

Sol-gel 法制备 $\text{Bi}_{0.85}\text{Nd}_{0.15}\text{FeO}_3$ 多铁性薄膜*

郭冬云¹⁾²⁾ 李超¹⁾ 王传彬¹⁾ 沈强¹⁾ 张联盟^{1)†} Tu Rong²⁾ Goto Takashi²⁾

1) (武汉理工大学材料科学与工程学院, 材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070)

2) (Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577, Japan)

(2009 年 6 月 1 日收到; 2009 年 12 月 2 日收到修改稿)

利用 sol-gel 法在 Pt/Ti/SiO₂/Si 衬底上制备出 $\text{Bi}_{0.85}\text{Nd}_{0.15}\text{FeO}_3$ 薄膜. 研究退火温度对其晶相形成的影响, 发现在 450 °C 退火时, $\text{Bi}_{0.85}\text{Nd}_{0.15}\text{FeO}_3$ 晶相开始形成, 但是结晶较差, 而且存在杂相; 在 500—600 °C 退火可以获得单相 $\text{Bi}_{0.85}\text{Nd}_{0.15}\text{FeO}_3$ 薄膜, 退火温度升高有利于其结晶. 对 600 °C 退火的 $\text{Bi}_{0.85}\text{Nd}_{0.15}\text{FeO}_3$ 薄膜的介电、铁电和电磁性能进行了测试. 在测试频率为 1 MHz 时, 其介电常数和介电损耗分别为 145, 0.032; 饱和磁化强度大约为 44.8 emu/cm³; 剩余极化值 ($2P_r$) 大约是 16.6 μC/cm².

关键词: sol-gel 法, $\text{Bi}_{0.85}\text{Nd}_{0.15}\text{FeO}_3$ 薄膜, 铁电性能, 铁磁性能

PACC: 7780F, 7550D

1. 引 言

随着信息技术的不断发展, 器件的小型化、多功能化, 使得人们对集电性与磁性等于一身多功能薄膜材料研究兴趣不断高涨. 多铁性材料不但具备各种单一的铁性(如铁电性、铁磁性和铁弹性), 而且通过铁性的耦合协同作用能产生一些新的功能, 大大拓宽了多铁性材料的应用范围, 从而使其受到广泛关注^[1-5].

BiFeO_3 (BFO) 是少数在室温下同时具有铁电性和磁性的单相多铁性材料^[6-10]. 早期研究中, 由于 BFO 组分中 Fe 容易出现变价导致较大的漏导, 无法获得饱和铁电极化, 同时因为其反铁磁性在室温下很难测出, 并没有得到人们的关注. 近年来, 人们通过改善制备工艺和适当元素掺杂替代有效地降低了漏导, 可以获得较好的多铁性能, 因此引起人们越来越多的关注. Palker 等人^[11] 在 Pt/Ti/SiO₂/Si 衬底上外延生长了 Tb 和 La 共掺杂的 $\text{Bi}_{3.6}\text{Tb}_{0.3}\text{La}_{0.1}\text{FeO}_3$ 薄膜, 观察到了室温共存的铁电性和铁磁性. 在这项研究工作的启发下, 人们对 BFO 的元素掺杂改性开展了很多研究^[12-15]. 在掺杂元素选择方面, 由于镧系元素与铋元素价态相同, 而且离子半径相近, 因此是合适的替代元素之一, 是当前研究的

点领域^[16-19]. 近些年来, 人们对 Nd 掺杂的 BFO 材料进行了研究, 发现在 Nd 掺杂含量为 0.85 时, 具有较好的铁电和铁磁性能^[20].

目前 BFO 薄膜的制备工艺主要有 MOCVD, PLD, Sputtering 和 sol-gel 法等等. 其中 sol-gel 法由于设备简单, 成本低廉, 而且成分控制准确, 得到了广泛应用. 但是在制备 BFO 薄膜的过程中, 如果工艺参数控制不当, 非常容易产生诸如 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 和 $\text{Bi}_{46}\text{Fe}_2\text{O}_{72}$ 等杂相, 而严重影响 BFO 薄膜的性能^[21-24]. 在诸多工艺参数中, 退火温度是最关键的参数之一, 退火温度的选择将直接影响其晶相形成的结果.

