

# 复合薄膜 $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ - $\text{BiFeO}_3$ 中的磁电耦合\*

顾建军<sup>1)2)3)</sup> 刘力虎<sup>1)3)</sup> 岂云开<sup>1)2)</sup> 徐芹<sup>1)3)</sup> 张惠敏<sup>1)3)</sup> 孙会元<sup>1)3)†</sup>

1) (河北师范大学物理科学与信息工程学院, 石家庄 050016)

2) (河北民族师范学院物理系, 承德 067000)

3) (河北省新型薄膜材料重点实验室, 石家庄 050016)

(2011年1月3日收到; 2011年2月21日收到修改稿)

采用化学溶液沉积法(CSD)在 Au/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si 衬底上通过自组装生长制备了  $\text{BiFeO}_3$ - $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (BFO-NFO) 多铁性复合薄膜. X 射线衍射图谱(XRD)显示形成了分离的钙钛矿结构的铁电相 BFO 和尖晶石结构的铁磁相 NFO. NFO 的引入导致复合薄膜的泄漏电流减小, 剩余极化强度增加. 相比于纯 BFO 薄膜, 0.25NFO-0.75BFO 样品泄漏电流下降了约两个数量级, 剩余极化强度 ( $M_r$ ) 和饱和磁化强度 ( $M_s$ ) 都达到最大值, 分别为 2.3  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  和 70.2  $\text{kA} \cdot \text{m}^{-1}$ . 通过计算 NFO 的铁磁贡献, 推测 BFO-NFO 复合薄膜中可能存在着磁电耦合.

**关键词:** 多铁性复合薄膜, 磁电耦合, 铁电性, 铁磁性

**PACS:** 77.84.Lf, 75.60.Ej, 77.80.-e, 77.84.-s

## 1. 引言

磁电复合氧化物材料同时具有铁电相和铁磁相, 且两种铁相之间存在着相互耦合作用, 即磁极化可以通过电场控制, 电极化也可以通过外加磁场控制, 这些性质在做为电子设备制作材料领域有着广泛的应用前景<sup>[1-3]</sup>. 尖晶石结构的铁酸盐 ( $M\text{Fe}_2\text{O}_4$ ,  $M = \text{Co}, \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Zn}$  等) 具有较大的电阻率和磁弹性, 它与钙钛矿结构的铁电材料 ( $\text{BiFeO}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3$ ) 的复合体显示了良好的相分离并且同时具有铁电性和铁磁性, 为改性单相铁电材料提供了一种新的方法而备受人们关注<sup>[4-6]</sup>.

目前人们对这种磁电复合氧化物材料的研究主要集中在具有大的磁晶各向异性的  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  与铁电材料复合<sup>[7,8]</sup>, 对低各向异性软磁材料的研究相对较少. 我们知道铁磁性和铁电性的耦合是通过应力传递实现的, 磁-机-电相互作用产生磁电效应. 在低各向异性晶体材料中, 畴壁移动和畴反转是影响磁耦合和提高磁电效应的一个关键因素. 因此, 具有低各向异性和高初始磁导率的  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  是理想的

材料. 这类材料的最大优点是可以人为的设计和剪裁, 通过耦合传递, 获得巨磁电效应. 具有不同成分比例的软磁相  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  复合多铁薄膜是用来制作高频通信中的调谐器、移相器、共鸣器重要材料, 这种材料使可调谐微波设备的小型化和低功耗成为可能. 此外, 同时具有铁电性和反铁磁性<sup>[9,10]</sup> 的 BFO 与 NFO 的磁电交换相互作用可能是一种新的相互作用机理. 基于上述考虑, 我们采用溶胶旋涂法制备了纳米多铁复合薄膜  $x\text{NFO}-(1-x)\text{BFO}$  ( $x = 0.00, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25, 0.30$ ), 并对系列薄膜 NFO-BFO 的结构、形貌以及室温下的磁电性能进行了研究.

