東南大學 硕士学位论文

多铁性 BiFeO3 薄膜的制备和磁电特性研究

(申请东南大学理学硕士学位论文)

专业名称: 物理学

研究生姓名: <u>袁学勇</u>

导师姓名: 汪军教授

徐庆宇 教授

东南大学物理系

2013年4月

本论文获国家重点基础研究发展(973)计划(2010CB923401, 2010CB923404),国家自然 科学基金(51172044,11074112,11174131)和江苏省自然科学基金(BK2011617,BK2010421) 资助

PREPARATION AND MAGNETOELECTRIC EFFECT OF MULTIFERROIC BiFeO₃ THIN FILMS

A Thesis Submitted to

Southeast University

For the Academic Degree of Master of Science

By

YUAN Xue-yong

Sepervised by

Prof. WANG Jun

and

Prof. XU Qing-yu

Department of Physics

Southeast University

April 2013

东南大学学位论文独创性声明

本人声明所呈交的学位论文是我个人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。 尽我所知,除了文中特别加以标注和致谢的地方外,论文中不包含其他人已经发表或撰写过 的研究成果,也不包含为获得东南大学或其它教育机构的学位或证书而使用过的材料。与我 一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示了谢意。

研究生签名:_____日期:____

东南大学学位论文使用授权声明

东南大学、中国科学技术信息研究所、国家图书馆有权保留本人所送交学位论文的复印 件和电子文档,可以采用影印、缩印或其他复制手段保存论文。本人电子文档的内容和纸质 论文的内容相一致。除在保密期内的保密论文外,允许论文被查阅和借阅,可以公布(包括 以电子信息形式刊登)论文的全部内容或中、英文摘要等部分内容。论文的公布(包括以电 子信息形式刊登)授权东南大学研究生院办理。

研究生签名: ______导师签名: _____日期: _____

摘要

多铁性材料, 被定义为同时具有铁电性, 铁磁性以及铁弹性三种性质中两种 或两种以上性质的材料。由于此类材料是在信息存储、集成电路、磁传感器以及 磁电子学中具有广泛应用, 是目前最被看好以及最有研究价值的功能性材料之 一。而在多特性材料中, 同时具有铁电性以及铁磁性的磁电功能材料由于内部可 能存在着磁电耦合效应, 使得它在未来的电子器件中具有极其广泛的应用。同时 关于这类材料的研究也包含了丰富的物理内涵, 对于揭示其内部结构, 磁性质与 电性质之间的相互耦合以及开发出性能更为优异的功能材料, 都有着重要的意 义。

BiFeO₃,作为目前唯一可在室温下工作的单相多铁性材料(铁电居里点~1100K和反铁磁奈尔点~640K),自从 2003 年王峻岭等人第一次长出高质量的具有饱和铁电极化值的薄膜样品后立即引起人们的广泛关注,并被认为是有实际应用价值的磁电材料。尽管如此,由于 Bi 容易挥发,对温度极其敏感,很难制备出纯相样品。同时,往往也存在着较大漏电流,这进一步限制了其潜在的应用。而从高性能电子器件的角度,高质量的铁电薄膜也是非常必需的。更为重要的是,已有的研究工作表明实现磁与电的互相调控远比两者的共存要困难得多,关于BiFeO₃磁电耦合效应以及相互调控一直是多铁性材料的核心课题。

本论文采用激光脉冲沉积法在 Si 基片上制备 BiFeO₃ 薄膜,主要研究了不同 制备条件对 BiFeO₃ 的结构和性质的影响,并在此基础上对其磁电性质以及相互 调控做了进一步研究。本课题从 BiFeO₃ 的磁性和铁电性两方面着手研究。从磁 性方面,利用 BiFeO₃ 的反铁磁性,以 BiFeO₃ 作为钉扎层,在上面长一层铁磁层, 构成交换偏置装置;从铁电性方面,优化工艺,制备出具有良好铁电性的 BiFeO₃ 薄膜样品。最后,同时从磁性和铁电性这两方面着手,利用 BiFeO₃ 的磁电耦合 效应,通过界面的交换耦合效应实现了对被钉扎的铁磁层磁性的调控。本论文的 主要结论如下:

 使用 LaNiO₃ 作为缓冲层,在 Si 片上制备出单相多晶 BiFeO₃ 薄膜。通过透射 电子显微镜可以看出 LaNiO₃ 层由一薄层非晶层和晶化层组成,LaNiO₃ 缓冲 层有利于 R3c 结构的 BiFeO₃ 层的晶化,同时也能压制杂相的生成。NiFe 层 通过磁控溅射的方法沉积到 BiFeO₃ 薄膜。在室温下可以很明显的观测到 BiFeO₃ 与 NiFe 耦合的交换偏置效应(最大达 61 Oe),同时交换偏置随着 NiFe 层的厚度增加而下降。