本文报道了利用 sol-gel 法在 Pt/Ti/SiO₂/Si 衬底上制备 $\text{Bi}_{0.85}\text{Nd}_{0.15}\text{FeO}_3$ (BNdF) 薄膜, 研究退火温度对其晶相形成的影响; 同时还对 600 °C 退火的 BNdF 薄膜介电、铁电和铁磁等性能进行了表征.

2. 实 验

以硝酸铋 ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$)、硝酸钕 ($\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$) 和硝酸铁 ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$) 为原料, 以乙二醇甲醚为溶剂制备出 0.3 mol/L 的 BNdF 前驱体 (其中铋过量 5 mol%, 主要是补偿在热处理过程中铋的挥发, 以减

* 中国科学技术部国际科技合作计划 (批准号: 2009DFB50470), 国家自然科学基金青年科学基金 (批准号: 50902108) 资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: guody@whut.edu.cn

少空位缺陷的形成). 采用旋转涂敷法在 Pt/Ti/SiO₂/Si 衬底上制备湿膜, 匀胶机转速为 3000 r/min, 匀胶时间 30 s; 将制备的湿膜放入 300 °C 的炉内烘干 10 min, 使有机溶剂挥发和有机物分解, 得到无定形态薄膜; 重复上述涂膜和烘干过程, 得到所需厚度的薄膜; 最后进行退火处理. 薄膜样品的退火处理条件: 在空气气氛中, 从室温以 10 °C/min 的升温速率升至设定的退火处理温度, 保温 50 min.

利用 Rigaku D/MAX-III A 型 X 射线衍射仪对制备的 BNdF 薄膜样品进行晶相分析, 采用 CuK α 辐射 (波长 λ 为 1.54 Å). 利用 JSM-5610 LV 型扫描电镜 (SEM) 对薄膜样品进行断面形貌观察, 以获得薄膜厚度信息. 利用溅射方法制备 Pt 上电极, 电极面积为 $1 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$. 制备电极后的样品在 400 °C 热处理 10 min. 利用 Radiant Precision Workstation 铁电测试仪来测量其铁电性能和漏电流; 利用 Agilent 4294 A 型阻抗分析仪测量薄膜的介电性质; 所有电学性能测试均在室温下完成.

3. 结果与讨论

图 1 是不同退火温度处理的 BNdF 薄膜的 XRD 结果. 从图 1(a) 中可以发现: 在 450 °C 退火处理的薄膜已经有微弱的 BNdF 相衍射峰出现, 说明在这个温度退火时, BNdF 相已经开始形成; 随着退火温度上升, 衍射峰强度增加, 但是杂相 $\text{Bi}_{46}\text{Fe}_2\text{O}_{72}$ 也出现了; 在退火温度达到 490 °C 时, 该杂相消失, 形成单一 BNdF 相. 从图 1(b) 中可以看出: 退火温度在 500 至 600 °C 之间时, 均形成了单一 BNdF 相; 而且随着退火温度升高, 衍射峰强度增强, 主要是由于退火温度较高, 有利于 BNdF 的晶核形成和晶粒长大, 因此表现出其衍射峰强度增加; 当退火温度达到 650 °C 时, 新的杂相 Fe_2O_3 形成. 在低温下形成杂相, 可能是由于在薄膜中存在过量 Bi, 导致富 Bi 的杂相产生; 在高温下形成杂相, 则可能是退火温度升高, 薄膜中 Bi 挥发过量, 导致 Fe 过量, 形成杂相 Fe_2O_3 . 以上分析说明单相 BNdF 薄膜的制备温度范围大约在 490 到 600 °C 之间. 图 2 是 600 °C 退火处理的 BNdF 薄膜断面 SEM 照片. 从图中可以知道薄膜厚度大约为 500 nm. 在本文中, 我们对结晶较好的 600 °C 退火处理 BNdF 薄膜的铁电、铁磁、介电和漏电流等性能进行了研究.