## 2. 实验方法

实验以分析纯的硝酸铋、硝酸铁、硝酸镍为原料, 按照  $x\text{NiFe}_2\text{O}_4-(1-x)\text{BiFeO}_3$  ( $x = 0.00, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25, 0.30$ ) 化学计量比溶于乙二醇甲醚和冰乙酸中, 其中硝酸铋有摩尔浓度为 10% mol 过量以弥补退火过程中的 Bi 损失. 充分搅拌 30 min 使其完全溶解, 然后加入适量乙酸酐进行脱水, 不

\* 河北省自然科学基金 (批准号: A2009000254)、河北民族师范学院博士基金 (批准号: 201003) 和河北师范大学博士基金 (批准号: L2006B10) 资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: huiyuansun@126.com

断搅拌等溶液冷却后,然后加入少量乙醇胺调节溶液的黏稠度,最后加入适量的乙二醇甲醚将溶液浓度调至 0.3 mol/L. 然后,采用旋涂法在 Au/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si 基底上制备系列薄膜,匀胶速度为 4000 rad/min,匀胶时间为 20 s,然后将得到的湿膜在退火炉中 150 °C 保温 3 min,接着快速升温至 350 °C 分解热处理 3 min. 重复上述过程多次,得到预期厚度的薄膜. 最后将样品在空气氛围中 600 °C 退火 1 h. 为了进行电性测量,薄膜的上表面在直径为 0.2 mm 的掩板遮盖下通过蒸镀方法在薄膜表面蒸镀金电极.

采用荷兰 Panalytic 公司生产的 X 射线衍射仪 (Cu-K $\alpha$  射线) 和日立公司生产的 S-4800 型扫描电子显微镜 (SEM) 来表征薄膜样品的结构和形貌. 样品的磁特性用美国 Quantum Design 公司生产的 PPMS-6000 型物理性能测试系统进行表征,采用德国 aixACCT 公司生产的 TF ANALYZER 2000 (0—4000 V) 铁电测试仪对薄膜的铁电性进行表征.

### 3. 结果与讨论

图 1 为不同比例 NFO 复合 BFO 薄膜在 600 °C 退火后的 XRD 图谱. 从 XRD 图谱可以看到,分别出现了钙钛矿结构的 BFO 和尖晶石结构的 NFO 的衍射峰,这说明在温度为 600 °C 热处理后,通过自组装生长形成了 BFO 和 NFO 共存的多铁性复合薄膜. 钙钛矿结构和尖晶石结构的化合物之间互溶度较低,而且晶化形核势垒不同<sup>[11]</sup>,这为两相的分离提供了有利的条件. 由于铁磁相 NFO 的比例较低,它陷于铁电相晶粒组成的阵列中,生长受到抑制,所以 XRD 图谱中没有观察到明显的 NFO 的衍射峰. 此外,我们没有观察到 BFO 的晶体结构发生明显的改变,也没有观察到其他杂相的出现,而且随着  $x$  的增加,BFO 薄膜衍射峰的半高宽增大. 由于我们在  $x = 0.30$  的薄膜中发现形成了以 NFO 为主相的尖晶石结构,铁电相 BFO 的衍射峰极其微弱,而且电性表征中没有观察到铁电性能,所以下面仅对除此样品之外的其他样品进行讨论.

图 2 给出了不同比例 NFO 复合的 BFO 系列薄膜样品的扫描电子显微镜 (SEM) 图. 从图 2 中看出,NFO 的引入在很大程度上改变了 BFO 薄膜的表面形貌. 随着 NFO 掺入比例的逐渐增加,组成复合薄膜表面的晶粒逐渐减小,晶界之间的孔间隙逐渐减少,表面缺陷也明显减少. 这说明尖晶石结构的

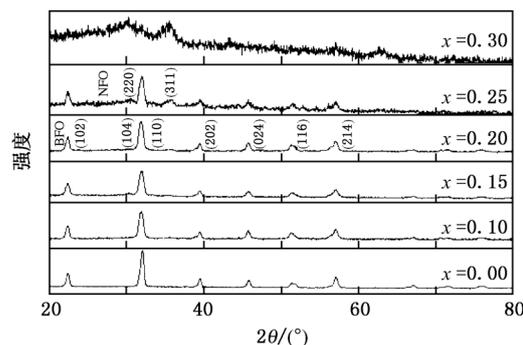


图 1  $x\text{NiFe}_2\text{O}_4-(1-x)\text{BiFeO}_3$  复合薄膜的 XRD 图谱

NFO 的引入提高了 BFO 薄膜的致密化程度. 在晶化过程中,薄膜由于收缩在晶界处产生的应力抑制了 BFO 晶界的移动和晶粒的生长<sup>[12]</sup>,使得晶粒尺寸减小. 这与上面 XRD 的结果也是相符合的.