- 通过研究 BiFeO₃ 靶材中 Bi 的含量,沉积温度,氧分压等参数,不断优化条件,发现在 700 ℃,氧分压为 7Pa,采用 Bi 过量 5%的靶材可以制备出具有良好铁电性质的多晶 BiFeO₃ 薄膜,饱和极化强度可达 58 μC/cm²。
- 3. 我们在表面氧化的Si基片上以LaNiO₃为缓冲层制备了一系列的BiFe_{1-x}Mn_xO₃ 薄膜,其中掺杂的Mn通过XPS确认部分是+4价的。3.6 nm的NiFe 层被沉 积在BiFe_{1-x}Mn_xO₃薄膜表面,同样可以观测到交换偏置效应。然而交换偏置 场随着Mn掺杂量的增加而急剧下降,当Mn掺杂量x达到0.20时,交换偏 置场完全消失。这表明,随着Mn掺杂,BiFe_{1-x}Mn_xO₃内部倾斜的反铁磁结构 向共线反铁磁结构转变,当x>0.20时,完全转变为共线反铁磁结构。
- 对于多铁性 BiFeO₃ 在自旋电子学中的应用来说,最重要的是良好的铁电性以及与铁磁层耦合具有较大的交换偏置场。我们通过制备一系列的 Bi_{1-x}La_xFeO₃ 样品,发现 Bi_{0.90}La_{0.10}FeO₃ 薄膜拥有最好的铁电性能(剩余极化强度 P_r达到 34 μC/cm²),同时其与 NiFe 层耦合也表现出较大的交换偏置效应(交换偏置场 H_E 可达 28 Oe)。
- 5. 通过对多晶以及单晶(111) Bi_{1-x}La_xFeO₃/Co 多层膜施加电场,发现交换偏置效应会随着施加电场而变化。我们在这里直接证明了 BiFeO₃内部存在的磁电耦合效应并成功实现了"电"对"磁"的调控,有望应用于电场写入的磁存储等自旋电子学器件。

关键词:多铁性; BiFeO3; 铁电; 反铁磁; 交换偏置效应; 磁电耦合效应

Abstract

Multiferroic materials, defined as materials with the coexistence of at least two of the ferroelectric, ferroelastic and ferromagnetic orders. As these materials are widely used as functional materials in information storage, integrated circuit, magnetic sensors and spintroincs etc., they are considered as the most promising materials and received various attention. Among them, materials which simultaneously possess ferroelectric and ferromagnetic orders have received lots of interests in recent years due to their potential applications in new electronic devices based on the mutual control of electric and magnetic properties. Meanwhile, researches on these materials involve abundant of physical origin, which is important to reveal its intrinsic structure, magnetoelectric coupling and development of functional materials.

BiFeO₃, the only single phase multiferroic materials at room temperature $(T_{C}\sim1100 \text{ K}, T_{N}\sim640 \text{ K})$, has attracted much attention since J. Wang prepared the high quality BiFeO₃ epitaxial film in 2003. However, Bi is volatile and BiFeO₃ is very prone to have parasitic impurity phase. Moreover, high leakage current is often observed in BiFeO₃, which might limit its potential application. On other hand, for application in high performance electronic device, high quality epitaxial ferroelectric heterostructers are also demanded. And more importantly, people are more interested in the coupling and mutual control of magnetism and ferroelectricy. Investigations have demonstrated that study on magnetoelectric coupling and mutual control in BiFeO₃ is even more challenging and, thus, the core of recent multiferroic researches.

This work mainly focuses on the deposition and characterization of multiferroic $BiFeO_3$ thin films and its magnetoelectric coupling effect. The research in this thesis focused on $BiFeO_3$ thin films from its ferroelectric and antiferromagnetic in framework. Due to the antiferromagnetic nature, a ferromagnetic layer is required to

be coupled with a BiFeO₃ layer by the exchange bias. While for the ferroelectric properties, we need to optimize the growing conditions and prepare $BiFeO_3$ thin films with well saturated ferroelectric properties. Finally, we make a combination of these aspects and manage to achieve the manipulation of magnetization of the pinned ferromagnetic layer by electric field. The main points are as followings:

- 1. Single phase polycrystalline BiFeO₃ thin films have been grown on Si substrates using LaNiO₃ as buffer layers by pulsed laser deposition. A transmission electron microscope shows an amorphous thin layer of LaNiO₃ followed by the polycrystalline LaNiO₃, which facilitates the crystallization of a BiFeO₃ layer in *R*3*c* structure and suppression of the impurity phases. NiFe layers were deposited on the BiFeO₃ layer by magnetron sputtering. Clear exchange coupling between BiFeO₃ and NiFe (with maximum exchange bias field up to 61 Oe) has been observed at room temperature, and the exchange bias field decreases with increasing the NiFe layer thickness. Our results clearly demonstrate the potential applications of polycrystalline BiFeO₃ in magnetoelectric coupling effect based spintronics.
- 2. We report the ferroelectric properties of BiFeO₃ thin films with different deposition temperatures, oxygen pressure and BiFeO₃ target. By optimizing these growing conditions, BiFeO₃ film with well ferroelectric properties was successfully prepared ($P_{S} \sim 58 \ \mu C/cm^{2}$).
- 3. Polycrystalline BiFe_{1-x}Mn_xO₃ films with x up to 0.50 have been prepared on LaNiO₃ buffered surface oxidized Si substrates. The doped Mn has been confirmed to be partially in +4 valence state. Clear exchange bias field has been observed with 3.6 nm Ni₈₁Fe₁₉ layer deposited on top of BiFe_{1-x}Mn_xO₃ layer, which decreases drastically with increasing Mn doping concentration and finally to zero with x above 0.20. These results clearly demonstrate the interface exchange bias field comes from the net spins due to the canted antiferromagnetic spin structure in polycrystalline BiFe_{1-x}Mn_xO₃ films, which transforms to a collinear antiferromagnetic spin structure with increasing Mn doping

concentration above 0.20.

