

探索基于人工超晶格 $\text{LaFeO}_3\text{-YMnO}_3$ 和自然超晶格 $n\text{-LaFeO}_3\text{-Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 薄膜多铁性

陈延彬 张帆 张伦勇 周健 张善涛 陈延峰

Exploring multiferroic materials based on artificial superlattice $\text{LaFeO}_3\text{-YMnO}_3$ and natural superlattice $n\text{-LaFeO}_3\text{-Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ thin films

Chen Yan-Bin Zhang Fan Zhang Lun-Yong Zhou Jian Zhang Shan-Tao Chen Yan-Feng

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 097502 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.097502

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.097502>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I9>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[Co/Co₃O₄/PZT 多铁复合薄膜的交换偏置效应及其磁电耦合特性](#)

[Exchange bias effect and magnetoelectric coupling behaviors in multiferroic Co/Co₃O₄/PZT composite thin films](#)

物理学报.2015, 64(9): 097701 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.097701>

[YMnO₃ 薄膜的铁电行为及其纳米尺度铁电畴的研究](#)

[Study on ferroelectric behaviors and ferroelectric nanodomains of YMnO₃ thin film](#)

物理学报.2014, 63(18): 187701 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.187701>

[铁磁非铁磁夹层中电子自旋波的传输及应用](#)

[Transmission and application of electron spin wave function in alternating ferromagnetic and nonmagnetic layers](#)

物理学报.2013, 62(22): 227701 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.227701>

[自旋为 1/2 的 XY 模型亚铁磁棱型链的物性和有序-无序竞争](#)

[Properties and order-disorder competition of spin-1/2 XY model in the ferrimagnetic diamond chain](#)

物理学报.2012, 61(18): 187502 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.187502>

[Y 对 Fe-Si-B 合金非晶形成能力及软磁性能的影响](#)

[Influence of Y addition on the glass forming ability and soft magnetic properties of Fe-Si-B amorphous alloy](#)

物理学报.2012, 61(15): 157502 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.157502>

专题: 庆祝南京大学物理学科成立100周年

探索基于人工超晶格 $\text{LaFeO}_3\text{-YMnO}_3$ 和自然超晶格 $n\text{-LaFeO}_3\text{-Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 薄膜多铁性*陈延彬^{1)†} 张帆²⁾ 张伦勇²⁾ 周健²⁾ 张善涛²⁾ 陈延峰²⁾

1) (南京大学微结构国家重点实验室, 南京大学物理学院, 南京 210093)

2) (南京大学微结构国家重点实验室, 南京大学材料科学与工程系, 南京 210093)

(2015年1月5日收到; 2015年2月4日收到修改稿)

基于纳米尺寸下复合铁电材料和反铁磁性材料是一个探索多铁性材料有效的方法. 利用激光脉冲沉积制备出 $\text{LaFeO}_3\text{-YMnO}_3$ 人工超晶格和掺入不同层 LaFeO_3 , BiFeO_3 的 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 的外延薄膜. 通过系统的 X 射线衍射、透射电子显微术、扫描透射电子显微术下的能量损失谱表征证明这些样品具有原子尺寸上清晰的界面和完整的层状结构. 磁性测试证明这些材料具有亚铁磁性. 特别是在 0.5 和 $1.5\text{LaFeO}_3\text{-Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 中的亚铁磁性甚至能保持到室温. 就铁电性而言, 铁电性测试显示出 $\text{LaFeO}_3\text{-YMnO}_3$ 和插入 BiFeO_3 的 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 样品中存在较大的漏电流, 而在 $0.5\text{LaFeO}_3\text{-Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 样品中存在铁电性. 因此在 $0.5\text{LaFeO}_3\text{-Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 中能够实现亚铁磁和铁电共存. 其次发现当掺入多层的钙钛矿 (3层 SrTiO_3 或 2.5层 LaFeO_3) 后, $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 的层状结构将出现结构失稳现象. 这些工作对于利用纳米复合开发新颖多铁性提供一些实例.

关键词: 多铁性材料, 纳米复合多铁性, 外延薄膜, 微结构与物性的关系

PACS: 75.50.Gg, 75.70.Cn, 77.55.Nv, 68.37.Lp

DOI: 10.7498/aps.64.097502

1 引言

由于同时具有两种或两种以上的可翻转自发有序性 (铁电性、铁/亚铁磁性、铁弹性等)^[1,2], 多铁材料 (multiferroics materials) 在现代电子与信息技术, 特别是磁存储介质、电磁传感器应用等领域展现出诱人的前景.^[3] 多铁材料的制备、性能优化和应用技术已成为自旋电子学 (spintronics)、强关联电子学研究的焦点工作. 铁酸铋 (BiFeO_3)^[4] 和锰酸铋 (TbMnO_3)^[5] 等单相多铁材料相继被发现, 但在性能上它们各有不足. 比如 BiFeO_3 漏电较明显, 抗疲劳性能差^[4], 而 TbMnO_3 铁电性转变温度较低^[5], 这些都严重阻碍了它们的应用开发. 与单相多铁材料相比, 多相复合的多铁材料具有的优势是材料的选择更加丰富, 更有可能实现较好的多铁

物理性能. 目前研究发现, 陶瓷基的复合材料能够实现更多的多铁性材料, 但是其缺点是二相间的界面耦合/临近效应较弱. 这主要是由于二相的颗粒尺寸都在微米或几百纳米以上, 而耦合主要是发生在界面区间, 导致了磁和电的耦合强度较弱^[6]. 考虑到上述问题, 我们认为: 利用人工制备纳米尺寸的外延超晶格薄膜或者基于人工超晶格, 在纳米尺寸上对铁电性和铁磁性进行复合, 从而可能实现较好的多铁性, 或可提高二者间的耦合. 在下面的讨论中, 我们将这些材料称为纳米复合多铁材料.

根据以上的思路我们主要研究了两类纳米复合多铁材料. 第一类是基于 $\text{LaFeO}_3/\text{YMnO}_3$ 的人工超晶格. YMnO_3 是一个多铁材料, 具有 E 型反铁磁结构, 磁性很弱, 并且居里温度较低, 只有 40 K^[7]. 而 LaFeO_3 是一个典型的 G 型反铁磁材料, 其

* 国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2015CB921203) 和国家自然科学基金 (批准号: 11374149, 51032003, 51472112, 10974083) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: ybchen@nju.edu.cn

奈尔点高达 700 K [8]. 那么由这两种材料复合而形成的纳米复合多铁材料, 其磁性性质和多铁性性质能否提高呢?

第二类就是在 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 天然钙钛矿超晶格母体中插入反铁磁性材料, 例如 LaFeO_3 或 BiFeO_3 层, 以期实现多铁性. 选取 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 材料主要有两个原因, 一方面因为钛酸铋 ($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$) 本身就是铁电体, 其铁电居里温度高达 948 K [9], 而且表现出优良的疲劳抗力, 经过上百亿次铁电翻转后仍能保持较好的铁电性能 [10,11]. 另一方面因为 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 的结构是由 Bi_2O_2 层与三层钙钛矿沿着 c -方向堆垛而成, 而钙钛矿层正好与反铁磁性的钙钛矿层匹配, 这样是否能复合出理想的多铁性材料?

在以上两类材料的研究中要注意两个问题: 1) 不论是人工超晶格还是天然超晶格, 磁性方面我们都是挑选反铁磁性材料. 这样做是考虑到反铁磁材料一般绝缘性较好, 能较好地避免漏电问题, 而漏电问题对铁电性是致命的. 在反铁磁材料中, 通过纳米尺寸上的复合能够有效诱导出亚铁磁性. 2) 不论是人工超晶格还是天然超晶格, 是否能形成原子级清晰的界面? 制备出的样品是否是一个二相混合物? 要弄清楚这些问题, 基于透射电镜的微结构分析就显得非常重要 [12].