另外,从图 2 中可以观察到掺杂薄膜的表面存在明暗不同的区域,而且明暗区域的晶粒大小不同,明区域的晶粒较大,而暗区域的晶粒较小. 我们推测明暗区域可能对应着相应的铁电相和铁磁相. 为了验证,我们根据 BFO 的 (110) 和 (104) 晶面所对应的衍射峰,利用谢乐公式分别计算了不同 NFO 掺杂比例的 BFO 薄膜的平均晶粒尺寸,对应  $x = 0.1, 0.15, 0.2, 0.25$  分别为 20.74, 19.76, 13.85, 13.83 nm,可以看到晶粒尺寸的大小与相应 SEM 图像中组成明区域的晶粒大小相当. 同时,我们也计算了 NFO (311 晶面) 的晶粒尺寸,由于掺杂量较小的薄膜样品中 NFO 的衍射峰很弱,因此我们只计算了  $x = 0.2$  和 0.25 两个薄膜样品的晶粒大小,分别为 8.71 和 13.09 nm,可以看到与相应 SEM 图像中组成暗区域晶粒大小相近. 此外,其中明暗区域通常是由于电荷积聚效应而产生的,而薄膜表面磁性的不同会对电子的聚集造成的很大的影响. 因此,我们合理的推测明区域所对应的可能是钙钛矿结构 BFO 铁电相,暗区域则为尖晶石结构的 NFO 铁磁相. Zheng 等<sup>[13]</sup> 在 SrTiO<sub>3</sub> 单晶衬底上制备的 BiFeO<sub>3</sub>-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 复合薄膜表面也观察到了类似的明暗区域.

图 3(a) 给出了室温下系列薄膜样品的漏电流密度随外加电场变化的关系曲线. 可以看出,随着 NFO 复合比例的增加,泄漏电流逐渐减小. 在 350 kV/cm 的电场下,纯 BFO 的漏电流在 10<sup>-3</sup> 数量级,而对于 NFO 复合比例为 0.25 的薄膜在 10<sup>-5</sup> 数量级,下降了接近两个数量级. 从上面的 SEM 图可