- 4. The well saturated ferroelectric hysteresis and exchange bias with a ferromagnetic layer are the important prerequisites for multiferroic applications of BiFeO₃ in spintronics. Pure phase Bi_{1-x}La_xFeO₃ films with *x* up to 0.40 have been prepared on LaNiO₃ buffered surface oxidized Si substrates by pulsed laser deposition. With 10% La substitution, the Bi_{0.90}La_{0.10}FeO₃ film shows well-saturated ferroelectric hysteresis loop with remnant polarization P_r of 34 μ C/cm². Furthermore, with La substitution concentration *x* below the structural transition point from rhombohedral to orthorhombic (*x* = 0.20), maximum exchange bias field of about 28 Oe has been obtained with 3.6 nm NiFe layer on Bi_{0.90}La_{0.10}FeO₃ (20 Oe on pure BiFeO₃ under the same conditions).
- 5. Electric field is applied on polycrystalline and epitaxial (111) Bi_{1-x}La_xFeO₃/Co multilayer films, the coercivity increases and exchange bias field vanishes with increasing the applied electric field. This is a direct evidence for the magnetoelectric coupling in BiFeO₃ and magnetization could be manipulated by electric field, which is important step towards electrically writable spintroinc devices.

Keywords: multiferroic; BiFeO₃; ferroelectricity; antiferromagnetism; exchange bias effect; magnetoelectric coupling effect

	· =.
-	স
	~1~

摘要
Abstract II
目录V
第一章 绪论1
1.1 引言1
1.2 多铁性材料和磁电效应
1.2.1 单相多铁性材料
1.2.2 复相多铁性材料
1.2.3 磁电耦合效应5
1.3 铁电和磁性有序6
1.3.1 铁电性以及铁电材料
1.3.2 磁性及磁性材料
1.4 多铁性材料: BiFeO310
1.4.2 BiFeO3的晶体结构14
1.4.3 BiFeO3的铁电性16
1.4.4 BiFeO3 薄膜的漏电机制16
1.4.5 BiFeO3的磁结构及其性质18
第二章 本文研究目的与意义22
2.1 目前关于 BiFeO3 磁电耦合以及相互调控的研究现状 22
2.2 本论文工作的意义、目的和内容 27
第三章 多铁性 BiFeO3 薄膜的生长和性质表征 30
3.1 关于激光脉冲沉积系统简介30
3.2 激光脉冲沉积法(pulsed laser deposition, PLD)制备 BiFeO3 薄膜样品 32
3.2.1 靶材的制备
3.2.2 BiFeO3 薄膜制备 32
3.3 样品性质表征

3.3.2 磁性测量: 振动样品磁强计(vibrating sample magnetometer, VSM) 34
3.3.3 铁电性能测量: 铁电测试仪 35
第四章 多晶 BiFeO3 薄膜的交换偏置以及铁电性研究 38
4.1 纯相多晶 BiFeO3 薄膜的制备以及与 Ni81Fe19 交换偏置效应
4.2 多晶 BiFeO3 薄膜的铁电性能研究 43
第五章 BiFeO3 的掺杂改性研究 50
5.1 B 位 Mn 掺杂多晶 BiFeO3 的交换偏置特性研究 50
5.2 A 位 La 掺杂多晶 BiFeO3 的交换偏置特性研究 55
第六章 多铁性 Bi _{0.9} La _{0.1} FeO ₃ 薄膜的磁电调控 61
6.1 多晶 Bi _{0.9} La _{0.1} FeO ₃ 薄膜的磁电调控62
6.2 单晶(111)Bi _{0.9} La _{0.1} FeO3薄膜的磁电调控67
第七章 总结与展望71
7.1 总结
7.2 展望
致谢76
攻读硕士期间取得的学术成果78
参考文献

第一章 绪论

1.1 引言

随着科学技术的发展,对存储器件小型化、高读取速度、高容量提出了越来 越高的要求。目前被广泛应用的存储技术主要有利用巨磁电阻效应效应(giant magnetoresistant effect, GMR) 的磁存储技术和电荷存储的闪存(flash memory)技 术。尽管如此,随着器件尺寸的不断缩小和存储密度的不断扩大,这些技术已经 不能满足人们的存储要求了,在应用上将会遇到巨大的瓶颈。就如同英特尔创始 人之一 Gordon Moore 提出的摩尔定律(Moore's Law)所说的,集成电路上可容纳 的晶体管数目大约每隔18个月会增加一倍,而价格保持不变。从2000年以来, 存储元件的工艺已经从 140nm 减小到目前的 22nm, 由此可见, 硅基材料的物理 极限 16nm 就快到了。因此人们越来越迫切需要开发出新型存储器件。鉴于目前 磁性存储技术以及铁电存储已经被广泛应用,人们自然而然想到能否将铁磁性与 铁电性结合到一起,获得同时具有铁磁性和铁电性的物质,如图 1-1 所示,实现 铁电极化与磁矩有序的共存以及铁电性与磁性的相互调控¹。以此种材料制成的 存储器最大的优点在于可以利用磁存储器读取快铁电存储写入快的优点而克服 磁存储器写入慢铁电存储过程复杂的缺点²。更进一步来说,利用其他源于铁电 性和源于磁性的物理性质的相互调控(如图 1-2 各种性质的相互关联),最有可能 突破目前自旋电子学的瓶颈——自旋状态的读取和控制。



