

$\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$ 薄膜的结构和多铁性研究

黄志登, 赵洪阳, 马志斌, 付秋明, 陶 洪, 梵子冉

(武汉工程大学 材料科学与工程学院, 湖北省等离子体化学与新材料重点实验室, 武汉 430073)

摘 要: 采用脉冲激光沉积的方法, 在 Pt/Ti/SiO₂/Si 衬底上生长 Bi₅Ti₃FeO₁₅ (BTFO15) 多铁性薄膜, 并对其结构、磁性、铁电性、铁电畴等进行了研究。通过 X 射线衍射、扫描电镜以及高角环形暗场像-扫描透射电镜测试, 结果表明, 薄膜具有高结晶度和完美层状晶格结构, 两层 Bi 原子层紧密堆积, 两层 Bi₂O₂ 之间有三层 Bi 层和三层 Ti(Fe)O₆ 八面体层, 构成三明治结构; 在室温下的磁滞回线和电滞回线证实了弱铁磁性和铁电性的共存; 采用压电响应力显微镜研究了薄膜的畴结构, 在面内和面外分别施加 ±3 V 和 ±10 V 的电压, 观测到了畴反转。这些研究结果对理解多铁性材料的微观结构和宏观特性的相互调制有重要意义。

关 键 词: Bi₅Ti₃FeO₁₅ 薄膜; 多铁性; 铁电畴

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Structure and Property of Bi₅Ti₃FeO₁₅ Film

HUANG Zhi-Deng, ZHAO Hong-Yang, MA Zhi-Bin, FU Qiu-Ming, TAO Hong, FAN Zi-Ran

(Key Laboratory of Plasma Chemical and Advanced Materials of Hubei Province, Department of Materials Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430073, China)

Abstract: Bi₅Ti₃FeO₁₅ (BTFO15) thin films were grown on Pt/Ti/SiO₂/Si substrate by pulsed laser deposition (PLD) method. The structure, magnetic properties, ferroelectric properties, and ferroelectric domains were studied by using X ray diffraction, scanning electron microscopy and scanning TEM high-angle annular dark-field (HAADF STEM). Results showed that the BTFO15 film had high crystallization with perfect layered lattice structure. It stacked like a sandwich which three Bi layers and Ti(Fe)O₆ octahedra were sandwiched by two closely stacked Bi layers. In addition, room-temperature magnetic hysteresis loop and ferroelectric hysteresis loop confirmed that the BTFO15 film had weak ferromagnetism and ferroelectricity. The piezo response force microscope was used to study the domain and domain switching, the in-plane and out-of-plane PFM images were obtained by applying the voltage of ±3 V and ±10 V. These results are important to understand the relationship between microstructure and property of multiferroic materials.

Key words: Bi₅Ti₃FeO₁₅ film; multiferroic; ferroelectric domain

多铁性材料是指在一定温度下同时存在两种或者两种以上(反)铁电性、(反)铁磁性和铁弹性有序态的一类化合物, 其中最有研究意义的是集铁电性和铁磁性于一体的多铁性材料。这类材料可以做到由

电场引发磁化, 也能由磁场引发电极化, 铁电性与磁性之间存在磁电耦合效应, 从而可以实现铁电性和磁性的相互调控^[1]。随着微电子技术的快速发展, 现代工业在电磁功能器件上对于灵敏度、可靠性、

收稿日期: 2016-11-15; 收到修改稿日期: 2016-12-28

基金项目: 国家自然科学基金(51402327, 91622122); 湖北省教育厅科学技术研究项目(2016CFB387)

National Natural Science Foundation of China (51402327, 91622122); Science and Technology Research of Hubei Provincial Department of Education (2016CFB387)

