化, 使得这种结构实现了电性

能和磁性能之间的耦合, 也即产生了磁电效应。

根据上述计算结果对该磁电效应产生的磁电系数按照 $\alpha = \mu \cdot \Delta M / E_c$ 进行估算, 结果得到的磁电系数约为 $\alpha \approx 0.01 \text{ G} \cdot \text{cm} / \text{V}$, 这与 Zavaliche 等人^[30]报道的 1-3 柱状结构的 $\text{BiFeO}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 磁电复合薄膜中的磁电系数相当, 表明这种由界面键合产生的磁电效应与由应变耦合产生的磁电效应是可比拟的。随后, Yamauchi 等人^[61]在 $\text{Co}_2\text{MnSi/BaTiO}_3$ 体系中用类似的计算方法也得到了类似的结果。这种机制产生的磁电效应目前还只是理论上的计算, 实验观察还有待证实。从本质上讲, 这种机制与前面讨论的应力/应变传递机制是类似的: 在复合体系中, 耦合磁电效应来源于跨越压电/铁电与磁性界面的某种应变传递耦合作用。但按照这种理论模型, 叠层薄膜中的磁电耦合将不受基片的应力约束, 如果这种效应能够在实验中得到证实, 将对磁电薄膜材料, 特别是叠层结构的薄膜材料有重要意义。

3 结语

如今, 压电/铁电材料和铁磁材料已分别得到了实际的应用, 而多铁性材料同时具有铁电和铁磁性, 此外由于耦合还会产生磁电效应, 在继承两者优点的同时提高了器件设计的自由度, 有利于器件向小型化和多功能化方向发展, 必然具有更广阔的应用空间。目前, 块体磁电复合材料已经有了初步的应用, 在传感器、换能器方向都已经有了器件原型。近几年, 磁电纳米结构已成为人们日益关注的热点。这种纳米结构, 特别是磁电薄膜易于与芯片集成, 这是与现有微电子器件兼容的一个必要条件, 因此磁电纳米结构及其器件具有更大的潜力。但是, 目前磁电纳

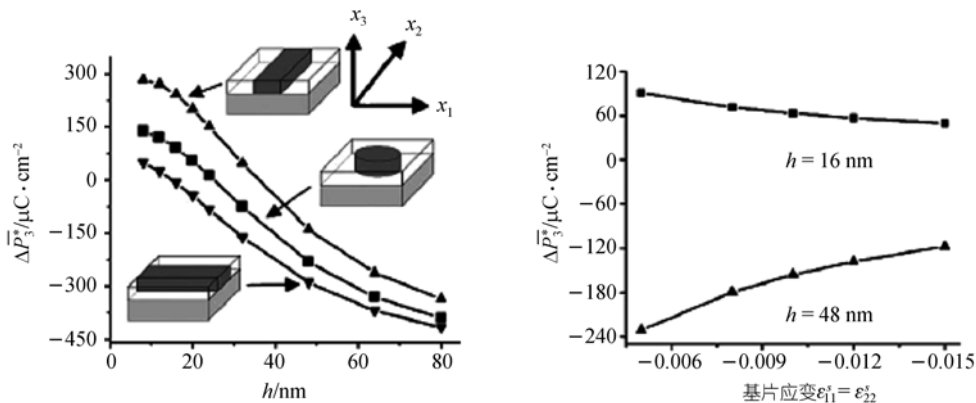


图19 复合薄膜的磁场诱导电极化随薄膜厚度(a)以及基片应变(b)的变化关系^[59]