图 1-1 铁电性与铁磁性共存的的多铁性材料以及铁电性和磁性的相互调控¹



图 1-2 固体材料中各效应的耦合示意图³

而从基础科学研究方面来看,磁性与铁电性一直是凝聚态物理和材料科学研究的热点问题。多铁性现象与磁电耦合效应在量子力学层面上对相关学科提出一系列问题和挑战⁴。一个最为著名的问题即是在研究的早期,人们发现在一种材料中实现铁电性与磁性的共存是及其困难的。后来加州大学圣巴巴拉分校的Nicola Hill(现随夫姓 Spaldin,瑞士苏黎世理工学院)指出,磁性与铁电性从本质上是矛盾的,因为磁性不需要满壳层的电子而铁电性需要⁵。更为重要的是实现铁电性与磁性的共存并不意味着能获得强的磁电耦合和相互调控。目前已有的工作已经表明,实现两者的相互调控比实现两者的共存要困难得多。因此最为关键的挑战是实现磁性与铁电性的强耦合以及互相调控。

本论文选取唯一在室温下同时具有铁电性和反铁磁性的材料 BiFeO₃ 作为研 究对象,采用激光脉冲沉积(Pulsed Laser Deposition, PLD)的方法制备 BiFeO₃ 薄 膜,对其有关磁电特性进行研究。

1.2 多铁性材料和磁电效应

多铁性材料(multiferroics),按照瑞士日内瓦大学的Schmid 的定义来说⁶, 即具有两种或两种以上基本铁性(例如铁磁性、铁电性和铁弹性)的材料。但目 前有关多铁性材料的定义还有许多模糊的地方,而且一般铁弹性总是伴随着铁电 性的出现,因此通常将铁弹性略去不提。此外,迄今为止并未发现铁磁性与铁电 性共存的单相多铁材料,因此反铁磁和反铁电性也包括在多铁性材料这一范畴, 广义的多铁性材料还包括复合磁电耦合材料。由于本篇论文主要集中研究单相多 铁性材料 BiFeO₃,本文更多的将关注于单相多铁性材料的性质,复相多铁性材 料只在下文中做简单介绍。

1.2.1 单相多铁性材料

早在 1894 年法国著名科学家 Pierre Curie 就预言晶体中可能存在电磁耦合, 然而这一冥冥之中产生的灵感却一直沉寂了半个世纪。直到 1959 年,前苏联的 著名物理学家 Landau 和 Lifshitz 在他们编著的一本理论物理教程中对这一概念 有了进一步阐述⁷.随后不久,前苏联的 Dzyaloshinskii 从理论上预言了第一个磁电 耦合材料 Cr₂O₃⁸。就在一年以后他的同事 Astrov 从实验上观测到这种材料的磁 电耦合⁹,通过施加 10⁶ V/cm 的电场,可以使 Cr₂O₃中每一百万个自旋翻转五个, 毫无疑问,这样的效率太低了。在此之后,人们一直在寻找,但在随后的几十年 内一直没有大的突破,虽然在此期间各国的科学家们也合成出多种多铁性材料, 有关于在此期间合成的多铁性材料可参见表 1.1¹⁰。

表 1.1 早期人们制备的单相多铁性材料。注:FE-铁电,AFE-反铁电,FM-铁磁,

物质 (化学式)	电性质	磁性	$T_{C}(K)$	$T_{N(K)}$
Pb(Fe _{2/3} W _{1/3})O ₃	FE	AFM	178	363
Pb(Fe _{1/2} Nb _{1/2})O ₃	FE	AFM	387	143
Pb(Co _{1/2} W _{1/2})O ₃	FE	WFM	68	9
Pb(Mn _{2/3} W _{1/3})O ₃	AFE?	AFM	473	203
Pb(Fe _{1/2} Ta _{1/2})O ₃	FE	AFM	233	180
$Eu_{1/2}Ba_{1/2}TiO_3$	FE	FM	165	4.2
BiFeO ₃	FE	AFM	1123	650
BiMnO ₃	AFE	FM	773	103
YMnO ₃	FE	AFM	913	80
YbMnO ₃	FE	AFM/WFM	983	87.3
HoMnO ₃	FE	AFM/WFM	873	76
ErMnO ₃	FE	AFM	733	79