在具体讨论我们自己的工作之前, 我们先总结一下过去以 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 为基体插入钙钛矿层获得多铁性的工作. 磁性元素掺杂是在材料中引入磁性的一种常用方法 [13-16]. 对于 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 而言, 已有研究证明 Fe^{3+} 部分替代 Ti^{4+} 便可在 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 中引入微弱的铁磁性 ($M_s = 3 \times 10^{-3} \text{emu}\cdot\text{g}^{-1}$, $H_c = 218 \text{Oe}$ ($1 \text{Oe} = (1000/4\pi) \text{A/m}$), M_s 和 H_c 分别是饱和磁化强度和矫顽场), 其机理被认为与 $\text{Sn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_2$ 系统磁性产生的原因相同, Fe^{3+} 通过氧空位形成的 F 中心桥连交换作用 [17] (F centre exchange, F 表示氧空位) [18] 所致, 然而这仅是一种猜测. 实际上 F 中心桥连交换作用要求形成 $\text{Fe}^{3+}-F-\text{Fe}^{3+}$ 结构, 而这在 Fe 掺杂 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 似乎较难形成, 因为 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 是一种典型的 Aurivillius 结构 [19] 氧化物, 氧空位倾向于聚集在 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ 层中, 而非 $(\text{Bi}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10})^{2-}$ 层中. 由于 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 内 $(\text{Bi}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10})^{2-}$ 层具有明显的氧八面体钙钛矿结构特点, 将具有较好磁性的 ABO_3 钙钛矿结构整层掺入 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 层间是一种引入磁性的更好方法. Singh 等发现 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 内掺入单层 BiFeO_3 [20] 不仅可产生

$16 \text{mV}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{Oe}^{-1}$ [13] 的磁电输出, 还可引入奈尔温度为 80 K 左右的反铁磁性 [21]. 四层 BiFeO_3 的掺入亦可产生 $0.07 \text{emu}\cdot\text{g}^{-1}$ ($H = 10000 \text{Oe}$) 的剩余磁化强度 [14]. 若在中层 BiFeO_3 掺杂的 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 内进一步进行 Bi 位的稀土元素替代 (Gd^{3+} , La^{3+} , Sm^{3+} , Dy^{3+}) 可使得 M_s 大幅提高, $\text{DyBi}_5\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_{18}$ 在 15 K 下 M_s 达到 $7 \text{emu}\cdot\text{g}^{-1}$, 室温磁化率达到 $6 \times 10^{-4} \text{emu}\cdot\text{g}^{-1}\text{Oe}^{-1}$ [22]. 此外, BiMnO_3 [23], LnFeO_3 ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}$) [24] 掺杂也都可使 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 表现出弱的磁性 [25].

近来, 本课题组利用脉冲激光沉积技术 (pulsed laser deposition, PLD) 在不同衬底上生长出具有不同掺杂层数 n 的 LaFeO_3 , BiFeO_3 - $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 和一系列不同周期厚度的 $\text{LaFeO}_3/\text{YMnO}_3$ 超晶格薄膜. 根据磁性、铁电性和微结构的测试发现, 相较已有的 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 掺杂体系而言, 半整数 LaFeO_3 掺杂的 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 薄膜的亚铁磁性要高出很多 [26], 而 $\text{LaFeO}_3/\text{YMnO}_3$ 超晶格经诱导产生较大的亚铁磁性 [27]. 本文将对这些工作进行一一总结.

2 纳米复合多铁材料薄膜的物理性能与结构表征

2.1 $\text{LaFeO}_3/\text{YMnO}_3$ 人工超晶格薄膜系统

2.1.1 生长在 (001) 和 (111) SrTiO_3 衬底上的 $\text{LaFeO}_3/\text{YMnO}_3$ 人工超晶格的结构与微结构表征

我们在 (001) SrTiO_3 衬底上生长了三个不同周期的 $\text{LaFeO}_3/\text{YMnO}_3$ 超晶格薄膜, 在 (111) SrTiO_3 衬底上生长了两个超晶格样品. 详细的制备条件和表征方法可见附录 A. 表 1 显示出样品的代号和相应的周期厚度和周期数 (重复的单元数).

表 1 五个典型 $\text{LaFeO}_3/\text{YMnO}_3$ 超晶格样品的基本信息
Table 1. The general information of five typical $\text{LaFeO}_3/\text{YMnO}_3$ superlattice samples.

样品号	周期厚度/nm	周期数	所用衬底
I	8.0	10	(001) STO
II	4.0	20	(001) STO
III	1.6	30	(001) STO
IV	5.1	5	(111) STO
V	7.8	5	(111) STO

图 1 是这五个样品的 X 射线衍射 (XRD) $\theta-2\theta$ 结果, 从图上我们可以看出这五个样品都是外延生长在相应的 SrTiO₃ 衬底上. 相应的卫星峰非常明显, 这表明我们生长的薄膜具有非常好的周期性. 卫星峰的位置和相应的周期长度也符合得非常好 [28]. 然后我们利用透射电子显微术和高分辨透射电子显微术表征这些样品. 图 2(a) 和 (b)

显示出样品 II 和样品 IV 的低倍透射电子显微术照片. 从中我们可以看出这些样品具有非常清晰的层状结构 (layer-by-layer). 图 2(c)–(e) 是相应的高分辨透射电子显微术照片, 我们也能够清楚看到不论是生长在 (001) 还是 (111) SrTiO₃ 衬底上, LaFeO₃/YMnO₃ 超晶格薄膜的相邻层之间均具有原子分辨率的清晰界面.

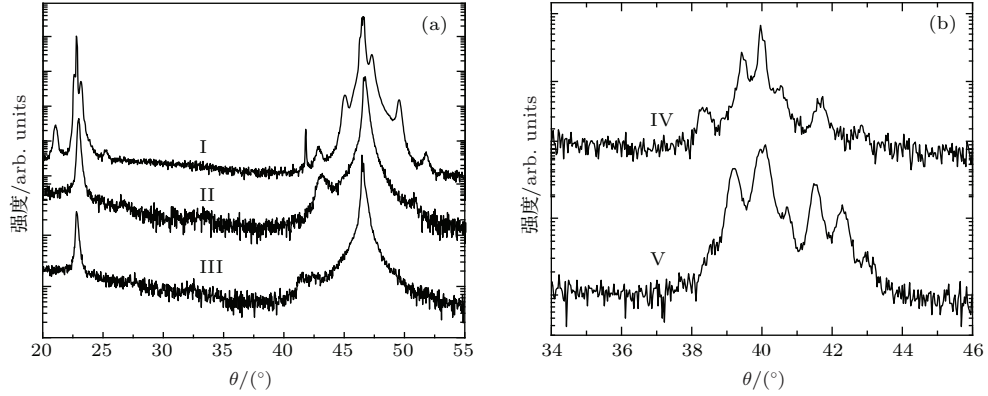


图 1 (a) 生长在 (001) SrTiO₃ 衬底上的样品 I—III 的 XRD $\theta-2\theta$ 结果; (b) 生长在 (111) SrTiO₃ 衬底上的样品 IV 和 V 的 XRD $\theta-2\theta$ 结果

Fig. 1. (a) The XRD $\theta-2\theta$ results of samples I–III grown on (001) STO substrates; (b) The XRD $\theta-2\theta$ results of samples IV and V grown on (111) STO substrates.