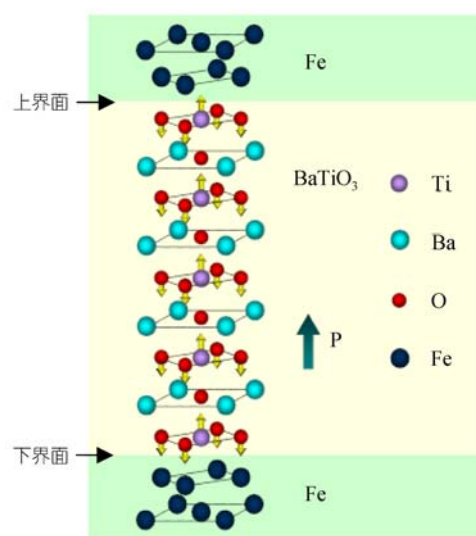


图20 $\text{Fe}(\text{BaTiO}_3)_4\text{Fe}$ 原子结构示意图^[60]
箭头标示了原子位移方向

米结构还仅仅处于初级阶段,我们必须首先要克服以下两个基础性挑战。

第一个问题是物理机制方面:我们怎样通过一些切实可行的、适用于现实中的磁电材料和器件的方法,来对磁电纳米结构中每个重要原子的特性、位置和作用进行调控?在纳米结构自组装过程中,通过精确控制成分、原子排布和界面来控制我们想要的磁

电纳米结构的生长,这是很有意义的,但也是一个难题。实际上,可控制的自组装工艺目前已经取得了一些进展,也已成为控制生长纳米材料和纳米器件的重要途径。例如,长程有序的柱状自组装纳米结构,毫无疑问将在多铁性领域和光子应用领域产生巨大的影响。高质量的叠层异质结构,例如磁电超晶格,也非常有望成为一种新的多铁性结构和器件。

第二个问题是概念方面:我们怎么理解这样一种纳米磁电复合系统,一方面它太大而不能完全用强关联体系来处理,但如果用静态的连续介质方法来处理又显得太小。关于纳米结构中的磁电耦合作用还有很多没有解决的问题,例如,耦合作用的尺度有多大?磁性随时间的变化与铁电反转有什么关系?能导致磁畴完全翻转的磁场最小值究竟有多小?纳米磁电结构的性能与化学工艺有什么关系?本质上耦合作用消失或者改变是否存在一个临界尺寸?

多铁性磁电复合薄膜相比于块体磁电复合材料,更有希望应用于微传感器和多态存储等领域,由于与微电子器件和工艺的兼容而使得薄膜具有更广阔的应用前景。同时,磁电复合薄膜的研究刚起步,存在很多尚未解决的问题,更需要投入更多的关注,付出更多的努力,以进一步推动磁电材料研究的快速发展。

参考文献

- 1 Eerenstein W, Mathur N D, Scott J F. Multiferroic and magnetoelectric materials. *Nature*, 2006, 442: 759—765[doi]
- 2 Fiebig M. Revival of the magnetoelectric effect. *J Phys D: Appl Phys*, 2005, 38: R123—R152[doi]
- 3 Ramesh R, Spaldin N A. Multiferroics: Progress and prospects in thin films. *Nature Mater*, 2007, 6: 21—29[doi]
- 4 Curie P. Sur la Symétrie dans les Phénomènes Physiques. *J Phys*, 1894, 3: 393
- 5 Rado G T, Folen V J. Observation of the magnetically induced magnetoelectric effect and evidence for antiferromagnetic domains. *Phys Rev B*, 1961, 7(8): 310[doi]
- 6 Folen V J, Rado G T, Stalder E W. Anisotropy of the magnetoelectric effect in Cr_2O_3 . *Phys Rev Lett*, 1961, 6: 607—609[doi]
- 7 Schmid H, Janner A, Grimmer H, et al. Proceedings of the 2nd International Conference on Magnetoelectric Interaction Phenomena in Crystals MEIPIC-2. *Ferroelectrics*, 1994, 161&162
- 8 Bichurin M. Proceedings of the 3rd International Conference on Magnetoelectric Interaction Phenomena in Crystals MEIPIC-3. *Ferroelectrics*, 1997, 204
- 9 Bichurin M. Proceedings of the 4th International Conference of Magnetoelectric Interaction Phenomena in Crystals MEIPIC-4. *Ferroelectrics*, 2002, 279 & 280
- 10 Hur N, Park S, Sharma P A, et al. Colossal magnetodielectric effects in DyMn_2O_5 . *Phys Rev Lett*, 2004, 93(10): 107207[doi]
- 11 Wang J, Neaton J B, Zheng H, et al. Epitaxial BiFeO_3 multiferroic thin film heterostructures. *Science*, 2003, 299(5613): 1719—1722[doi]
- 12 Wang Y, Jiang Q H, He H C, et al. Multiferroic BiFeO_3 thin films prepared via a simple sol-gel method. *Appl Phys Lett*, 2006, 88(14): 142503[doi]

