

Tăng cường hiệu ứng từ-điện trong nanocomposite sắt điện/sắt từ $Pb_{(1-x)}Sr_xTiO_3/CoFe_2O_4$ có thành phần vật liệu biến thiên

Enhancement of Magnetoelectric Effect in Compositionally Graded Ferroelectric/Ferromagnetic
 $Pb_{(1-x)}Sr_xTiO_3/CoFe_2O_4$ Nanocomposites

Lê Minh Tiến, Lê Văn Lịch*, Nguyễn Trọng Giảng, Đinh Văn Hải

¹Viện Khoa học và Kỹ thuật Vật liệu, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội, Hà Nội, Việt Nam

*Email: lich.levan@hust.edu.vn

Tóm tắt

Trong nghiên cứu này, phương pháp pha-trường được phát triển cho hệ vật liệu nanocomposite sắt điện/sắt từ, trong đó vật liệu sắt điện có thành phần biến thiên theo chiều dày của lớp vật liệu. Phương pháp pha-trường mới này được sử dụng để nghiên cứu ảnh hưởng của mức độ biến thiên thành phần vật liệu đến hiệu ứng từ-điện của vật liệu nanocomposite đa lớp. Cấu trúc đô-men dạng dải xuất hiện trong cả lớp sắt điện và sắt từ, tuy nhiên, kích thước đô-men từ lớn hơn so với đô-men phân cực điện. Đặc biệt, khi mức độ biến thiên thành phần vật liệu sắt điện tăng lên, kích thước của các đô-men phân cực điện và hình dạng các vách đô-men bị thay đổi. Kết quả mô phỏng số pha-trường chỉ ra rằng mức độ biến thiên càng cao, hiệu ứng từ-điện càng lớn. Sự gia tăng của hiệu ứng từ-điện được cho là do tập trung năng lượng trong pha vật liệu sắt điện do sự biến thiên thành phần vật liệu.

Từ khóa: Hiệu ứng từ-điện, nanocomposite sắt điện/sắt từ, vật liệu sắt điện có thành phần biến thiên, phương pháp pha-trường

Abstract

In this study, phase-field model is developed for ferroelectric/ferromagnetic nanocomposites, in which ferroelectric composition is spatially varied along the thickness of ferroelectric layers. The developed phase field model is applied to investigate the effect of composition gradient on magnetoelectric response of the multilayer nanocomposite. Stripe domain structures are observed in both ferroelectric and ferromagnetic layers, however the sizes of magnetic domains are larger than that of polarization ones. Particularly, the size of polarization domains and geometry of domain walls are altered according to the gradient of ferroelectric composition. The obtained results suggest that the larger the composition gradient is, the higher the magnetoelectric effect becomes. The enhancement of magnetoelectric effect is attributed to the concentration of energy in ferroelectric layer, which originates from the spatial variation of ferroelectric composition.

Keywords: Magnetoelectric effect, ferroelectric/ferromagnetic nanocomposite, compositionally graded ferroelectric, phase-field model

1. Giới thiệu

Những năm gần đây, nghiên cứu liên quan đến việc tăng cường hiệu ứng từ-điện ngày càng được quan tâm bởi tiềm năng ứng dụng của hiệu ứng này trong các thiết bị tiên tiến như đầu đọc sensor từ-điện [1,2], thiết bị lưu trữ [3,4], và thiết bị điện tử spin [5,6]. Mặc dù hiệu ứng từ-điện đã được dự báo và chứng minh là tồn tại trong các vật liệu đa tinh sắt đơn pha [7,8], nhưng hiệu ứng từ-điện trong các vật liệu này là nhỏ và khó có thể ứng dụng trong các thiết bị điện tử. Nhằm tăng cường hiệu ứng từ-điện, vật liệu composite kết hợp giữa vật liệu sắt điện và sắt từ đã được đề xuất [9,10]. Về mặt bản chất, hiệu ứng từ-điện trong composite sắt điện/sắt từ là do tương tác gián tiếp của biến dạng ở bề mặt chung giữa hai pha vật liệu thành phần. Cụ thể, khi có từ trường ngoài tác

dụng vào vật liệu composite sắt điện/sắt từ, biến dạng được sinh ra trong pha vật liệu sắt từ do hiệu ứng từ giảo. Biến dạng này được truyền qua pha vật liệu sắt điện thông qua bề mặt chung. Sau đó, biến dạng này gây ra sự thay đổi về độ lớn của phân cực điện trong pha vật liệu sắt điện thông qua hiệu ứng áp điện. Ngược lại, dưới tác dụng của điện trường ngoài, độ lớn của phân cực từ cũng thay đổi do biến dạng trung gian. Vì vậy, hiệu ứng từ-điện trong vật liệu composite có thể được điều khiển bởi biến dạng trung gian, hiệu ứng từ giảo và hiệu ứng áp điện.

Xu hướng nghiên cứu liên quan đến việc tăng cường hiệu ứng từ-điện đang tập trung vào việc điều khiển các tính chất cơ-lý của vật liệu thành phần trong composite. Gần đây, nhiều vật liệu sắt điện mới với những tính chất đặc biệt được tổng hợp và chế

tạo. Ví dụ, năm 2017, nhóm nghiên cứu của L.W. Martin [11] đã chế tạo thành công một lớp màng mỏng sắt điện có chiều dày khoảng 100 nm, trong đó, các ion Sr^{2+} dần dần thay thế các ion Ba^{2+} trong cấu trúc mạng tinh thể của vật liệu sắt điện $BaTiO_3$ theo chiều dày của lớp màng mỏng để tạo ra vật liệu $Ba_{(1-x)}Sr_xTiO_3$, với tên gọi là vật liệu sắt điện có thành phần biến thiên. Điểm đặc biệt của loại màng mỏng sắt điện này là sự biến thiên liên tục của thành phần các nguyên tố, và do đó, độ lớn của phân cực điện và cơ-lý tính của vật liệu cũng biến thiên theo chiều dày của màng mỏng. Từ kết quả này, các nghiên cứu về cả thực nghiệm và mô phỏng về loại vật liệu này đã chỉ ra rằng hiệu ứng áp điện được tăng cường [12,13]. Do đó, có thể dự báo rằng vật liệu composite sắt điện/sắt từ có sử dụng pha sắt điện có thành phần biến thiên có khả năng tăng cường hiệu ứng từ-điện.

