

铋层状氧化物单晶薄膜多铁性研究进展

翟晓芳 云宇 孟德超 崔璋璋 黄浩亮 王建林 陆亚林

Research progress of multiferroicity in Bi-layered oxide single-crystalline thin films

Zhai Xiao-Fang Yun Yu Meng De-Chao Cui Zhang-Zhang Huang Hao-Liang Wang Jian-Lin Lu Ya-Lin

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 67, 157702 (2018) DOI: 10.7498/aps.67.20181159

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20181159>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2018/V67/I15>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[BaTiO<sub>3</sub>/La<sub>0.67</sub>Sr<sub>0.33</sub>MnO<sub>3-δ</sub> 复合薄膜的磁致电极化和磁介电特性研究](#)

Magneto-induced polarization enhancement and magneto-dielectric properties in oxygen deficient La<sub>0.67</sub>Sr<sub>0.33</sub>MnO<sub>3-δ</sub>/BaTiO<sub>3</sub> composite film

物理学报.2018, 67(1): 017701 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.017701>

[顺磁性 La<sub>2/3</sub>Sr<sub>1/3</sub>MnO<sub>3</sub> 层对 Bi<sub>0.8</sub>Ba<sub>0.2</sub>FeO<sub>3</sub> 薄膜多铁性能的影响](#)

Influence of paramagnetic La<sub>2/3</sub>Sr<sub>1/3</sub>MnO<sub>3</sub> layer on the multiferroic property of Bi<sub>0.8</sub>Ba<sub>0.2</sub>FeO<sub>3</sub> film

物理学报.2016, 65(11): 117701 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.117701>

[Co/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/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/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PZT composite thin films

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

[YMnO<sub>3</sub> 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 YMnO<sub>3</sub> 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>

多铁性: 物理、材料及器件专题

## 铋层状氧化物单晶薄膜多铁性研究进展\*

翟晓芳<sup>1)†</sup> 云宇<sup>1)</sup> 孟德超<sup>1)</sup> 崔璋璋<sup>1)</sup> 黄浩亮<sup>2)</sup>  
王建林<sup>2)</sup> 陆亚林<sup>1)2)‡</sup>

1)(中国科学技术大学, 合肥微尺度物质科学国家研究中心, 合肥 230026)

2)(中国科学技术大学, 国家同步辐射实验室, 合肥 230026)

(2018年6月12日收到; 2018年7月1日收到修改稿)

室温单相多铁材料非常稀缺, 磁性元素掺杂的铋层状钙钛矿结构 Aurivillius 相氧化物是一类重要的单相室温多铁材料, 但由于缺少单晶类样品, 这一类多铁材料研究主要是围绕多晶类块体或者多晶薄膜展开, 它们的磁、电等性能研究大都采用宏观探测方式, 因此这类多铁材料的多铁性机理研究进行得非常困难. 近年来在高质量单晶薄膜的基础上, 研究了多种磁性元素掺杂和不同周期结构的铋层状氧化物多铁单晶薄膜. 这些单晶薄膜在室温下都具有层状面内方向的铁电极化, 以及比较小的室温磁化强度, 低温区存在第二个磁性相变. 通过 X 射线共振非弹性散射实验发现元素掺杂会改变金属和氧原子之间的氧八面体晶体场的劈裂, 能够增强铁磁性. 另一方面, 通过极化中子反射实验发现薄膜主体的磁化强度远小于通常探测的宏观磁化强度, 说明单晶薄膜中磁的来源及其磁电耦合机理和多晶块体很可能是不同的. 铋层状单晶薄膜的多铁性对未来继续改善这类材料的多铁性能有很好的指导作用.

关键词: 铋层状氧化物, 多铁, 单晶薄膜, 磁性

PACS: 77.55.Nv, 81.20.-n, 91.60.Pn, 75.47.Lx

DOI: 10.7498/aps.67.20181159

## 1 引言

当某一种材料中同时出现两种或两种以上的铁性序, 如铁电性、铁磁性、铁弹性等, 且这些铁性序之间存在相互耦合时, 我们称之为多铁性材料<sup>[1-3]</sup>. 在这类多铁性材料中, 可以实现电场对材料的磁性能进行调控, 和(或)磁场对材料的铁电性能进行调控. 因其在量子多态存储等现代量子技术中的潜在应用价值, 引起了科学工作者的广泛关注. 多铁性物理最早开始于朗道的对称性破缺唯象理论, 即时间反演与宇称反转对称性的双重破缺<sup>[4]</sup>. 之后近半个世纪的研究中, 包含  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  和  $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$  等在内的化合物, 表现出来的磁

电耦合都较弱, 这段时期多铁性研究可以说是平淡无奇<sup>[5]</sup>. 2000年开始, Spaldin 提出了“为什么磁性铁电体如此之少?”这一问题, 敲开了多铁物理研究的复兴之门<sup>[6,7]</sup>. Spaldin 指出基于 3d 过渡金属的铁电性与铁磁性来源具有互斥性(通常铁电性要求 3d 轨道是空轨道, 而铁磁性要求 3d 轨道是部分电子占据). 2003年, Ramesh 在  $\text{BiFeO}_3$  薄膜上的研究工作引发了多铁性研究的热潮<sup>[8,9]</sup>.  $\text{BiFeO}_3$ ,  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$  和六角铁氧体以及锰酸盐等单相多铁性材料表现出了显著的研究价值<sup>[10-16]</sup>, 但通常它们需要低温环境. 另一方面, 复合型多铁材料, 如庞磁阻锰氧化物和钛氧类铁电材料等复合在一起的异质结或者多层膜结构, 在室温下具有较弱的磁电

\* 国家自然科学基金(批准号: 51627901)、国家重点基础研究发展计划(批准号: 2012CB922000)、国家重点研发计划(批准号: 2016YFA0401004, 2017YFA0402904)、量子通信与量子计算机重大项目引导性项目(批准号: AHY100000)和中国科学院重大科技基础设施开放研究项目资助的课题.

† 通信作者. E-mail: xfzhai@ustc.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: yllu@ustc.edu.cn

耦合性<sup>[6,17–22]</sup>. 因此, 探索和发展新的室温多铁材料体系, 对于拓展量子多功能材料体系、增强量子多功能复合及调控、发展新颖的量子调控和复合理论机理等具有重要意义.

铋层状钙钛矿结构 Aurivillius 相氧化物是一类重要的铁电材料, 其分子通式为  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)(\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+1})$ , 由  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$  类萤石层和  $(\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+1})^{2-}$  类钙钛矿层沿  $c$  轴方向交替生长形成, 其中  $A = \text{Bi}, \text{Pb}, \text{La}, \text{Sr}$  等;  $B = \text{Ti}, \text{Fe}, \text{Mo}, \text{W}, \text{Ta}, \text{Nb}$  等;  $m$  表示单个晶胞内沿  $c$  轴方向类钙钛矿层的层数, 其结构如图 1 所示. 对 Aurivillius 相多铁性 (2000 年以前称之为磁电性) 的研究, 最早起源于 20 世纪 50 年代, 因为磁性和磁电耦合太弱, 其前 50 年的发展乏善可陈. 2009 年, 我们研究团队将 Fe, Co 离子共掺入  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  铁电母体材料后, 获得了室温以上铁电、铁磁共存的  $\text{Bi}_5\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Ti}_3\text{O}_{15}$  新材料, 证明这类材料具有潜在的室温以上的多铁性能<sup>[23]</sup>, 并探测到了高于室温的磁电耦合性<sup>[24]</sup>. 这之后, 铋层状类钙钛矿氧化物搭乘“多铁性物理复兴的便车”, 迎来了科学研究的高峰. 使用其他元素对 Aurivillius 相氧化物进行掺杂被证明也能提高其铁电/铁磁性能<sup>[25–28]</sup>. 虽然对 Aurivillius 相氧化物已经有大量的研究工作, 但由于缺少单晶类样品, 这些工作主要是围绕多晶类块体或者多晶薄膜展开, 它们的磁、电等性能研究大都采用宏观探测方式, 因此关于这类多铁材料的微观晶格、电子结构等涉及多铁性机理的研究, 都进行得非常困难.

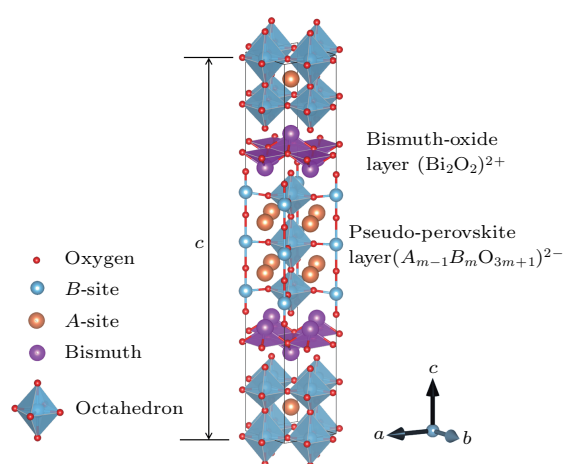


图 1 Aurivillius 相铋层状类钙钛矿结构材料的结构示意图 (其中示意了  $m = 3$  的 3 层类钙钛矿层)

Fig. 1. The schematic of Aurivillius phase bismuth layer-structured material (the  $m = 3$  structured was adopted).

2015 年, 我们制备出了多铁铋层状氧化物的单晶薄膜<sup>[29,30]</sup>, 使得从高质量样品出发研究其多铁性来源和机理成为可能. 近年来, 我们在高质量单晶薄膜的基础上, 研究了多种磁性元素掺杂的多铁层状氧化物薄膜, 包括 Fe, Co, Ni, La 的掺杂<sup>[29–32]</sup>, 以及不同周期结构的多铁薄膜 ( $m = 5, 10$ )<sup>[30,33]</sup>. 发现这些单晶薄膜在室温下都具有层状面内方向的铁电极化, 以及比较小的室温磁化强度 ( $< 0.5 \mu_B/\text{单胞}$ , 本文的单胞均指代表分子式的结构单胞), 低温区存在第二个磁性相变. 通过 X 射线共振非弹性散射 (RIXS), 发现元素掺杂会改变金属和氧原子之间的氧八面体晶体场的劈裂, 能够增强 Dzyaloshinskii-Moriya 相互作用, 进而增强铁磁性<sup>[34]</sup>. 另一方面, 通过极化中子反射 (PNR), 我们发现薄膜主体的磁化强度小于  $0.08 \mu_B/\text{单胞}$ , 远小于通常探测的宏观磁化强度, 说明单晶薄膜具有非常弱的铁磁性, 因此单晶薄膜中磁和电的来源及其耦合机理和多晶块体很可能是不同的<sup>[35]</sup>.

本文总结了近几年我们课题组在铋层状氧化物单晶薄膜方面的最新研究进展. 首先介绍了铋层状氧化物单晶薄膜的脉冲激光制备研究, 包括通过优化温度、氧压以及衬底界面等方法, 制备高质量的单晶薄膜; 其次介绍了我们制备的一些高质量铋层状氧化物单晶薄膜铁电和铁磁研究, 主要介绍超导干涉线圈 (SQUID) 和压电力显微镜 (PFM) 的研究结果; 然后介绍了两种独特的研究手段, 即 RIXS 和 PNR, 以及它们在研究层状氧化物单晶薄膜多铁机理方面的研究成果, 包括掺杂所引起的晶体场劈裂能的变化、单晶薄膜的本征磁性探讨; 最后对我们在铋层状氧化物单晶薄膜多铁研究的已有成果进行总结并提出展望.