- 13 Jiang Q H, Nan C W, Shen Z J. Synthesis and properties of multiferroic La-modified BiFeO₃ ceramics. *J Am Ceram Soc*, 2006, 89(7): 2123—2127
- 14 Suchtelen J V. Product properties: A new application of composite materials. *Philips Rep*, 1972, 27: 28—37
- 15 Nan C W. Magnetoelectric effect in composites of piezoelectric and piezomagnetic phases. *Phys Rev B*, 1994, 50: 6082—6088[[doi](#)]
- 16 Van Run A M J, Terrell D R, Scholing J H. An in situ grown eutectic magnetoelectric composite material. Part II: Physical properties. *J Mater Sci*, 1974, 9: 1710—1714[[doi](#)]
- 17 Boomgaard V D, Born R A G. A sintered magnetoelectric composite materials BaTiO₃-Ni(Co,Mn)Fe₂O₄. *J Mater Sci*, 1978, 13: 1538—1548[[doi](#)]
- 18 Boomgaard V D, Van Run J, Van Suchtelen A M T G J. Piezoelectric-piezomagnetic composites with magnetoelectric effect. *Ferroelectrics*, 1976, 14: 728—728
- 19 Zhai J Y, Cai N, Shi Z, et al. Coupled magnetodielectric properties of laminated PbZr_{0.53}Ti_{0.47}O₃/NiFe₂O₄ ceramics. *J Appl Phys*, 2004, 95(10): 5685—5690[[doi](#)]
- 20 Zhai J Y, Cai N, Shi Z, et al. Magnetic-dielectric properties of NiFe₂O₄/PZT particulate composites. *J Phys D: Appl Phys*, 2004, 37(6): 823—827[[doi](#)]
- 21 Ryu J H, Priya S, Carazo A V, et al. Effect of the magnetostrictive layer on magnetoelectric properties in lead zirconate titanate/terfenol-D laminate composites. *J Am Ceram Soc*, 2001, 84: 2905—2908
- 22 Dong S X, Zhai J Y, Li J F, et al. Magnetoelectric effect in Terfenol-D/Pb(Zr,Ti)O₃/mu-metal laminate composites. *Appl Phys Lett*, 2006, 89(12): 122903[[doi](#)]
- 23 Dong S X, Chen J R, Li J F, et al. Enhanced magnetoelectric effects in laminate composites of Terfenol-D/Pb(Zr,Ti)O₃ under resonant drive. *Appl Phys Lett*, 2003, 83: 4812[[doi](#)]
- 24 Nan C W, Liu L, Cai N, et al. A three-phase magnetoelectric composite of piezoelectric ceramics, rare-earth iron alloys, and polymer. *Appl Phys Lett*, 2002, 81: 3831—3833[[doi](#)]
- 25 Shi Z, Nan C W, Zhang J, et al. Magnetoelectric effect of Pb(Zr,Ti)O₃ rod arrays in a (Tb,Dy)Fe₂/epoxy medium. *Appl Phys Lett*, 2005, 87: 012503[[doi](#)]