Trong nghiên cứu này, hiệu ứng từ-điện trong vật liệu nanocomposite sắt điện/sắt từ, trong đó vật liệu sắt điện có thành phần biến thiên được khảo sát bằng việc sử dụng phương pháp pha-trường dựa trên lý thuyết Ginzburg-Landau. Hiện nay, các phương pháp pha-trường cho vật liệu composite sắt điện/sắt từ mới chỉ phát triển để mô phỏng cho hệ vật liệu đồng nhất. Vì vậy, trong nghiên cứu này, nhóm tác giả đã phát triển, mở rộng phương pháp mô phỏng số pha-trường, áp dụng cho vật liệu composite sắt điện/sắt từ, trong đó pha vật liệu sắt điện có thành phần biến thiên. Mục đích chính của nghiên cứu là khảo sát ảnh hưởng của mức độ biến thiên thành phần vật liệu đến hiệu ứng từ-điện. Ngoài ra, sự hình thành và ứng xử của các cấu trúc đô-men phân cực điện và từ cũng được trình bày. Các cơ chế tác động của mức độ biến thiên thành phần vật liệu sắt điện đến hiệu ứng từ-điện cũng được thảo luận.

2. Phương pháp mô phỏng số pha-trường cho vật liệu composite sắt điện/sắt từ

Phương pháp pha-trường dựa trên lý thuyết Ginzburg - Landau được phát triển cho hệ vật liệu nanocomposite sắt điện/sắt từ, trong đó vật liệu sắt điện có thành phần biến thiên. Tổng mật độ năng lượng f của hệ vật liệu composite sắt điện/sắt từ được xác định bởi công thức [14,15]:

$$f = (1-\eta)f_p(x_3) + \eta f_m + f_{elas}(x_3), \quad (1)$$

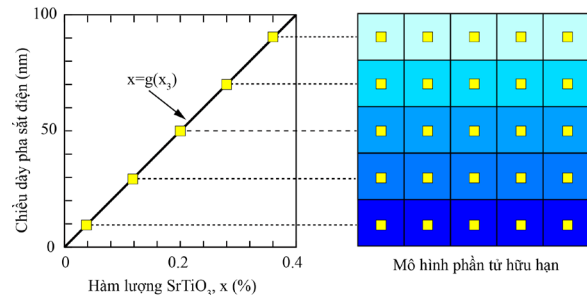
trong đó, $f_p(x_3)$, f_m và $f_{elas}(x_3)$ tương ứng là mật độ năng lượng của thành phần vật liệu sắt điện có thành phần biến thiên, mật độ năng lượng của vật liệu sắt từ và mật độ năng lượng đàn hồi trong hệ. Hệ số x_3 ám chỉ những thành phần năng lượng có các tham số vật liệu biến đổi theo chiều dày (phương x_3) của mô hình. η là tỷ lệ phần trăm về thể tích của pha sắt từ.

Trong nghiên cứu này, pha vật liệu sắt điện $Pb_{1-x}Sr_xTiO_3$ (PST) được khảo sát, trong đó hàm lượng mol x của $SrTiO_3$ (STO) biến đổi tuyến tính theo chiều dày của màng mỏng, như minh họa trên Hình 1. Chiều x_3 đặt dọc theo chiều dày của màng

mỏng sắt điện. Số mol x của STO trong pha PST có thể được xác định theo công thức sau:

$$x = (m-n)/h x_3 + n, \quad (2)$$

trong đó, h là chiều dày của pha vật liệu sắt điện; m và n là số mol của STO tương ứng tại bề mặt trên và dưới của pha vật liệu sắt điện.



Hình 1. Sơ đồ minh họa sự biến thiên thành phần của vật liệu sắt điện và cách áp dụng trong giải thuật phần tử hữu hạn.

Mật độ năng lượng của vật liệu sắt điện được biểu diễn như sau [16,17]:

$$f_p(x_3) = f_{Land}(x_3) + f_{grad} + f_{elec}(x_3), \quad (3)$$

trong đó, $f_{Land}(x_3)$, f_{grad} và $f_{elec}(x_3)$ tương ứng là mật độ năng lượng Landau, mật độ năng lượng vách đô-men và mật độ năng lượng tĩnh điện. Mật độ năng lượng Landau được biểu diễn như sau [18,19]:

$$f_{Land}(x_3) = \alpha_i(x_3)P_i^2 + \alpha_{ij}(x_3)P_i^2P_j^2 + \alpha_{ijk}(x_3)P_i^2P_j^2P_k^2 \quad (4)$$

trong đó, α_i là hằng số điện môi tuân theo định luật Curie-Weiss; α_{ij} và α_{ijk} là các hằng số điện môi bậc cao; P_i là vec-tơ phân cực điện. Mật độ năng lượng vách đô-men được biểu diễn như sau:

$$f_{grad} = G_{ijkl} \nabla_j P_i \nabla_l P_k \quad (5)$$

trong đó, G_{ijkl} là hệ số gradient của phân cực điện; $\nabla_j P_i = \partial P_i / \partial x_j$ biểu diễn gradient của vec-tơ phân cực điện. Năng lượng vách đô-men đặc trưng cho sự thay đổi về chiều và độ lớn của vec-tơ phân cực điện trong không gian. Mật độ năng lượng tĩnh điện, thu được thông qua phép biến đổi Legendre được trình bày như sau:

$$f_{elec}(x_3) = -1/2\kappa_c E_i^2 - E_i P_i \quad (6)$$

trong đó, κ_c là hằng số điện môi của vật liệu sắt điện.