## 2 铋层状氧化物单晶薄膜的制备研究

铋层状氧化物母体为良好的室温铁电体, 近年来很多研究工作发现在这一材料中引入磁性原子掺杂, 能够实现非常稀缺的室温铁磁、铁电的共存, 引发了广泛的关注. 然而绝大多数研究都是基于多晶或者非晶材料, 经常存在磁性杂相, 探测到的磁性和电性随样品质量的变化而变化. 因而, 制备高质量的铋层状氧化物单晶薄膜是亟需解决的问题.

我们重点研究了  $m = 5$  的  $\text{Bi}_6\text{FeCoTi}_3\text{O}_{18}$  (BFCTO) 薄膜的脉冲激光沉积 (PLD) 制备<sup>[29]</sup>. 首



先选取 (001) 面的  $(\text{LaAlO}_3)_{0.3}(\text{Sr}_2\text{AlTaO}_6)_{0.7}$  衬底 (简称 LSAT), 因为该衬底晶格常数为  $3.868 \text{ \AA}$ , 最接近 BFCrTO 块体的晶格常数  $3.876 \text{ \AA}$ . 脉冲激光的能量和频率分别为  $2 \text{ J/cm}^2$  和  $2 \text{ Hz}$ . 我们分别在  $590 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $605 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $620 \text{ }^\circ\text{C}$  三个温度下生长了 BFCrTO 薄膜, 生长氧压均为  $20 \text{ Pa}$ . 采用 X 射线衍射 (XRD) 对薄膜的结构进行了表征, 如图 2 (a) 所示. 在  $620 \text{ }^\circ\text{C}$  生长的薄膜存在明显的层数降低, 根据超晶格的 XRD 谱可以看到, 薄膜已经从五层钙钛矿结构变成了四层钙钛矿结构. 降层的同时在  $43.5^\circ$  附近出现了杂相峰. 根据搜索 PDF

卡片的结果, 唯一的可能性是  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  或者  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  两种尖晶石相的 (400) 衍射峰. 对于这种尖晶石相, 在多晶中通常最强峰是 (311) 衍射峰,  $2\theta$  角约  $35.4^\circ$ . 然而在我们生长的薄膜中, 最强衍射峰的指数为 (400), 说明在薄膜中这些尖晶石相是沿  $a$  轴方向生长, 这与之前报道的  $\text{BFO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$  [36] 和  $\text{BFTO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$  [37] 类似. 这种结构的坍塌及杂相的出现, 是由于 Bi 元素具有挥发性, 温度过高时 Bi 的挥发使得 Bi 的组分比例降低, 原有的结构不再稳定, 从而出现降层. 而多余的金属元素则以氧化物杂相的形式留在薄膜中.

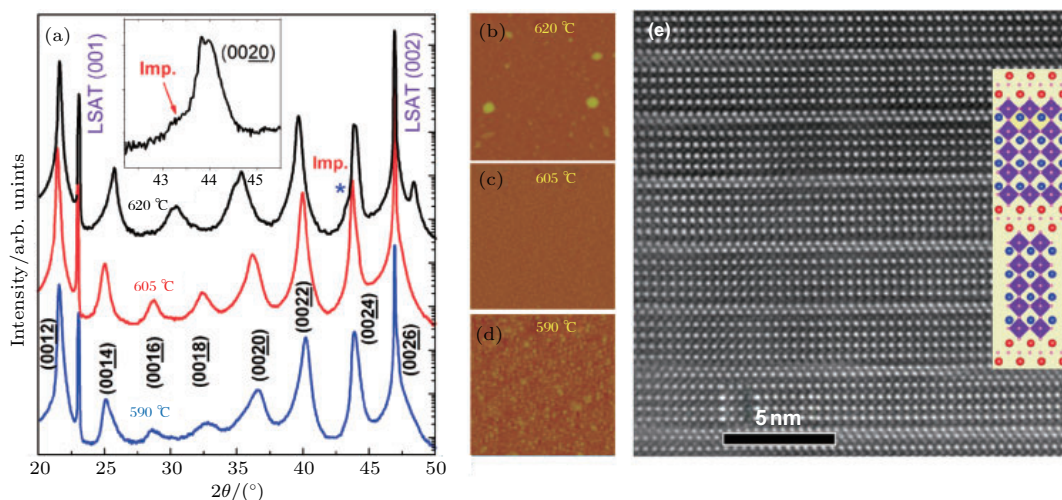


图 2 (a) 在  $620, 605, 590 \text{ }^\circ\text{C}$  三个不同衬底温度生长的 BFCrTO 薄膜 XRD 谱, 插图是  $620 \text{ }^\circ\text{C}$  生长的薄膜 (0020) 峰中含杂相峰的放大图; (b)–(d) 三个不同温度生长的薄膜表面原子力显微镜 (AFM) 图; (e) 在最优温度  $605 \text{ }^\circ\text{C}$  生长的薄膜的扫描透射电子显微镜 (STEM) 图, 其中亮点为最重的 Bi 原子 (摘自文献 [29])

Fig. 2. (a) XRD patterns of the BFCrTO films grown at  $620, 605,$  and  $590 \text{ }^\circ\text{C}$  with the same oxygen pressure of  $20 \text{ Pa}$ ; the inset magnifies the shoulder feature near the (0020) peak of the film grown at  $620 \text{ }^\circ\text{C}$ , which represents the spinel impurity (Imp.) peak; the surface morphologies of the three BFCrTO films are shown in (b)–(d) respectively; the scan areas are all  $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$ ; (e) the HAADF-STEM image taken from a cross section of the BFCrTO film grown at  $605 \text{ }^\circ\text{C}$ ; the bright spots are the Bi atoms. Adapted from Ref. [29].

另外, 氧压同样也是薄膜生长中非常重要的影响因素, 尤其是对于含有 Bi 元素的氧化物, 因此 Aurivillius 相氧化物薄膜的生长也受氧压的影响. 我们分别在  $15, 20, 25 \text{ Pa}$  三个氧分压下生长了 BFCrTO 薄膜, 发现氧压过低会导致薄膜的钙钛矿结构层数下降并产生杂相, 而氧压过高会导致薄膜以三维模式生长, 结晶性变差. 在上述 3 种气压中,  $20 \text{ Pa}$  是最优气压.

在以上生长条件优化的基础上, 通过改变界面结构对 BFCrTO 薄膜的生长进一步优化 [30]. 由于 BFCrTO 的大周期晶格结构和  $\text{Bi}_2\text{O}_2, \text{FeO}_2, \text{CoO}_2$  分子层的极性, 在界面处会出现极性不连续,

从而导致界面电场不稳定, 可以引发界面晶格结构的杂乱化. 为了解决这一问题, 我们通过插入导电氧化物来屏蔽绝缘衬底和极性薄膜. 我们选择  $\text{LaNiO}_3$  (LNO) 薄膜作为屏蔽层, 分别对 LSAT 和 LNO/LSAT 上最优温度生长的 BFCrTO 薄膜进行了 XRD, AFM, X 射线倒空间强度分布 (RSM) 表征, 结果如图 3 所示, 可以看到在 LNO 上生长的 BFCrTO 薄膜平整度、晶格衍射的相干性均有了很大的提高. 并且, BFCrTO 在 LSAT 和 LNO/LSAT 上生长的晶格失配是相同的, 表面形貌和结晶性的差异并非由于晶格失配不同.



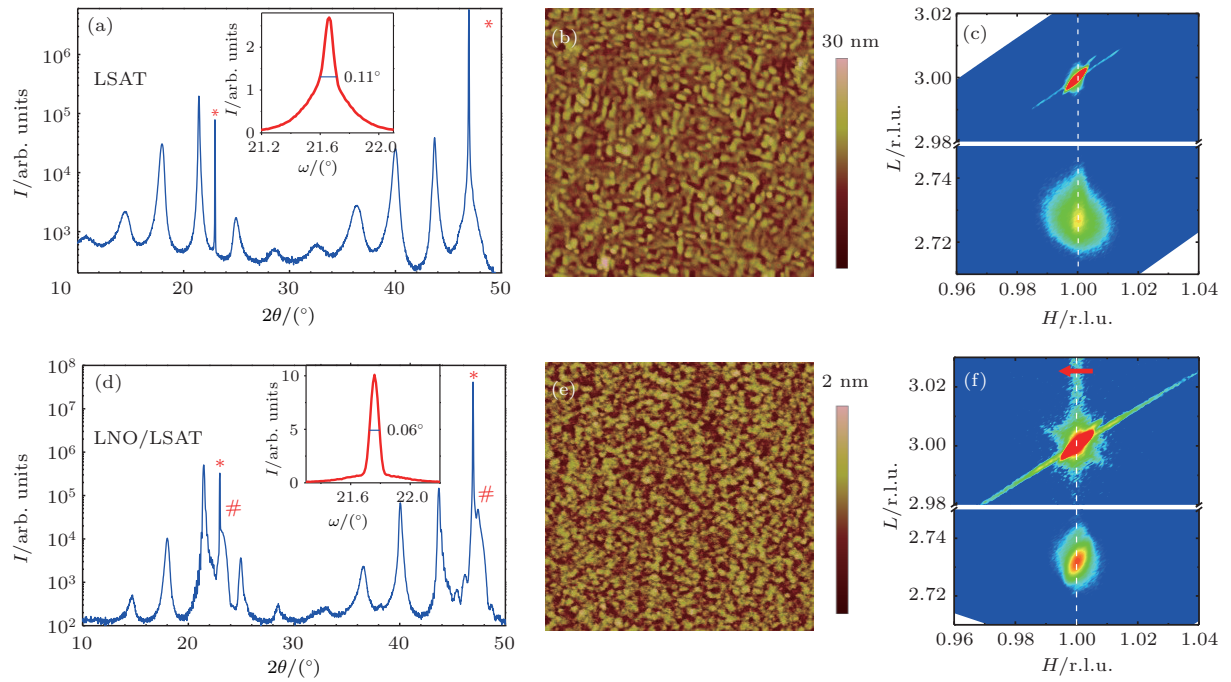


图3 (a)和(d)分别是BFCTO和BFCTO/LNO薄膜的XRD图,其中放大插图分别是两个薄膜(0024)峰的摇摆曲线;(b)和(e)是两个薄膜的AFM图,扫描面积均为 $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$ ,粗糙度的RMS分别为3.04 nm和0.274 nm;(c)和(f)是两个薄膜围绕衬底(103)峰和薄膜(1035)峰的RSM图,图中刻度均以LSAT衬底倒空间晶格为标准,(f)中红色箭头指向超薄LNO薄膜的衍射位置,(c)和(f)图中下方均为BFCTO薄膜衍射峰(摘自文献[30])

Fig. 3. (a) and (d) are XRD  $\omega$ - $2\theta$  scans of BFCTO/LSAT and BFCTO/LNO/LSAT films, respectively. Stars (\*) and number signs (#) indicate LSAT and LNO diffraction peaks, respectively. Rocking curves of the (0024) peaks are shown in the insets of (a) and (d). (b) and (e) are  $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$  AFM scan height images with roughness RMS of 3.04 nm and 0.274 nm respectively. (c) and (f) are X-ray reciprocal space maps around (103) LSAT and (1035) BFCTO diffractions. The (103) LNO buffer layer diffractions is indicated by the arrow in (f). The bottom peaks in (c) and (f) are from BFCTO films. Adapted from Ref. [30].