- 26 Cai N, Nan C W, Zhai J Y, et al. Large high-frequency magnetoelectric response in laminated composites of piezoelectric ceramics, rare-earth iron alloys and polymer. *Appl Phys Lett*, 2004, 84: 3516—3518[[doi](#)]
- 27 Wan J G, Liu J M, Chan H L W, et al. Giant magnetoelectric effect of a hybrid of magnetostrictive and piezoelectric composites. *J Appl Phys*, 2003, 93(12): 9916—9919[[doi](#)]
- 28 Zheng H, Wang J, Lofland S E, et al. Multiferroic BaTiO₃-CoFe₂O₄ nanostructures. *Science*, 2004, 303: 661—663[[doi](#)]
- 29 Zheng H, Wang J, Mohaddes-Ardabili L, et al. Three-dimensional heteroepitaxy in self-assembled BaTiO₃-CoFe₂O₄ nanostructures. *Appl Phys Lett*, 2004, 85: 2035—2037[[doi](#)]
- 30 Zavaliche F, Zheng H, Mohaddes-Ardabili L, et al. Electric field-induced magnetization switching in epitaxial columnar nanostructures. *Nano Lett*, 2005, 5: 1793—1796[[doi](#)]
- 31 Zheng H, Zhan Q, Zavaliche F, et al. Controlling self-assembled perovskite-spinel nanostructures. *Nano Lett*, 2006, 6: 1401—1407[[doi](#)]
- 32 Zheng H, Straub F, Zhan Q, et al. Self-assembled growth of BiFeO₃-CoFe₂O₄ nanostructures. *Adv Mater*, 2006, 18: 2747—2752[[doi](#)]
- 33 Levin I, Li J, Slutsker J, et al. Design of self-assembled multiferroic nanostructures in epitaxial films. *Adv Mater*, 2006, 18: 2044—2047[[doi](#)]
- 34 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. *Appl Phys Lett*, 2005, 86: 122501[[doi](#)]
- 35 Zhong X L, Wang J B, Liao M, et al. Multiferroic nanoparticulate Bi_{3.15}Nd_{0.85}Ti₃O₁₂-CoFe₂O₄ composite thin films prepared by a chemical solution deposition technique. *Appl Phys Lett*, 2007, 90: 152903[[doi](#)]
- 36 Ryu H, Murugavel P, Lee J H, et al. Magnetoelectric effects of nanoparticulate Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃-NiFe₂O₄ composite films. *Appl Phys Lett*, 2006, 89: 102907[[doi](#)]
- 37 Zhai J, Cai N, Shi Z, et al. Magnetic-dielectric properties of NiFe₂O₄/PZT particulate composites. *J Phys D*, 2004, 37: 823—827[[doi](#)]
- 38 Liu M, Li X, Lou J, et al. A modified sol-gel process for multiferroic nanocomposite films. *J Appl Phys*, 2007, 102: 083911[[doi](#)]
- 39 Murakami M, Chang K -S, Aronova M A, et al. Tunable multiferroic properties in nanocomposite PbTiO₃-CoFe₂O₄ epitaxial thin films. *Appl Phys Lett*, 2005, 87: 112901[[doi](#)]

