

文章编号:1007-2861(2008)05-0487-05

脉冲激光镀膜工艺制备 BiFeO_3 - CoFe_2O_4 多铁性复合薄膜

程晋荣, 朱岩岩, 陈建国, 俞圣雯, 吴文彪, 金灯仁, 孟中岩

(上海大学 材料科学与工程学院, 上海 200072)

摘要: 采用脉冲激光镀膜(PLD)工艺,在Pt(111)/Ti/SiO₂/Si衬底上制备了柱状结构0.7BiFeO₃-0.3CoFe₂O₄(BFO-CFO)多铁性复合薄膜.在薄膜的沉积过程中,通过自组装生长实现钙钛矿结构BiFeO₃和尖晶石结构CoFe₂O₄相的形成以及两相分离.探索了BFO-CFO复合薄膜的生长条件和机制,研究了薄膜厚度对BFO-CFO复合薄膜结构和性能的影响.

关键词: 多铁性复合薄膜;脉冲激光工艺;柱状结构;自组装生长;厚度

中图分类号: TB 332 **文献标志码:** A

Multiferroic BiFeO_3 - CoFe_2O_4 Composite Films Prepared by Pulsed Laser Deposition

CHENG Jin-rong, ZHU Yan-yan, CHEN Jian-guo, YU Sheng-wen,
WU Wen-biao, JIN Deng-ren, MENG Zhong-yan

(School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200072, China)

Abstract: Multiferroic 0.7BiFeO₃-0.3CoFe₂O₄ (BFO-CFO) composite films were prepared on the Pt(111)/Ti/SiO₂/Si substrate by the pulsed laser deposition method. In the deposition process, the perovskite BiFeO₃ and the spinel structured CoFe₂O₄ phases were formed and separated by self-assembling growth. The growth condition and mechanism of BFO-CFO composite films, and the effect of film thickness on the structure and properties of BFO-CFO films were investigated.

Key words: multiferroic composite films; pulsed laser deposition; pillar structure; self-assembling growth; thickness

1970年, Aizu^[1]根据铁电、铁磁和铁弹性质具有一系列的相似点(畴、回线、相变点附近的物理性质异常等)将其归为一类,提出了铁性(ferroics)材料的概念,多铁性材料(multiferroics)是指在同一个相中包含着两种或两种以上铁性的新型多功能材

料.近年来,同时具有铁磁性和铁电性的多铁性材料受到越来越多的关注,不仅是因为它们具有母相成分的特性,而且通过铁性的耦合乘积协同作用,会产生一些新的复合效应^[2-3].铁电-铁磁多铁性材料可以制成多态记忆元、电场控制的电磁共振装置和磁

收稿日期:2008-05-05 基金项目:国家自然科学基金资助项目(50472098;50711130241);上海市教委基金资助项目(07ZZ14)

通信作者:程晋荣(1969~),女,研究员,博士生导师,研究方向为铁电、压电材料. E-mail:jrcheng@shu.edu.cn

场控制的压电传感器等^[4-6].

大多数单相多铁性材料(如稀土锰氧化物等)只有在很低的温度下(小于40 K)才能出现磁电效应,并且磁电耦合系数非常小,限制了它们的实际应用.为了获得室温多铁性材料和较大的磁电耦合系数,通常将单相效应大的铁磁材料(如 CoFe_2O_4 (CFO)和 $\text{Ni}(\text{Co}, \text{Mn})\text{Fe}_2\text{O}_4$ 等)与铁电材料(如 BaTiO_3 和PZT等)以适当的方式复合.复相多铁性材料中,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.这类材料的最大优点是可以人为设计和剪裁材料的复合结构,通过有效的耦合传递,获得巨磁电效应.2004年,Zheng等人^[7]在 BaTiO_3 - CoFe_2O_4 复合薄膜中观察到,电偶极矩和磁自旋在纳米尺度上的耦合,产生了不同于相应块体复合材料的多重铁性行为,推动了纳米结构多铁性复合材料的研究热潮.目前多铁性复合薄膜的复合方式主要有柱状、层状和颗粒复合等,其中柱状结构有利于耦合作用的传递,从而产生磁电耦合效应,并且可以通过自组装生长来形成.本研究采用BFO-CFO复合陶瓷靶,用脉冲激光镀膜工艺在Pt/Si衬底上制备BFO-CFO复合薄膜,得到铁电相BFO和铁磁相CFO两相共存的柱状结构复合薄膜,探讨了薄膜的生长条件,研究了薄膜厚度对复合膜结构和性能的影响.