我们通过STEM及其电子能量损失谱(EELS)研究了两种薄膜的界面晶格结构和电子结构,验证了导电层电荷屏蔽效应对界面晶格和电势的影响。如图4(a)所示,在BFCTO与LSAT的界面结构存在3种类型,类型I为双铋氧层起始,类型II为先生长一层钙钛矿中的铋原子然后再生长双铋氧层,类型III-a为先生长两层钙钛矿中的铋原子然后再生长双铋氧层。而在BFCTO与LNO的界面处,界面结构是单一的,均为先生长两层钙钛矿中的铋原子然后再生长双铋氧层,我们将其命名为类型III-b。我们对界面做了EELS表征,EELS可以对材料的组分和价态进行表征。根据EELS结果,我们给出了4种类型界面的结构示意图,如图4(b)所示将薄膜的结构沿 $c$ 方向分为几层,并且标注了不同层的极性。因为 $\text{Bi}_2\text{O}_2$ 层带 $2+$ 电荷,所以剩余部分带 $2-$ 电荷,即5层钙钛矿结构平均每层为 $-0.4$ 电荷。而在LNO导电层的界面处,我们认为存在一个

带正极性的屏蔽电荷 $\delta+$ 。这个屏蔽电荷可以抵消BFCTO薄膜中存在的极化场。图4(c)和图4(d)对比了类型III-a和类型III-b的极化场( $E$ )和电势( $V$ )。在类型III-a界面中,没有屏蔽电荷存在,电势随着在BFCTO中的厚度增加而增加。在类型III-b界面中,假设有少量的屏蔽电荷 $\delta = 0.2+$ ,这样可以非常好地屏蔽掉BFCTO薄膜中的偶极子电场。根据Thomas-Fermi屏蔽方程,屏蔽距离大约为1个单胞[38]。由此,我们可以得出结论:由于屏蔽电荷的存在,BFCTO与LNO/LSAT的界面比与LSAT的界面更加稳定有序,从而引起了对BFCTO薄膜表面形貌、结晶性的一系列影响。

除了结构较为简单的 $m = 5$  BFCTO薄膜,我们也制备了[001]晶向的磁性原子(Fe, Co)掺杂的大周期 $\text{Bi}_{m+1}(\text{Fe,Co})_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ 外延薄膜, $m$ 约为10,通过XRD和STEM实验,发现大周期薄膜中存在周期随厚度的变化,但没有发现杂相[33]。

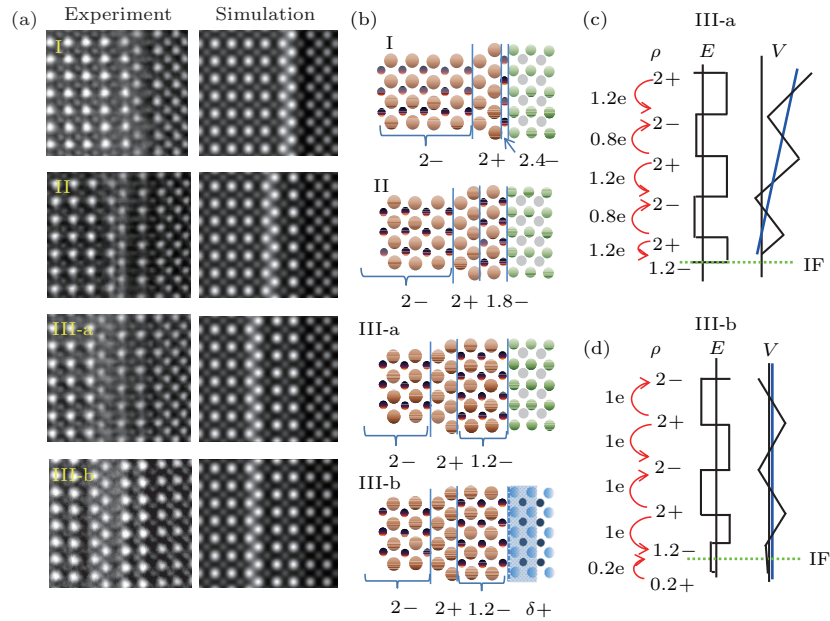


图4 (a) BFCTO 和 BFCTO/LNO 薄膜界面处的 STEM 实验图和模拟图, 其中 I, II, III 三种界面来自 BFCTO/LSAT 界面, III-b 来自 BFCTO/LNO 界面; (b) 根据 STEM 实验得到的界面电荷分布示意图; (c) 和 (d) 分别是 III-a 界面和 III-b 界面的电场和电势分布图 (摘自文献 [30])

Fig. 4. (a) Comparisons between the experimental interface images and the corresponding simulated images of the four types of interfaces. (b) The ionic charges per square unit cell of the  $\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}$  bilayer and the perovskite layers are shown for the four interfaces in (a). A small screening charge density of  $\delta+$  per square unit cell is shown in the first layer of  $\text{LaNiO}_3$  near the interface. (c) and (d) are the schematics of ionic charge  $\rho$ , electric field  $E$  and potential  $V$  of the type III-a interface in BFCTO/LSAT film and the type III-b interface in BFCTO/LNO film, respectively. Adapted from Ref. [30].

另外, 我们也制备了 Fe-Ni 共掺杂的薄膜 [31]. 使用 BFTO 和 LNO 双靶材交替生长的方法, 实现了对单晶薄膜的掺杂调控, 在 (001) LSAT 衬底上制备了一系列  $(\text{La}, \text{Bi})_6\text{Fe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{Ti}_3\text{O}_{18}$  (LBFNTO) 薄膜. 在制备 LBFNTO 前均在 LSAT 衬底上生长了 30 个单胞的 LNO 导电层. 制备 LBFNTO 薄膜的整个生长过程由若干个循环组成, 在每个循环中通过控制 BFTO 和 LNO 靶材生长的脉冲数来控制薄膜成分. 比如样品 4B1L 代表的是每个生长周期中沉积 1/2 BFTO 层和 1/8 LNO 层. 在 4B0L, 4B1L, 4B2L 等不同样品中 Ni 和 Fe 的摩尔比分别是 0 ( $x = 0$ ), 1/8 ( $x = 2/9$ ), 1/4 ( $x = 2/5$ ). 结构表征发现 LNO 比例超过 4B2L 时薄膜中开始出现杂相.

### 3 铋层状氧化物单晶薄膜多铁性能的研究

在高质量薄膜制备的基础上, 我们对一系列单晶薄膜进行了多铁性能的测试. 首先对在

LNO/LSAT 生长的高质量 BFCTO 薄膜的铁磁性能和铁电性能进行了表征 [30]. 薄膜磁性表征在 SQUID 上完成. 图 5(a) 为薄膜的磁性随温度的变化曲线, 红色实线对应场冷 (FC), 虚线为零场冷 (ZFC), 可以看出薄膜的磁性随着温度的降低而升高. 插图是薄膜室温的  $M-H$  曲线, 经过单位转化以后, 每个单胞的饱和磁矩为  $0.34 \mu_B$ . 在  $M-T$  曲线中, 在 50 K 附近 FC 与 ZFC 所对应曲线分开较大, 磁性峰出现在大约 46 K 的位置. 因此, 我们认为薄膜中有两种不同的磁性序存在, 分别在 100 K 以上和 50 K 以下. 在接近 0 K 时, 能看到磁信号有个明显的上升, 这是一个顺磁信号, 这主要是由于存在氧空位等缺陷所致.

使用 PFM 测量了薄膜的面外方向的极化, 观察到了很强的极化翻转, 如图 5(b) 和图 5(c) 所示. 我们在  $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$  区域先写入了 +8 V 的电压, 然后再在  $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$  写入 -8 V 的电压, 最后在  $3.5 \mu\text{m} \times 3.5 \mu\text{m}$  区域去读取信号. 之前的报道中, 不管是钙钛矿层为奇数层还是偶数层, 比如块体的  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  和  $\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$ , 铁电极化主要是在面

内方向. 对于  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , 面外的分量也只有面内的 8.7%. 最近, 理论计算已经发现, 在  $\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$  和  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  体系中, 压应力能够提升  $c$  方向的极化值 [37]. 我们的研究工作是在 LNO/LSAT 上生长 BFCTO 薄膜, 衬底的压应力大约为 0.2%. 强烈的面外方向的极化翻转可能是由于压应力的效果导致的. 另一方面, 介电材料中的电荷效应也能导致回字的产生 [39]. 但我们测到的相位变化达到  $180^\circ$ , 比通常电荷效应的相位变化大, 所以这种变化主要不是来源于电荷效应, 而是铁电极化.

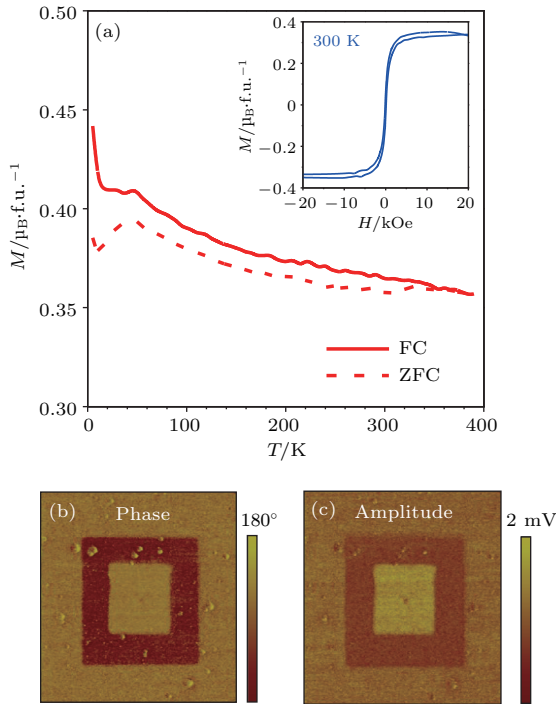


图 5 (a) BFCTO/LNO 双层膜的面内磁性和温度关系, 内插图显示为常温下的磁滞回线; (b) 和 (c) 分别为常温下 PFM 的相位图和振幅图, 测试方向为面外方向 (摘自文献 [30])

Fig. 5. (a) The magnetization as a function of temperature for BFCTO films grown on LNO buffer layer. The room-temperature magnetic hysteresis measured along the in-plane direction is shown in the inset. (b) The phase and (c) the magnitude of the phase switching along the out-of-plane direction in the PFM measurements. Adapted from Ref. [30].

$m = 10$  的大周期  $\text{Bi}_{m+1}(\text{Fe}, \text{Co})_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$  外延薄膜的铁磁和铁电性能如图 6 所示 [33]. 我们通过 SQUID 变温测试, 发现 FC 和 ZFC 条件下, 磁性随温度的变化趋势发生在 200 K, 在室温能够探测到每个结构单元约  $0.25 \mu_B$  的饱和磁化强度. 这些结果说明, 室温和低温下磁性的来源机理不同, 而室温下非常小的饱和磁化强度说明

Dzyaloshinskii-Moriya 相互作用导致的反铁磁倾斜很可能是其室温磁性来源. 通过室温下 PFM 实验, 在不加电场的条件下, 在面内方向发现铁电畴的存在, 与不掺杂母体  $\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$  和  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  一致. 在面内方向. 由于这些铁电畴的发现是在没有外加电场的条件下, 因此不存在静电场下的电荷效应, 可以确定铁电性的存在.