Đối với pha vật liệu sắt từ, $f_m = f_{ani} + f_{exch} + f_{mag} + f_{con}$ là mật độ năng lượng tự do của pha vật liệu sắt từ [14,15], trong đó, f_{ani} , f_{exch} , f_{mag} , và f_{con} tương ứng là mật độ năng lượng dị hướng từ tinh thể, mật độ năng lượng trao đổi, mật độ năng lượng tĩnh từ, và mật độ năng lượng ràng buộc (constraint energy). Mật độ năng lượng dị hướng từ tinh thể f_{ani} phụ thuộc vào hướng của phân cực từ. Các thành phần năng lượng trong pha vật liệu sắt từ được trình bày chi tiết trong nghiên cứu trước [14,15].

Trong phương trình (1), $f_{elas}(x_3)$ là mật độ năng lượng đàn hồi của hệ, được mô tả theo phương trình dưới đây [14,15]:

$$f_{elas}(x_3) = 1/2(1-\eta)[c_{ijkl}^P(x_3)(\varepsilon_{ij} - \varepsilon_{ij}^0)(\varepsilon_{kl} - \varepsilon_{kl}^0)] + 1/2\eta[c_{ijkl}^M(\varepsilon_{ij} - \varepsilon_{ij}^0)(\varepsilon_{kl} - \varepsilon_{kl}^0)], \quad (7)$$

với ε_{ij} và ε_{ij}^0 tương ứng là biến dạng tổng và biến dạng tự phát do hiệu ứng từ giảo hoặc áp điện, $c_{ijkl}^P(x_3)$ và c_{ijkl}^M tương ứng là ten-xơ độ cứng đàn hồi của thành phần vật liệu sắt điện và sắt từ. Đối với một hệ vật liệu nano composite sắt điện/sắt từ, ε_{ij}^0 có thể được viết như sau [14,15]:

$$\varepsilon_{ij}^0 = \begin{cases} (1-\eta)Q_{ijkl}(x_3)P_kP_l + \eta\left[\frac{3}{2}\lambda_{100}\left(m_im_j - \frac{1}{3}\right)\right] & (i=j) \\ (1-\eta)Q_{ijkl}(x_3)P_kP_l + \eta\left(\frac{3}{2}\lambda_{111}m_im_j\right) & (i \neq j) \end{cases}, \quad (8)$$

trong đó, $Q_{ijkl}(x_3)$ là hệ số áp điện của vật liệu sắt điện có thành phần biến thiên, λ_{100} và λ_{111} là các hằng số từ giảo.

Sự biến thiên đồng thời của phân cực điện và phân cực từ để hệ đạt trạng thái ổn định tại đó cấu trúc đô-men phân cực điện và từ được xác lập, được tính toán bằng phương trình phụ thuộc thời gian Ginzburg-Landau [15]:

$$\frac{\partial P_i(x,t)}{\partial t} = -L_{FE} \frac{\partial F}{\partial P_i(x,t)}, \quad (9)$$

$$\frac{\partial M_i(x,t)}{\partial t} = -L_{FM} \frac{\partial F}{\partial M_i(x,t)}, \quad (10)$$

trong đó, t là thời gian, L_{FE} và L_{FM} tương ứng là hằng số nhiệt động học liên quan đến tốc độ biến thiên của trường phân cực điện và từ, và x là véc-tơ tọa độ không gian. Cùng với phương trình Ginzburg-Landau, phương trình cân bằng cơ học:

$$\frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\frac{\partial F}{\partial \varepsilon_{ij}} \right) = 0, \quad (11)$$

và các phương trình Maxwell (hoặc Gauss)

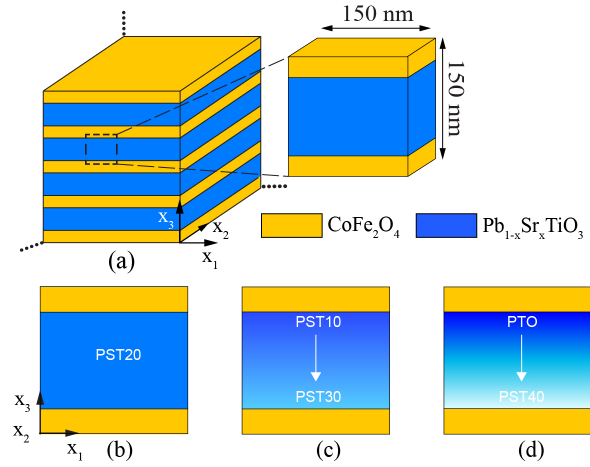
$$\frac{\partial D_i}{\partial x_i} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(-\frac{\partial F}{\partial E_i} \right) = 0, \quad (12)$$

$$\frac{\partial B_i}{\partial x_i} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(-\frac{\partial F}{\partial H_i} \right) = 0, \quad (13)$$

phải được thỏa mãn đồng thời.

