科学通报 2008 年 第 53 卷 第 10 期: 1177 ~ 1179
专 题
《中国科学》杂志社
SCIENCE IN CHINA PRESS

# 基于磁电复合材料的四态存储器

施展①, 王翠萍①, 刘兴军①, 南策文②

① 厦门大学材料学院材料科学与工程系, 厦门大学材料设计与应用工程研究中心, 厦门 361005;
② 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
E-mail: shizhan@xmu.edu.cn

2007-10-30 收稿, 2008-01-20 接受
国家自然科学基金(批准号: 50571084)和国家高技术研究发展计划(编号: 2006AA03Z101)资助项目

摘要 四态存储器是一种能够在一个存储单元内记录四种信息状态的新型存储器. 采用磁电复合材料 Co/PZT 制作了一个四态存储器的存储单元原型, 该存储单元的磁电输出信号随外磁场变化存在明显的滞回现象. 根据磁电滞回现象, 提出了施加偏置磁场的读取原理, 实际测试结果给出了区别明显的 15.8 μV, –4.4 μV, 5.5 μV, –11.3 μV 四种信号, 初步演示了磁电复合材料用作四态存储器的可行性.

关键词
多铁性
磁电复合材料
四态存储器
器件
读取

随着人们对存储器需求的迅速增加, 存储技术正朝着高速、高密度的方向发展. 除了传统的二态存储器(存储 0, 1 两种状态)外, 还出现了能够在一个存储单元中存储多个信息状态的多态存储器. 多态存储可以增加存储容量, 可能成为下一代存储器, 引发计算机存储产生新变革. 多态存储器的实现需要存储器材料同时具有多个不同的物理状态, 并能通过某种方式读取. 例如, 利用材料发生相变时电阻发生变化 [1], 或者磁性材料多层膜的磁化方向改变后引起磁阻变化 [2]等. 能够实现多态存储的材料还不多, 有待进一步研究开发.

同时具有铁电性和铁磁性的多铁性材料是一种新型功能材料, 两种铁性共存使多铁性材料具有四种极化状态($\pm P$, $\pm M$), 可以制作非易失性的四态存储器. 多铁性材料按化学组成分成两大类, 一类是单相多铁性材料, 另一类是磁电复合材料. 单相多铁性材料是一系列单相化合物, 受晶格对称性的限制这类材料在自然界中并不多. 目前, 单相多铁性化合物除 $BiFeO_3$ 外, 其居里温度或者尼尔温度通常都远低于室温, 这限制了这类多铁性材料的应用. 另外一大类多铁性磁电复合材料, 则是在纳米到宏观尺度上把铁电材料和铁磁材料进行人为复合, 使复合材料同时具有铁磁性和铁电性, 这类材料能够在室温下实现多铁性, 因此具有实际应用的潜力. 多铁性材料除了具有两种单一铁性的物理性能之外, 还具有铁电性/铁磁性之间的耦合性能, 如施加磁场产生电极化的磁电效应 [3]、磁场下介电常数发生变化的磁介电效应 [4]等, 这些效应是存储器进行读取、写入的基础. 例如, 利用铁磁-铁电耦合读取电极化的状态, 可以避免出现铁电存储器破坏性的读取过程以及随后的重写过程, 增加使用寿命.

单相多铁性材料在存储方面的研究一直备受关注. 近年来, 在一些单相多铁性材料(如锰酸盐单晶)的研究中发现, 外加磁场能够控制材料的电极化 [5], 这为存储器中电极化方向的写入提供了一种新的途径, 即如果铁电材料原来处于$+P$状态, 可以通过施加磁场变成$-P$状态. 最近, 单相多铁性化合物制作四态存储器的研究取得了突破, 以$La_{0.1}Bi_{0.9}MnO_3$ 薄膜为阻挡层的隧穿结在不同的外加电压/外加磁场下呈现四种隧穿电阻 [6], 该器件的工作方式可以认为是采用磁写入、电写入, 电阻读出, 实现了用耦合效应来读取四种状态. 但是, $La_{0.1}Bi_{0.9}MnO_3$ 薄膜要在 3 K的极低温条件下才具有多铁性, 这限制了实际应用. 除了低温的限制, 某些单相多铁性材料中铁磁-铁电的强耦合可能使得四种状态之间不能相互独立, 最终只能区分成两种状态 [7]. 因此, 单相多铁性材料开发四态存储器尚有不小的难度.