1 实验过程

采用分析纯 Bi_2O_3 ($\geq 99.5\%$), Co_2O_3 ($\geq 99.0\%$), Fe_2O_3 ($\geq 99.0\%$)为原料,按照 $0.7\text{BiFeO}_3\cdot 0.3\text{CoFe}_2\text{O}_4$ (BFO-CFO)化学计量比配料,将原料混合均匀,在 650°C 煅烧后压片,在 780°C 烧结,得到BFO-CFO陶瓷靶.采用德国TuiLaser,AG公司生产的KrF准分子激光器Thin Film Star和沈阳科仪生产的PLD-III型真空腔,用脉冲激光镀膜工艺在 $\text{Pt}(111)/\text{Ti}/\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ 衬底上制备BFO-CFO多铁性复合薄膜.激光能量密度为 $2.5\text{ J}/\text{cm}^2$,重复频率为5 Hz,沉积氧压为 13.332 Pa .薄膜厚度由沉积时间来决定,沉积结束后,薄膜在 101.235 kPa 氧气氛和沉积温度下保温30 min进行原位退火.

采用日本MAX-3C型X射线衍射仪(XRD)确定晶体相结构和晶面的择优取向.用JSM-6700F型场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)观察薄膜的表面和新鲜断面.采用蒸镀法在薄膜表面形成直径为

0.2 mm的Au电极阵列.用RT6000 HVS综合铁电测试系统、HP 4192 A精密阻抗分析仪和HP 4140 B pA meter/DC微电流计分别测量薄膜的电滞回线、介电常数、介电损耗及漏电流.采用Quantum Design公司生产的Model 6700型物性测量系统(physical property measurement system,PPMS)表征复合薄膜的磁性能.

2 结果与讨论

2.1 衬底温度对复合相结构薄膜形成的影响

图1给出不同衬底温度下沉积的BFO-CFO复相薄膜的XRD图.可以看出,当衬底温度低于 700°C 的时候,观察不到钙钛矿结构 BiFeO_3 相和尖晶石结构 CoFe_2O_4 相的衍射峰,随着衬底温度的改变,衍射峰的位置发生变化,表明BFO和CFO在不同温度下发生不同的反应而生成的中间相是不同的.当衬底温度为 700°C ,XRD图上出现了分别对应钙钛矿结构 BiFeO_3 和尖晶石结构 CoFe_2O_4 的衍射峰,这说明当衬底温度为 700°C 时,通过自组装生长形成了 BiFeO_3 和 CoFe_2O_4 共存的多铁性复合薄膜.图2为衬底为 700°C 的条件下得到的不同厚度多铁性复合薄膜的自然表面和新鲜断面形貌.从图2(a)看出,薄膜表面存在明暗不同的区域,反映出厚度的差别,明亮区域的晶粒较小,呈圆形和三角形;较暗区域晶粒较大,呈四方形.明暗不同的区域可能为不同的相,一个为钙钛矿结构的BFO,另一个为尖晶石结构的CFO.这可以从新鲜断面形貌图中得到证实,薄膜断面呈明显的锯齿状结构,与薄膜表面的明暗区域对应,也反映出CFO和BFO在薄膜厚度方向呈柱状生长.由于BFO和CFO分别为钙钛矿和尖晶石结构,且两者互不相溶,所以在薄膜的自组装生长过程中自动分离,分别形成BFO和CFO相.Zheng等人^[8]在 SrTiO_3 单晶衬底上制备的 BiFeO_3 - CoFe_2O_4 复合薄膜表面观察到了类似的明暗区域,实现了两相的合成和分离.对比单晶衬底,我们在 $\text{Pt}(111)/\text{Ti}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ 衬底上也制备出了具有相似结构的多铁性复合薄膜.

厚度180 nm的薄膜同120 nm薄膜的表面形貌相似,但明暗区域对比加强,表面粗糙度增加.同时,明亮区域的圆形和三角形晶粒变大、变多,而较暗区域中的四方形晶粒变小.当薄膜厚度增加到240 nm时,薄膜的表面形貌发生了很大的变化.从图2(c)中看不到明显的晶粒,表面有较大的空洞

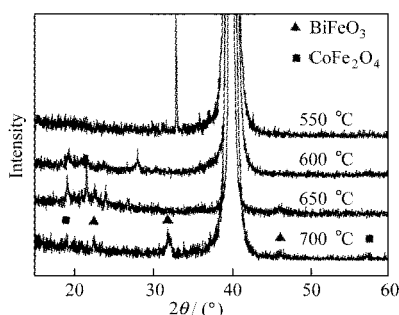


图 1 不同衬底温度的 0.7BiFeO₃-0.3CoFe₂O₄ 多铁性复合薄膜的 XRD 图

Fig. 1 XRD patterns of multiferroic 0.7BiFeO₃-0.3CoFe₂O₄ composite films deposited at different substrate temperature