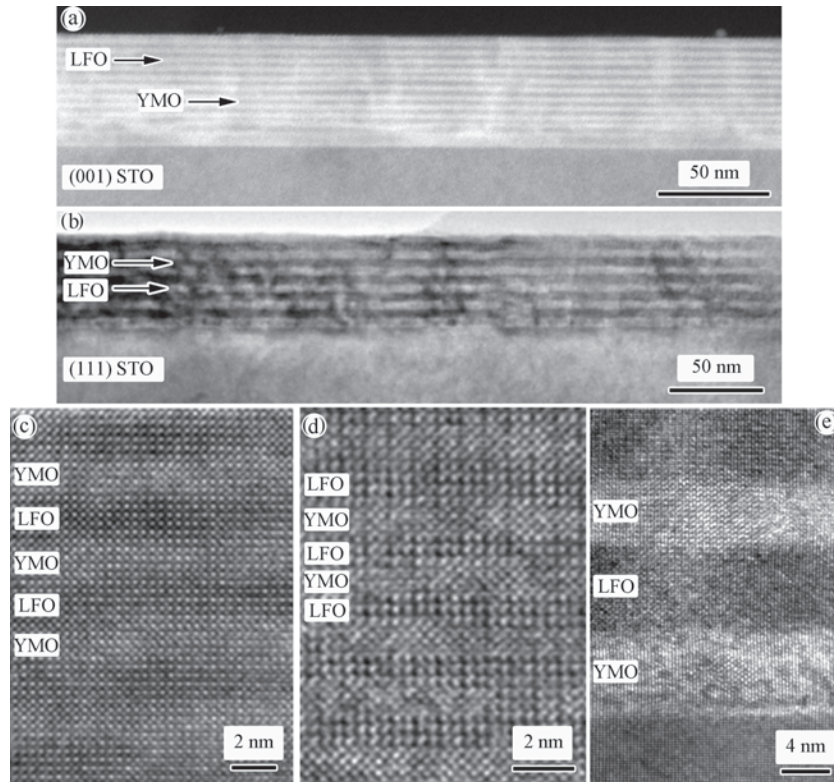


图 2 (a), (b) 是样品 II 和样品 IV 的低倍透射电子显微术照片; (c)–(e) 是样品 II—IV 相应的高分辨透射电子显微术照片

Fig. 2. (a), (b) are TEM images of sample II and IV; (c)–(e) are the HRTEM images of samples II, III, and IV, respectively.

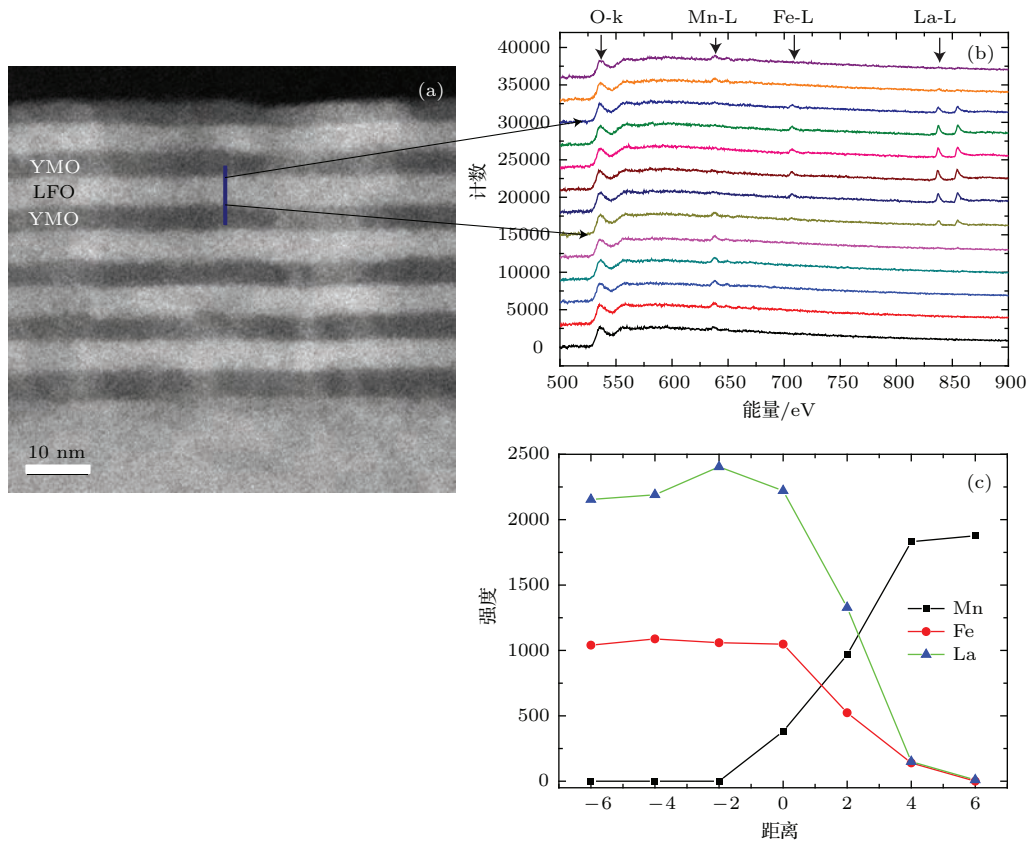


图3 (a) 样品IV的暗场像; (b) EELS的线性扫描结果(扫描线在(a)中用深蓝色线标出来,黑色箭头分别对应界面最高点和最低点的EELS谱); (c) LaFeO₃/YMnO₃界面处La, Fe, Mn元素的强度分布(黑色箭头标明界面位置)

Fig. 3. (a) Annual dark field micrograph of sample IV. (b) The line-scan profile of EELS results. The scanned line is indicated by dark blue line in (a). Two black arrows highlight the two EELS spectra taken at top and bottom interface. (c) Intensity profiles of La, Fe, and Mn elements across a LaFeO₃/YMnO₃ interface. Two black arrows indicate the position of interface.

在扫描透射电子显微术下的线扫描的电子能量损失谱(图3)进一步证明在界面处, LaFeO₃/YMnO₃界面非常尖锐, 相邻的元素仅在2 Å的空间尺寸上有一定的互扩散. 以上的结构表征充分证明我们制备出来的LaFeO₃/YMnO₃超晶格具有原子尺寸上清晰的界面.

2.1.2 生长在(001)和(111) SrTiO₃衬底上的LaFeO₃/YMnO₃人工超晶格的磁性性能表征

图4(a)显示出样品I—III的在零场冷却(zero field cooling)与有场冷却(field cooling)条件下的磁矩-温度关系图. 从这三条曲线来看, 零场冷却与有场冷却的曲线都是分开的, 这说明样品都表现出反铁磁的耦合性质. 图4(b)显示出样品II和样品III在10 K下的磁滞回线, 插图是在零磁场附近的放大图. 从中我们看出该样品确实具有非零的剩余磁化强度. 因此我们可以推断出生长在

(001) SrTiO₃衬底上的LaFeO₃/YMnO₃超晶格薄膜表现出亚铁磁性. 而当衬底换成(111) SrTiO₃时, 情况不太一样. 图4(c)显示出样品IV和V在零场与有场情况下的磁矩-温度曲线. 我们可以看到有场下和零场下的磁化曲线也是分开的, 因此该超晶格还是表现出反铁磁的耦合性质. 但是和(001) SrTiO₃衬底不一样的是, 生长在(111) SrTiO₃衬底上的超晶格显示出一个明显的铁磁的背景信号. 图4(e)显示出样品IV的磁化率倒数与温度的关系, 以高温数据拟合可以看出系统表现出反铁磁. 图4(f)表示我们在10 K温度下测出的剩余磁矩, 并将其归结到每一个LaFeO₃/YMnO₃超原胞. 从中可以看出当归结到一个LaFeO₃/YMnO₃超原胞时, 不论是生长在(001)还是(111) SrTiO₃衬底上的LaFeO₃/YMnO₃超晶格薄膜, 其剩余磁矩都在0.5到0.9个玻尔磁矩(Bohr magneton, μ_B)之间.