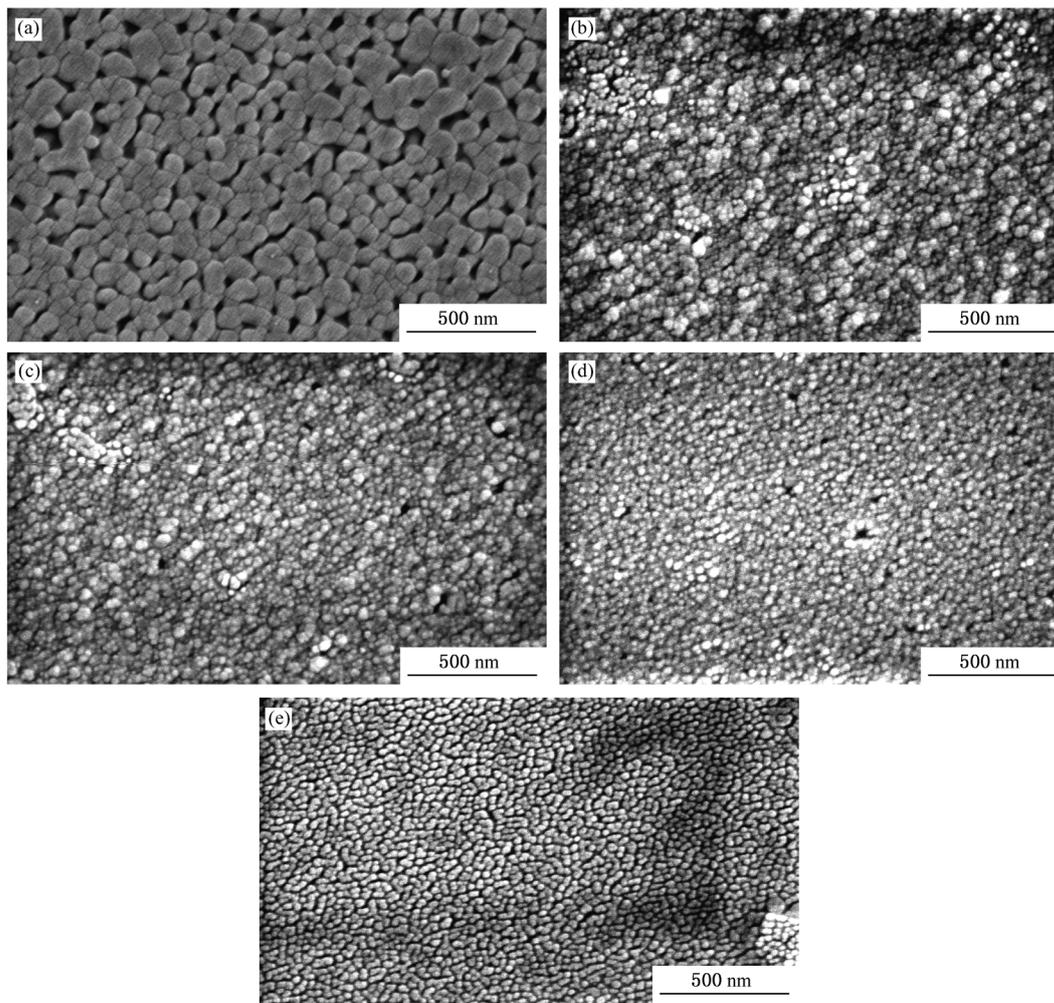


图2  $x\text{NiFe}_2\text{O}_4-(1-x)\text{BiFeO}_3$  薄膜的 SEM 图像 (a)  $x=0$ ; (b)  $x=0.1$ ; (c)  $x=0.15$ ; (d)  $x=0.2$ ; (e)  $x=0.25$

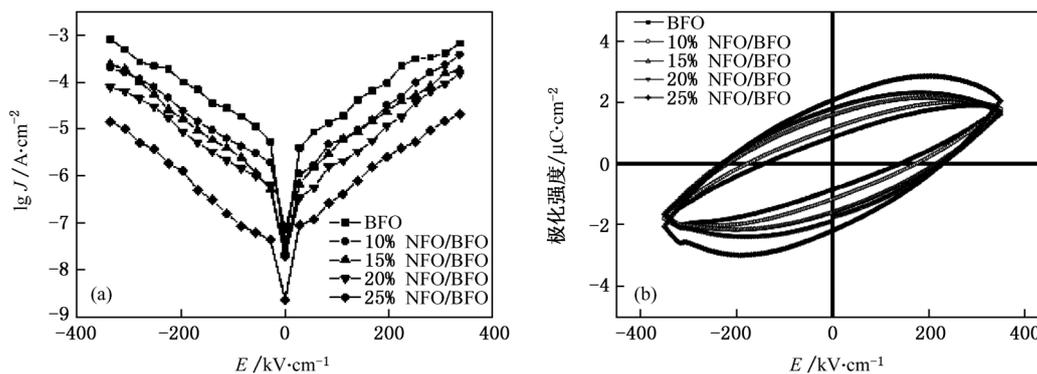


图3 室温下  $x\text{NFO}-(1-x)\text{BFO}$  薄膜 (a)  $J-E$  曲线; (b)  $P-E$  曲线

以看到, NFO 的引入使 BFO 薄膜的致密化程度有了很大的提高, 而且 NFO 作为绝缘体会使薄膜整体电阻率增大, 绝缘性提高. 再者, NFO 晶粒均匀的分散在 BFO 基体中, 有效地抑制了晶界的移动, 降低了载流子密度. 这些可能是致使泄漏电流降低的主要

原因.