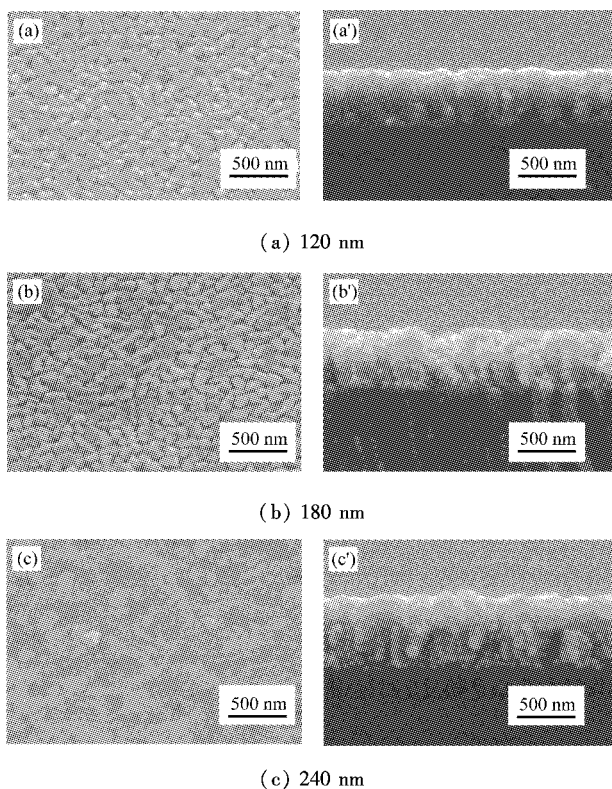


图 2 不同厚度 0.7BiFeO₃-0.3CoFe₂O₄ 多铁性复合薄膜的 SEM 图

Fig. 2 SEM image of 0.7BiFeO₃-0.3CoFe₂O₄ composite films for different thicknesses

出现,并且有些晶粒发育较大,规则四方形晶粒消失.说明随着厚度的增加,两相高度差越来越大,导致其中一相完全陷于另一相的阵列中.结合薄膜组分,可以大致判断出圆柱形或三角形晶粒为 BFO 铁电相,规则四方形晶粒为 CFO 铁磁相,即随厚度增加,铁电相晶粒进一步发育长大,而铁磁相晶粒则逐渐减小,并陷于铁电相晶粒组成的阵列中.薄膜厚度

增加需要更长的沉积时间,晶粒的生长发育过程更充分,但 BFO 晶粒的生长速度较 CFO 晶粒快,当 CFO 晶粒被 BFO 晶粒所包围,CFO 晶粒的长大受到了限制.因此,随着厚度增加,两相之间的高度差更明显,当薄膜厚度达到 240 nm 时,CFO 晶粒完全陷于 BFO 阵列中.

2.2 复合结构多铁薄膜的形成机制

薄膜的生长主要经历 4 个阶段:临界核的形成、粒子长大、形成迷津结构和连续薄膜^[9].首先形成的临界核不断聚集长大形成粒子,粒子之间相互连接形成网络状迷津结构,随着沉积的继续,迷津结构中的空洞逐渐被填充,形成连续的薄膜.具有钙钛矿结构的 BFO 和具有尖晶石结构的 CFO 都具有氧八面体结构.室温时,BFO 的晶格参数 $a = 0.398$ nm, CFO 的晶格参数 $a = 0.838$ nm,约为 BFO 晶格参数的 2 倍.根据晶格失配度公式:

$$f_i = (a_i - b_i) / a_i, \quad i = 1, 2, \dots \quad (1)$$

式中, f_i 表示 2 种晶格参数之间的失配度, a_i, b_i 分别表示 2 种不同的晶格参数.2 种晶格参数的失配度约为 5%,具有较好的晶格匹配性.其次,钙钛矿结构和尖晶石结构的化合物之间几乎不具有溶解性,为两相的分离提供了条件.

BFO-CFO 复相薄膜制备过程中,激光束轰击靶材形成的等离子体由 Bi-Co-Fe-O 的离子或原子组成,这些元素的摩尔比和靶材的摩尔比是一致的.这些离子或原子入射到衬底上相互聚集成核,在一定的衬底温度下,不同离子或原子具有不同的横向徙动能量.入射到 Pt(111)/Ti/SiO₂/Si 衬底上的离子或原子首先形成氧八面体结构,由于钙钛矿结构化合物与尖晶石结构化合物的互不相溶性,通过自组装的方法在同一衬底上形成两相共存的复合薄膜.