以上两种 Bi 层状多铁薄膜均为 Fe-Co 共掺杂的薄膜, 我们也测试了 Fe-Ni 共掺杂的薄膜 [31]. 由于 LNO 比例超过 4B2L 时薄膜中开始出现杂相, 因此我们重点研究了 4B0L 和 4B1L 薄膜的多铁性能, 即  $\text{Bi}_6\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_{18}$  (BFTO) 和  $(\text{La}, \text{Bi})_6\text{Fe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{Ti}_3\text{O}_{18}$  (LBFNTO) ( $x = 2/9$ ) 薄膜. 磁性测试结果如图 7 所示, 4B1L 样品具有更大的饱和磁矩, 约每结构单元  $0.43 \mu_B$ , 但是矫顽场相对较小, 约 100 Oe ( $1 \text{ Oe} = 10^3/(4\pi) \text{ A/m}$ ), 4B0L 样品的每结构单元饱和磁矩只有  $0.076 \mu_B$ , 矫顽场有 210 Oe. 因此, 可以认为掺杂提高了 LBFNTO 薄膜的磁性. 另外, 图 7 (b) 显示 4B1L 样品 FC 和 ZFC 测试曲线在低温下出现较大的分离, 而 4B0L 中两条曲线重叠比较严重, 且数值较小. 在 150 K 附近, 4B1L 样品出现了比较明显的鼓包, 可能是一种自旋阻错行为.

铁电性测试结果如图 8 所示. 为了消除形貌的影响, 我们使用远离共振频率的 10 kHz 来测试. 图 8 (a) 和图 8 (b) 分别是两种薄膜的形貌图; 图 8 (c) 和图 8 (d) 是面外方向的相位图; 图 8 (e) 和图 8 (f) 是面内方向的相位图. 从两种相位图可以清楚地发现, 薄膜面外方向相位图中没有明显的衬度差别, 而面内相位图中则有较为清晰的明暗对比, 且明暗对比处有  $180^\circ$  的相位差. 两个样品没有表现出明显的区别, 面内都是一种多畴结构, 畴的大小在 100—250 nm 范围. 同时我们借助于极化翻转谱 PFM (SSPFM), 测试了在直流电压不加载时的极化曲线, 测试方法和结果如图 8 (g) 和图 8 (f) 所示. 4B1L 薄膜的铁电电滞回线比不掺杂的 4B0L 样品要大, 即饱和极化值和矫顽场都大一些, 说明掺杂薄膜中的铁电性比不掺杂样品的铁电性要大一些.

综上所述, 我们在不同周期的 Fe-Co 共掺杂薄膜、Fe-Ni 共掺杂薄膜的研究中发现, 这些薄膜都具有很好的铁电性, 并且铁电自发极化方向大都位于面内, 这和 Bi 层状氧化物块体中铁电极化主要存



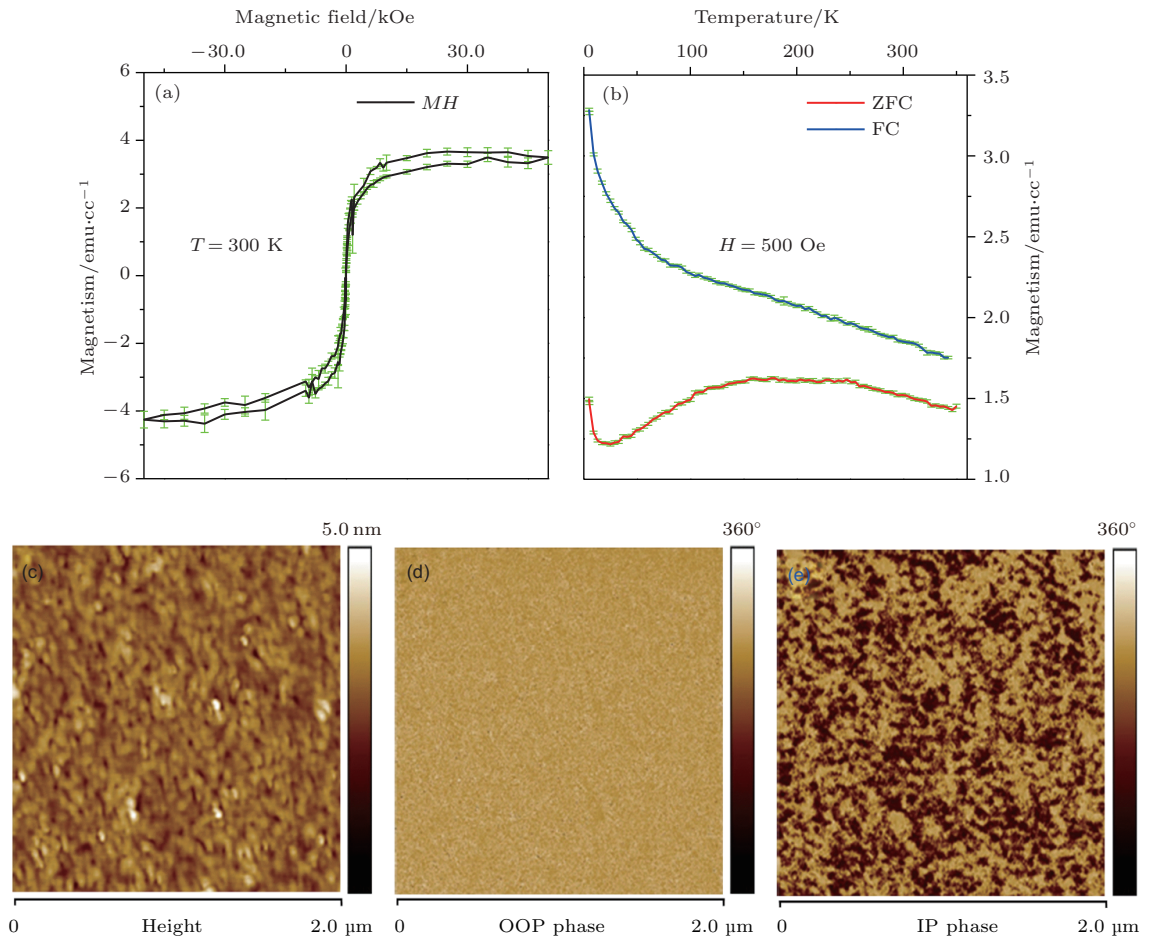


图6 (a)  $m = 10$  的BFCTO薄膜常温下的磁滞回线和(b)磁性与温度的关系,所有测试均为薄膜面内方向;(c)—(e)分别为常温下 $m = 10$ 薄膜的AFM形貌图、PFM的面外、面内相位图 ( $1 \text{ emu/cc} = 10^3 \text{ A/m}$ , 摘自文献 [33])

Fig. 6. (a) The  $m = 10$  BFCTO film magnetic hysteresis measured at room temperature and (b) the magnetization as a function of temperature; all measurements were done along the in plane direction of the film. (c) The room-temperature AFM image, the PFM image measured along (d) out-of-plane and (e) in-plane direction of the  $m = 10$  BFCTO film. Adapted from Ref. [33].

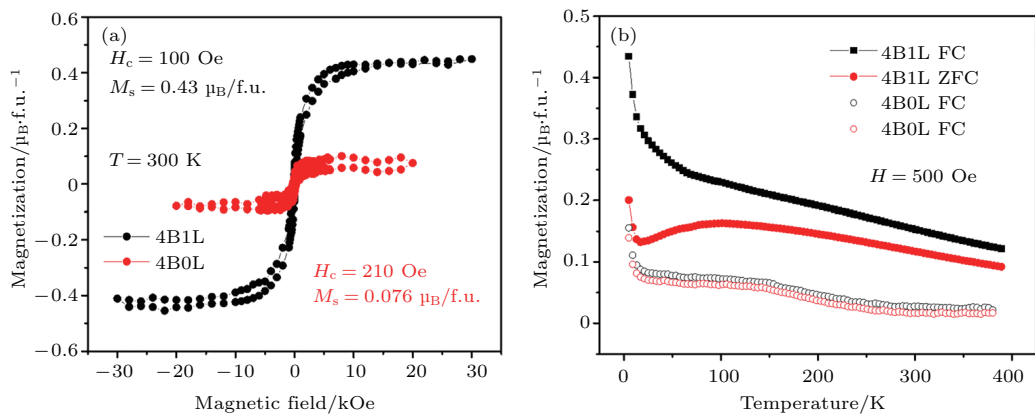


图7 (a)  $m = 5$  的BFTO (4B0L) 和BFTO : LNO为4 : 1比例制备 $m = 5$ 的LBFNTO (4B1L)薄膜常温下的磁滞回线和(b)磁性与温度的关系,所有测试均为薄膜面内方向 (摘自文献 [31])

Fig. 7. (a) The  $m = 5$  BFTO (4B0L) and  $m = 5$  LBFNTO (4B1L, BFTO : LNO = 4 : 1) film agnetic hysteresis loops measured at room temperature; (b) the magnetization as function of temperature of the two films; all measurements were taken along the in-plane direction of the films. Adapted from Ref. [31].

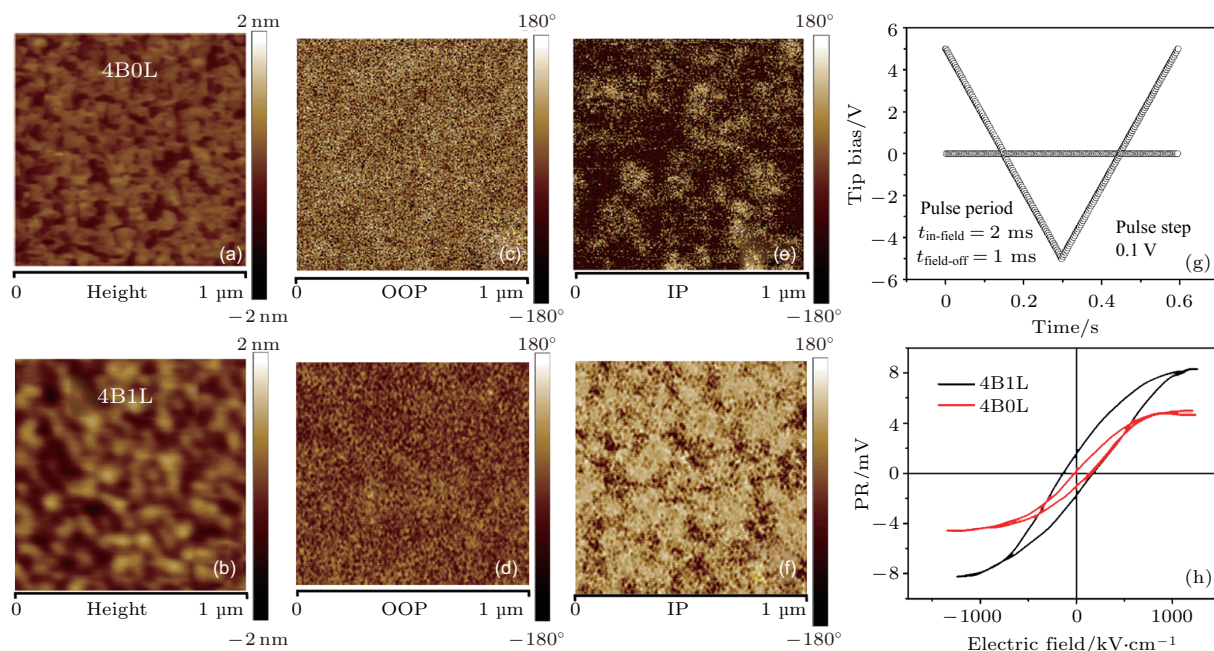


图8  $m = 5$  的BFTO (4B0L) 和LBFNTO (4B1L) 薄膜样品 PFM 测试结果对比 (a) 和 (b) 对应于薄膜表面形貌; (c) 和 (d) 对应于薄膜面外方向极化相位图; (e) 和 (f) 对应于薄膜面内方向极化相位图; (g) 是 SSPFM 驱动电压加载方式; (h) 是两个样品没有直流电压存在时的 SSPFM 测试结果 (摘自文献 [31])

Fig. 8. (a) and (b) Surface morphology, (c) and (d) are out-of-plane phase, (e) and (f) in-plane phase images of the  $m = 5$  BFTO (4B0L) and LBFNTO (4B1L) films, respectively; (g) the tip bias pulse period in the SSPFM loop with the in-field and field-off is 2 ms and 1 ms, respectively; (h) the piezoelectric response (PR) of the field-off loops of 4B0L and 4B1L. Adapted from Ref. [31].