AFM-反铁磁,WFM-弱铁磁。数据来源自 Wang Junling 博士毕业论文¹¹。

Ni ₃ B ₇ O ₁₃ I	FE	WFM	64	64
Ni ₃ B ₇ O ₁₃ Br	FE	WFM	398	30,40
Co ₃ B ₇ O ₁₃ I	FE	WFM	197	38

1.2.2 复相多铁性材料

就事实而言,迄今为止单相多铁性物质的发展很有限,能在室温下工作的物质只有 BiFeO₃。而在过去的三十年内磁电耦合的主要突破并不是在单相多铁性物质中取得的,而是另辟蹊径的在复相多铁性材料中取得的。复相多铁性材料这一概念最早由 Van Suchtelen 等人在 1972 年提出,他创造性地提出通过应力的作用可以同时利用压电效应和磁致伸缩效应实现磁电耦合¹²。随后有大量的理论和实验工作集中在复相多铁性材料。目前最简单的复相多铁性材料即将片状的压电/铁电材料和磁致伸缩材料叠在一起形成层状结构。近些年来又出现了一些新形式的复相多铁性材料,如颗粒形式的复合以及自组织生长纳米尺度柱状复合(如图 1-3 所示)¹³。此外,研究还发现在强的直流偏置磁场下,很小的交流磁场就能导致很大的磁电极化或磁致电压。在磁-力共振峰附近,最大磁致电压系数达90V/(cm•Oe)¹⁴。从目前的结果来看,在复相多铁性材料中实现的磁电耦合效应 已具有实用价值,我们相信在不久的将来磁电耦合效应会在微波器件、磁场传感器以及存储器的读写头领域有着广阔的应用前景。



图 1-3 自组织生长的 CoFe₂O₄和 BaTiO₃柱状纳米材料的结构示意图((a)和(b))以 及相应的铁电和磁滞回线((c)和(d))¹³

1.2.3 磁电耦合效应

磁电耦合效应,顾名思义,是指物质内部磁场与电场的耦合,外加电场导致物质磁化或外加磁场导致物质产生电极化。磁电耦合效应诞生于很早。在 1888 年 R öntgen 发现将一个运动的介电体材料放置于电场中介电体会被磁化,然而这并不是介电体本征的物理效应¹⁵。1894 年 Curie 基于对称性分析指出,在一些物质内部可能存在本征磁电耦合效应¹⁶。经过一系列并不成功的证明静态磁电耦合效应的实验后,Debye 第一次给出了磁电耦合效应(magnetoelectric)这一名词¹⁷。尽管在早期的研究中 Curie 指出对称性是磁电耦合效应中一个很关键的问题,一直到很多年以后人们才意识到磁电耦合效应只能存在于时间对称系统中¹⁸。随后Dzyaloshinskii 从时间反演对称性方面在理论上预言了第一种磁电耦合材料Cr₂O₃⁸,随后不久 Astrov 在第一时间从实验上验证了 Cr₂O₃的磁电耦合效应⁹。之后 Rado 和 Folen 揭示了有取向 Cr₂O₃ 晶体的磁电耦合效应的各向异性¹⁹。

磁电耦合材料的自由能可以表示为

$$F(\vec{E}, \vec{H}) = F_0 - P_i^s E_i - M_i^s H_i - \frac{1}{2} \varepsilon_0 \varepsilon_{ij} E_{ij} - \frac{1}{2} \mu_0 \mu_{ij} H_i H_j - \alpha_{ij} E_i E_j$$

$$-\frac{1}{2} \beta_{ijk} E_i H_j H_k - \frac{1}{2} \gamma_{ijk} H_i E_j E_k - \cdots$$
(1.1)

其中 Ē 和 H 分别代表电场和磁场。对自由能两边进行微分可得到电极化

$$P_{i}(\vec{E},\vec{H}) = -\frac{\partial F}{\partial E_{i}}$$

$$= P_{i}^{S} + \varepsilon_{0}\varepsilon_{ij}E_{j} + \alpha_{ij}H_{j} + \frac{1}{2}\beta_{ijk}H_{j}H_{k} + \gamma_{ijk}H_{i}E_{j} - \cdots$$
(1.2)

和磁化

$$M_{i}(\vec{E},\vec{H}) = -\frac{\partial F}{\partial H_{i}}$$

$$= M_{i}^{S} + \mu_{0}\mu_{ij}H_{j} + \alpha_{ij}E_{i} + \beta_{ijk}E_{i}H_{j} + \frac{1}{2}\gamma_{ijk}E_{j}E_{k} - \cdots$$
(1.3)

其中 P_s 和 M_s 分别是自发极化和自发磁化, $\hat{\epsilon}$ 和 $\hat{\mu}$ 分别是介电常数和磁导率。张 量 $\hat{\alpha}$ 对应于电场导致磁化或磁场导致电极化的线性磁电耦合效应,属于线性磁电 系数张量。上式后面的 $\hat{\beta}$ 和 $\hat{\gamma}$ 是高阶磁电系数张量,后面几项也对应于高阶的磁 电耦合效应²⁰。

1.3 铁电和磁性有序

1.3.1 铁电性以及铁电材料

早在 19 世纪, Curie 就已经发现压电性, 然而直到 1920 年人们在研究罗息 盐(NaKC4H406 4H2O)时发现这种材料的极化可以被外在电场翻转,并迅速把这种 性质与一些铁磁性物质进行比较, 这应该是铁电性第一次为人们所发现²¹。而在 过去的几十年里, 铁电材料受到了世界各国研究人员越来越广泛的关注。目前铁 电材料已经广泛应用于非易失性铁电动态随机存储器(NVFRAM), 传感器和微执 行器等领域。