室温下系列薄膜样品的  $P-E$  曲线见图 3(b). 由于存在大的泄漏电流, 没有得到饱和的  $P-E$  曲线. 我们知道, NFO 不显铁电性, NFO-BFO 复合薄膜的铁电性主要由 BFO 贡献, 铁电性起源于  $\text{FeO}_6$  八面

体中 Bi 离子大的位移<sup>[14]</sup>. 从中可以看到,随着 NFO 复合浓度的增加,薄膜的铁电性增强. 在 350 kV/cm 的电场下,纯 BFO 薄膜的剩余极化为 1.1  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ,复合比例为 0.25 的薄膜剩余极化增加为 2.3  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ . 剩余极化的增加可能主要是由于 NFO 的引入导致泄漏电流减小所致. 此外,NFO 与 BFO 之间晶界处存在较强的拉应力,正是这种应力的传递使得铁磁性和铁电性的耦合增强<sup>[15]</sup>,这可能也是极化增强的原因之一. 在高电场下,我们发现曲线在接近饱和时出现了向下倾斜的趋势. 这说明高电场下薄膜的电阻率下降,漏电流增加,可能是没有得到饱和电滞回线的主要原因.

BFO 具有反铁磁性,其磁性来源于  $\text{Fe}^{3+}$  的自旋,它与邻近的  $\text{Fe}^{3+}$  的自旋方向相反,形成 G 型反铁磁结构<sup>[16]</sup>. 图 4 给出了不同 NFO 掺杂量的 BFO 薄膜在室温下的  $M-H$  曲线. 从图 4 中可以看出,随着  $x$  的增加,薄膜样品的铁磁性逐渐增强,饱和磁化强度由  $x=0.10$  的 26.5  $\text{kA} \cdot \text{m}^{-1}$  增加到  $x=0.25$  的 70.2  $\text{kA} \cdot \text{m}^{-1}$ ,相应矫顽力约为  $80/4\pi \text{kA} \cdot \text{m}^{-1}$ . 这些结果表明,磁有序结构能够存在于尖晶石-钙钛矿结构中,相似的结果在其他铁电纳米结构中也有报道<sup>[17,18]</sup>.

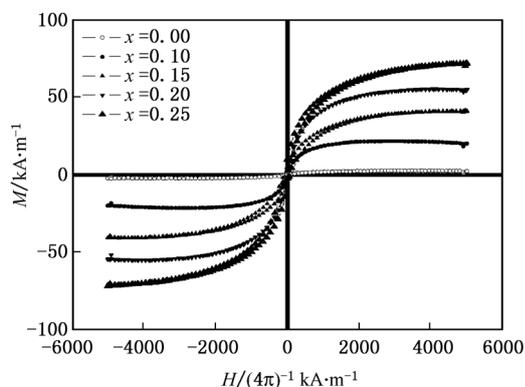


图 4 室温下  $x\text{NFO}-(1-x)\text{BFO}$  薄膜的磁滞回线

对于薄膜样品中的磁性,主要是来自铁磁相 NFO 的贡献,而 BFO 通过磁电耦合效应可能也有贡献. 由于条件所限,目前我们还不能测量磁电耦合系数,因而没有直接的证据来证明薄膜中是否存在磁电耦合. 不过,我们通过计算 NFO 的铁磁贡献并结合电滞回线的测量结果也许能反映出一定程度的磁电耦合效应情况,具体过程如下:先假设复合薄膜中磁性的贡献都来自铁磁性的 NFO. NFO 具有反尖晶石结构显示亚铁磁性,磁性来源于在四面体位置的  $\text{Fe}^{3+}$  离子与在八面体位置的  $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{Ni}^{2+}$  离