作者简介: 黄志登(1993-), 男, 硕士研究生. E-mail: huangzdreg@126.com

通讯作者: 赵洪阳, 教授. E-mail: zhaohy@wit.edu.cn

集成化、微型化、智能化和多功能化等要求更高, 因此多铁性磁电材料被广泛关注和研究^[2-6]。多铁性材料一般在低温条件下才表现出铁磁性和铁电性, 并且缺少单相多铁性材料^[7]。近年来在铁电材料中引入磁性单元得到了广泛关注^[8-12], 例如天然的层状多铁性材料 $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$ (BTFO15), 可以看成 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12} \cdot \text{BiFeO}_3$ 。经研究表明, BTFO15 多铁性薄膜显示了优异的磁电耦合性能, 其磁电耦合系数比同种组分的陶瓷提高了 4000 倍^[13]。BTFO15 属于 Aurivillius 相 Bi 层状结构材料, 这类材料的通式是 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}(\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+1})^{2-}$ (m 是赝钙钛矿的层数), 通常我们研究的是层数较少的铁电材料, 例如 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ ($m=2$), $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($m=3$)。当 m 取更大值, 并引入磁性粒子时, 通式可以改写成 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12} \cdot n\text{BiMO}_3$ ($M = \text{Fe}, \text{Mn}; n = 1, 2$)。有趣的是, 通式由无铅铁电体 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 和多铁材料 BiFeO_3 组成, 当 $n=1, M=\text{Fe}$ 时, 即具有多铁性质的 BTFO15。不同层数的铋层状结构化合物沿 c 轴方向交替共生, 形成一种天然的超晶格结构, 共生形成的铋层状材料具有更好的铁电性。因此形成磁有序及改良铁电性将增强磁电耦合效应, 从而提高单相磁电材料中较弱的磁电耦合性能。

本工作利用激光脉冲沉积法在 $\text{Pt}/\text{Ti}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ 衬底上沉积 BTFO15 薄膜, 采用扫描电镜和透射电镜研究 BTFO15 薄膜的微观结构, 利用压电响应力显微镜观察了微观铁电畴结构及畴反转, 并对材料进行了物相、磁性、铁电性和介电性的研究。

1 实验方法

1.1 样品制备

BTFO15 薄膜靶材(富有 5%~10% Bi(摩尔量)的烧结陶瓷)的制备: 将 99.99% 纯度的 Bi_2O_3 、 Fe_2O_3 、 TiO_2 称量配料后, 将原料混合均匀并压实成块。首先置于马弗炉中在 600~700℃ 下烧结 12 h, 冷却并取出所得烧结块后, 将其重新研磨成粉末, 再次压实并在 800~900℃ 下进行二次烧结, 烧结时间为 2 h, 在烧结过程中原料发生反应($5\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{TiO}_2 = 2\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$), 得到物相为 $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{MnO}_{15}$ 的扁平圆柱体靶材。

BTFO15 薄膜的制备: 利用脉冲激光沉积(PLD)在 $\text{Pt}/\text{Ti}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ 基片上, 在 520℃、氧气压力为 16 Pa 的环境下沉积薄膜。沉积结束后原位退火 15 min, 之后快速降温至室温, 得到实验需要的 BTFO15 薄膜。

1.2 表征

采用 X 射线衍射仪 JEOL3500 测量样品的晶体结构($\text{Cu K}\alpha$)。通过 aixACC TEASY CHECK300 测试仪和 RT6000HVS 测试系统测量样品的铁电性质。采用压电响应力显微镜(PFM)测量薄膜样品的表面形貌和铁电畴。使用磁性测量系统(MPMS)进行磁性测量, 文中作图的曲线均是校正后得到的, 消去了衬底背景。薄膜的高角环形暗场像-扫描透射电镜(HAADF-STEM)测试样品的预处理是通过氩离子束切片机和精密抛光系统进行机械研磨, 然后进一步使用低电压和低角度的氩离子束加工装置进行抛光。使用透射电镜 JEM-2010HC 和扫描电镜 JEM-2100F 观察样品形貌。

2 结果与讨论

2.1 物相分析

XRD 测试结果表明, BTFO15 可以看作是层状的钙钛矿结构 $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$, 图中有一处被标上 pyro. 的峰是索引不明的焦绿石相 $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (图 1)。这一特征与通过 PLD 方法制备薄膜报道的类似^[14]。出现 $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 杂相对 BTFO15 薄膜的铁电特性没有任何影响, 并且 $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 也不含磁性基元, 因此对薄膜的磁性也不会有影响。对于 Bi 层状材料, 无论是陶瓷、晶体还是薄膜, 铋化合物类的杂质都难以避免。图 1 显示出 BTFO15 的择优取向为(001)晶面, 这类 Bi 层状结构材料具有沿着 ab 面生长的习性, 这符合其沿着 c 向层状堆积的结构特性。图 1 中插图是采用 Diamond 软件绘制的 BTFO15 薄膜的结构图, 可以清晰地看到理论上原子的分布排列情况, 沿着 c 方向呈现层状结构, 类似三明治的堆叠, 即两层 Bi_2O_2 原子层之间夹了三层的赝钙钛矿结构(Ti/FeO_6