在于  $ab$  面内有很大关系 [40,41]. 另一方面, 这些薄膜在常温下都具有铁磁磁矩, 然而, 这些薄膜的磁性在常温下非常弱, 表现为每结构单胞的饱和磁矩小于  $0.5 \mu_B$ , 即每掺杂一个 Fe 和一个 Co(Ni) 原子只产生小于  $0.5 \mu_B$  的磁矩. 在室温附近没有观察到铁磁性转变, 这也可能是由于铁磁转变温度高于我们的测试温度. 除此以外, 掺杂后的薄膜大都在低温区出现 FC 和 ZFC 磁矩的分离, 说明低温下存在磁性相变.

#### 4 钽层状氧化物单晶薄膜 RIXS 的晶体场电子结构研究

RIXS 是一个二级光学过程, 其中包含芯能级的电子向非占据态的激发 (光子吸收) 和随之发生的占据态电子向芯能级电子空穴的跃迁 (光子发射) 过程 [42,43]. 与 XAS 不同, 由于光子吸收和光子发射过程的叠加, RIXS 的分辨率不受内层电子空穴寿命的影响. 因此, RIXS 能够很好地研究在氧八面体晶体场作用下的 Fe 和 Co 3d 轨道电子的状态.

图 9 是 BFTO, BFCTO 和 LBFCTO 薄膜 Fe  $L$

边 RIXS 谱图 [34]. 我们选定了几个能够覆盖 Fe  $L3$  和  $L2$  吸收边的入射光能量. 所有的 RIXS 谱都使用入射光通量进行了归一化, 并以能量损失模式显示出来. 每个 RIXS 谱的采集时间为 30 min. 在吸收边附近改变入射光能量, 我们能够观察到很强的共振现象. RIXS 谱的结构主要可以分为三类: 由  $2p^5 3d^6$  轨道到基态的复合产生的弹性散射峰 (Rayleigh 散射), 对应于谱图中能量损失为零的激发峰; 由 d-d 激发、电荷转移激发产生的共振激发峰, 对应于谱图中能量损失非零且峰位不随入射光能量改变而变化的峰; 由  $Fe^{3+}$  3d 占据轨道的电子向  $2p^{1/2}$  和  $2p^{3/2}$  电子空穴退激发产生的常规 X 射线发射峰, 对应于谱图中能量损失为非零但峰位随入射光能量改变而变化的峰. 在  $Fe^{3+}$  的 RIXS 谱中,  $-13.5$  eV 和  $-15$  eV 处的两个激发峰 (竖直实线标记) 是来源于  $Fe^{3+}$  离子的  $L3$  常规 X 射线发射. 除了弹性散射和常规 X 射线发射外, 从  $-1$ — $-10$  eV 的能量范围还有 5 个能量损失峰能够清晰地分辨出来 (虚线标记). Fe 的  $L$  边 RIXS 谱与之前报道的一系列化合物比较相似 [44–46], 不同之处在于我们获得的 RIXS 谱弹性散射峰的强度比文献报

道的要强很多,且随入射光能量的变化表现出很强的共振行为.这可能是由于所制备的高质量的薄膜样品表面非常平坦光滑,对入射光产生强烈镜面反射的结果.我们获得的RIXS谱也与 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的光吸收研究符合得非常好[47].从这些研究中可以得出,  $-1.6\text{ eV}$ 处的第一个能量损失峰是来源于 ${}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^4\text{E}$ 的晶体场激发;  $-2.8\text{ eV}$ 处的第二个能

量损失峰可以归结为 $3e_g$ 能级的自旋翻转激发;而 $-4, -5$ 和 $-5.8\text{ eV}$ 处的另外三个能量损失峰是来自 $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ 电荷迁移激发[48].

图10是BFCTO和LBFCTO薄膜Co L边RIXS谱图.我们选定了几个能够覆盖Co L3和L2吸收边的入射光能量. BFCTO和LBFCTO薄膜Co L边RIXS谱与之前报道的CoO的RIXS非常

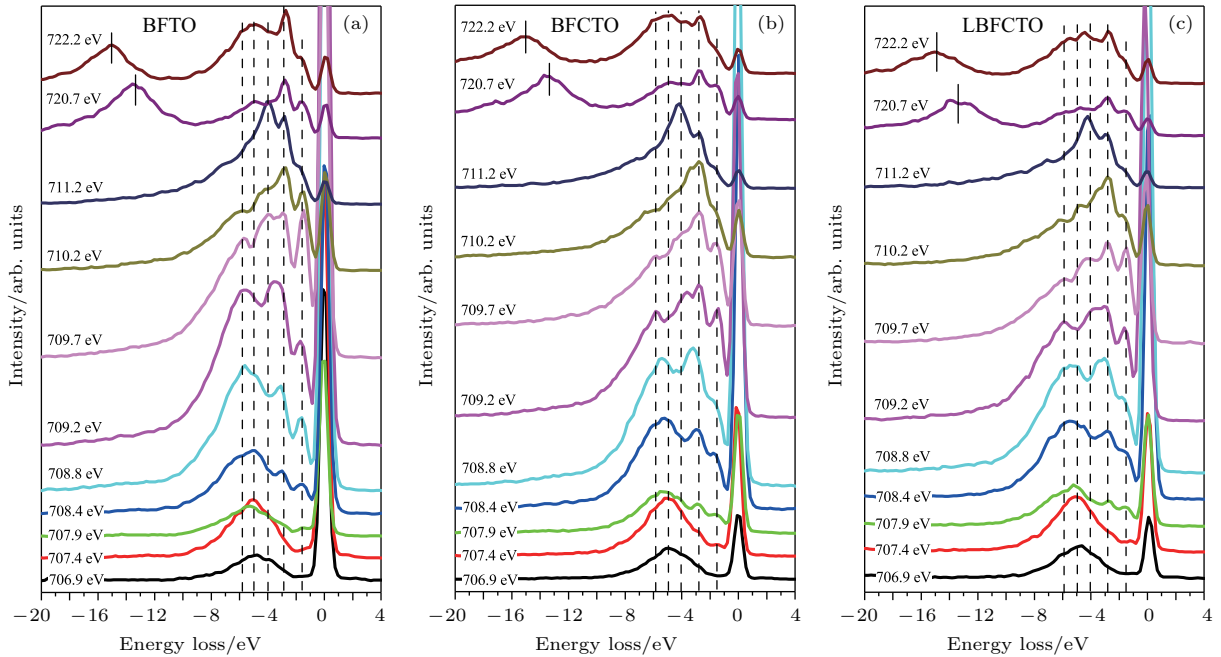


图9 (a) BFTO, (b) BFCTO 和 (c) LBFCTO 薄膜在选定入射光能量位置的Fe L边 RIXS 测试, 入射光的能量列于相应 RIXS 谱旁边 (摘自文献 [34])

Fig. 9. Fe L-edge RIXS spectra of (a) BFTO, (b) BFCTO, and (c) LBFCTO films at selected incident photon energies. The incident photonenergies are displayed next to the corresponding RIXS spectra. Adapted from Ref. [34].

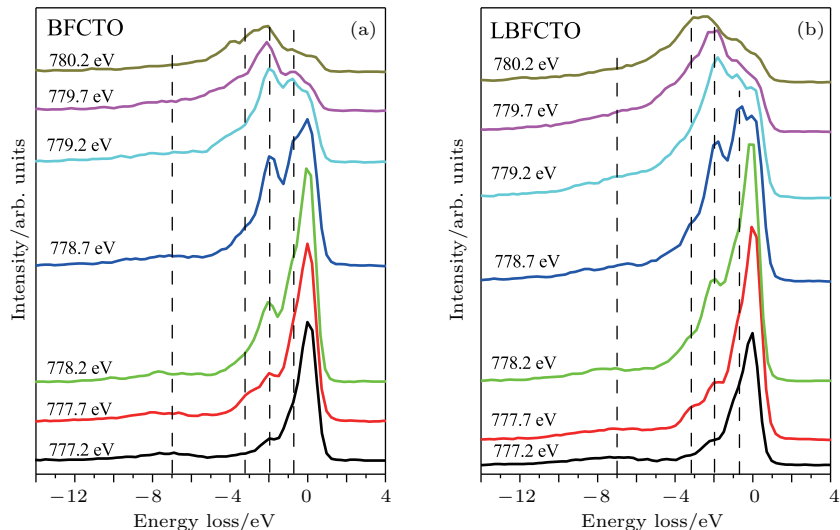


图10 (a) BFCTO 和 (b) LBFCTO 薄膜在选定入射光能量位置的Co L边 RIXS 测试, 入射光的能量标示在相应 RIXS 谱旁边 (摘自文献 [34])

Fig. 10. Co L-edge RIXS spectra of (a) BFCTO and (b) LBFCTO films at selected incident photon energies. The incident photonenergies are displayed next to the corresponding RIXS spectra. Adapted from Ref. [34].



相似<sup>[47]</sup>, 这意味着我们可以以CoO的RIXS为基准来解读BFCTO和LBFCTO薄膜的Co  $L$ 边 RIXS. 薄膜的RIXS谱中出现了4个显著不同的能量损失峰, 它们是来源于d-d激发和电荷转移激发. 如果我们不考虑CoO<sub>6</sub>八面体的很小的形变, 在八面体对称性(O<sub>h</sub>)下,  $-0.7$  eV处的损失峰是来源于d-d激发 ${}^4T_{1g}({}^4F) \rightarrow {}^4T_{2g}({}^4F)$ . 在 $-2.0$  eV处的损失峰是来源于 ${}^4T_{1g}({}^4F) \rightarrow {}^4A_{2g}({}^4F)$ 和 ${}^4T_{1g}({}^4F) \rightarrow {}^4T_{1g}({}^4P)$ 这两个激发的叠加. 在 $-3.2$  eV处的很弱的损失峰是由于从基态 ${}^4T_{1g}({}^4F)$ 到 ${}^2E_g$ 多重态的激发<sup>[49]</sup>. 在 $-7$  eV处很宽连续峰可以归结为

O 2p到Co 3d轨道的电荷迁移激发<sup>[47]</sup>. BFCTO和LBFCTO薄膜的CoO<sub>6</sub>八面体的晶体场分裂能 $10Dq$ 可以由第一个能量损失峰的位置确定, 大概为 $0.7$  eV. 虽然BFCTO和LBFCTO薄膜中Co的d-d激发的能量没有明显的不同, 但我们观察到在 $778.7$  eV的入射光能量处, LBFCTO的RIXS谱中 ${}^4T_{1g}({}^4F) \rightarrow {}^4T_{2g}({}^4F)$ 这一激发峰的强度相对于BFCTO薄膜突然增大. 我们将会对Co<sup>2+</sup>  $L$ 边 RIXS谱的晶体场拟合中对这一现象进行进一步的讨论.