子磁矩反平行自旋<sup>[19]</sup>,净磁矩为每个  $\text{Ni}^{2+}$  的贡献,为  $2\mu_B$  (这里我们假定所有  $\text{Ni}^{2+}$  离子都对体系贡献磁矩). 按照 NFO 的复合比例  $x=0.1, 0.15, 0.2, 0.25$ ,分别计算出复合薄膜的磁化强度为 24.7, 36.9, 49.2, 61.6  $\text{kA} \cdot \text{m}^{-1}$ ,而图 4 显示相应的实际测试值为 26.5, 40.6, 54.4, 70.2  $\text{kA} \cdot \text{m}^{-1}$ . 很明显,实际测试值均大于相应的计算值,这说明了复合薄膜中的磁性不仅仅来自于 NFO 的贡献,还有小部分来自于 BFO 的贡献,其贡献值分别为 1.8, 3.7, 5.2, 8.6  $\text{kA} \cdot \text{m}^{-1}$ . 根据上面 SEM 的结果,随着 NFO 复合比例的增加,BFO 的晶粒尺寸减小, Park<sup>[20]</sup> 和 Zhang<sup>[21]</sup> 等研究表明,BFO 的磁性随着其晶粒尺寸的减小而增加,这与我们的实验结果是符合的. 值得注意的是,对于 NFO 的复合比例  $x$  等于 0.2 和 0.25 的两个样品来说,其 BFO 薄膜的平均晶粒尺寸分别为 13.85 和 13.83 nm,亦即二者晶粒尺寸近乎相等,而其饱和磁化强度分别为 5.2 和 8.6  $\text{kA} \cdot \text{m}^{-1}$ ,相差却很明显. 因而,其铁磁性的贡献一方面归于 BFO 晶粒尺寸减小引起的,另一方面可能起因于磁电耦合效应的增强. 我们知道,随着 NFO 比例的增加,其饱和磁化强度增加,因而处于界面处的 NFO 引起的局域磁场对 BFO 铁电性的影响也会增强,这从图 3 的结果中也可以得到证实. 复合材料中的磁电耦合是由一相的磁致伸缩和另一相的压电效应通过应力传递导致磁-机械-电的转变来实现的<sup>[22,23]</sup>. 具有较大磁滞伸缩系数的铁磁相的引入导致晶界间应力发生变化,通过应力的传递使铁电相的电极化得到增强(与电性测量的结果一致). 反之,通过磁电耦合效应,使 BFO 对磁性的贡献也增强(与磁性测量结果符合). 这可能是导致 BFO 晶粒尺寸几乎不变而饱和磁化强度相差很多的原因.

#### 4. 结 论

采用化学溶液沉积(CSD)的方法通过自组装生长得到了钙钛矿和尖晶石结构共存的  $\text{BiFeO}_3\text{-NiFe}_2\text{O}_4$  (BFO-NFO) 系列薄膜样品. 研究表明,少量的铁磁相 NFO 分散在铁电相 BFO 的基体中可以有效的改善 BFO 的铁电特性. 与 BFO 薄膜相比,当 NFO 复合比例为 0.25 时,BFO-NFO 薄膜的泄漏电流密度下降了大约两个数量级,剩余极化强度和磁化强度达到最大,分别为分别为 2.3  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  和 70.2  $\text{kA} \cdot \text{m}^{-1}$ . 采用一种方法计算了 NFO 的磁性贡

献,进而推测复合薄膜中可能存在着一一定的磁电耦合效应,使得薄膜的铁电性和铁磁性增强.同时,这

也证明了铁磁材料与铁电材料的复合是一种获得高性能多铁材料的有效方法.