如果一个晶体在没有外加电场的情况下自发极化矢量至少拥有两个不同方向,而在外加电场情况下自发极化方向可以被翻转,那么我们就可以说这种晶体具有铁电性²²。通常来说,铁电体自发极化的方向并不相同。但在一个小区域内,各晶胞的自发极化方向相同,这个小区域我们称为铁电畴(ferroelectric domain)。两畴之间的界壁,若两个畴壁的自发极化方向互成 90°,则其畴壁叫 90°畴壁,此外还有 180°畴壁等²³。电滞回线是表征铁电材料铁电性质重要特征曲线,通常电滞回线被认为是铁电畴在外电场情况下运动的宏观表现形式,图 1-4 为一般铁电材料的电滞回线。在这里我们假设自发极化方向只有两个,即某一特定轴的正方向和负方向。当外加电场比较弱时,极化线性的依赖于外加电场,此时可逆的畴壁移动占主导地位,对应于图中 OA 段曲线。随着外加电场强度的增加,新畴成核,畴壁运动变为不可逆的,极化随电场的增加比线性段大,对应于图中 AB 段曲线。当电场达到 B 点的大小时,所有畴的极化方向与电场平行,这时整个晶体只有一个电畴,极化趋于饱和。当电场进一步增加时,极化值依然有所增大(BC 段)。当电场强度减小时,极化强度也随之沿 CBD 段曲线减小。但当电场减小到零时,一些畴中的极化方向依然保持为原电场的方向,晶体表现为存在一个

6

剩余极化 P_r(OD 段)。将曲线 CB 段外推到与 y 轴垂直, OE 段对应于饱和极化 P_s。极化强度只有在外加电场在反方向达到一定值时才会为零(F 点), 使饱和极 化的极化强度为零所施加的外加电场被称为矫顽场 E_c。反方向继续增加的电场 可以使畴的极化继续与外加电场趋于一致。电场在正负饱和值之间循环一周, 即 可以得到一个完整的电滞回线(曲线 CBDFGHC)。



图 1-4 铁电体的电滞回线

在所有的 32 种点群晶体结构中,有 11 种具有中心对称性,因此它们没有极 化特性。而在剩下的 20 种中,有 20 种表现出电极化当受到压力时,即压电特性 (piezoelectric)。在这 20 种压电晶体材料中,有 10 种具有特殊极性方向,分别是 1(C₁),2(C₂),m(C₃),mm2(C_{2v}),4(C₄),4mm(C_{4v}),3(C₃),3m(C_{3v}),6(C₆),6mm(C_{6v})。只 有属于这些点群的晶体,才可能具有自发极化。这 10 个点群被称为极性点群 (polar point group)²⁴。由于原子的构型是温度的函数,所以极化的状态必然随着 温度的变化而变化,这种性质被称为热电性(pyroelectric)²⁵。铁电晶体属于热电类 材料,它们另一个重要特征就是相变温度 T_c,也称为居里温度或居里点。当温 度超过居里温度时,晶体由铁电相转为顺电相,自发极化消失,没有铁电性。当 温度处在居里温度附近时,铁电体的热力学特性(介电性、弹性、光学和热学性 能)会出现反常变化,具有临界特性。例如:大部分铁电体,在居里温度 T_c附近 都有异常大的介电系数(可达 10⁴-10⁵),这种现象被称为铁电体在临界温度的"介 电反常"²³。当温度高于居里温度 T_c时,大多数铁电体的介电系数可以用居里-外斯定律(Curie-Weiss Law)表述:

$$\varepsilon = c / (T - T_0) \tag{1.4}$$

其中, c 为居里常数(Curie constant), T 为绝对温度, T₀为顺电居里温度, 或称

为居里-外斯温度,它是 ε→∞的温度。

与其他材料相比, 铁电体的特征与晶体结构的关系尤为紧密, 自发极化的出现主要是因为晶体中原子位置变化的结果, 如果从晶体结构与自发极化关系的角度出发可以将铁电体分为以下几大类: (1) 含氧八面体的铁电体(氧八面体中离子偏离中心的运动对自发极化做主要贡献); (2) 含氢键的铁电体(氢键中质子有序化导致自发极化); (3) 含氟八面体的铁电体(氟八面体中心离子偏离中心运动导致自发极化); (4) 其他离子基团(离子基团导致自发极化)。其中含氧八面体铁电体因为在生活中有着重要应用, 是铁电体研究的一个重要方向。