Để giải các phương trình đặc trưng (9)-(13), giải thuật phần tử hữu hạn được áp dụng trong nghiên cứu này. Mô hình phần tử hữu hạn được chia lưới bao gồm nhiều phần tử hình lập phương; mỗi phần tử có 8 nút. Tại mỗi nút của phần tử, có 11 bậc tự do được định nghĩa bao gồm của ba thành phần chuyển vị, một thành phần điện trường, ba thành phần phân cực

điện, một thành phần từ trường và ba thành phần phân cực từ.



Hình 2. (a) Hình dạng và kích thước của vật liệu nanocomposite đa lớp CFO/PST với các trường hợp pha sắt điện khác nhau (b) PST20/20, (c) PST10/30, và (d) PST0/40.

Trong nghiên cứu này, vật liệu nanocomposite sắt điện/sắt từ đa lớp được nghiên cứu, trong đó các lớp màng mỏng vật liệu sắt từ xếp xen kẽ với các lớp màng mỏng vật liệu sắt điện, như được minh họa trong Hình 2. Dựa theo các nghiên cứu gần đây [20,21], chiều dày của mỗi lớp vật liệu sắt điện và sắt từ được chọn tương ứng là 97,5 và 52,5 nm. Tỷ phần pha về thể tích của vật liệu sắt điện/sắt từ là 65/35. Vật liệu sắt từ được sử dụng trong nghiên cứu này là CoFe_2O_4 (CFO). Vật liệu sắt điện được nghiên cứu là PST, trong đó hàm lượng STO biến thiên liên tục theo chiều dày của màng mỏng sắt điện. Để nghiên cứu ảnh hưởng của mức độ biến thiên thành phần vật liệu sắt điện đến hiệu ứng từ-điện, ba mô hình với các mức độ biến thiên khác nhau được nghiên cứu, như được minh họa trong Hình 2. Trong nghiên cứu này, hàm lượng STO trung bình được lựa chọn là 20%. Để thuận tiện, tên của pha vật liệu sắt điện được đặt theo dạng $\text{PST}m/n$, trong đó, m và n là số mol của STO tương ứng tại bề mặt trên và bề mặt dưới của pha vật liệu sắt điện. Cụ thể, màng mỏng $\text{PST}20/20$ ứng với pha vật liệu sắt điện đồng nhất, trong đó STO có hàm lượng 20% được phân bố đều theo chiều dày của lớp màng mỏng sắt điện. Hai trường hợp khảo sát còn lại, $\text{PST}10/30$ và $\text{PST}0/40$ ứng với mức độ biến thiên thành phần trong pha vật liệu sắt điện tăng dần. Các hệ số vật liệu được sử dụng trong nghiên cứu này được dùng trong các nghiên cứu gần đây [14,15,22]. Các điều kiện biên tuần hoàn được áp dụng cho tất cả các hướng. Liên kết giữa các pha vật liệu được xem xét là lý tưởng.

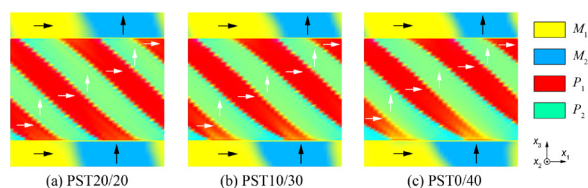
Để thu được cấu trúc phân cực điện và từ ở trạng thái ổn định trong hệ vật liệu nanocomposite sắt điện/sắt từ, điều kiện đầu được xác lập cho trường phân cực điện và từ với giả thiết phân bố ngẫu nhiên và có độ lớn vô cùng nhỏ. Sau đó, sự biến thiên đồng

thời của trường phân cực điện và từ được xác định thông qua việc giải phương trình phụ thuộc thời gian Ginzburg-Landau. Hệ đạt trạng thái ổn định khi sự biến thiên của năng lượng tổng là nhỏ (dưới 10^{-3} eV). Nhằm nghiên cứu hiệu ứng từ-điện, một từ trường ngoài được tác dụng vào vật liệu nanocomposite sắt điện/sắt từ dọc theo phương x_3 , sau đó sự thay đổi của độ lớn phân cực điện trong vật liệu composite được tính toán.

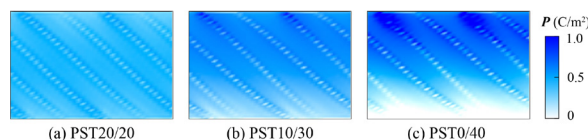
3. Kết quả và thảo luận

3.1. Cấu trúc đô-men phân cực điện và phân cực từ

Cấu trúc đô-men của phân cực điện và từ trong vật liệu nanocomposite PST/CFO được minh họa trên Hình 3. Trong pha sắt điện PST20/20 (Hình 3a), cấu trúc đô-men dạng dây với các vách đô-men 90° được hình thành, trong đó chiều của các véc-tơ phân cực được sắp xếp nối tiếp nhau. Những vách đô-men 90° này là thẳng và tạo với phương x_1 một góc 135° . Cấu trúc đô-men phân cực điện thu được ở trường hợp PST20/20 phù hợp với những kết quả từ quan sát thực nghiệm [23]. Vì vậy, cấu trúc đô-men dạng dây với các vách đô-men thẳng là đặc trưng cho pha vật liệu sắt điện đồng nhất. Đối với trường hợp PST10/30 và PST0/40, cấu trúc đô-men dạng dây cũng được hình thành, tuy nhiên, các vách đô-men bị cong dần khi mức độ biến thiên của thành phần vật liệu sắt điện tăng. Điều này cũng gây ra sự thay đổi về độ rộng của các vách đô-men trong cấu trúc phân cực điện. Trong pha vật liệu sắt từ CFO, cấu trúc đô-men dạng dây có các vách đô-men 90° cũng xuất hiện trong tất cả các trường hợp được khảo sát. Kích thước của các đô-men từ lớn hơn so với kích thước của các đô-men sắt điện. Cấu trúc đô-men này trong pha vật liệu sắt từ CFO phù hợp với quan sát từ thực nghiệm [24]. Như vậy, khi mức độ biến thiên của thành phần vật liệu trong pha sắt điện tăng lên, các vách đô-men sắt điện bị uốn cong, trong khi đó cấu trúc đô-men từ gần như không bị ảnh hưởng.