图 3 显示了 BNdF 薄膜的介电常数 ϵ_r 和介电损

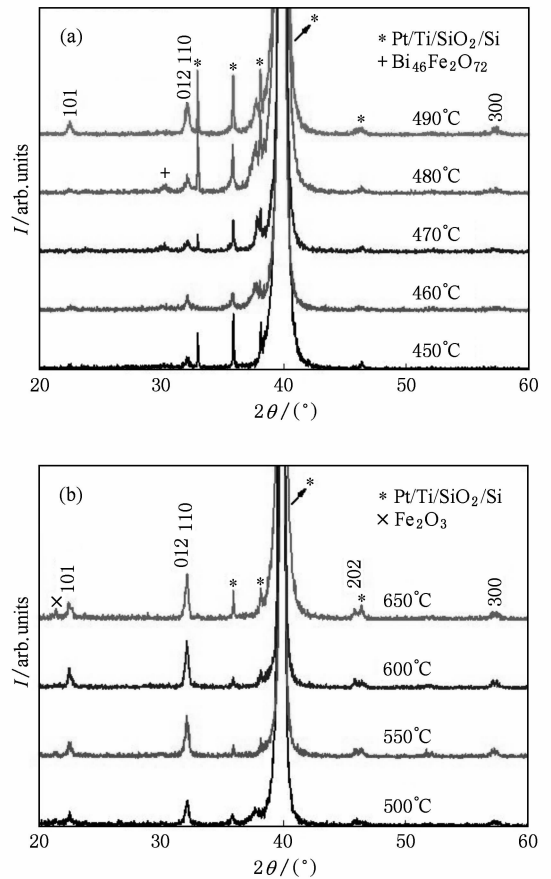


图 1 不同温度退火 BNdF 薄膜的 XRD 图谱

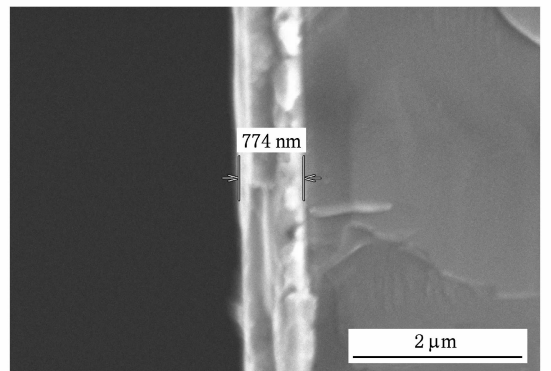


图 2 600 °C 退火处理的 BNdF 薄膜断面 SEM 照片

耗 $\tan\delta$ 随测试频率 f 的变化关系. 随着频率的增加, ϵ_r 逐渐降低, 在高频时几乎保持不变; $\tan\delta$ 也几乎保持不变. 在测试频率 1 kHz 时, ϵ_r 和 $\tan\delta$ 分别为 155, 0.033; 在 1 MHz 时, ϵ_r 和 $\tan\delta$ 分别为 145, 0.032.