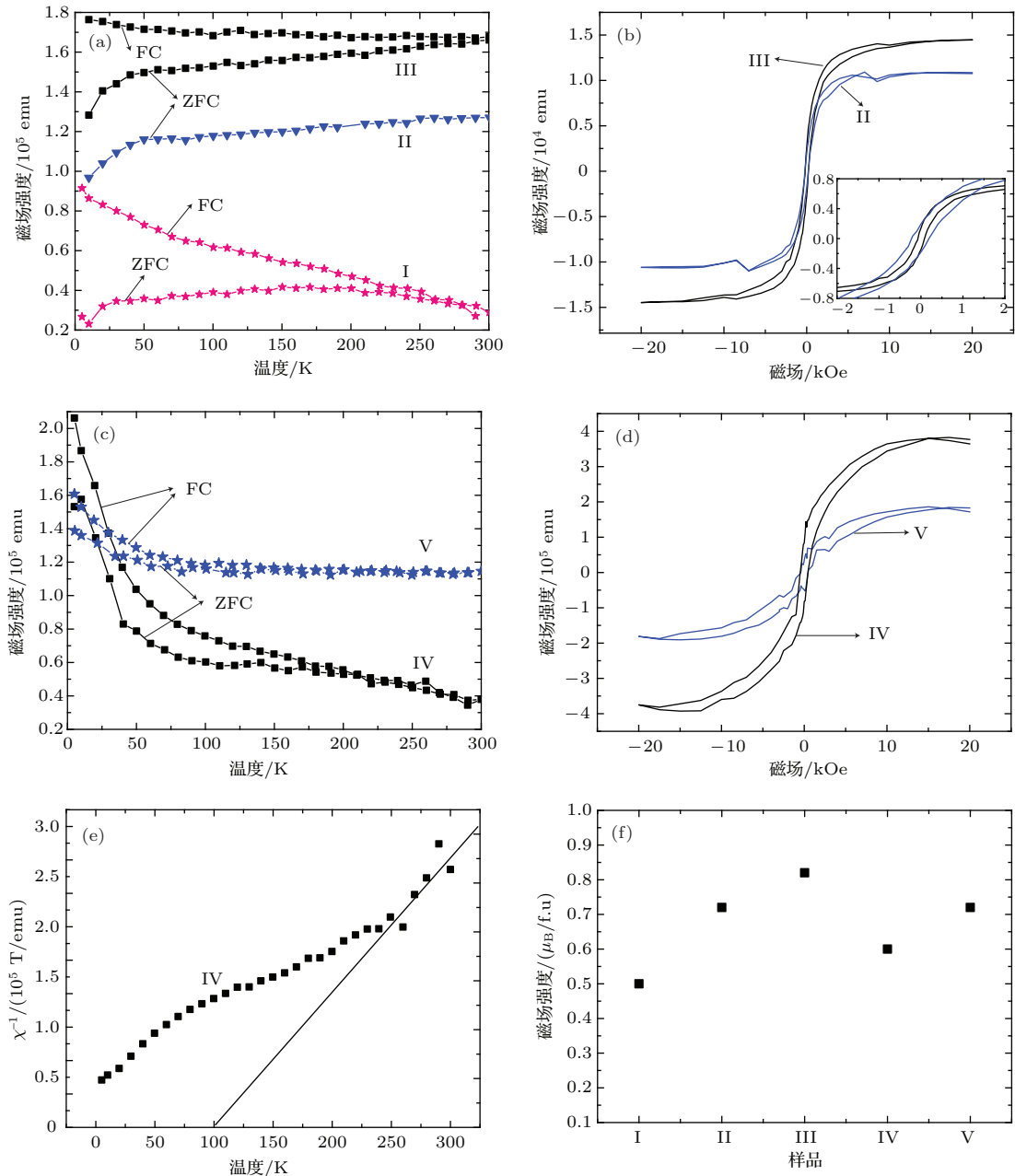


图4 (a) 样品I—III的在零场冷却与有场冷却的磁矩-温度关系图; (b) 样品II和样品III在10 K下的磁滞回线(插图放大磁滞回线显示出有限剩余磁矩); (c) 样品IV和V在零场与有场情况下的磁矩-温度曲线; (d) 样品IV和样品V在10 K下的磁滞回线; (e) 样品IV的磁化率倒数与温度的关系图; (f) 本文中总结出的五个特征样品的剩余磁矩

Fig. 4. (a) Temperature-dependent magnetization under ZFC and FC conditions of samples I to III. (b) Magnetic hysteresis loops of samples II and III measured at 10 K. Inset is the enlarged hysteresis loops showing the finite remnant magnetization. (c) Temperature-dependent magnetization under ZFC and FC conditions of samples IV and V. (d) Magnetic hysteresis loops of samples IV and V measured at 10 K. (e) Temperature-dependent magnetic susceptibility of sample IV. (f) The extracted remnant magnetization of five typical samples characterized in this work.

2.1.3 产生LaFeO₃/YMnO₃人工超晶格的亚铁磁性的可能机理

本节我们将讨论产生LaFeO₃/YMnO₃人工超晶格薄膜的亚铁磁性的可能机理^[27]. 从LaFeO₃和YMnO₃的磁性结构来看(见图5, 为了清楚仅画出磁性原子), LaFeO₃层中的Fe层沿着

[111]方向自旋朝上和朝下交替排布, 而YMnO₃是一个E型反铁磁性的材料(注意YMnO₃的磁结构还有一定的非公度调制, 但该分量较小). 当LaFeO₃/YMnO₃超晶格薄膜生长在(001) SrTiO₃衬底上时, 这时候在LaFeO₃和YMnO₃中都显示出抵消的磁矩, 但是在界面处有可能出现剩余磁矩. 以离子图象来看Mn³⁺和Fe³⁺离子都有未配

对的d电子, 它们的磁矩分别是 $4 \mu_B$ 和 $5 \mu_B$. 如果界面处是铁磁耦合, 那么最后的剩余磁矩将是 $9 \mu_B$. 而实验结果介于 $0.5-1.0 \mu_B$ 之间, 因此可以推断在 $\text{LaFeO}_3/\text{YMnO}_3$ 的界面处磁性的耦合是亚铁磁耦合. 而当 $\text{LaFeO}_3/\text{YMnO}_3$ 薄膜生长在(111) SrTiO_3 衬底上时, 在一个Fe(111)面内是铁磁耦合, 所以此时的薄膜有一个铁磁的背景. 所以导致了实验上测出的生长在(111) SrTiO_3 上的超晶格样品的磁化温度曲线不同于在(001)上生长的样品(见图4). 当然在每一个Fe-Mn的界面处, 其磁性耦合仍然是亚铁磁耦合. 上述的定性分析和实验所得结果也是符合的.

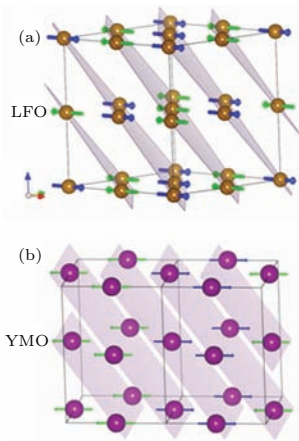


图5 G-型反铁磁性 LaFeO_3 (LFO)和E-型反铁磁性 YMnO_3 (YMO)的磁性结构原理图

Fig. 5. The schematic of magnetic structure of G-type antiferromagnetic LaFeO_3 (LFO) and E-type antiferromagnetic YMnO_3 (YMO).