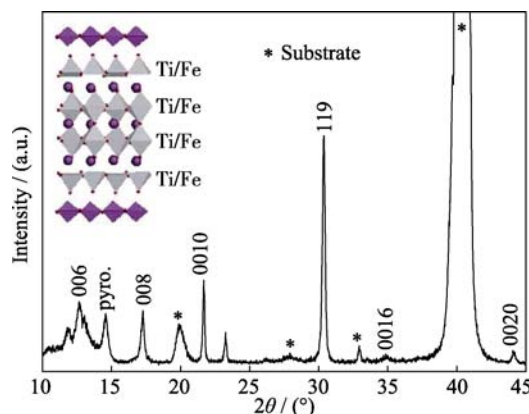


图 1 BTFO15 薄膜的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD pattern of BTFO15 film

八面体), 堆积成的 Aurivillius 相。

2.2 形貌分析

图 2 为 BTFO15 薄膜的 SEM 照片, 从图中可以看到, BTFO15 薄膜生长得均匀平整, 晶粒大小较均一, 晶界清晰, 没有可观测到的气孔, 说明附着良好。为了进一步弄清 BTFO15 的微观结构, 对样品进行高角环形暗场像-扫描透射电镜(HAADF-STEM)观察, 结果如图 3 所示, 沿着[110]晶体方向, BTFO15 薄膜的空间结构是按照两层(Bi_2O_2)²⁺原子层、三层($\text{Bi}_3\text{Ti}_4\text{O}_{13}$)²⁻基团依次排列的。从图 3 可以看到, 三层 Bi 原子团($\text{Bi}_3\text{Ti}_4\text{O}_{13}$)²⁻和三层赝钙钛矿层 $\text{Ti}(\text{Fe})\text{O}_6$ 被夹在两层紧密堆积的原子团(Bi_2O_2)²⁺之间, 形成三明治结构, 这个结构和根据晶体参数所绘制的结构图(图 1 插图)完全对应。

2.3 性能研究

2.3.1 磁性

图 4 是不同温度下测得的 BTFO15 的磁滞回线, 图 4 插图是 300 K 磁滞回线的放大图, 从图中可以

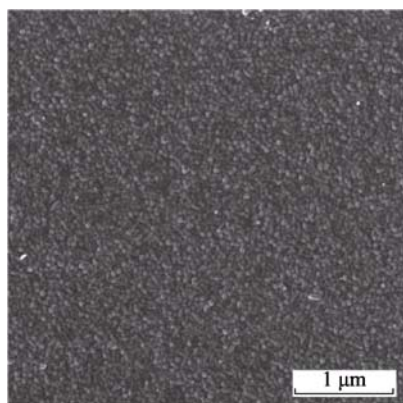


图 2 BTFO15 薄膜的扫描电镜照片
Fig. 2 SEM image of BTFO15 film

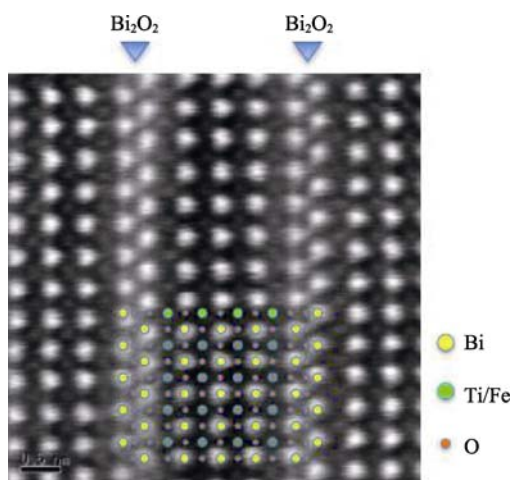


图 3 BTFO15 薄膜的高角环形暗场像-扫描透射电镜图
Fig. 3 HAADF STEM image of a BTFO15 film

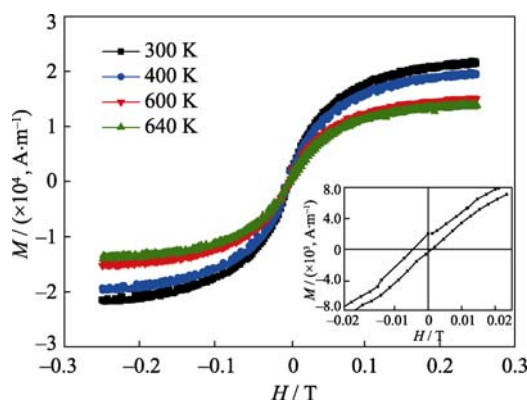


图 4 不同温度下测试的 BTFO15 薄膜的磁滞回线

Fig. 4 Magnetic hysteresis loops of BTFO15 film measured at different temperatures