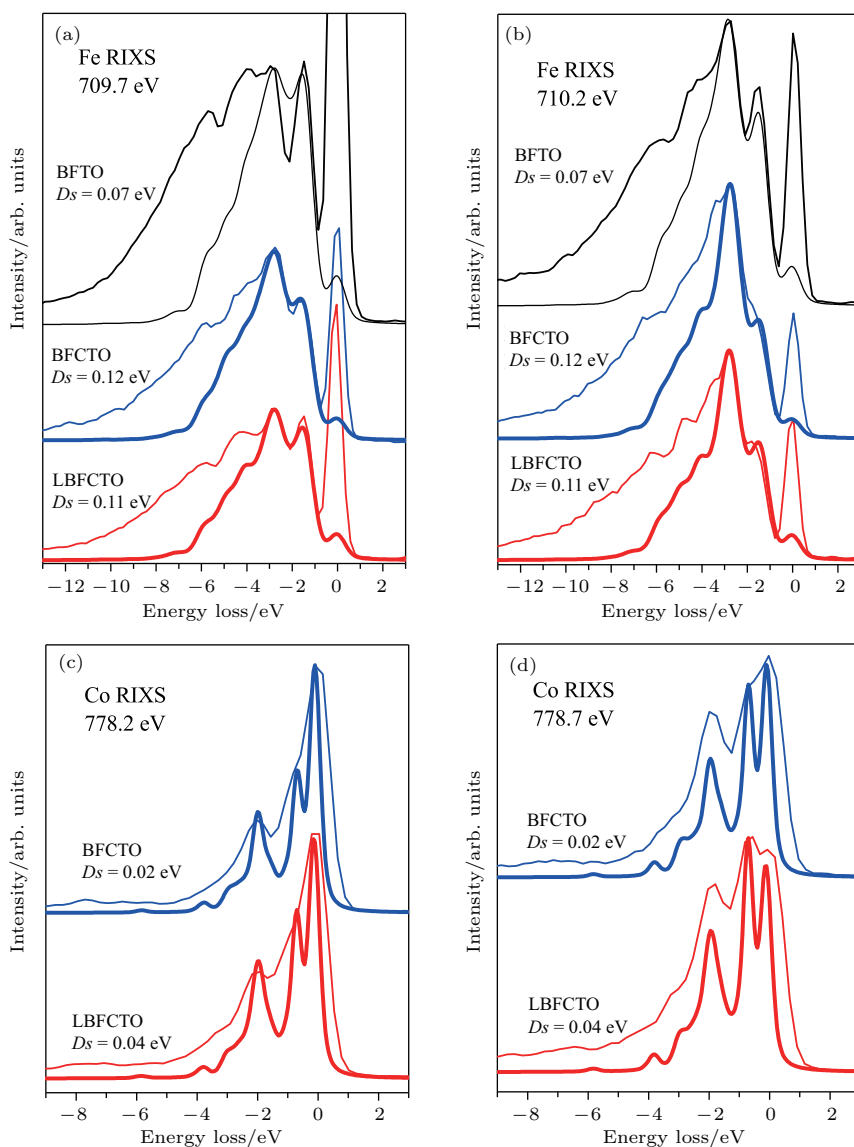


图 11 BFCTO, BFCTO 和 LBFCTO 薄膜的  $Fe^{3+}$  和  $Co^{2+}$   $L$  边 RIXS 模拟谱 (粗线) 随  $D_s$  的变化, 细线是 RIXS 实验谱, 入射光能量分别为 (a) 709.7, (b) 710.2, (c) 778.2 和 (d) 778.7 eV (摘自文献 [34])

Fig. 11. Simulated  $Fe^{3+}$  (top panel) and  $Co^{2+}$  (bottom panel)  $L$ -edge RIXS spectra (thick curves) as a function of  $D_s$  in comparison with the experimental spectra (thin curves) of BFCTO, BFCTO, and LBFCTO films at the incident photon energy of (a) 709.7, (b) 710.2, (c) 778.2, and (d) 778.7 eV. The intensities of simulated spectra are all rescaled for clarity. Adapted from Ref. [34].

为了阐明Fe和Co *L*边RIXS谱图激发峰强度的变化行为,我们使用由de Groot<sup>[50]</sup>开发的晶体场拟合程序(CTM4XAS + CTM4RIXS)对RIXS实验谱进行模拟.图11是BFTO, BFCTO和LBFCTO薄膜在选定入射光能量的Fe<sup>3+</sup>和Co<sup>2+</sup>*L*边RIXS模拟谱与实验谱的对比.对Fe<sup>3+</sup>的RIXS模拟,我们使用RIXS实验谱拟合出了FeO<sub>6</sub>八面体的晶体场参数 $10Dq$ 和 $Ds$ (所有的拟合中设定 $Dt = 0$ ),对所有的薄膜 $10Dq = 1.6$  eV.为了对RIXS实验谱获得比较好的拟合结果,必须调整描述四面体畸变的晶体场参数 $Ds$ 的数值.通过拟合,得到BFTO, BFCTO和LBFCTO薄膜的 $Ds$ 值分别为0.07, 0.12和0.11 eV.对Co<sup>2+</sup>的RIXS模拟,得出BFCTO和LBFCTO薄膜的 $10Dq$ 都为0.7 eV,而 $Ds$ 值分别为0.02 eV和0.04 eV. RIXS拟合谱很好地重复了RIXS实验谱中晶体场激发的能量位置和强度变化行为. Co的RIXS模拟谱与实验谱符合得非常好,而Fe的RIXS模拟谱与实验谱在高能量位置存在比较大的差异.这是因为我们在RIXS拟合过程中没有考虑O<sup>2-</sup>和Fe<sup>3+</sup>之间的电荷迁移.另一方面,Co的RIXS谱中电荷迁移非常弱,并且集中在远离晶体场激发的高能量位置.在拟合中排除电荷迁移的作用能够减少RIXS模拟中的半经验参数的数量,从而能够对所研究的材料得出更加可靠的晶体场参数.

RIXS模拟证明,Co和La的掺杂能够改变FeO<sub>6</sub>和CoO<sub>6</sub>八面体的晶体场参数.一方面,由于键长的改变,Co和La的掺入能够影响薄膜的晶体结构;另一方面,掺杂元素也可能单纯地改变薄膜的电子结构,比如改变晶体场势能<sup>[51]</sup>.这两种效应互相关联,都可能是薄膜晶体场参数改变的原因.将这两种效应分离开可能需要进行第一性原理计算,然而考虑到Aurivillius相氧化物巨大的单胞,这种计算是非常具有挑战性的,在当前也是不现实的.而将第一性原理计算的结果与RIXS谱相联系则更具挑战性,这可以作为未来的研究方向.然而,半经验的晶体场计算拟合却能够对XAS或者RIXS实验谱与复杂化合物的电子结构进行直接比较.需要指出的是,我们获得的XRD测试已经证明,Co与La的掺入能够增大BFCTO和LBFCTO薄膜晶体结构的畸变.而La主要是对Aurivillius相氧化物进行A位掺杂,La

离子的电子很难直接影响FeO<sub>6</sub>和CoO<sub>6</sub>八面体的电子结构.因此,BFTO, BFCTO和LBFCTO薄膜由于Co和La的掺入导致的晶体场参数的改变很可能是由元素掺杂引起的晶体结构畸变导致的.这将能解释Co与La的掺杂引起的BFCTO和LBFCTO薄膜铁磁性的增强,因为晶格畸变能够增强Dzyaloshinskii-Moriya相互作用.

## 5 钽层状氧化物单晶薄膜PNR的磁性空间分布研究

在研究过程中,我们发现BFCTO的磁性报道非常多,尤其是块体和多晶薄膜<sup>[23,24,52-55]</sup>,但磁性的定量结果差异很大,并且我们在高质量单晶薄膜中发现的室温饱和磁矩非常小,这就迫切需要研究我们制备的薄膜中室温磁矩的来源,是单晶薄膜的主体?还是极其微量且不能被各种晶体结构表征方法探测到的杂相?因此,我们使用了PNR方法在不同温区研究薄膜主体的磁性<sup>[25]</sup>.

PNR和宏观的SQUID磁性测试不同,PNR通过改变入射中子的自旋方向,同时探测薄膜中元素结构和磁结构的分布信息<sup>[56-59]</sup>.实验中,一束极化的中子通过掠入射方式入射到薄膜表面,我们探测中子反射强度和垂直于薄膜方向动量转移矢量的关系.随着中子极化方向和薄膜磁性取向的相对变化,入射中子的散射长度密度(SLD)会增强或者减弱.具体而言,当二者取向相同,SLD的大小是原子核散射部分和电子磁散射部分的相加,反之是二者的相减.因此,通过对比相反方向极化中子的反射强度,能够探测到原子核的深度分布信息和磁性的深度分布信息.我们在美国国家标准测量局的中子研究中心(NIST Center for Neutron Research)进行了BFCTO薄膜在室温和50 K的PNR实验,薄膜样品在一个700 mT的磁场下极化,磁场方向为薄膜面内方向.根据之前的SQUID测试结果,这样一个磁场足够完全极化薄膜.入射中子的自旋方向分别和薄膜极化方向相同或相反,我们探测不翻转的中子反射强度( $R^{\uparrow\uparrow}$ 和 $R^{\downarrow\downarrow}$ )与垂直方向动量转移矢量 $Q$ 的关系,结果如图12和图13所示. PNR定量数据分析通过Refl1D软件完成,误差通过BUMPS软件的Markov链蒙特卡罗方法计算得出<sup>[60]</sup>.

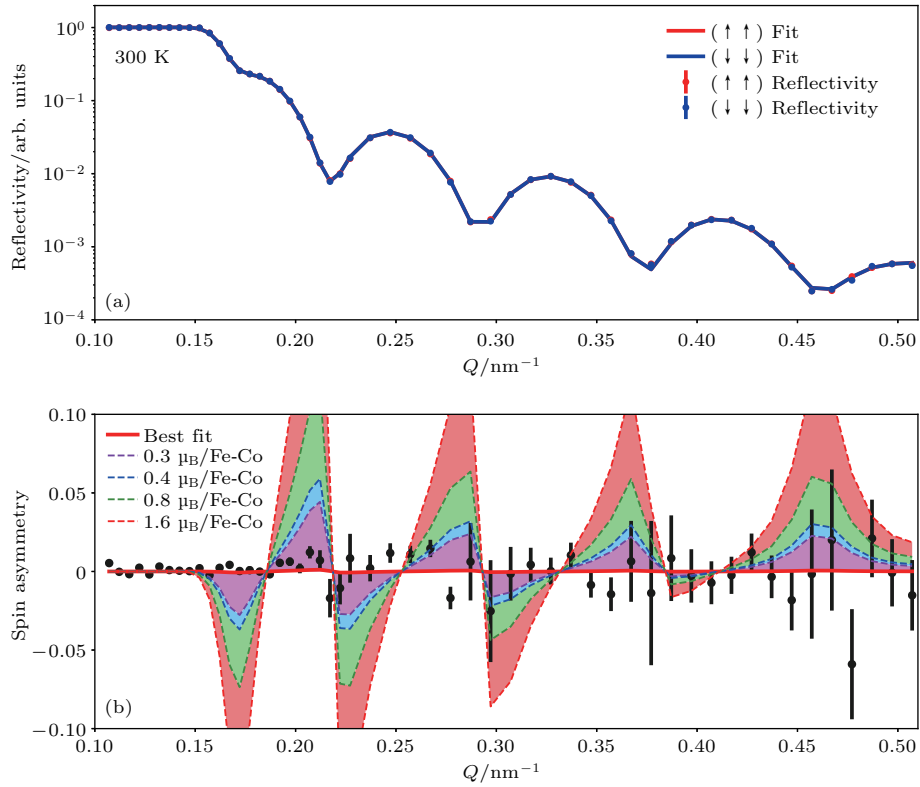


图 12 (a) 300 K 温度下 BFCTO 薄膜的自旋相关的  $R^{\uparrow\uparrow}$  和  $R^{\downarrow\downarrow}$  中子反射强度; (b) 300 K 温度下自旋不对称性 (spin asymmetry); 测试外加磁场为 700 mT, 方向为面内方向 (摘自文献 [35])

Fig. 12. (a) The spin-dependent  $R^{\uparrow\uparrow}$  and  $R^{\downarrow\downarrow}$  neutron reflectivities of the BFCTO film at 300 K; (b) the 300 K spin asymmetry of the BFCTO film. The measurement was done with a 700 mT magnetic field applied along the in-plane direction. Adapted from Ref. [35].