- 40 Chang K -S, Aronova M A, Lin C -L, et al. Exploration of artificial multiferroic thin-film heterostructures using composition spreads. *Appl Phys Lett*, 2004, 84: 3901—3903
- 41 He H C, Wang J, Zhou J P, et al. Ferroelectric and ferromagnetic behavior of $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3\text{-Co}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Fe}_2\text{O}_4$ multilayered thin films prepared via solution processing. *Adv Funct Mater*, 2007, 17: 1333—1338[[doi](#)]
- 42 He H C, Zhou J P, Wang J, et al. Multiferroic $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3\text{-Co}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Fe}_2\text{O}_4$ bilayer thin films via a solution processing. *Appl Phys Lett*, 2006, 89: 052904[[doi](#)]
- 43 Deng C, Zhang Y, Ma J, et al. Magnetic-electric properties of epitaxial multiferroic $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-BaTiO}_3$ heterostructure. *J Appl Phys*, 2007, 102: 074114[[doi](#)]
- 44 Zhou J P, He H C, Zhang Y, et al. Electric and magnetic properties of $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ bilayer thin films prepared by pulsed-laser deposition. *Appl Phys A*, 2007, 89: 553—558[[doi](#)]
- 45 Zhou J P, He H C, Shi Z, et al. Magnetoelectric $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ double-layer thin film prepared by pulsed-laser deposition. *Appl Phys Lett*, 2006, 88: 013111[[doi](#)]
- 46 Ryu S, Park J H, Jang H M. Magnetoelectric coupling of [00l]-oriented $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6})\text{O}_3\text{-Ni}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ multilayered thin films. *Appl Phys Lett*, 2007, 91: 142910[[doi](#)]
- 47 Ziese M, Bollero A, Panagiotopoulos I, et al. Magnetoresistance switch effect in a multiferroic $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{BaTiO}_3$ bilayer. *Appl Phys Lett*, 2006, 88: 212502[[doi](#)]
- 48 Murugavel P, Saurel D, Prellier W, et al. Enhanced magnetoresistance in ferromagnetic $\text{Pr}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{MnO}_3$ /ferroelectric $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ superlattice films. *Appl Phys Lett*, 2004, 85: 4424—4426[[doi](#)]
- 49 Murugavel P, Singh M P, Prellier W, et al. The role of ferroelectric-ferromagnetic layers on the properties of superlattice-based multiferroics. *J Appl Phys*, 2005, 97: 103914[[doi](#)]
- 50 Singh M P, Prellier W, Simon Ch, et al. Magnetocapacitance effect in perovskite-superlattice based multiferroics. *Appl Phys Lett*, 2005, 87: 022505[[doi](#)]
- 51 Singh M P, Prellier W, Mechin L, et al. Effect of ferroelectric layers on the magnetocapacitance properties of superlattices-based oxide multiferroics. *Appl Phys Lett*, 2006, 88: 012903[[doi](#)]
- 52 Stein S, Wuttig M, Viehland D, et al. Magnetoelectric effect in sputtered composites. *J Appl Phys*, 2005, 97: 10Q301[[doi](#)]
- 53 Eerenstein W, Wiora M, Prieto J L, et al. Giant sharp and persistent converse magnetoelectric effects in multiferroic epitaxial heterostructures. *Nature Mater*, 2007, 6: 348—351[[doi](#)]
- 54 Wu T, Zurbuchen M A, Saha S, et al. Observation of magnetoelectric effect in epitaxial ferroelectric film/manganite crystal heterostructures. *Phys Rev B*, 2006, 73: 134416[[doi](#)]
- 55 Zurbuchen M A, Wu T, Saha S, et al. Multiferroic composite ferroelectric-ferromagnetic films. *Appl Phys Lett*, 2005, 87: 232908[[doi](#)]
- 56 Nan C W, Liu G, Lin Y -H, et al. Magnetic-field-induced electric polarization in multiferroic nanostructures. *Phys Rev Lett*, 2005, 94: 197203[[doi](#)]
- 57 Liu G, Nan C W, Xu Z K, et al. Coupling interaction in multiferroic $\text{BaTiO}_3\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ nanostructures. *J Phys D: Appl Phys*, 2005, 38: 2321—2326[[doi](#)]
- 58 Liu G, Nan C W, Sun J. Coupling interaction in nanostructured piezoelectric/magnetostrictive multiferroic complex films. *Acta Mater*, 2006, 54: 917—925[[doi](#)]
- 59 Zhang J X, Li Y L, Schlom D G, et al. Phase-field model for epitaxial ferroelectric and magnetic nanocomposite thin films. *Appl Phys Lett*, 2007, 90: 052909[[doi](#)]
- 60 Duan C -G, Jaswal S S, Tsymbal E Y. Predicted magnetoelectric effect in Fe/BaTiO_3 multilayers: ferroelectric control of magnetism. *Phys Rev Lett*, 2006, 97: 047201[[doi](#)]
- 61 Yamauchi K, Sanyal B, Picozzi S. Interface effects at a half-metal/ferroelectric junction. *Appl Phys Lett*, 2007, 91: 062506[[doi](#)]