Inset is the enlarge figure of the magnetic hysteresis loops of BTFO15 film measured at 300 K

看出剩余磁化强度 $M_r = 2.1 \times 10^3 \text{ A/m}$, 矫顽场 $H_c = 5.1 \times 10^{-3} \text{ T}$ 。BTFO15 显示出弱的铁磁性, 从图 3 看出, TiO_6 、 FeO_6 共同构成了结构中的赝钙钛矿层, 希望有一层原子全部为 Fe, 这样完美的晶格质点构成会促进材料的铁磁性质。但是在 BTFO15 中, 铁氧八面体和钛氧八面体是随机分布的, 打乱了 Fe-O-Fe 超交换作用, 无法形成磁的长程有序, 而局部的 Fe-O 纳米团簇为材料提供了弱的铁磁性^[15], 在 BTFO15 中存在着 Fe 的短程有序。基于材料非常小的磁化强度和矫顽场, 这类材料类似于 BiFeO_3 材料, 存在着反铁磁和铁磁性的竞争机制。

2.3.2 铁电性能

铁电材料的铁电性主要由畴结构以及畴壁的运动来确定, 因此研究畴结构和畴壁运动对于探讨铁电性能的微观机制非常重要^[16-17]。磁电耦合效应使铁电畴的结构不同于一般的铁电材料, 使用压电力显微镜(PFM)观测 BTFO15 的畴结构, 如图 5 所示。图 5(a)和(d)是 BTFO15 薄膜的表面原子力形貌图, (b)和(c)分别是面内施加+3 V 和-3 V 电压极化后的畴结构图, (e)和(f)分别是面外施加+10 V 和-10 V 电压极化后的畴结构图。对照图 5(b, c)和(e, f)可以看到铁电畴的转变, 当施加反向电压以后, 畴发生反转并且出现微小畴生长的现象, BTFO15 中极化反转证实了材料具有室温铁电性质。图 6 是室温下, 频率为 60 Hz 条件下测试的 BTFO15 的电滞回线图, 从图中可以看出, 当 E 一直降低到 -500 kV/cm 时, P 反而有一定的上升, 这是由于样品存在漏电现象, 呈现出不完美的电滞回线形状。BTFO15 薄膜的自发极化的铁电畴、畴的反转以及电滞回线都证实了它具有铁电性能。