常温下 BFCTO 薄膜的测试和分析结果如图 12 所示. 我们发现在外加磁场为 700 mT 的条件下,  $R^{\uparrow\uparrow}$  和  $R^{\downarrow\downarrow}$  几乎没有任何差别, 这说明薄膜主体相中室温的磁性小于 PNR 的探测极限. 通过拟合室温的自旋不对称性 (spin asymmetry) 数据, BFCTO 薄膜室温的磁化强度仅为  $(0.010 \pm 0.014) \mu_B/\text{Fe-Co}$  掺杂对. 为了证明实验的敏感性, 我们拟合了薄膜主体磁化强度分别为 0.3, 0.4, 0.8, 1.6  $\mu_B/\text{Fe-Co}$  掺杂的自旋不对称性数据, 如图 12(b) 所示. 拟合结果显示即使薄膜主体只有 0.3  $\mu_B/\text{Fe-Co}$  的磁化强度, PNR 实验也能够清楚地探测到.

由于 SQUID 实验显示了一个低温区的微弱磁性相变, 因此我们也探测了 50 K 温度下薄膜的 PNR 谱图, 并且发现  $R^{\uparrow\uparrow}$  和  $R^{\downarrow\downarrow}$  发生了微弱的相对变化, 自旋不对称性 (spin asymmetry) 结果出现了  $Q$  矢量方向的振荡, 如图 13 所示. 通过对其拟合, 分别得到了晶格结构和磁性与厚度的关系. 拟合得到的薄膜厚度和界面粗糙度都和 XRD 结果非常一

致, 即 BFCTO 薄膜厚度为 66 nm, LNO 缓冲层厚度为 12 nm, BFCTO 薄膜的界面和表面也非常平整, LNO/BFCTO 界面和 BFCTO/空气界面的粗糙度仅为 1.6 nm 和 1.4 nm. 拟合得到的 BFCTO 薄膜磁化强度为  $(0.049 \pm 0.015) \mu_B/\text{Fe-Co}$  对, 远小于图 5 中 SQUID 实验中得到的近 0.4  $\mu_B/\text{Fe-Co}$  对 (每个结构单元含一对 Fe-Co 原子). 但是 SQUID 实验确实探测到 50 K 左右的弱磁性相变 (见图 5), 因此我们可以确定 50 K 左右的磁性相变来源于薄膜主体.

我们所做的 PNR 实验给 BFCTO 薄膜主体的室温磁化强度设置了一个上限, 即 0.08  $\mu_B/\text{Fe-Co}$ , 远低于 SQUID 测试的结果. 由于 PNR 实验使用的中子波长大约为 200 nm, 因此除了主体相, 只有小于 200 nm 的小颗粒相才能反映到 PNR 的测试结果中. PNR 测试到的磁性和 SQUID 测试到的磁性两者之间的差别, 可能来自衬底的贡献, 但是在常温下我们所用的衬底测试不到铁磁信号, 因此基本可以排除衬底的影响. 最可能的来源就是较大尺



寸杂相的影响, 这些杂相有可能是PLD生长过程中靶材的非化学计量比溅射的产物, 如一些铁氧化物. 另一方面, BFCTO薄膜主体中探测不到强的磁性信号, 也是可以理解的, 有可能各种磁性离子

之间( $\text{Fe}^{3+}$ - $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ - $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ - $\text{Co}^{2+}$ )的交换相互作用是反铁磁型的, 也有可能Fe和Co在薄膜主体中的密度太低, 不足以产生足够强的磁性交换相互作用<sup>[61]</sup>.

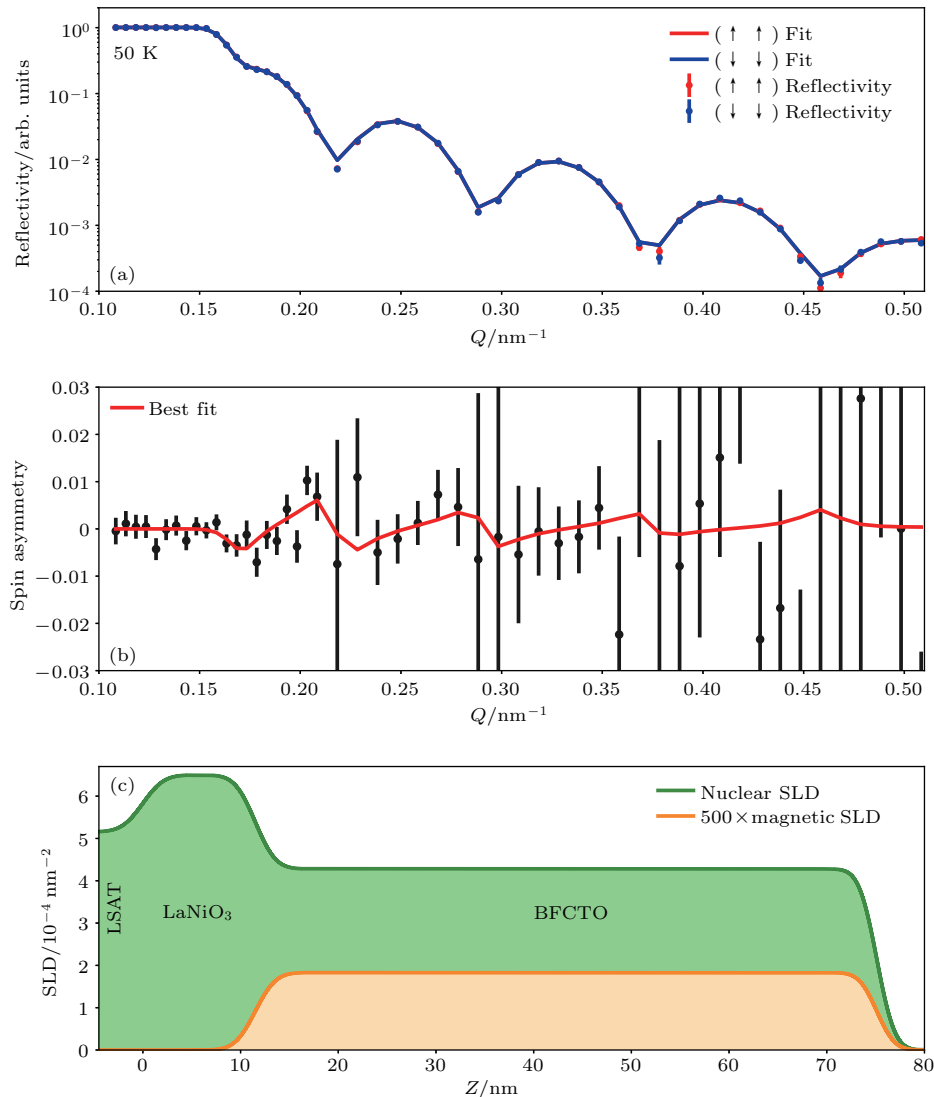


图13 (a) 50 K温度下BFCTO薄膜的自旋相关的 $R^{\uparrow\uparrow}$ 和 $R^{\downarrow\downarrow}$ 中子反射强度; (b) 50 K温度下自旋不对称性 (spin asymmetry); (c) 磁性和原子核的SLD和厚度的关系; 测试外加磁场为700 mT, 方向为面内方向 (摘自文献<sup>[35]</sup>)  
 Fig. 13. (a) The 50 K spin-dependent  $R^{\uparrow\uparrow}$  and  $R^{\downarrow\downarrow}$  neutron reflectivities of the BFCTO film; (b) the 50 K spin asymmetry SA of the BFCTO film; (c) the magnetic and nuclear depth profiles used to obtain the fits shown. The measurement was done with a 700 mT magnetic field applied along the in-plane direction. Adapted from Ref. <sup>[35]</sup>.

## 6 结论与展望

近年来, 我们通过对铋层状氧化物单晶薄膜的研究, 发展了一些制备高质量单晶薄膜的技术, 并发现这些单晶薄膜具有非常好的铁电性, 显示了磁性原子掺杂对铋层状氧化物母体材料 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 和 $\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{12}$ 的铁电性影响不是很大, 掺杂后的

薄膜仍具有层状面内方向的自发铁电性, 面外方向的自发铁电性非常弱, 这些都和母体材料类似. 通过PFM外加电场, 能够在面外方向实现一些回字线等图形的读写, 虽然在较高质量的 $m = 5$ 的BFCTO薄膜中能实现 $180^\circ$ 的翻转, 但在较低质量的薄膜中相位翻转通常小于 $180^\circ$ , 因此我们对于定量分析面外方向铁电极化有一定疑虑. 然而, 我们在掺杂后的薄膜磁性研究中发现宏观和微观测试

结果不同, 宏观的SQUID测试显示薄膜的室温饱和磁化强度约每单胞 $0.3\text{--}0.4\ \mu_{\text{B}}$ , 而微观的PNR测试显示薄膜主体在室温下的饱和磁化强度小于每单胞 $0.08\ \mu_{\text{B}}$ , 因此单晶薄膜的磁性和多晶块体很可能是不一样的, 表现为室温下单晶薄膜的铁磁性极其微弱, 其弱磁性的本质可能是反铁磁相互作用或者顺磁相互作用. 尽管室温区薄膜主体的磁性非常弱, 在低温区( $50\text{--}200\ \text{K}$ ) SQUID和PNR都发现了弱的铁磁性相变, 说明这类材料的磁性相互作用在高温和低温不同.

未来在这一领域的研究需要继续克服生长的难题, 我们目前仅能制备 $100\ \text{nm}$ 以下厚度的单晶薄膜, 并且这些薄膜里含有一些氧空位, 这对宏观磁电耦合实验是不利的, 我们在磁电耦合研究上的尝试显示薄膜太薄或者氧空位较多容易漏电, 导致不能通过电学方法探测磁电耦合强度, 而同类型的多晶块体由于样品较大不易漏电, 能够探测到磁电耦合强度. 另一方面, 我们在单晶薄膜中的发现能够指导块体样品的研究, 现有低掺杂(每个单胞 $1\text{--}2$ 个磁性原子)样品的磁性在室温下很可能是极弱的, 我们认为掺杂浓度与本文薄膜类似的样品, 其磁电耦合行为或者是单相反铁磁和铁电之间的耦合, 或者是分离的铁磁相和铁电相之间的耦合, 而非单相铁磁和铁电之间的耦合. 未来这一领域的块体或者薄膜研究, 应该尝试增加磁性原子的掺杂浓度, 并且同时探讨反铁磁与铁电极化之间的耦合关系, 现有的研究不能证明掺杂原子之间一定是铁磁相互作用. 同时, 这一领域也亟需理论工作的指导, 能够预言一些具有较强磁电耦合相互作用的掺杂和结构. 我们在单晶薄膜方面的实验研究, 已经证明我们对这一类复杂结构的材料有很好的制备和探测基础.