除了单相多铁性材料之外, 另一大类具有多铁

性的磁电复合材料也具备制作四态存储器的物理条件，并具有一些有利的特点．例如，磁电耦合效应不像单相多铁性材料那么强，复合材料的磁电耦合是通过两相界面的应力传递的，只能使电极化和磁极化产生小量改变，不足以使磁极化或电极化完全转向，磁电复合材料的电极化和磁极化是相对独立的，不存在单相化合物中由于磁电耦合使得状态数减少的问题．最近，研究人员已经设计出了基于磁电效应的磁传感器[8]、小型变压器[9]、回转器[10]等新型器件，但尚无基于磁电复合材料的四态存储器的相关报道．如果采用磁电效应读取磁电复合材料的极化状态，存储器的工作方式将会是磁写入、电写入，磁电读出，与前文中的$La_{0.1}Bi_{0.9}MnO_3$ 薄膜隧穿结十分类似．本文将采用Co/PZT磁电复合材料制作一个简单四态存储器的存储单元原型，以演示验证用磁电耦合效应读取存储器四种状态的可行性．

## 1 实验

Co 和 PZT 这两种材料是目前硬盘和铁电存储器的常用材料，已经广泛地用在商业化的存储器中，因此本文选用了这两种材料作为组元，制备了结构如图 1 所示的复合材料，其中 Co 片的尺寸为 11 mm×5.5 mm×0.5 mm．而 PZT 片的尺寸为 11 mm×5.5 mm×1.0 mm，两面带有银电极，在银电极上引出引线，在复合之前用高压电源产生 2 kV/mm 的电场对 PZT 进行极化．然后用环氧树脂将抛光的 Co 片与 PZT 片黏结，固化之后得到 Co/PZT 复合材料．

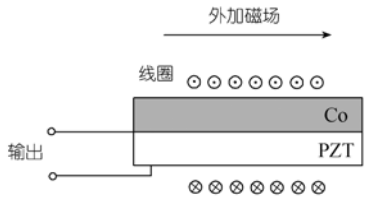


**图 1 含磁电复合材料的四态存储器单元原型示意图**

围绕所制得的 Co/PZT 复合材料，用直径为 0.295 mm 的漆包线均匀绕制 40 匝的线圈，如图 1 所示，线圈与复合材料组成了存储器的一个存储单元．存储单元含有两组电极，由 PZT 两端引出的电极为输出，由线圈引出的电极为输入．

写入：电磁铁产生 1.5 kOe (1 Oe=79.58 A/m)的外加磁场(或者用钕铁硼永磁体)，用于改变存储器的剩余磁极化方向，即完成磁写入的过程．高压电源改变样品的剩余电极化方向，实现电写入的过程．存储器的四种状态(Ⅰ，Ⅱ，Ⅲ，Ⅳ)如图 2 所示．

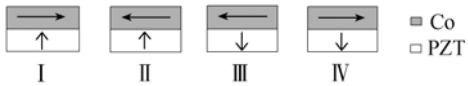


**图 2 存储器的四种状态示意图**

读出：锁相放大器(EG&G Model5210)驱动线圈产生一个 10 kHz的微扰磁场施加在磁电复合材料上，复合材料产生的磁电信号由锁相放大器测量．测量值包括磁电信号的幅值和相位，幅值即磁电信号的大小，相位用于定义磁电信号的正负[8,11]．