2.2 $n\text{-LaFeO}_3$, BiFeO_3 插入 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 系统

2.2.1 生长在(001) SrTiO_3 衬底上的 $n\text{-LaFeO}_3$, BiFeO_3 插入 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 母体薄膜的结构与微结构表征

在讨论实验结果前, 我们介绍一下在 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 中掺入整数和分数层反铁磁钙钛矿的结构. $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 的晶体结构由两个 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 化学单元沿着 c 方向堆垛, 但两个 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 沿着 $[110]$ 方向平移了半个原胞. 因此以一个原胞作为整体而言, 我们可以在这两个半个 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 元胞中不等量地掺入 ABO_3 (ABO_3 代表一个钙钛矿). 比如在连续两个 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 化学单元中, 仅有一个掺入了一个 ABO_3 单元(见图6(b)), 这种称作 $0.5\text{ABO}_3\text{-Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. 类似地, 整数 ABO_3 掺

杂就是一个 ABO_3 单元简单地等量地掺入一个 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 原胞中(见图6(c)).

图7显示的是 $n\text{-LaFeO}_3\text{-Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($n = 0.5, 1.0, 1.5$)薄膜的XRD $\theta-2\theta$ 线. 从图中可以看出在 $n = 1.5$ 和 0.5 的样品中存在 $(00L)$, L 是奇数和偶数)的衍射峰, 而在 $n = 1$ 的样品中仅存在 $(00L)$, L 是偶数)的衍射峰. 由此可以推断 $n = 1.5$ 和 0.5 的样品中沿 c 方向不存在中心反演对称操作.

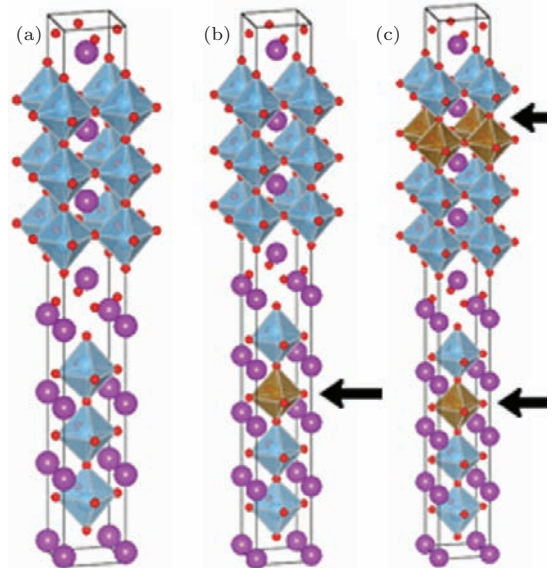


图6 (a) $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 的原子模型图; (b)在 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 中掺入分数层反铁磁钙钛矿的模型结构图; (c)在 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 中掺入整数层反铁磁钙钛矿的模型结构图

Fig. 6. (a) Atomic schematic of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$; (b) Atomic schematic of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ doped with fraction number of antiferromagnetic perovskite; (c) Atomic schematic of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ doped with integer number of antiferromagnetic perovskite.

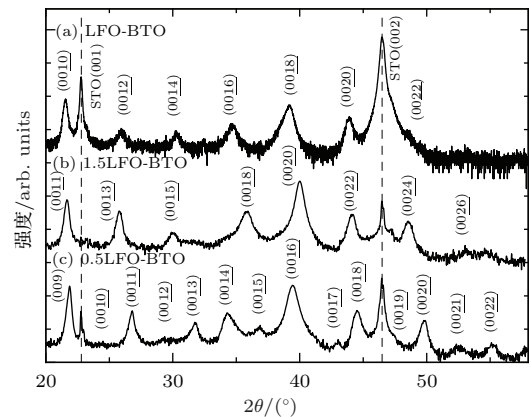


图7 $n\text{-LaFeO}_3\text{-Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($n = 0.5, 1.0, 1.5$)的薄膜的XRD $\theta-2\theta$ 结果

Fig. 7. XRD $\theta-2\theta$ patterns of $n\text{-LaFeO}_3\text{-Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($n = 0.5, 1.0, 1.5$) films.

图8是这些样品的透射电子显微术低倍照片. 从图中可以看到这些样品依然保持着完整的 Aurivillius 层状结构, 同时我们也注意到这些系统中存在着一些线缺陷(具体而言是反相畴界 anti-phase boundary).

图9显示的是这些样品的高分辨照片. 从这些照片可以看出在 $0.5\text{LaFeO}_3\text{-Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 中确实

存在钙钛矿的层数为 3-4-3-4 (3和4在这里代表钙钛矿单胞的数目)的堆垛结构, 而在 $1.0\text{LaFeO}_3\text{-Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 中为 4-4-4-4. 此结果证明, 我们成功实现了在一个 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 的原胞内对称或非对称地掺入 LaFeO_3 钙钛矿层. 这里我们要强调我们不能区分 Fe 在哪一层, 最近的初步结果表明 Fe 在样品中分布是随机的.

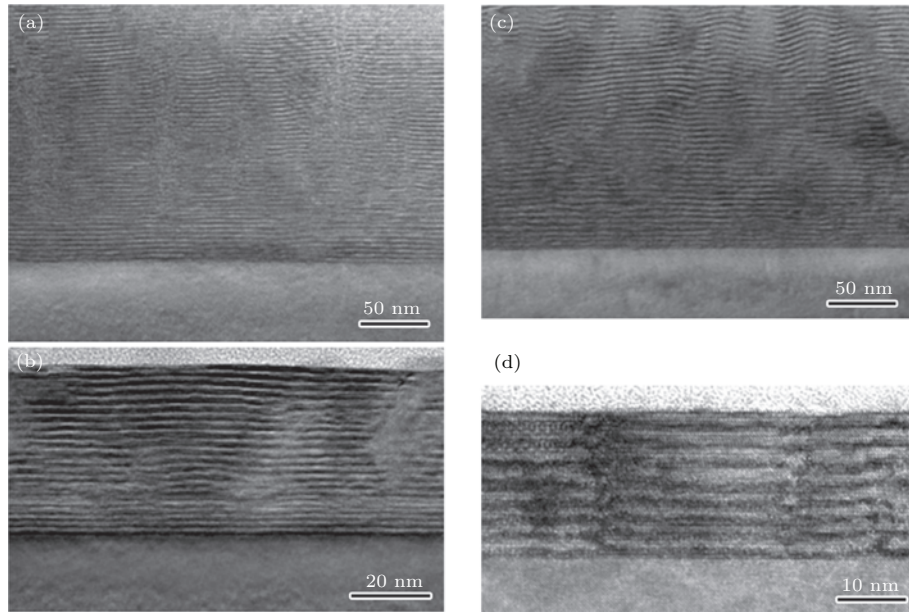


图8 (a)—(d) $n\text{-LaFeO}_3\text{-Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($n = 0.5, 1.0, 1.5, 2.0$) 薄膜的透射电子显微术低倍照片

Fig. 8. (a)–(d) are Low-magnification TEM images of $n\text{-LaFeO}_3\text{-Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ films ($n = 0.5, 1.0, 1.5, 2.0$), respectively.

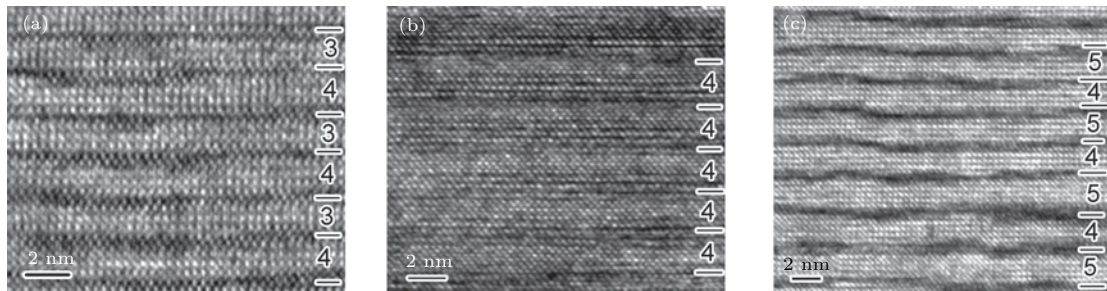


图9 0.5, 1.0 和 1.5 $\text{LaFeO}_3\text{-Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 薄膜的高分辨照片

Fig. 9. The HRTEM images of 0.5, 1.0, and 1.5 $\text{LaFeO}_3\text{-Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ films.