Hình 3. Cấu trúc đô-men phân cực điện và từ của các nanocomposite sắt điện/sắt từ có mức độ biến thiên vật liệu khác nhau: (a) PST20/20, (b) PST10/30, và (c) PST0/40.

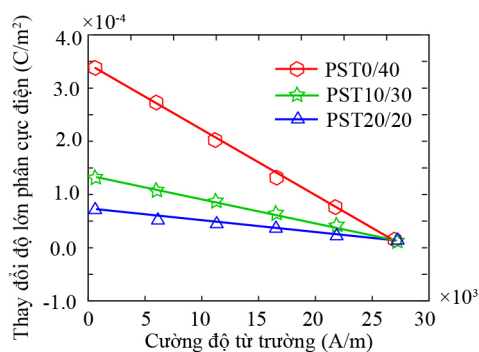


Hình 4. Sự phân bố độ lớn của phân cực điện trong pha sắt điện có mức độ biến thiên vật liệu khác nhau: (a) PST20/20, (b) PST10/30, và (c) PST0/40.

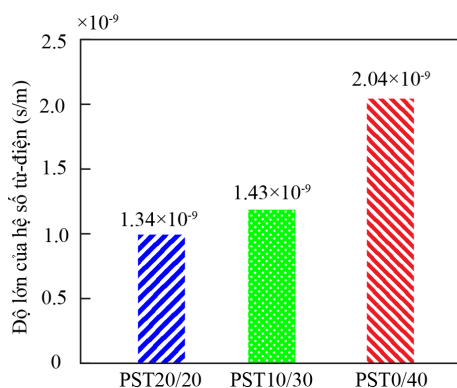
Sự phân bố độ lớn phân cực điện tương ứng trong pha vật liệu sắt điện tại các trường hợp nghiên cứu được trình bày trên Hình 4. Đối với pha vật liệu sắt điện đồng nhất PST20/20, độ lớn phân cực điện được phân bố tương đối đồng đều (Hình 4a). Tuy nhiên, trong hai trường hợp còn lại, độ lớn phân cực thay đổi theo chiều dày của màng mỏng pha vật liệu sắt điện. Giá trị độ lớn của phân cực điện đạt được cao nhất tại bề mặt phía trên của pha vật liệu sắt điện, ứng với vùng có chứa nhiều hàm lượng PTO. Sự biến thiên về độ lớn của phân cực điện theo chiều dày của màng mỏng sắt điện trong nghiên cứu này có xu hướng giống với các kết quả thực nghiệm [11]. Do đó, sự biến thiên về độ lớn phân cực điện là tính chất đặc trưng của vật liệu sắt điện có thành phần biến thiên. Ngoài ra, mức độ biến thiên càng cao sẽ dẫn tới sự chênh lệch độ lớn phân cực điện theo chiều dày trong pha vật liệu sắt điện càng lớn.

3.2. Hiệu ứng từ-điện của vật liệu nanocomposite sắt điện/sắt từ

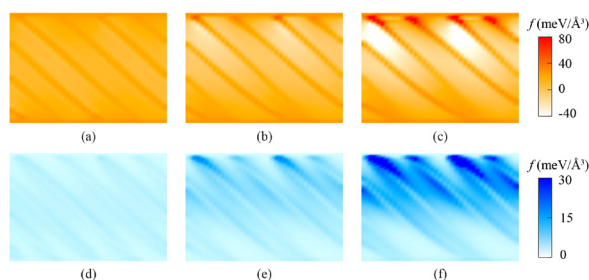
Từ cấu trúc đô-men phân cực điện và từ thu được ở trên, hiệu ứng từ-điện được khảo sát bằng cách tác dụng một từ trường ngoài vào hệ vật liệu nano composite. Theo lý thuyết, hệ số từ-điện α_{ij}^{ME} được tính toán theo công thức: $\alpha_{ij}^{ME} = \Delta P_i / \Delta H_j$, trong đó ΔP_i là sự thay đổi độ lớn phân cực trung bình theo hướng x_i và ΔH_j là từ trường bên ngoài dọc theo hướng x_j . Trong nghiên cứu này, hệ số từ-điện α_{33}^{ME} được khảo sát dưới tác dụng của từ trường dọc theo hướng x_3 . Mối quan hệ giữa sự thay đổi của phân cực trung bình ΔP_3 và từ trường ΔH_3 được biểu diễn trên Hình 5 cho các trường hợp PST20/20, PST10/30, và PST0/40. Quan sát ở cả ba trường hợp, ΔP_3 giảm tuyến tính với sự gia tăng của từ trường tác dụng. Do đó, độ lớn của α_{33}^{ME} có thể được xác định từ góc nghiêng của đường thẳng biểu thị mối quan hệ $\Delta P_3 - \Delta H_3$. Ngoài ra, các đường thẳng biểu thị mối quan hệ $\Delta P_3 - \Delta H_3$ trên Hình 5 có các góc nghiêng khác nhau. Điều này chỉ ra rằng hiệu ứng từ-điện thay đổi giữa các trường hợp được khảo sát. Nói cách khác, hiệu ứng từ-điện bị ảnh hưởng bởi mức độ biến thiên thành phần vật liệu trong pha vật liệu sắt điện.