## 2 结果与讨论

存储单元的磁电信号随外磁场的变化表现出了明显的滞回现象，可以称为磁电回线，如图 3 所示，图中的箭头表示了测量的顺序．磁电回线呈现中心对称的趋势，与磁滞回线类似．矫顽力大约为 200 Oe，说明金属 Co 具有一定的剩磁，能够记录磁极化的方向．电极化朝上的曲线(实线)与电极化朝下的曲线(虚线)呈上下对称，说明电极化方向相反，磁电信号符号相反．但是极化朝下的磁电效应略小，可能是由于 Co 片对 PZT 的极化反转有一定的限制作用引起的．

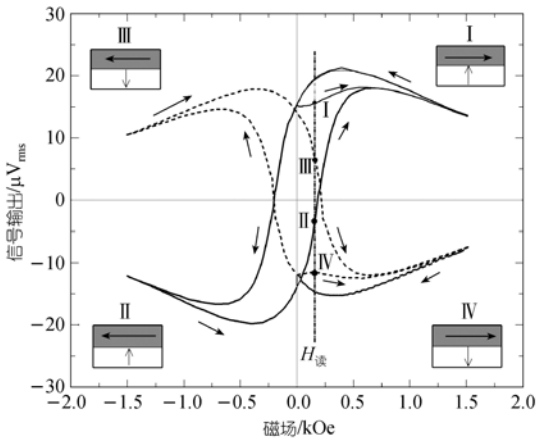


**图 3 存储器的输出电压随外磁场的变化关系**

四态存储器的四种状态由 Co 的剩磁和 PZT 的剩余电极化组合产生(图 2)，对应两条磁电回线与纵轴 $H$=0 的交点．对称性分析表明，状态Ⅰ和Ⅲ的磁极化方向相反，电极化方向也相反，两种对称关系的叠加使得状态Ⅰ和Ⅲ的磁电效应大小和方向都是一致的．从图 3 的实验曲线中也可以看出，在 $H$=0 时，状态Ⅰ和Ⅲ的输出几乎是一致的，都是 15 V 左右．类似的，状态Ⅱ和Ⅳ的信号也是一致的，都在−12 V 左右．但是，由于磁电复合材料有较强的剩磁，如果在读取时

施加一个小于矫顽力的小磁场起偏置作用，使与读磁场方向相反的剩磁被削弱，那么剩余磁极化不再是对称的，四种状态就变得可以区分了，如图4所示. 施加偏置磁场 $H_{读}$后，四种状态的输出将沿不同的趋势变化，如图3所示. 例如，状态Ⅰ沿着初始磁电曲线变化，大小几乎保持不变；而状态Ⅲ由于剩磁的削弱，磁电信号出现显著的减小，可以看出，原先几乎重合的磁电信号在偏置磁场下沿不同的趋势发生变化，变得可以区分.

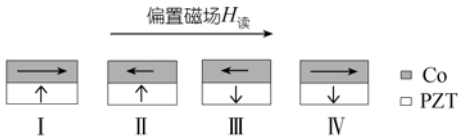


**图 4　偏置磁场下存储器的四种状态**

为了进一步说明该存储单元的工作过程，进行了写入读取实验. 首先，分别用1.5 kOe的写磁场和2 kV/mm 的写电场沿所需方向对存储单元进行极化. 极化后，材料的剩余极化记录下写场的方向. 写入以后，施加大约 150 Oe 的读磁场 $H_{读}$(如图 3 中点线所示)，在该磁场的偏置作用下，测量存储器单元的输出，读出结果如表 1 所示.

从表中可以看出，锁相放大器输出的幅值$R$和相位$\theta$一起构成了四种状态. 根据相位定义信号的正负之后，四种磁电信号分别是 15.8 μV, –4.4 μV, 5.5 μV, –11.3 μV，分别对应状态Ⅰ，Ⅱ，Ⅲ，Ⅳ. 磁电信号与图 3 的圆点基本一致. 电极化朝上的Ⅰ和Ⅱ相比，剩磁方向不同，因此，磁电信号的相位相差约 180°. 在

**表 1　偏置磁场下存储器的输出信号**

| 存储器的状态 | 锁相放大器的示数 | | 磁电信号 $U$/μV |
|---|---|---|---|
| | 幅值 $R$/μV | 相位$\theta$/(°) | |
| Ⅰ | 15.8 | –94.6 | 15.8 |
| Ⅱ | 4.4 | 70 | –4.4 |
| Ⅲ | 5.5 | –94 | 5.5 |
| Ⅳ | 11.3 | 80.1 | –11.3 |