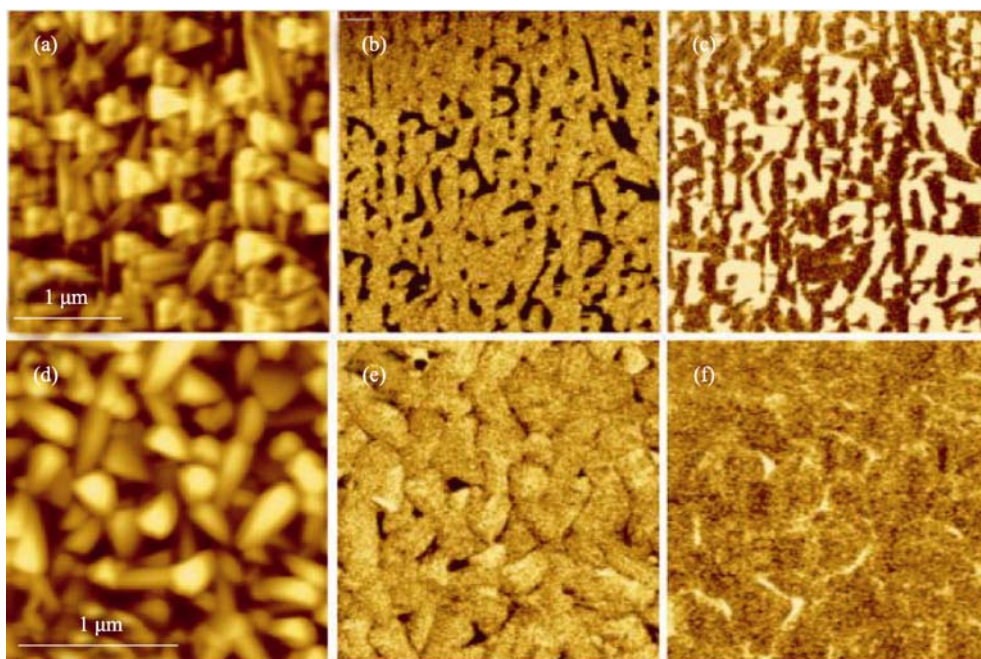


图 5 BTFO15 薄膜的 PFM 图

Fig. 5 PFM images of BTFO15 film

(a) Topography; (b) +3 V in-plane polarization; (c) -3 V in-plane polarization; (d) Topography; (e) +10V out-of-plane polarization; (f) -10 V out-of-plane polarization

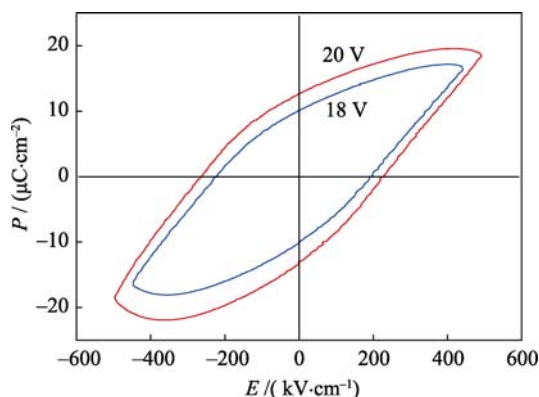


图 6 室温下, 频率为 60 Hz 条件下测试的 BTFO15 的电滞回线

Fig. 6 Ferroelectric hysteresis loops of BTFO15 film measured at room temperature and 60 Hz

2.3.3 介电性能

图 7 是 BTFO15 介电常数、介电损耗与频率之间的关系曲线, 其中图 7(a)是介电常数与频率的关系, 从图中可以看到介电常数在低频率段先是快速减小, 然后随着频率的增大缓慢减小, 整个测试过程中未有观测到任何突变, 表明铁电电滞回线主要是来源于材料的铁电极化反转。图 7(b)是介电损耗与频率的关系, 随着频率的增加, 介电损耗的值呈线性增加。在 200 kHz 时, BTFO15 的介电常数为 $\epsilon_r = 191.03$, 介电损耗为 $\tan\delta = 0.102$ 。Bi 层状薄膜材料由于薄膜中往往具有较多的位错或者电荷中

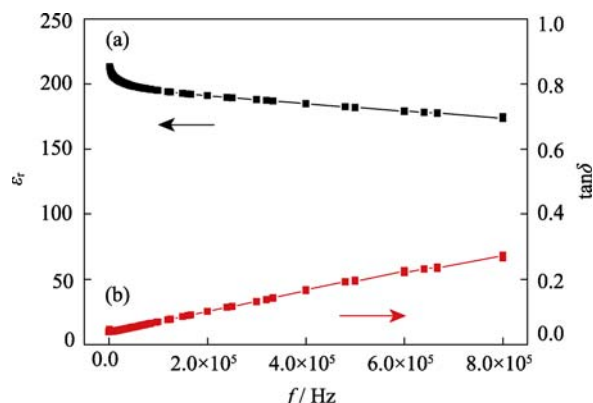


图 7 BTFO15 薄膜的介电常数、介电损耗与频率的关系曲线

Fig. 7 Curves of the dielectric constant and dielectric loss versus frequency for BTFO15 film

心, 以及薄膜中 Bi 更多的挥发, 往往具有高于陶瓷和晶体材料的介电损耗。

3 结论

利用脉冲激光沉积在 Pt/Ti/SiO₂/Si 衬底上制备了 BTFO15 薄膜, 采用 X 射线衍射、扫描电镜以及高角环形暗场像-扫描透射电镜表征了 BTFO15 的结构和原子排列方式, 两层 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ 原子层紧密堆积, $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ 原子层之间有三层 $(\text{Bi}_3\text{Ti}_4\text{O}_{13})^{2-}$ 基团和三层 $\text{Ti}(\text{Fe})\text{O}_6$ 八面体层, 类似三明治的堆叠, 因为