Hình 5. Sự thay đổi của độ lớn phân cực điện phụ thuộc vào từ trường tác dụng trong vật liệu nanocomposite có mức độ biến thiên khác nhau.



Hình 6. Hệ số từ-điện phụ thuộc vào mức độ biến thiên thành phần trong pha vật liệu sắt điện.



Hình 7. Sự phân bố tổng năng lượng trong pha vật liệu sắt điện dưới tác dụng của từ trường ở các trường hợp: (a) PST20/20, (b) PST10/30, và (c) PST0/40. Sự phân bố năng lượng đàn hồi trong pha vật liệu sắt điện ở các trường hợp: (d) PST20/20, (e) PST10/30, và (f) PST0/40.

Trên Hình 6, độ lớn của hệ số từ-điện α_{33}^{ME} được biểu diễn trong mối quan hệ với mức độ biến thiên thành phần trong pha vật liệu sắt điện. Hệ số α_{33}^{ME} tăng theo sự tăng của mức độ biến thiên thành phần vật liệu. Hệ số α_{33}^{ME} đạt giá trị nhỏ nhất trong trường hợp PST20/20 (vật liệu đồng nhất), và đạt giá trị cao nhất trong trường hợp PST0/40. Trong nghiên cứu này, hệ số từ-điện α_{33}^{ME} đạt giá trị tối đa khoảng $2,05 \times 10^{-9}$ s/m tại trường hợp PST0/40. Độ lớn của α_{33} trong các vật liệu nanocomposite PST/CFO có giá trị là nằm trong khoảng 10^{-9} s/m. Khoảng giá trị này cao hơn nhiều so với vật liệu composite ở kích thước lớn và cao hơn ít nhất một bậc so với vật liệu đơn pha [25,26]. Bên cạnh đó, khoảng giá trị này là cùng bậc với hệ số từ-điện trong nanocomposite thu được từ thực nghiệm [27] và mô phỏng [14,28]. Các kết quả được minh họa trên Hình 6 chỉ ra rằng hệ số từ-điện tăng khi mức độ biến thiên thành phần vật liệu tăng. Kết quả này cũng chỉ ra một phương pháp để tăng cường hiệu ứng từ-điện bằng cách lựa chọn phù hợp mức độ biến thiên thành phần trong pha sắt điện. So với các phương pháp truyền thống, ví dụ như thay đổi tỷ phần các pha vật liệu thành phần hoặc thay đổi kiểu kết nối pha, phương pháp này tạo một hướng đi mới để tăng cường hiệu ứng từ-điện.

Nhằm làm sáng tỏ nguyên nhân gây ra sự phụ thuộc của hệ số từ-điện vào mức độ biến thiên thành

phần như trên Hình 6, trong phần này, sự phân bố của năng lượng tổng trong pha sắt điện dưới tác dụng của từ trường bên ngoài được nghiên cứu. Đối với trường hợp PST20/20, năng lượng tập trung tại các vách đô-men và phân bố đồng đều trong các đô-men phân cực điện (Hình 7a). Tuy nhiên, cường độ của năng lượng tại các vách đô-men cao hơn không đáng kể so với năng lượng trong các đô-men. Trong hai trường hợp PST10/30 và PST0/40, sự phân bố của năng lượng tổng không còn đồng đều. Cụ thể, năng lượng có xu hướng tập trung tại phần phía trên của pha sắt điện. Tại trường hợp PST0/40, năng lượng tập trung cao nhất tại nơi tiếp giáp giữa các vách đô-men và bề mặt chung của pha sắt điện và sắt từ. Những vùng tập trung năng lượng lớn này dễ bị tác động bởi từ trường bên ngoài. Ngoài ra khi tính toán các thành phần năng lượng có trong pha vật liệu sắt điện, thấy rằng năng lượng đàn hồi tăng cùng với sự tăng của mức độ biến thiên. Sự tăng của loại năng lượng trên lớn hơn so với các loại năng lượng còn lại. Thêm vào đó, sự phân bố của chúng cũng tập trung tại vùng gần đỉnh của mô hình, giống như với trường hợp của năng lượng tổng (Hình 7 d,e,f). Sự tập trung năng lượng cao trong pha vật liệu sắt điện có thành phần biến thiên làm tăng độ nhạy của phân cực điện dưới tác dụng của từ trường thông qua biến dạng, và do đó, làm tăng cường của hiệu ứng từ-điện trong vật liệu nanocomposite sắt điện/sắt từ.

Lưu ý rằng, khi lớp vật liệu PST có hàm lượng mol x khác nhau tại các bề mặt tiếp xúc với CFO, hiệu ứng từ-điện của vật liệu nanocomposite sắt điện/sắt từ có thể bị ảnh hưởng. Trong một nghiên cứu gần đây [28], sự phụ thuộc của hệ số từ-điện vào lượng mol x đã được khảo sát cho vật liệu composite có thành phần đồng nhất. Kết quả chỉ ra rằng, hệ số từ-điện đạt giá trị cao khi $x \approx 20\%$. Trong nghiên cứu này, hàm lượng mol x trung bình của vật liệu PST được giữ ở mức 20% cho tất cả các mô hình được khảo sát, tuy nhiên sự phân bố của các thành phần theo chiều dày là khác nhau giữa các mô hình. Kết quả của nghiên cứu này chỉ ra rằng, mức độ biến thiên của vật liệu có thể tăng cường hơn nữa hệ số từ-điện trong vật liệu nanocomposite. Trong bài báo này, trọng tâm nghiên cứu được đặt vào việc phát triển phương pháp mô phỏng số pha-trường mới cho vật liệu nanocomposite sắt điện/sắt từ có thành phần biến thiên, và đưa ra những kết quả ban đầu về sự phụ thuộc của hiệu ứng từ điện và mức độ biến thiên của vật liệu. Những nghiên cứu chi tiết hơn cho các tác động của nhiều yếu tố như kích thước, kiểu kết nối của các pha, và tính chất vật liệu tại bề mặt ghép giữa các vật liệu sẽ được trình bày trong các nghiên cứu tiếp theo.