图 4 是 BNdF 薄膜的磁滞回线 $M-H$. 从图中可以看出, 该磁滞回线呈现出饱和的矩形形状, 说明

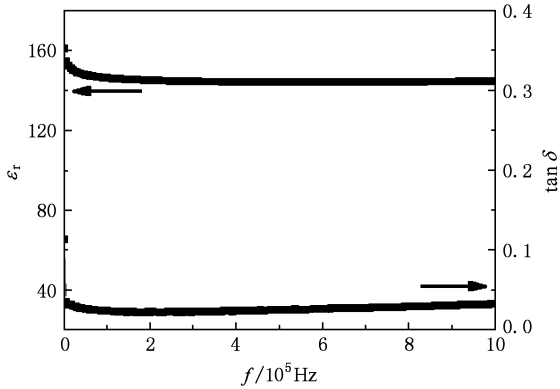


图3 600 °C退火处理的BNdF薄膜的介电性能

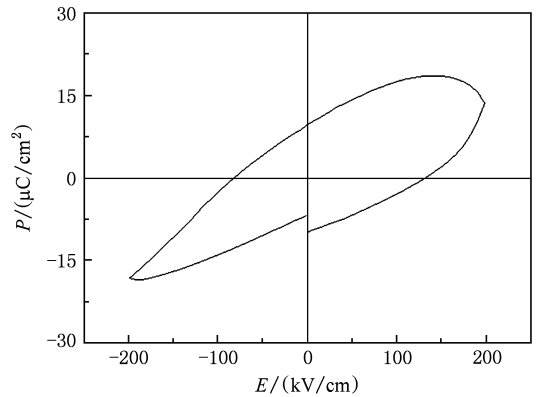


图5 600 °C退火处理的BNdF薄膜的电滞回线

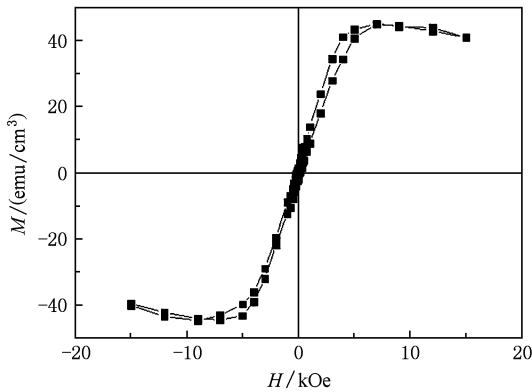


图4 600 °C退火处理的BNdF薄膜的磁滞回线(1 Oe = 79.5775 A/m)

BNdF薄膜在室温下具有铁磁性的本质特征,饱和磁化强度 M_s 大约为 44.8 emu/cm^3 . 与文献[25]报道的纯BFO薄膜的 M_s (约为 15 emu/cm^3) 相比,Nd掺杂可以明显地增强其磁性能. 这主要是由于 Nd^{3+} 离子取代 Bi^{3+} 离子引起晶体结构的畸变,抑制了螺旋磁结构;而且薄膜中较多的氧空位会增大自旋倾斜角度. 这两方面都可以引起薄膜的磁性能提高^[6,11,16,25].

对BNdF薄膜进行了电滞回线 $P-E$ 测试,结果如图5所示.测得的电滞回线在正电场区域发生了明显的畸变,而且继续增加测试电压容易导致薄膜被击穿.这主要是由于BNdF薄膜样品中存在的Bi元素在高温处理时容易挥发,导致空位缺陷产生(如(1)式所示)^[26],这些带电荷的空位缺陷在电场作用下会发生迁移,形成电流.如果空位缺陷浓度较高导致漏电流太大,就会严重影响薄膜的铁电性能测试.在 200 kV/cm 电场作用下,剩余极化值 $2P_r$ 大约是 $16.6 \text{ } \mu\text{C/cm}^2$,矫顽电场 $2E_c$ 大约为 214 kV/cm .

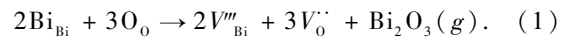
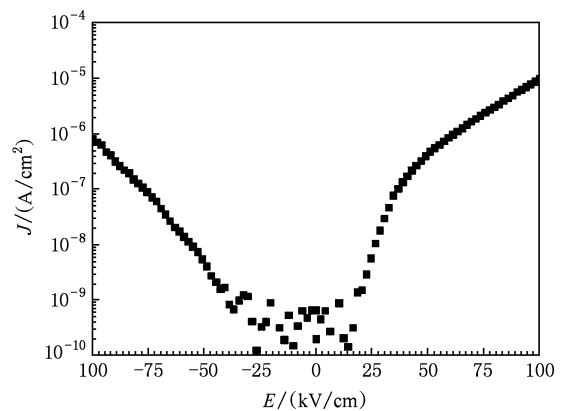