钙钛矿结构铁电体又是含氧八面体铁电体一个重要分支,也是目前被研究最 多和最广的铁电体材料之一,其通式为 ABO₃,其中 A 为二价或三价阳离子,B 为三价或四价阳离子,钙钛矿铁电体的自发极化主要来源于 B 离子偏离氧八面 体的运动。有关钙钛矿铁电体铁电性的来源我们以 BaTiO₃ 为例(见图 1-5)。BaTiO₃ 是最早发现的钙钛矿铁电体,其随温度发生的相变也较为复杂,其中 120°C 以上 为顺电相,在 120°C 发生铁电-顺电相变进入铁电相,自发极化沿四重轴;在 5°C 发生铁电-铁电相变,自发极化沿二重轴;在-90°C 发生铁电-铁电相变,自发极 化沿三重轴²³。在这里我们为了能更简单说明铁电极化的来源,仅以两幅图来说 明这一连续变化过程。如图 1-4 所示,Ba²⁺位于正方体的顶点,O²位于正方体各 个面的面心,Ti⁴⁺位于正方体的体心。在温度高于居里温度时,离子热运动的能 量比较高,Ti⁴⁺平均来说处于氧八面体的中心,晶体没有自发极化,处于顺电相; 当温度降到居里温度以下,随着平均热运动能量的降低,Ti⁴⁺不能再维持在氧八 面体中心的平衡位置,向位于相互垂直的三个轴的六个氧离子中的某一个偏移。 这样,晶体便沿 Ti⁴⁺偏移的方向产生自发极化,在此同时,晶体沿极化方向伸长, 晶体的结构也随之发生改变。



图 1-5 BaTiO3 晶体结构²⁶

1.3.2 磁性及磁性材料

物质的磁性是一个历史悠久的研究领域,早在三千多年前就已经受到人们的 注意。中国应该算是最早应用磁性的国家。公元前四世纪我国用磁石制成了司南, 它是世界上最早的指南针。在磁学历史上,第一部磁学专著是英国 W Gilbert 的 《论磁石》²⁷。然而,磁学作为一门科学,却到 19 世纪前半叶才开始发展,法 拉第电磁感应定律和麦克斯韦方程奠定了当代经典电磁学的基础²⁸。在 20 世纪 早期,基于原子模型对磁现象的解释得以迅猛发展。Pierre Weiss 成功地将分子 场模型引进铁磁学理论中²⁹, Paul Langevin 将 Pierre Curie 观测到的铁磁-顺磁相 变予以成功解释。在 1928 年, Heisenberg 成功地将量子力学引入到铁磁性理论 中,建立了局域性电子自发磁化的理论模型³⁰。进入 20 世纪下半叶,铁磁性氧 化物的研究得以迅猛发展。

从现在的观点来看,磁性与量子力学是密不可分的。一种材料的磁响应主要 来自于形成材料的原子。而对于原子的磁矩主要有三种来源:(1)电子的自旋: (2)轨道角动量:(3)由外加磁场导致的轨道角动量的变化。其中第一种、第二 种起顺磁性作用,第三种起抗磁性作用。在物质中,总磁性主要和两方面因素有 关:(1)各个原子/离子的磁矩;(2)磁矩之间的相互关联和耦合。如果在一种物质 中,组成它的原子没有未成对的电子,即电子成对地存在于原子中,那么这些成 对的电子的自旋磁矩和轨道磁矩方向相反而相互抵消,使得原子中总磁矩为零, 这种材料通常表现为抗磁性。若组成物质的原子有未成对的电子,则原子存在净 磁矩,根据这些磁偶极子相互作用的不同,这些物质可能表现为:(1)顺磁性 (PM);(2)铁磁性(FM);(3)反铁磁(AFM);(4)亚铁磁(FIM)。在顺磁性物质中, 原子磁矩分布混乱,系统的总磁矩为零,对外不显示宏观磁性。而反铁磁性参加, 原子磁矩按区域平行排列,产生自发磁化,对外显示宏观磁性。而反铁磁性是由 大小相等、方向相反的磁矩排列而成,磁矩相互抵消,因而系统的总磁矩为零。 亚铁磁与反铁磁性类似,只不过方向相反的磁矩大小不同,因而有部分磁矩未被 抵消,产生净剩余磁矩³¹。图 1-6 即是几种磁性的自旋排列。

9



图 1-6 几种磁性结构的示意图(自旋排列)31

磁滞回线是磁性材料的重要特征,也是表征磁性材料的最主要的手段,其可以反映出磁性材料的主要参数(如图 1-7 所示),如磁导率 $\mu = \frac{dB}{\mu_0 \cdot dH}$ (或磁化率

 $\chi = \frac{dM}{dH}$), 饱和磁化强度(B_s), 剩余极化强度(B_r), 矫顽力(H_c)以及磁能积(BH)。



图 1-7 典型磁滞回线的示意图

1.4 多铁性材料: BiFeO3

正如前文所说,经过数十年的研究和发展,多铁性材料得以迅猛发展。然而, 在所有的多铁性材料中,没有哪种材料能像 BiFeO3 这样受到人们的关注。BiFeO3 是目前唯一能在室温下工作的多铁性材料(T_N~640K T_C~1100K)³²,也是目前最 有可能付诸应用的磁电耦合材料。随着半导体工业和纳米科学技术的迅速发展, 越来越多的工作集中于关于 BiFeO3 的研究上。

早在上个世纪 50 年代末期,钙钛矿 BiFeO₃ 就已经被制备出来³³,而且在当时人们就进行了一系列我们今天仍然进行的课题——磁电耦合³⁴。然而在当时,由于制备的 BiFeO₃ 质量不过关,关于 BiFeO₃ 的性质和结构一直有很大的争议,尽管当时有很大一部分人认为 BiFeO₃ 是一种具有反铁磁和铁电性的多铁性材