4. Kết luận

Trong nghiên cứu này, ảnh hưởng của mức độ biến thiên thành phần vật liệu trong nanocomposite sắt điện/sắt từ tới hiệu ứng từ-điện, sử dụng phương pháp mô phỏng số pha-trường cải tiến. Nghiên cứu

chỉ ra rằng, mức độ biến thiên thành phần trong pha vật liệu sắt điện càng cao, hiệu ứng từ-điện càng lớn. Sự tập trung năng lượng tại nơi tiếp giáp giữa các vách đô-men và bề mặt chung giữa pha sắt điện và sắt từ dẫn đến phân cực điện dễ bị biến đổi dưới tác dụng của từ trường thông qua biến dạng. Kết quả này giải thích được cho cơ chế dẫn đến sự tăng cường của hiệu ứng từ-điện trong vật liệu nanocomposite sắt điện/sắt từ có thành phần biến thiên. Ngoài ra, nghiên cứu đề xuất một hướng mới trong việc tăng cường hiệu ứng từ-điện của vật liệu nanocomposite sắt điện/sắt từ thông qua việc điều khiển sự biến thiên thành phần vật liệu trong pha sắt điện.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển khoa học và công nghệ Quốc gia (NAFOSTED) trong đề tài mã số 103.02-2018.06.

Tài liệu tham khảo

- [1] Y. Zhang, Z. Li, C. Y. Deng, J. Ma, Y. H. Lin, C. W. Nan, Demonstration of magnetoelectric read head of multiferroic heterostructures, *Appl. Phys. Lett.* 92 (2008) 152510.
<https://doi.org/10.1063/1.2912032>
- [2] J. Ma, J. Hu, Z. Li, C. W. Nan, Recent progress in multiferroic magnetoelectric composites: from bulk to thin films, *Adv. Mater.* 23 (2011) 1062.
<https://doi.org/10.1002/adma.201003636>
- [3] N. A. Spaldin, M. Fiebig, The renaissance of magnetoelectric multiferroics, *Science* 309 (2005) 391.
<https://doi.org/10.1126/science.1113357>
- [4] Y. Wang, J. Hu, Y. H. Lin, C. W. Nan, Multiferroic magnetoelectric composite nanostructures, *NPG Asia Mater.* 2 (2010) 61.
<https://doi.org/10.1038/asiamat.2010.32>
- [5] W. Eerenstein, N. D. Mathur, J. F. Scott, Multiferroic and magnetoelectric materials, *Nature* 442 (2006) 759.
<https://doi.org/10.1038/nature05023>
- [6] R. Ramesh, N. A. Spaldin, Multiferroics: progress and prospects in thin films, *Nat. Mater.* 6 (2007) 21.
<https://doi.org/10.1038/nmat1805>
- [7] V. Folen, G. Rado, E. Stalder, Anisotropy of the magnetoelectric effect in Cr_2O_3 , *Phys. Rev. Lett.* 6 (1961) 607.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.6.607>
- [8] J. Wang, J. Neaton, H. Zheng, V. Nagarajan, S. Ogale, B. Liu, D. Viehland, V. Vaithyanathan, D. Schlom, U. Waghmare, N.A. Spaldin, K.M. Rabe, M. Wuttig, R. Ramesh, Epitaxial BiFeO_3 multiferroic thin film heterostructures, *Science* 299 (2003) 1719.
<https://doi.org/10.1126/science.1080615>
- [9] M. Popov, Y. Liu, V.L. Safonov, I.V. Zavislyak, V. Moiseienko, P. Zhou, Jiayu Fu, Wei Zhang, Jitao Zhang, Y. Qi, Tianjin Zhang, T. Zhou, P.J. Shah, M.E. McConney, M.R. Page, and G. Srinivasan, Strong converse magnetoelectric effect in a composite of weakly ferromagnetic iron borate and ferroelectric lead zirconate titanate, *Phys. Rev. Applied* 2020, 14, 034039.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevApplied.14.034039>
- [10] M. Naveed-Ul-Haq, V. V. Shvartsman, H. Trivedi, S. Salamon, S. Webers, H. Wende, U. Hagemann, J. Schröder, D. C. Lupascu, Strong converse magnetoelectric effect in $(\text{Ba,Ca})(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ - NiFe_2O_4 multiferroics: A relationship between phase-connectivity and interface coupling. *Acta Mater.* 2018, 144, 305-313.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.10.048>
- [11] A. R. Damodaran, S. Pandya, Y. Qi, S.-L. Hsu, S. Liu, C. Nelson, A. Dasgupta, P. Ercius, C. Ophus, L.R. Dedon, J.C. Agar, H. Lu, J. Zhang, A.M. Minor, A.M. Rappe, L.W. Martin, Large polarization gradients and temperature-stable responses in compositionally-graded ferroelectrics, *Nat. Commun.* 8 (2017) 14961.
<https://doi.org/10.1038/ncomms14961>
- [12] J. C. Agar, A. R. Damodaran, M. B. Okatan, J. Kacher, C. Gammer, R. K. Vasudevan, S. Pandya, L. R. Dedon, R. V. K. Mangalam, G. A. Velarde, S. Jesse, N. Balke, A. M. Minor, S. V. Kalinin & L. W. Martin, Highly mobile ferroelastic domain walls in compositionally graded ferroelectric thin films, *Nat. Mater.* 2016, 15, 549-556.
<https://doi.org/10.1038/nmat4567>
- [13] Y. Qiu, H. Wu, J. Wang, J. Lou, Z. Zhang, A. Liu, G. Chai, The enhanced piezoelectricity in compositionally graded ferroelectric thin films under electric field: A role of flexoelectric effect, *J. Appl. Phys.* 2018, 123, 084103.
<https://doi.org/10.1063/1.5019446>
- [14] T. Yang, J.-M. Hu, C. Nan, L. Chen, Predicting effective magnetoelectric response in magnetic-ferroelectric composites via phase-field modeling, *Appl. Phys. Lett.* 104 (2014), 052904.
<https://doi.org/10.1063/1.4863941>
- [15] L. Van Lich, T. Shimada, K. Miyata, K. Nagano, J. Wang, T. Kitamura, Colossal magnetoelectric effect in 3-1 multiferroic nanocomposites originating from ultrafine nanodomain structures, *Appl. Phys. Lett.* 107 (2015) 232904.
<https://doi.org/10.1063/1.4937578>
- [16] H.-L. Hu, L.-Q. Chen, Three-dimensional computer simulation of ferroelectric domain formation, *J. Am. Ceram. Soc.* 81 (1998) 492-500.
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1998.tb02367.x>
- [17] L.-Q. Chen, Phase-field models for microstructure evolution, *Annu. Rev. Mater. Res.* 32 (2002) 113-140.
<https://doi.org/10.1146/annurev.matsci.32.112001.132041>
- [18] M.J. Haun, E. Furman, S. Jang, H. McKinstry, L. Cross, Thermodynamic theory of PbTiO_3 , *J. Appl. Phys.* 62 (1987) 3331-3338.
<https://doi.org/10.1063/1.339293>
- [19] L. Van Lich, V.-H. Dinh, Formation of polarization needle-like domain and its unusual switching in compositionally graded ferroelectric thin films: an