2.2.2 生长在(001) SrTiO_3 衬底上的 $n\text{-LaFeO}_3, \text{BiFeO}_3$ 插入 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 母体薄膜的磁性与铁电性的表征

图10显示的是 $0.5, 1.0$ 和 $1.5\text{LaFeO}_3\text{-Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 薄膜在零场和非零场条件下的磁矩-温度曲线. 从零场下的曲线和非零场下的曲线分开的性质可知: 在这些样品中均存在反铁磁耦合. 图10(b)显示出在 10 K 时的磁滞回线, 我们可以看到 0.5LaFeO_3 和 $1.5\text{LaFeO}_3\text{-Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 样品中均出

现明显的磁滞回线, 因此这两个样品中依然表现出亚铁磁性. 而 $1.0\text{LaFeO}_3\text{-Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 中回线非常不明显, 表明是反铁磁性. 图10(c)显示出 0.5LaFeO_3 和 $1.5\text{LaFeO}_3\text{-Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 样品在室温下的回线, 可以看出在室温下该系统中仍然存在亚铁磁性.

我们也测试了沿 c 方向的铁电回线, 结果如图11所示. 从该图中我们可以看到 $0.5\text{LaFeO}_3\text{-Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 样品中沿着 c 方向有清楚的电滞回线, 因此证明在 $0.5\text{LaFeO}_3\text{-Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 中具有铁电性和

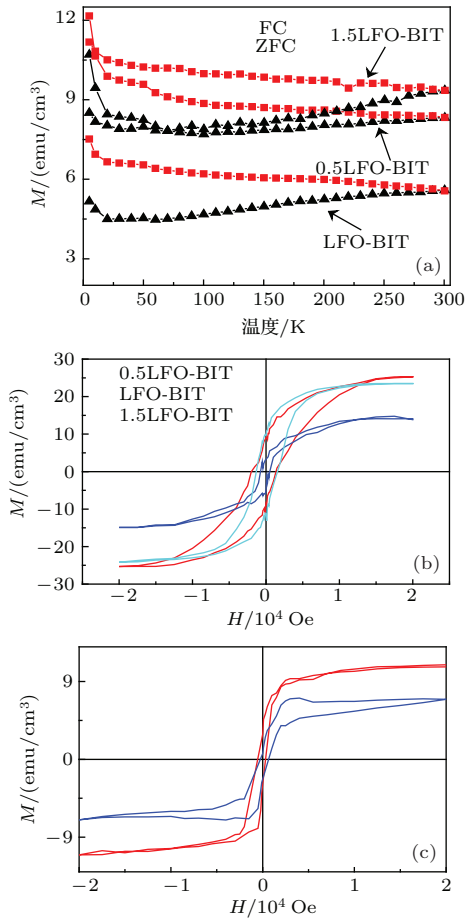


图 10 (a) 0.5, 1.0 和 1.5LaFeO₃-Bi₄Ti₃O₁₂ 薄膜在零场和非零场条件下的磁矩-温度曲线; (b) 0.5, 1.0 和 1.5LaFeO₃-Bi₄Ti₃O₁₂ 薄膜在 10 K 时的磁滞回线; (c) 0.5 和 1.5 LaFeO₃- Bi₄Ti₃O₁₂ 薄膜在室温下的磁滞回线

Fig. 10. (a) Shows the dependence of magnetization on temperature of 0.5, 1.0, and 1.5LaFeO₃-Bi₄Ti₃O₁₂ films, respectively. (b) is the magnetic hysteresis loops of these films measured at 10 K. (c) is the hysteresis loops of 0.5 and 1.5LaFeO₃-Bi₄Ti₃O₁₂ films measured at room temperature.

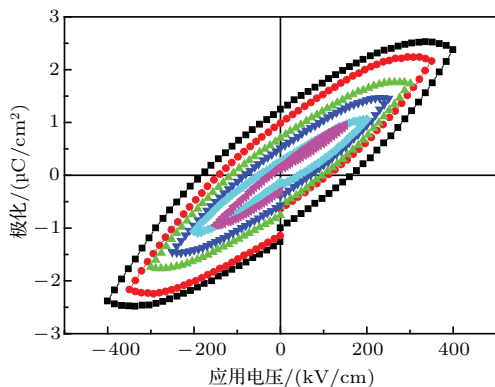


图 11 样品 0.5LaFeO₃-Bi₄Ti₃O₁₂ 在室温下沿 c 方向不同电压下测出的铁电回线

Fig. 11. The ferroelectric loop of 0.5LaFeO₃-Bi₄Ti₃O₁₂ film along the c axis measured under different maximum voltages at room temperature.

亚铁磁性共存. 因此该系统是一个多铁材料. 在结束这部分前, 特别指出在掺入 BiFeO₃ 的 Bi₄Ti₃O₁₂ 样品中存在巨大的漏电流, 因此我们对该系统没有作进一步深入的研究.

2.2.3 产生 n -LaFeO₃-Bi₄Ti₃O₁₂ 薄膜的亚铁磁性的可能机理

现在我们讨论导致 0.5 和 1.5LaFeO₃-Bi₄Ti₃O₁₂ 出现亚铁磁性的可能机理. 在 0.5 和 1.5LaFeO₃-Bi₄Ti₃O₁₂ 系统中, 我们可以把晶体结构看作是在两个 Bi₄Ti₃O₁₂ 中存在不对称的 LaFeO₃ 层, 而在最靠近 Bi₂O₂ 层的 LaFeO₃ 层有很大的畸变, 这个氧八面体被压得很扁, 如果铁占此位, 它产生的磁矩将和处在其他位置的铁不一样, 这样即使 Fe-O-Fe 之间的相互作用是反铁磁作用, 但依然能够产生剩余的磁化强度, 相当于是产生了亚铁磁性. 而整数的 LaFeO₃ 掺杂时会产生等量而方向相反的磁矩, 因此在整数 LaFeO₃ 掺杂的样品中仅体现出反铁磁性. 上述图象与实验结果是符合的 [26].

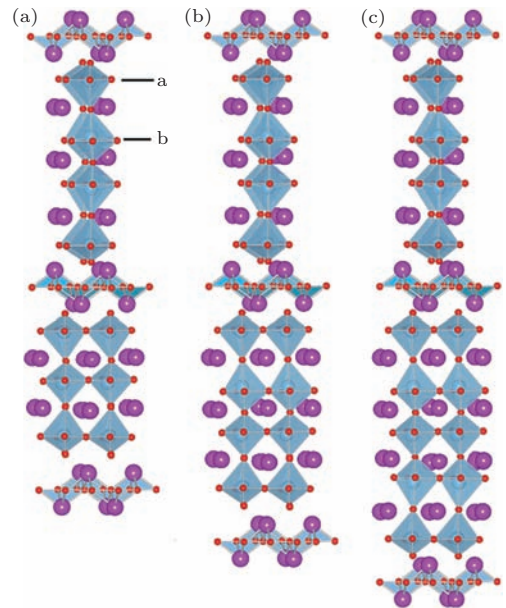


图 12 (a)–(c) 是 0.5, 1.0 和 1.5LaFeO₃-Bi₄Ti₃O₁₂ 在 a - c 平面的晶体结构图

Fig. 12. (a)–(c) are the crystal structures of 0.5, 1.0, and 1.5LaFeO₃-Bi₄Ti₃O₁₂ projected to a - c plane, respectively.