读磁场下，Ⅰ的剩磁被增强，Ⅲ的剩磁被减弱，信号的幅值也发生相应的变化. 类似，Ⅳ是剩磁被增强，Ⅱ是剩磁被减弱. 如果不施加读磁场，那么由于磁电效应的对称性，将无法区分Ⅰ和Ⅲ(或Ⅱ和Ⅳ). 但是，读磁场对剩磁的减弱不利于磁记录，太大的读磁场可能会导致磁化方向翻转，引起错码，因此，为了获得区别比较明显的四种状态，需要磁电曲线滞回区较宽，曲线的倾斜度较大. 选择高剩磁和高矫顽力的磁电材料有利于消除读磁场带来的影响.

## 3　结论

本文采用Co/PZT磁电复合材料制作了一种简单的四态存储器单元原型，采用偏置下的磁电效应来读取存储器的状态，四种磁电信号与存储器的四种状态取得了很好的一一对应关系，表明了磁电复合材料用作四态存储器并采用磁电效应来读取的可行性. 磁电复合材料可以在较大范围内选择组分，拥有较多的材料体系可供选择，为存储器的制作提供了广阔的材料设计空间. 纳米尺度的磁电复合薄膜也是目前的研究热点 [12]，磁电复合薄膜在存储器方面的研究还不多，亟待更多更深入的探索.

## 参考文献


1　赖云锋，冯洁，乔保卫，等. 氮掺杂 $Ge_2Sb_2Te_5$ 相变存储器的多态存储功能. 物理学报, 2006, 55(8): 4347—4352

2　Zhang R L, Hassoun M M, Black W C, et al. Demonstration of a four state sensing scheme for a single pseudo-spin valve GMR bit. IEEE Trans Magn, 1999, 35(5): 2829—2831[doi]

3　Nan C W. Magnetoelectric effect in composites of piezoelectric and piezomagnetic phases. Phys Rev B, 1994, 50(9): 6082—6088[doi]

4　Hur N, Park S, Sharma P A, et al. Colossal magnetodielectric effects in $DyMn_2O_5$. Phys Rev Lett, 2004, 93(10): 107207[doi]

5　Hur N, Park S, Sharma P A, et al. Electric polarization reversal and memory in a multiferroic material induced by magnetic fields. Nature, 2004, 429: 392—395[doi]

6　Gajek M, Bibes M, Fusil S, et al. Tunnel junctions with multiferroic barriers. Nat Mater, 2007, 6: 296—302[doi]

7　Scott J F. Multiferroic memories. Nat Mater, 2007, 6: 256—257[doi]

8　Dong S X, Zhai J Y, Li J F, et al. Small dc magnetic field response of magnetoelectric laminate composites. Appl Phys Lett, 2006, 88: 082907[doi]

9　Dong S X, Li J F, Vieland D, et al. A strong magnetoelectric voltage gain effect in magnetostrictive-piezoelectric composite. Appl Phys Lett, 2004, 85(16): 3534—3536[doi]

10　Dong S X, Zhai J Y, Li J F, et al. Magnetoelectric gyration effect in $Tb_{1-x}Dy_xFe_{2-y}$/Pb(Zr,Ti)$O_3$ laminated composites at the electromechanical resonance. Appl Phys Lett, 2006, 89: 243512[doi]

11　Shi Z, Ma J, Lin Y H, et al. Magnetoelectric resonance behavior of simple bilayered Pb(Zr,Ti)$O_3$-(Tb,Dy)$Fe_2$/epoxy composites. J Appl Phys, 2007, 101: 043902[doi]

12　Zhou J P, He H C, Shi Z, et al. Magnetoelectric $CoFe_2O_4$/Pb$(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ double-layer thin film prepared by pulsed-laser deposition. Appl Phys Lett, 2006, 88: 013111[doi]