- [1] Wood V E, Austin A E 1974 *Int. J. Magn.* **5** 303
- [2] 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
- [3] Zavaliche F, Zheng H, Mohaddes-Ardabili L, Yang S Y, Zhan Q, Shafer P, Reilly E, Chopdekar R, Jia Y, Wright P, Schlom D G, Suzuki Y, Ramesh R 2005 *Nano Lett.* **5** 1793
- [4] Dix N, Muralidharan R, Caicedo J M, Hrabovsky D, Fina I, Fabrega L, Skumryev V, Varela M, Guyonnet J, Paruch P, Sanchez F, Fontcuberta J 2009 *J. Magn. Magn. Mater.* **321** 1790
- [5] Zheng H, Straub F, Zhan Q, Yang P L, Hsieh W K, Zavaliche F, Chu Y H, Dahmen U, Ramesh R 2006 *Adv. Mater.* **18** 2747
- [6] Kanamadi C M, Kim J S, Yang H K 2009 *J. Alloys Compd.* **481** 781
- [7] Dix N, Muralidharan R, Guyonnet J, Warot-Fonrose B, Varela M, Paruch P, Sánchez F, Fontcuberta J 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 062907.
- [8] Liu X M, Fu S Y, Huang C J 2005 *Mater. Sci. Eng B* **121** 255
- [9] Smolenskii G A, Chupis I E 1982 *Sov. Phys. Usp.* **25** 475
- [10] Sun Y, Huang Z F, Fan H G, Ming X, Wang C Z, Chen G 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 193 (in Chinese) [孙源、黄祖飞、范厚刚、明星、王春忠、陈岗 2009 物理学报 **58** 193]
- [11] Schwartz R W, Schneller T, Waser R 2004 *C. R. Chimie.* **7** 433
- [12] Garino T J, Harrington M, Kingon A I, Myers E R, Tuttle B 1992 *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **243** 341
- [13] Zheng H, Zhan Q, Zavaliche F, Sherburne M, Straub F, Cruz M P, Chen L, Dahmen U, Ramesh R 2006 *Nano Lett.* **6** 1401
- [14] Zavaliche F, Yang S Y, Shafer P, Ramesh R, Das R R, Kim D M, Eom C B 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 182912.
- [15] Zhong C G, Jiang Q, Fang J H, Ge C W 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 3491 (in Chinese) [仲崇贵、蒋青、方靖淮、葛存旺 2009 物理学报 **58** 3491]
- [16] Ruetter B, Zvyagin S, Pyatakov A P, Bush A, Li J F, Belotelov V I, Zvezdin A K, Viehland D 2004 *Phys. Rev. B* **69** 064114
- [17] Zhang S T, Ding L Y, Lu M H, Luo Z L 2008 *Solid State Commun.* **148** 420
- [18] Zhang Z T, Rondinone A J, Ma J X, Shen J, Dai S 2005 *Adv. Mater.* **17** 1415
- [19] Kinemuchi Y, Ishizaka K, Suematsu H, Jiang W, Yatsui K 2002 *Thin Solid Films* **407** 109
- [20] Park T J, Papaefthymiou G C, Viescas A J, Moodenbaugh A R, Wong S S 2007 *Nano Lett.* **7** 766
- [21] Zhang H, Kajiyoshi K 2010 *J. Am. Ceram. Soc.* **93** 3842
- [22] Kumar M, Yadav K L 2007 *J. Phys. Chem. Solids* **68** 1791
- [23] Sun P N, Cui L, Lü T Q 2009 *Chin. Phys. B* **18** 1658

## Magnetoelectric coupling in NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-BiFeO<sub>3</sub> composite films\*

Gu Jian-Jun<sup>1)2)3)</sup> Liu Li-Hu<sup>1)3)</sup> Qi Yun-Kai<sup>1)2)</sup> Xu Qin<sup>1)3)</sup> Zhang Hui-Min<sup>1)3)</sup> Sun Hui-Yuan<sup>1)3)†</sup>

1) (College of Physics Science and Information Engineering, Hebei Normal University, Shijiazhuang 050016, China)

2) (Department of Physics, Hebei Normal University for Nationalities, Chengde 067000, China)

3) (Key Laboratory of Advanced Films of Hebei Province, Shijiazhuang 050016, China)

(Received 3 January 2011; revised manuscript received 21 February 2011)

### Abstract

Multiferroic  $x$ NFO-(1- $x$ )BFO ( $x = 0.00, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25$ ) composite films are prepared through self-assembling growth on Au/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si substrates by chemical solution deposition (CSD). X-ray diffraction analysis shows that the perovskite BiFeO<sub>3</sub> and the spinel structured NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> phases are formed and separated. The leakage current density ( $J$ ) in the film decreases and the remnant polarizations ( $M_r$ ) increases with the introduction of NFO. The value of  $J$  in 0.25NFO—0.75BFO film is found to be nearly two orders of magnitude lower than that in the BFO film, and the  $M_r$  and the saturation magnetization ( $M_s$ ) reach maxima, i. e.  $2.3 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  and  $70.2 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$ , respectively. Therefore, from the calculation for magnetic moment of NFO we can conjecture that magnetoelectric coupling exists in the composite films.

**Keywords:** multiferroic composite films, magnetoelectric coupling, ferroelectric properties, magnetic properties

**PACS:** 77.84.Lf, 75.60.Ej, 77.80.-e, 77.84.-s

\* Project supported by the Natural Science Foundation of Hebei Province, China (Grant No. A2009000254), the Foundation of Hebei Normal University for Nationalities, China (Grant No. 201003), and the Doctoral Fund of Hebei Normal University, China (Grant No. L2006B10).

† Corresponding author. E-mail: huiyuansun@126.com