2.3 n -LaFeO₃, BiFeO₃ 和 SrTiO₃ 插入 Bi₄Ti₃O₁₂ 母体的结构稳定性问题

在上述工作中我们产生了一个问题: 是否能在 Bi₄Ti₃O₁₂ 中掺入任意层数的 ABO₃ 钙钛矿层

呢？还是掺入多层 ABO_3 钙钛矿后结构将发生变化？为了验证这种想法，首先我们生长了插入3.0 $SrTiO_3$ - $Bi_4Ti_3O_{12}$ ，2.5 $LaFeO_3$ - $Bi_4Ti_3O_{12}$ 和3.0 $BiFeO_3$ - $Bi_4Ti_3O_{12}$ 的薄膜。然后使用了透射电子显微术研究了三个样品。结果如图13所示。可以看出3.0 $SrTiO_3$ - $Bi_4Ti_3O_{12}$ 尽管保持了Aurivillius的基本结构，但是出现大量的混杂生长(intergrowth)现象，即在3.0 $SrTiO_3$ - $Bi_4Ti_3O_{12}$ 中存在4.0或5.0 $SrTiO_3$ - $Bi_4Ti_3O_{12}$ 的局域相(图13(a))，而2.5 $LaFeO_3$ - $Bi_4Ti_3O_{12}$ 的Aurivillius结构完全坍塌(图13(b))，成了一个 ABO_3 的混合物(compound)。和以上二个系统不一样，3.0 $BiFeO_3$ - $Bi_4Ti_3O_{12}$ 依然保持着非常完整的Aurivillius结构(图13(c))。

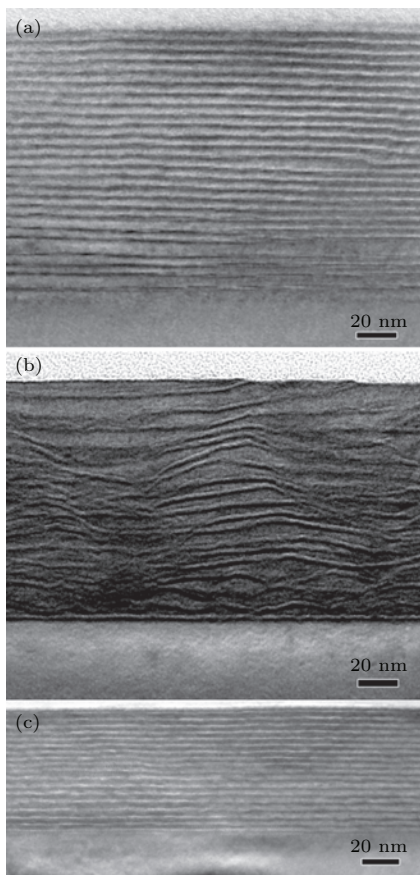


图13 (a)–(c) 分别是3.0 $SrTiO_3$ - $Bi_4Ti_3O_{12}$ ，2.5 $LaFeO_3$ - $Bi_4Ti_3O_{12}$ 和3.0 $BiFeO_3$ - $Bi_4Ti_3O_{12}$ 薄的透射电子显微术低倍照片

Fig. 13. (a)–(c) are Low-magnification TEM images of 3.0 $SrTiO_3$ - $Bi_4Ti_3O_{12}$, 2.5 $LaFeO_3$ - $Bi_4Ti_3O_{12}$, and 3.0- $BiFeO_3$ - $Bi_4Ti_3O_{12}$ films, respectively.

为了理解上述现象，我们利用第一性原理密度泛函理论计算了 n - $SrTiO_3$ ， $BiFeO_3$ 和 $LaFeO_3$ - $Bi_4Ti_3O_{12}$ 的生成焓。图14显示了上述系统的生成焓随 n 的变化关系。从图中可以看出生成焓均是负值，因此系统相对于钙钛矿和 $Bi_4Ti_3O_{12}$ 单质而

言都是稳定的。但是随着 n 的增加，在 $SrTiO_3$ 和 $LaFeO_3$ - $Bi_4Ti_3O_{12}$ 的系统中，生成焓都趋近于简并，从热力学的角度考虑，这种情况非常不利，它意味着系统在每个相都是稳定的，因此容易出现混杂生长甚至是结构坍塌的现象。而在 $BiFeO_3$ 系统中，系统保持较好的非简并性，因此结构仍然较好地保持完整性。上述理论分析与实验结果是非常符合的。当考虑到有限温度的效应时应考虑亥姆霍兹自由能(Helmholtz free energy)，上述的基本结论不变(详见文献[29])。

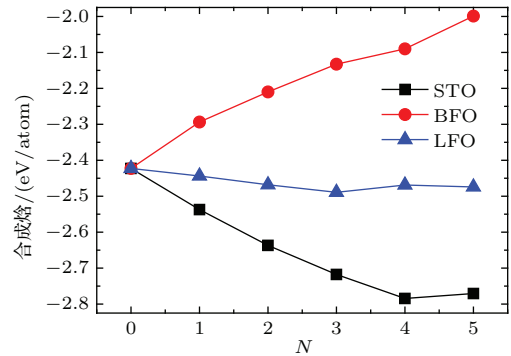


图14 n - $SrTiO_3$ ， $BiFeO_3$ 和 $LaFeO_3$ - $Bi_4Ti_3O_{12}$ 的生成焓随 n 变化关系图

Fig. 14. The inserted perovskite layer dependence of theoretical enthalpy in n - $SrTiO_3$ ， $BiFeO_3$ ，and $LaFeO_3$ - $Bi_4Ti_3O_{12}$ systems.

3 结 论

利用纳米尺寸下反铁磁性和铁电性的复合概念，我们在 $LaFeO_3$ / $YMnO_3$ 人工超晶格和 n - $LaFeO_3$ - $Bi_4Ti_3O_{12}$ ($n = 0.5, 1.5$)的外延薄膜系统中均成功发现了亚铁磁性。铁电测试证明在0.5 $LaFeO_3$ - $Bi_4Ti_3O_{12}$ 存在铁电性。而在 $LaFeO_3$ / $YMnO_3$ 超晶格和掺入 $BiFeO_3$ 的 $Bi_4Ti_3O_{12}$ 中则有较大的漏电。因此证明0.5 $LaFeO_3$ - $Bi_4Ti_3O_{12}$ 中存在铁电和亚铁磁性共存。在掺入不同层数 ABO_3 的 $Bi_4Ti_3O_{12}$ 系统中发现：层数的增加会导致出现Aurivillius结构失稳的现象。从目前的结果来看，实现铁电和亚铁磁的共存比较容易，但是否能实现有效的耦合仍有待研究。这主要是由于薄膜的测试信号非常弱，目前无法测得清晰有效的耦合信号。我们认为进一步的工作是生长相应的单晶样品，探索是否在这些系统中能够实现较强的磁性和铁电性的耦合？

感谢导师朱永元教授的指导；感谢本组毕业的吴飞翔博士、张冲硕士、陈忠硕士、马春露硕士；感谢南京大学物理

学院万贤刚教授、材料系吴迪教授的讨论; 感谢程建春教授的鼓励.