图6是BNdF薄膜的漏电流密度-电场强度 $J-E$ 的测试结果.从图中可以看出:薄膜样品的漏电流较大;而且正向和负向电场作用下, $J-E$ 曲线明显不对称,在正电场区域,漏电流较大,在负电场区域,漏电流较小.在薄膜制备过程中,由于不可避免的杂质元素以及高温热处理导致Bi元素挥发等因素,会形成空位缺陷.而这些空位缺陷的产生导致BNdF薄膜形成了类p型半导体,电极材料与铁电薄膜形成类似整流接触,造成正向、反向漏电流存在较大差异^[27].而且这一结论也正好可以解释图5中电滞回线为什么在负电场区域没有发生畸变,而在正电场区域却发生畸变.

图6 600 °C退火处理的BNdF薄膜的 $J-E$ 曲线

4. 结 论

利用 sol-gel 法在 Pt/Ti/SiO₂/Si 衬底上制备了BNdF薄膜.在490至600 °C之间进行退火处理,可以获得单相BNdF薄膜.BNdF薄膜显示了较好的介

电性能和铁磁性能: 在测试频率为 1 MHz 时, 薄膜的 ϵ_r 和 $\tan\delta$ 分别为 145, 0.032; M_s 大约为 44.8 emu/cm^3 . 但是由于薄膜具有较大的漏电流, 导致铁

电性能不是很理想. 在今后的研究工作中需要进一步改善制备工艺, 降低漏电流密度, 提高 BNdF 薄膜的铁电性能.

- [1] Hur N, Park S, Sharma P A, Ahn J S, Guha S, Cheong S W 2004 *Nature* **429** 392
- [2] Zheng H, Wang J, Lofland S E, Ma Z, Mohaddes-Ardabili, Zhao T, Salamanca-Riba L, Shinde S R, Ogale S B, Bai F, Viehland D, Jia Y, Schlom D G, Wuttig M, Roytburd A, Ramesh R 2004 *Science* **303** 661
- [3] Klmura T, Goto T, Shintani H, Ishizaka K, Arima T, Tokura Y 2003 *Nature* **426** 6962
- [4] Eerenstein W, Mathur N D, Scott J F 2006 *Nature* **442** 759
- [5] Hemberger J, Lunkenheimer P, Fichti R, Krug H, Tsurkan V, Loidl A 2005 *Nature* **434** 364
- [6] Wang J, Neaton J B, Zheng H, Nagarajan V, Ogale S B, Liu B, Viehland D, Vaithyanathan V, Schlom D G, Waghmare U V, Spaldin N A, Rabe K M, Wuttig M, Ramesh R 2003 *Science* **299** 1719
- [7] Kornev I A, Lisenkov S, Haumont R, Dkhil B, Bellaiche L 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 227602
- [8] Neaton J B, Ederer C, Waghmare U V, Spaldin N A, Rabe K M 2005 *Phys. Rev. B* **71** 014113
- [9] Bea H, Bibes M, Ott F, Dupe B, Zhu X H, Petit S, Fusil S, Deranlot C, Bouzehouane K, Barthelemy A 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 017204
- [10] Ravindran P, Vidya R, Kjekshus A, Fjellvag H, Eriksson O 2006 *Phys. Rev. B* **74** 224412
- [11] Palkar V R, Kundaliya D C, Malik S K 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 4337
- [12] Sun Y, Huang Z, Fan H, Ming X, Wang C, Chen G 2009 *Acta. Phys. Sin.* **58** 0193 (in Chinese) [孙源、黄祖飞、范厚刚、明星、王春忠、陈岗 2009 物理学报 **58** 193]
- [13] Singh S, Menou N, Funakubo H, Maruyama K, Ishiwara H 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 242914
- [14] Khomchenko V, Kiselev D, Bdikin I, Shvartsman V, Borisov P, Kleemann W, Vieira J, Kholkin A 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 262905
- [15] Wang Y, Nan C 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 052903
- [16] Das S R, Bhattacharya P, Choudhary N, Katiyar R 2006 *J. Appl. Phys.* **99** 066107
- [17] Lee D, Kim M G, Ryu S, Jang H 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 222903
- [18] Yuan G L, Or S W 2006 *J. Appl. Phys.* **100** 024109
- [19] Yan Z, Wang K F, Qu J F, Wang Y, Song Z T, Feng S L 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 082906
- [20] Huang F Z, Lu X M, Lin W, Wu X M, Yi K, Zhu J S 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 242914
- [21] Liu H R, Liu Z L, Liu Q, Yao K L 2006 *Thin Solid Films* **500** 105
- [22] Kim J K, Kim S S, Kim W J 2005 *Mater. Lett.* **59** 4006
- [23] Ghosh S, Dasgupta S, Sen A, Maiti H S 2005 *Mater. Res. Bull.* **40** 2073
- [24] Wei J, Xue D, Wu C, Li Z X 2008 *J. Alloys and Comp.* **453** 20
- [25] Gao F, Cai C, Wang Y, Dong S, Qiu X Y, Yuan G L, Liu Z G, Liu J M 2006 *J. Appl. Phys.* **99** 094105
- [26] Guo D, Wang Y, Yu J, Gao J, Li M 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 5551 (in Chinese) [郭冬云、王耘波、于军、高俊雄、李美亚 2006 物理学报 **55** 5551]
- [27] Guo D Y, Li M Y, Pei L, Yu B F, Wu G Z, Zhao X Z, Wang Y B, Yu J 2007 *Sci. China Ser. E-Tech. Sci.* **50** 1