- improved phase field model, RSC Adv. 9 (2019) 7575-7586.
<https://doi.org/10.1039/C8RA10614B>
- [20] H. Zheng, J. Wang, S. Lofland, Z. Ma, L. Mohaddes-Ardabili, T. Zhao, L. Salamanca-Riba, S. Shinde, S. Ogale, F. Bai, D. Viehland, Y. Jia, D.G. Schlom, M. Wuttig, A. Roytburd, R. Ramesh, Multiferroic BaTiO₃-CoFe₂O₄ nanostructures, Science 303 (2004) 661-663.
<https://doi.org/10.1126/science.1094207>
- [21] C. Schmitz-Antoniak, D. Schmitz, P. Borisov, F.M. De Groot, S. Stienen, A. Warland, B. Krumme, R. Feyerherm, E. Dudzik, W. Kleemann, H. Wende, Electric in-plane polarization in multiferroic CoFe₂O₄/BaTiO₃ nanocomposite tuned by magnetic fields, Nat. Commun. 4 (2013) 2051.
<https://doi.org/10.1038/ncomms3051>
- [22] Y. L. Li, S. Choudhury, J. H. Haeni, M. D. Biegalski, A. Vasudevarao, A. Sharan, H. Z. Ma, J. Levy, V. Gopalan, S. Trolier-McKinstry, D. G. Schlom, Q. X. Jia, and L. Q. Chen, Phase transitions and domain structures in strained pseudocubic (100) SrTiO₃ thin films, Phys. Rev. B 73 (2006) 184112.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.184112>
- [23] S. Matzen, O. Nesterov, G. Rispens, J.A. Heuver, M. Biegalski, H.M. Christen, B. Noheda, Super switching and control of in-plane ferroelectric nanodomains in strained thin films, Nat. Commun. 5 (2014) 4415.
<https://doi.org/10.1038/ncomms5415>
- [24] Y. Shirahata, R. Shiina, D.L. Gonzalez, K.J.A. Franke, E. Wada, M. Itoh, N.A. Pertsev, S. van Dijken, T. Taniyama, Electric-field switching of perpendicularly magnetized multilayers, NPG Asia Mater. 7 (2015) e198.
<https://doi.org/10.1038/am.2015.72>
- [25] I.E. Dzyaloshinskii, On the magneto-electrical effects in antiferromagnets, Sov. Phys. JETP 10 (1960) 628-829.
- [26] D. Astrov, The magnetoelectric effect in antiferromagnetics, Sov. Phys. JETP 11 (1960) 708.
- [27] Li, Y.; Wang, Z.; Yao, J.; Yang, T.; Wang, Z.; Hu, J.-M.; Chen, C.; Sun, R.; Tian, Z.; Li, J.; et al. Magnetoelectric quasi-(0-3) nanocomposite heterostructures. Nat. Commun. 2015, 6, 6680.
<https://doi.org/10.1038/ncomms7680>
- [28] M.-T. Le, L. V. Lich, T. Q. Bui, T.-G. Nguyen, V.-H. Dinh, Tuning magnetoelectric effect in Pb_(1-x)Sr_xTiO₃/CoFe₂O₄ multiferroic nanocomposites by varying Sr content, J. Phys. Chem. Solids 2020, 138, 109293.
<https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2019.109293>