2.3 厚度对 CFO-BFO 复合薄膜介电性能的影响

图 3 给出不同厚度 BFO-CFO 多铁性复合薄膜的介电频谱.从图中可以看出,随着薄膜厚度的增加,薄膜的介电常数增大,介电常数的频率依赖性增强.厚度为 240 nm 的复合薄膜的介电常数随频率的增加迅速减小,当外加电场的频率为 100 kHz 时,薄膜的介电常数为 287.随着薄膜厚度增加,BFO 晶粒生长过大,导致薄膜内部 BFO 晶粒之间有较大的晶界,BFO 和 CFO 晶粒间也有较大的相界以及晶格畸变.这些缺陷区都可成为自由电荷运动的障碍,易于捕获电荷,形成空间电荷的聚集.外加电场的频率较低时,空间电荷极化对薄膜的介电常数有较大贡献,

表现在介电频谱上就是在低频时具有较大的介电常数,但是随着频率的增大,空间电荷对薄膜的介电性能的贡献受到抑制,因而,介电常数随频率的增大而急剧减小。

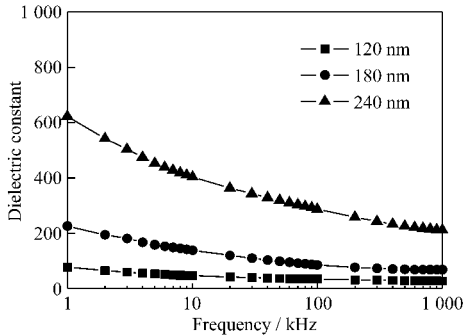


图3 不同厚度的 $0.7\text{BiFeO}_3-0.3\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 多铁性复合薄膜的介电常数随频率的变化关系

Fig. 3 Dielectric constant of $0.7\text{BiFeO}_3-0.3\text{CoFe}_2\text{O}_4$ composite films as a function of frequency

图4给出不同厚度的BFO-CFO复合薄膜的漏电流密度随外加电场变化($J-E$)的曲线。从图中可以看出,厚度为120 nm和180 nm薄膜的漏电流特性相差不多,在100 kV/cm的场强下,漏电流密度为 $4.9 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ 。当厚度增大到240 nm时,漏电流密度明显增大,薄膜能够承受的外加场强也急剧减小。随着厚度的增加,薄膜内部缺陷增多,易于形成空间电荷聚集区,同时柱状结构使得相界在薄膜厚度方向始终存在,为空间电荷的传导创造了条件。厚度为120 nm和180 nm的薄膜虽然也存在柱状结构,但是晶粒较小,铁电相和铁磁相的相界不如

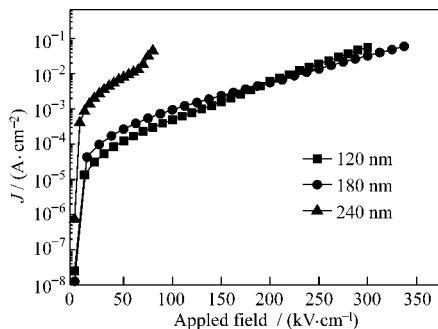


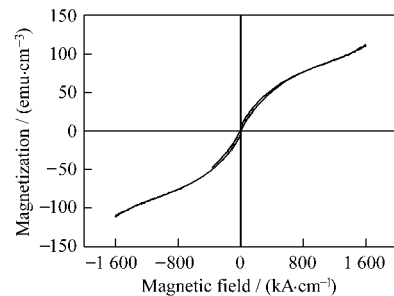
图4 不同厚度的 $0.7\text{BiFeO}_3-0.3\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 复合薄膜的 $J-E$ 曲线

Fig. 4 $J-E$ curves of $0.7\text{BiFeO}_3-0.3\text{CoFe}_2\text{O}_4$ composite films for different thicknesses