Preparation of multiferroic $\text{Bi}_{0.85}\text{Nd}_{0.15}\text{FeO}_3$ thin films by sol-gel method*

Guo Dong-Yun¹⁾²⁾ Li Chao¹⁾ Wang Chuan-Bin¹⁾ Shen Qiang¹⁾ Zhang Lian-Meng^{1)†} Tu Rong²⁾ Goto Takashi²⁾

1) (State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, and School of Materials Science and Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

2) (Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577, Japan)

(Received 1 June 2009; revised manuscript received 2 December 2009)

Abstract

The $\text{Bi}_{0.85}\text{Nd}_{0.15}\text{FeO}_3$ thin films were prepared on the Pt/Ti/SiO₂/Si substrates by Sol-gel method. The effect of annealing temperature on formation of $\text{Bi}_{0.85}\text{Nd}_{0.15}\text{FeO}_3$ phase was investigated. It was found that the $\text{Bi}_{0.85}\text{Nd}_{0.15}\text{FeO}_3$ phase was formed and coexisted with the impurity phase when the films annealed at 450 °C. The single-phase $\text{Bi}_{0.85}\text{Nd}_{0.15}\text{FeO}_3$ films were obtained, when they were annealed at 500—600 °C. $\text{Bi}_{0.85}\text{Nd}_{0.15}\text{FeO}_3$ films annealed at 600 °C had saturated magnetization about 44.8 emu/cm³, remnant polarization ($2P_r$) about 16.6 μC/cm², dielectric constant 145 and dielectric loss 0.032(1 MHz), respectively.

Keywords: sol-gel method, $\text{Bi}_{0.85}\text{Nd}_{0.15}\text{FeO}_3$ thin film, dielectric properties, ferroelectric properties

PACC: 7780F, 7550D

* Project supported by the International Science and Technology Cooperation Program of China (Grant No. 2009DFB50470), the Young Scientists Fund of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50902108).

† Corresponding author. E-mail: guody@whut.edu.cn