阻隔层的存在,这类超晶格结构中很难形成 Fe-O-Fe 超交换作用,即磁的长程有序,因此薄膜显示弱铁磁性。BTFO15 中 Fe 的短程有序,对磁电耦合效应有所贡献。BTFO15 的畴结构研究显示出畴的钉扎效应,需要更大的电压(10 V)才能引起畴反转。BTFO15 多铁性薄膜的研究,对于探索单相、室温多铁性材料具有重要意义。

参考文献:

- [1] WANG C F, LIU J M, WANG Y. Single phase multi iron material—Coupling and regulation of polarization and magnetic order parameters. *Chinese Science Bulletin*, 2008, **53**(10): 1098–1135.
- [2] NAN C W, BICHURIN M. I., DONG S X, *et al.* Multiferroic magnetoelectric composites: historical perspective, status, and future directions. *J. Appl. Phys.*, 2008, **103**(3): 031101.
- [3] ZHENG H, WANG J, LOFLAND S E, *et al.* Multiferroic BaTiO₃–CoFe₂O₄ nanostructures. *Science*, 2004, **303**(5658): 661–663.
- [4] SPALDIN N A, FIEBIG M. The renaissance of magnetoelectric multiferroics. *Science*, 2005, **309**(5733): 391–392.
- [5] EERENSTEIN W, MATHUR N D. Multiferroic and magnetoelectric materials. *Scott J. Nature*, 2006, **442**: 759–765.
- [6] RAMESH R, SPALDIN N A. Multiferroics: progress and prospects in thin films. *Nature Mater.*, 2007, **6**: 21–29.
- [7] WANG K F, LIU J M, REN Z F. Multiferroicity: the coupling between magnetic and polarization orders. *Adv. Phys.*, 2009, **58**: 321–448.
- [8] SNEDDEN A, HERVOCHES C H, LIGHTFOOT P. Ferroelectric phase transitions in SrBi₂Nb₂O₉ and Bi₅Ti₃FeO₁₅ a powder neutron diffraction: study. *Phys. Rev. B*, 2003, **67**: 092012–1–4.
- [9] MAO X Y, WANG W, CHEN X B. Electrical and magnetic properties of Bi₅FeTi₃O₁₅ compound prepared by inserting BiFeO₃ into Bi₄Ti₃O₁₂. *Solid State Commun.*, 2008, **147**(5): 186–189.
- [10] WU F X, CHEN Z, CHEN Y B, *et al.* Significant ferrimagnetism observed in aurivillius Bi₄Ti₃O₁₂ doped by antiferromagnetic LaFeO₃. *Appl. Phys. Lett.*, 2011, **98**: 212501–1–3.
- [11] LI J B, HUANG Y P, RAO G H, *et al.* Ferroelectric transition of Aurivillius compounds Bi₅Ti₃FeO₁₅ and Bi₆Ti₃Fe₂O₁₈. *Appl. Phys. Lett.*, 2010, **96**: 222903–1–3.
- [12] KUBEL F, SCHMID H. X-ray room temperature structure from single crystal data, powder diffraction measurements and optical studies of the Aurivillius phase Bi₅(Ti₃Fe)O₁₅. *Ferroelectrics*, 1992, **129**: 101–112.
- [13] ZHAO H Y, KIMURA H, CHENG Z X, *et al.* Large magnetoelectric coupling in magnetically short-range ordered Bi₅Ti₃FeO₁₅ film. *Sci. Rep.*, 2014, **4**: 5255.
- [14] NAKASHIMA S, NAKAMURA Y, YUN K Y, *et al.* Preparation and characterization of Bi-layer-structured multiferroic Bi₅Ti₃FeO₁₅ thin films prepared by pulsed laser deposition. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2007, **46**(1): 6952–6955.
- [15] WANG W, WU X H, MAO X Y, *et al.* Multiferroic properties of sol gel derived Bi₅Fe_{1-x}Co_xTi₃O₁₅ thin films. *Chin. Phys. B*, 2011, **20**(7): 426–432.
- [16] ZHAO H Y, CAI K, CHENG Z X, *et al.* Mechanical and electrical switching of local ferroelectric domains of K_{0.5}Bi_{4.5}Ti₄O₁₅ film. *J. Mater. Sci: Mater Electron.*, 2016, **27**: 5613–5617.
- [17] CAI K, ZHAO H Y, MA Z B, *et al.* Ferroelectric characterization of La: BiFeO₃/Bi_{0.5}(Na_{0.85}K_{0.15})_{0.5}TiO₃ nano-composite film. *J. Synth. Cryst.*, 2016, **45**(3): 77–81.