附录 A 实验方法的细节

实验首先按制备样品成分配比将高纯 TiO_2 , La_2O_3 , Fe_2O_3 和 Bi_2O_3 粉料混合均匀, 然后在 $1050\text{ }^\circ\text{C}$ 空气环境下烧结 5 h 预制成 PLD 用靶, 其中为防止挥发损耗 Bi_2O_3 含量多出 15% , 再经 PLD (355 nm Nd:YAG 激光光源) 以 200 mJ 脉冲功率和 $10/3\text{ Hz}$ 脉冲频率分别在 (001) SrTiO_3 , (111) SrTiO_3 , (001) MgO 和 (001) YSZ 衬底上生长 $1\text{--}3\text{ min}$ 成膜. PLD 生长前抽真空至 $3 \times 10^{-5}\text{ Pa}$; 生长氧压为 20 Pa , 温度为 $730\text{ }^\circ\text{C}$. 生长结束, 样品在 200 Pa 氧气氛围 $730\text{ }^\circ\text{C}$ 等温退火 10 min 然后在 20 min 内降温至 $500\text{ }^\circ\text{C}$. 采用 X 射线衍射分析技术 (Rugaku Ultima III) 表征薄膜晶体结构, 薄膜微观结构通过透射电子显微技术 (Tecnai F20) 进行表征. 薄膜表面形貌的观察采用 Veeco-NanoScope IIIa 型原子力显微镜. 磁性测量在 MPMSXL-7 型超导量子干涉磁强计上进行.

参考文献

- [1] Spaldin N, Cheong S W, Ramesh R 2010 *Phys. Today.* **63** 38
- [2] Eerenstein W, Mathur N D, Scott J F 2006 *Nature* **442** 759
- [3] Wang K F, Liu J M, Wang Y 2008 *Chin. Sci. Bull.* **53** 1098 (in Chinese) [王克锋, 刘俊明, 王雨 2008 科学通报 **53** 1098]
- [4] Catalan G, Scott J F 2009 *Adv. Mater.* **21** 2463
- [5] Kimura T, Goto T, Shintani H, Ishizaka K, Arima T, Tokura Y 2003 *Nature* **426** 55
- [6] Fiebig M 2005 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **38** 123
- [7] Wadati H, Okamoto J, Garganourakis M, Scagnoli V, Staub U, Yamasaki Y, Nakao H, Murakami Y, Mochizuki M, Nakamura M, Kawasaki M, Tokura Y 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 047203
- [8] Peterlin-Neumaier T, Steichele E 1986 *J. Mag. Mag. Mater.* **59** 351
- [9] Jardiel T, Caballero A C, Villegas M 2008 *J. Ceram. Soc. Jpn.* **116** 511
- [10] Joshi P C, Krupanidhi S B 1993 *Appl. Phys. Lett.* **62** 1928
- [11] Kuima T, Satoh S, Matsunaga H, Koba M 1996 *Jpn. J. Appl. Phys.* **35** 1246
- [12] Dietl T 2010 *Nature Mater.* **23** 965
- [13] Singh R S, Bhimasankaram T, Kumar G S, Suryanarayana S V 1994 *Solid State Commun.* **91** 567
- [14] Srinivas A, Kim D W, Hong K S, Suryanarayana S V 2004 *Mater. Res. Bull.* **39** 55
- [15] Dong X W, Wang K F, Wan J G, Zhu J S, Liu J M 2008 *J. Appl. Phys.* **103** 094101
- [16] Suryanarayana S 1994 *Bull. Mater. Sci.* **17** 1259
- [17] Coey J M D, Douvalis A P, Fitzgerald C B, Venkatesan M 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 1332
- [18] Chen X Q, Yang F J, Cao W Q, Wang D Y, Chen K 2010 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **43** 065001
- [19] Jeon M K, Woo S I, Kim Y I, Nahm S H 2004 *J. Korean Phys. Soc.* **45** 1240
- [20] Silva J, Reyes A, Esparza H, Camacho H, Fuentes L 2011 *Integr. Ferroelectr.* **126** 47
- [21] Singh R S 1996 *Ph. D. Dissertation* (Hyderabad: Osmania University)
- [22] Prasad N V, Kumar G S 2000 *J. Magn. Magn. Mater.* **213** 349
- [23] Zurbuchen M A, Freitas R S, Wilson M J, Schiffer P, Roeckerath M, Schubert J, Biegalski M D, Mehta G H, Comstock D J, Lee J H, Jia Y, Schlom D G 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 033113
- [24] Peña O, Guizouarn T, Moure C, Gil V, Tartaj J 2008 *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidrio.* **47** 129
- [25] James A R, Kumar G S, Suryanarayana S V, Bhimasankaram T 1996 *Ferroelectrics* **189** 81
- [26] Wu F X, Chen Z, Chen Y B, Zhang S T, Zhou J, Zhu Y Y, Chen Y F 2011 *Appl. Phys. Lett.* **98** 212501
- [27] Chen Y B, Zhou J, Zhang S T, Wu F X, Yao S H, Gu Z B, Wu D, Chen Y F 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 042403
- [28] Wu F X 2012 *Ph. D. Dissertation* (Nanjing: Nanjing University) (in Chinese) [吴飞翔 2012 博士学位论文 (南京: 南京大学)]
- [29] Zhou J, Wu F X, Chen Y B, Zhang S T, Chen Y F 2012 *J. Mater. Res.* **27** 2956

SPECIAL ISSUE — Celebrating 100 anniversary of physical science in Nanjing University

Exploring multiferroic materials based on artificial superlattice $\text{LaFeO}_3\text{-YMnO}_3$ and natural superlattice $n\text{-LaFeO}_3\text{-Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ thin films*

Chen Yan-Bin^{1)†} Zhang Fan²⁾ Zhang Lun-Yong²⁾ Zhou Jian²⁾
Zhang Shan-Tao²⁾ Chen Yan-Feng²⁾

1) (National Laboratory of Solid State Microstructures and Department of Physics, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

2) (National Laboratory of Solid State Microstructures and Department of Materials Science and Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

(Received 5 January 2015; revised manuscript received 4 February 2015)

Abstract

Combining ferroelectric with antiferromagnetic materials in nanometer scale is an effective method for exploring multiferroic materials. We present two kinds of systems to show the possibility of multiferroic properties in such nanometer composites. One is the artificial superlattice $\text{LaFeO}_3\text{-YMnO}_3$, and the other is the natural layered Aurivillius material $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ doped with different layers of LaFeO_3 , BiFeO_3 . Both materials were synthesized by pulsed laser deposition method on SrTiO_3 substrates. Microstructural characterizations with XRD, TEM, and EELS in scanning transmission electron microscopy mode substantiate that the samples have atomically sharp interfaces between neighboring layers; this is important for producing possible magneto-electric coupling in multiferroic materials. Magnetic characterization proves that these materials have ferrimagnetic properties, in spite of their anti-ferromagnetic nature before coupling. Magnetic characterization also proves that there is 0.55—0.9 μ_B remanant magnetization generated at $\text{LaFeO}_3\text{-YMnO}_3$ interface. And the 0.5 and 1.5 $\text{LaFeO}_3\text{-Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ samples show ferrimagnetism which can remain even up to room temperature. Ferroelectric tests prove that there is a large leakage current in $\text{LaFeO}_3\text{-YMnO}_3$ superlattice and BiFeO_3 -inserted $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, but 0.5 $\text{LaFeO}_3\text{-Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ shows ferroelectric hysteresis loops. It can be therefore concluded that 0.5 $\text{LaFeO}_3\text{-Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ is a multiferroic material. If more perovskite layers (3-layer SrTiO_3 or 2.5-layer LaFeO_3) are inserted, the Aurivillius structure of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ may appear structural instability that can be observed in our HRTEM measurement. Our first principles calculations show that the degeneracy of formation enthalpies is the reason why the intergrowth in these materials forms and their structures are not stable. Our work may provide some examples for exploring new multiferroics by means of nano-meter composite.

Keywords: multiferroic materials, nanometer engineering multiferroics, epitaxial thin films, microstructure-property relationship

PACS: 75.50.Gg, 75.70.Cn, 77.55.Nv, 68.37.Lp

DOI: 10.7498/aps.64.097502

* Project supported by the National Key Basic Research Program of China (Grant No. 2015CB921203), and the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11374149, 51032003, 51472112, 10974083).

† Corresponding author. E-mail: ybchen@nju.edu.cn