## 参考文献

- [1] Fiebig M, Lottermoser T, Meier D, Trassin M 2016 *Nat. Rev. Mater.* **1** 16046
- [2] Eerenstein W, Mathur N D, Scott J F 2006 *Nature* **442** 759
- [3] Jia T, Cheng Z, Zhao H, Kimura H 2018 *Appl. Phys. Rev.* **5** 021102
- [4] Wang Y, Hu J, Lin Y, Nan C 2010 *NPG Asia Mater.* **2** 61
- [5] Liu J M, Nan C W 2014 *Physics* **43** 88 (in Chinese) [刘俊明, 南策文 2014 物理 **43** 88]
- [6] Hu J, Chen L, Nan C 2016 *Adv. Mater.* **28** 15
- [7] Hill N A 2000 *J. Phys. Chem. B* **104** 6694
- [8] 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
- [9] Khomskii D 2009 *Physics* **2** 20
- [10] Heron J T, Bosse J L, He Q, Gao Y, Trassin M, Ye L, Clarkson J D, Wang C, Liu J, Salahuddin S, Ralph D C, Schlom D G, Íñiguez J, Huey B D, Ramesh R 2014 *Nature* **516** 370
- [11] Ikeda N, Ohsumi H, Ohwada K, Ishii K, Inami T, Kaku-  
rai K, Murakami Y, Yoshii K, Mori S, Horibe Y, Kito H 2005 *Nature* **436** 1136
- [12] Kitagawa Y, Hiraoka Y, Honda T, Ishikura T, Nakamura H, Kimura T 2010 *Nat. Mater.* **9** 797
- [13] Lee S, Pirogov A, Kang M, Jang K, Yonemura M, Kamiyama T, Cheong S W, Gozzo F, Shin N, Kimura H, Noda Y, Park J 2008 *Nature* **451** 805
- [14] Dong S, Liu J M, Cheong S W, Ren Z F 2015 *Adv. Phys.* **64** 519
- [15] Xiang H, Wei S, Whangbo M, Da Silva J L F 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 037209
- [16] Yu P, Lee J, Okamoto S, et al. 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 027201
- [17] Yu P, Chu Y, Ramesh R 2012 *Philos. Trans. Royal Soc. A* **370** 4856
- [18] Dong S, Yu R, Yunoki S, Liu J M, Dagotto E 2008 *Phys. Rev. B* **78** 155121
- [19] Nan C, Bichurin M, Dong S, Viehland D, Srinivasan G 2008 *J. Appl. Phys.* **103** 031101
- [20] Li Q, Wang D, Cao Q, Du Y 2017 *Chin. Phys. B* **26** 097502
- [21] Niu L, Chen C, Dong X, Xing H, Luo B, Jin K 2016 *Chin. Phys. B* **25** 107701
- [22] Shi Z, Liu X, Li S 2017 *Chin. Phys. B* **26** 097601
- [23] Mao X, Wang W, Chen X, Lu Y 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 082901
- [24] Wang J, Fu Z, Peng R, Liu M, Sun S, Huang H, Li L, Knize R J, Lu Y 2015 *Mater. Horiz.* **2** 232
- [25] Keeney L, Maity T, Schmidt M, Amann A, Deepak N, Petkov N, Roy S, Pemble M E, Whatmore R W 2013 *J. Am. Ceram. Soc.* **96** 2339
- [26] Schmidt M, Amann A, Keeney L, et al. 2014 *Sci. Rep.* **4** 5712
- [27] Sun S, Ling Y, Peng R, Liu M, Mao X, Chen X, Knize R J, Lu Y L 2013 *RSC Adv.* **3** 18567
- [28] Yang J, Tong W, Liu Z, Zhu X, Dai J, Song W, Yang Z, Sun Y 2012 *Phys. Rev. B* **86** 104410
- [29] Yun Y, Zhai X, Ma C, et al. 2015 *Appl. Phys. Express* **8** 054001
- [30] Yun Y, Ma C, Zhai X, et al. 2015 *Appl. Phys. Lett.* **107** 011602
- [31] Meng D, Tao S, Huang H, et al. 2017 *J. Appl. Phys.* **121** 114107
- [32] Cui Z, Xu H, Yun Y, et al. 2016 *J. Appl. Phys.* **120** 084101
- [33] Meng D, Zhai X, Ma C, et al. 2015 *Appl. Phys. Lett.* **106** 212906

- [34] Cui Z, Zhai X, Chuang Y D, et al. 2017 *Phys. Rev. B* **95** 205102
- [35] Zhai X, Grutter A, Yun Y, Cui Z, Lu Y 2018 *Phys. Rev. Mater.* **2** 044405
- [36] Zheng H, Zhan Q, Zavaliche F, Sherburne M, Straub F, Cruz M, Chen L, Dahmen U, Ramesh R 2006 *Nano Lett.* **6** 1401
- [37] Imai A, Cheng X, Xin H, et al. 2013 *ACS Nano* **7** 11079
- [38] Hikita Y, Nishikawa M, Yajima T, Hwang H 2009 *Phys. Rev. B* **79** 073101
- [39] Kalinin S, Jesse S, Tselev A, Baddorf A, Balke N 2011 *ACS Nano* **5** 5683
- [40] Watanabe T, Funakubo H 2006 *J. Appl. Phys.* **100** 051602
- [41] Zhang P, Deepak N, Keeney L, Pemble M, Whatmore R 2012 *Appl. Phys. Lett.* **101** 112903
- [42] Kotani A, Shin S 2001 *Rev. Mod. Phys.* **73** 203
- [43] Ament L, van Veenendaal M, Devereaux T, Hill P J, van den Brink J 2011 *Rev. Mod. Phys.* **83** 705
- [44] Vayssieres L, Sathe C, Butorin S, Shuh D, Nordgren J, Guo J 2005 *Adv. Mater.* **17** 2320
- [45] Monney C, Uldry A, Zhou K, et al. 2013 *Phys. Rev. B* **88** 165103
- [46] Yang W, Sorini A, Chen C, et al. 2009 *Phys. Rev. B* **80** 014508
- [47] Magnuson M, Butorin S, Guo J, Nordgren J 2002 *Phys. Rev. B* **65** 205106
- [48] Marusak L, Messier R, White W 1980 *J. Phys. Chem. Solids* **41** 981
- [49] van Schooneveld M, Kurian R, Juhin A, et al. 2012 *J. Phys. Chem. C* **116** 15218
- [50] de Groot F 2005 *Coord. Chem. Rev.* **249** 31
- [51] Moretti Sala M, Rossi M, Boseggia S, et al. 2014 *Phys. Rev. B* **89** 121101
- [52] Yang J, Yin L, Liu Z, Zhu X, Song W, Dai J, Yang Z, Sun Y 2012 *Appl. Phys. Lett.* **101** 012402
- [53] Palizdar M, Comyn T, Ward M, et al. 2012 *J. Appl. Phys.* **112** 073919
- [54] Liu Z, Yang J, Tang X, Yin H, Zhu X, Dai J, Sun Y 2012 *Appl. Phys. Lett.* **101** 122402
- [55] Li Z, Ma J, Gao Z, et al. 2016 *Dalton Trans.* **45** 14049
- [56] Felcher G 1981 *Phys. Rev. B* **24** 1595
- [57] Penfold J, Thomas R 1990 *J. Phys. Condens. Matter* **2** 1369
- [58] Blundell S, Bland J 1992 *Phys. Rev. B* **46** 3391
- [59] Vaz C, Bland J, Lauhoff G 2008 *Rep. Prog. Phys.* **71** 056501
- [60] Kirby B, Kienzle P, Maranville B, Berk N, Krycka J, Heinrich F, Majkrzak C 2012 *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **17** 44
- [61] Birenbaum A, Ederer C 2014 *Phys. Rev. B* **90** 214109



SPECIAL TOPIC — Multiferroicity: Physics, materials, and devices

# Research progress of multiferroicity in Bi-layered oxide single-crystalline thin films\*

Zhai Xiao-Fang<sup>1)†</sup> Yun Yu<sup>1)</sup> Meng De-Chao<sup>1)</sup> Cui Zhang-Zhang<sup>1)</sup> Huang Hao-Liang<sup>2)</sup>  
Wang Jian-Lin<sup>2)</sup> Lu Ya-Lin<sup>1)2)‡</sup>

1) (*Hefei National Laboratory for Physical Sciences at Microscale, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China*)

2) (*National Synchrotron Radiation Laboratory, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China*)

( Received 12 June 2018; revised manuscript received 1 July 2018 )

## Abstract

Room temperature multiferroics with a single phase is very rare, and magnetic elements doped Bi-layered Aurivillius oxides are an important family of room temperature single phase multiferroics. However, due to the lack of single crystalline samples, the multiferroic related researches of these materials are mostly based on polycrystalline bulk or thin film samples. And the multiferroic characterizations are performed mostly by using the bulk type of samples. Therefore the studies of the origin and mechanism of the multiferroicity of these materials are extremely difficult. Recently, multiple magnetic elements doped singlecrystalline thin films have been successfully prepared, which makes it possible to study the physics mechanism of the Bi-layered Aurivillius oxides of multiferroicity. The current study shows that most of the single-crystalline thin films exhibit in-plane orientated spontaneous ferroelectric polarization and very weak room temperature magnetism. Moreover, at low temperatures the single-crystalline films exhibit a second magnetic transition. The resonant inelastic X-ray scattering experiments indicate that the doped structure exhibits a changed crystal field split, which may enhance the weak ferromagnetism through Dzyaloshinskii-Moriya interaction. On the other hand, the polarized neutron reflectivity experiments reveal that the single-crystalline thin film possesses much weaker room temperature magnetism than the bulk sample, which indicates that the origin of the magnetism and the magnetoelectric coupling in the single-crystalline samples are different from those in the polycrystalline samples. The current study of the multiferroicity in the single-crystalline Bi-layered Aurivillius thin film opens the road to designing better multiferroic systems of the Aurivillius materials.

**Keywords:** Bi-layered oxides, multiferroic, single-crystalline film, magnetism

**PACS:** 77.55.Nv, 81.20.-n, 91.60.Pn, 75.47.Lx

**DOI:** 10.7498/aps.67.20181159

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51627901), the National Basic Research Program of China (Grant No. 2012CB922000), the National Key Research and Development Program of China (Grant Nos. 2016YFA0401004, 2017YFA0402904), the Anhui Initiative in Quantum Information Technologies (Grant No. AHY100000), and the Open Programs for the Key Science & Technology Infrastructures of Chinese Academy of Sciences.

† Corresponding author. E-mail: [xfzhai@ustc.edu.cn](mailto:xfzhai@ustc.edu.cn)

‡ Corresponding author. E-mail: [yllu@ustc.edu.cn](mailto:yllu@ustc.edu.cn)