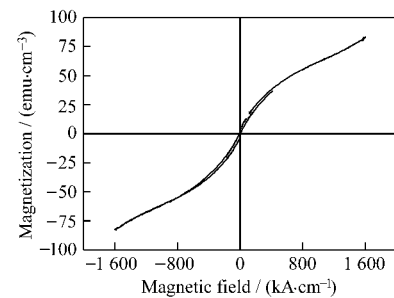
240 nm厚度的薄膜中的相界明显,因而漏电流较小,能够承受较大的外加电场。

2.4 厚度对CFO-BFO复合薄膜铁磁性能的影响

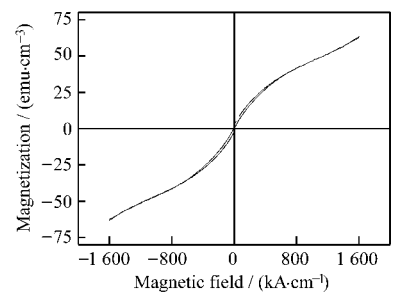
图5给出不同厚度的CFO-BFO复合薄膜在室温条件下的磁滞回线。从图中可以看出,不同厚度的CFO-BFO复合薄膜都表现出了弱磁性。厚度为120, 180和240 nm的薄膜的矫顽场强分别为6.048, 5.730和5.093 kA/m,均小于纯相CFO薄膜的矫顽场强^[10],表现出一定的易磁化性。同时,其剩余磁化分别为5,3和1.2 emu/cm^3 ,均小于CFO薄膜的剩余磁化强度,表现出一定的弱磁性。



(a) 120 nm



(b) 180 nm



(c) 240 nm

图5 不同厚度 $0.7\text{BiFeO}_3-0.3\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 多铁性复合薄膜的室温磁滞回线

Fig. 5 Room temperature magnetic hysteresis loops of $0.7\text{BiFeO}_3-0.3\text{CoFe}_2\text{O}_4$ composite films for different thicknesses

3 结 论

用 PLD 工艺,在衬底温度为 700 °C,沉积氧分压为 13.332 2 Pa 的条件下,在 Pt(111)/Ti/SiO₂/Si 衬底上,通过自组装生长得到了钙钛矿结构和尖晶石结构共存的 BFO-CFO 多铁性复合薄膜.铁电相和铁磁相以柱状结构贯穿薄膜,随着薄膜厚度的增加,铁磁相逐渐掩埋于铁电相阵列中. CFO-BFO 复合薄膜介电常数和漏电流密度随薄膜厚度的增加而变大,厚度为 240 nm 的 CFO-BFO 薄膜在 100 kHz 的频率下的介电常数为 287,漏电流密度较大.复合薄膜的铁磁性随厚度变化不大,厚度为 120 nm 薄膜样品的矫顽场强为 6.048 kA/m,剩余磁化为 5 emu/cm³,与纯相 CFO 薄膜磁性能相比,表现出一定的弱磁性和易磁化特性.

参考文献:

- [1] KEITSIRO A. Possible species of ferromagnetic, ferroelectric, and ferroelastic crystals [J]. *Phys Rev B*, 1970, 2(3):754-772.
- [2] SPALDIN N A, FIEBIG M. The renaissance of magnetoelectric multiferroics [J]. *Science*, 2005, 309: 391-392.
- [3] HORNREICH R M. The magnetoelectric effect: materials, physical aspects, and applications [J]. *IEEE Transactions on Magnetism*, 1972, 8(3):584-589.
- [4] SRINIVAS A, KIM D W, HONG K S. Observation of ferroelectromagnetic nature in rare-earth-substituted bismuth iron titanate [J]. *Appl Phys Lett*, 2003, 83 (11):2217-2219.
- [5] ZHAI J Y, CAI N, SHI Z, et al. Coupled magnetodielectric properties of laminated PbZr_{0.53}Ti_{0.47}O₃/NiFe₂O₄ ceramics [J]. *J Appl Phys*, 2004, 95 (10):5685-5690.
- [6] JUNGHO R, SHASHANK P, KENJI U. Magnetolectric effect in composites of magnetostrictive and piezoelectric materials [J]. *Journal of Electro Ceramics*, 2002, 8 (2):107-119.
- [7] ZHENG H, WANG J, LOFLAND S E, et al. Multiferroic BaTiO₃-CoFe₂O₄ nanostructure [J]. *Science*, 2004, 303(3):5658-5660.
- [8] ZHENG H M, ZHAN Q, ZAVALICHE F, et al. Controlling self-assembled perovskite-spinel nanostructures [J]. *Nano Letters*, 2006, 6(7):1401-1407.
- [9] 曲新喜. 薄膜物理[M]. 北京:科学出版社,1994:19-25.
- [10] DORSEY P C, LUBITZ P, CHRISSEY D B, et al. CoFe₂O₄ thin films grown on (100) MgO substrates using pulsed laser deposition [J]. *J Appl Phys*, 1996, 79(8):6338-6340.

(编辑:刘志强)