料。由于早期样品质量不过关,漏电流一直很大,关于 BiFeO₃ 材料本身的本征 铁电特性一直很难测出来。直到在 1970 年 Teague 在 77K 液氮温度下,通过降 低载流子密度和浓度来降低漏电流,成功地测出 BiFeO₃ 在<100>方向剩余极化为 3.5µC/cm²,以此来推算在<111>方向剩余极化可达到 6.1µC/cm^{2 35}。这与之前人们 通过 X 射线衍射和中子衍射确定出 BiFeO₃ 属于 *R*3*c* 菱面体结构是一致的^{36, 37}。 在上个世纪 80 年代,关于 BiFeO₃ 的磁结构人们做了大量的研究,这方面的内容 我们将在下面做详细介绍。然而,在这整个几十年里,关于 BiFeO₃ 的研究并没 有重大的突破,BiFeO₃ 也就属于这样不红不紫的状态。按照常理来说,BiFeO₃ 拥有如此之高的铁电转变温度(T_c ~ 1123K),理所应当拥有很大的铁电极化值, 然而在这之前所有的人都失败了。

2003 年注定是不平凡的一年,一篇关于 BiFeO₃ 薄膜的生长以及性质的文章 将 BiFeO₃ 变为多铁材料中一个炙手可热的明星。美国马里兰大学 Ramesh 的学 生王峻岭(现新加坡南洋理工大学)用 PLD 合成了在室温下具有极大铁电极化和 强磁性的 BiFeO₃ 薄膜³⁸。如图 1-8(a)所示,是在 SrTiO₃(100) 单晶基片以 SrRuO₃ 为缓冲导电层外延的 BiFeO₃ 薄膜的电滞回线,剩余极化强度 P_r已经到达 50~60 μC/cm²,这几乎已经可以和传统铁电材料 PZT 相媲美,而且在薄膜中所获得的铁 电极化值(50~60 μC/cm²)几乎比之前块材(6.1 μC/cm²)高一个数量级 ^{35,38}。随后他 们又对外延外延的 BiFeO₃ 薄膜的磁性进行了研究,如图 1-8(b)所示,70 nm 外延 的 BiFeO₃ 薄膜的饱和磁化强度达到 150emu/cm³(约 1µ_B 每个晶胞),这一数值也比 之前块材的磁性有了很大的进步³⁹,更为重要的是这篇文章在最后测得 BiFeO₃ 薄膜在零场时的磁电耦合系数高达 3V/cm Oe。种种结果表明 BiFeO₃ 似乎是一种 很美好的磁电耦合材料:高电阻率;大铁电极化值;强磁性;相当可观的磁电耦 合系数,似乎很快 BiFeO₃就能应用在器件上了,一切只是时间问题。

11



图 1-8 (a) SrTiO₃ (100)外延 BiFeO₃ 薄膜的电滞回线; (b) 70 nm 外延 BiFeO₃ 薄膜的磁滞回线 ³⁸。

在关于 BiFeO₃ 多铁性研究中,光有实验研究显然是完全不够的,否则王峻 岭的这篇文章恐怕也没有理由能在 Science 上发表。在他的这篇文章中,Spaldin 通过第一性原理的计算指出如此大的铁电极化值来自于衬底对薄膜的应力作用, 薄膜的晶格发生了畸变,然而对于强磁性,Spaldin 也没有说出个所以然。然而, 就在两年以后,英国剑桥大学 J. F. Scott 课题组就对这一结果提出了强烈质疑, 他们认为 BiFeO₃ 本身即具有很大的铁电极化值,与衬底无关,言外之意 Spaldin 的计算只是在凑数据而已;而 BiFeO₃ 的强磁性应该来自于杂质,主要可能是 Fe²⁺ 导致的杂质⁴⁰。在同年,Spaldin 也更新了她的计算结果,证实了 Scott 课题组的 结论,BiFeO₃ 铁电极化来自于 Bi³⁺,而磁性来自于 Fe^{3+ 41}。到 2007 年,Lebeugle 首次长出块状高质量单晶 BiFeO₃,进一步证实了 BiFeO₃ 的大铁电极化值以及微 弱铁磁性⁴²。自此,关于 BiFeO₃ 的争论基本告一段落,然而对于 BiFeO₃ 的研究 掀起一个高潮。世界各国的研究人员对 BiFeO₃ 的性质做了大量研究,就目前来 看,做的最好的还是 Ramesh 组。Ramesh 组和他的合作者在 BiFeO₃薄膜以及纳 米级异质结结构中做了大量工作,目前已经可以随心所欲地控制铁电畴结构,以 此带动磁响应,这已经为以后的多铁性材料器件奠定了基础。

1.4.1 BiFeO3的相图以及可能产生的杂质

从前面 BiFeO3 研究进展概述来看,对 BiFeO3 研究很早,然而一直到 2003

年才取得重大突破,究其原因在于纯相 BiFeO₃ 极难制备,其中 Bi 离子很容易挥发,在样品的制备过程中往往 BiFeO₃ 还没完全生成就开始分解,BiFeO₃ 只能存在于一个很狭窄的温度范围内。Palai 等人对 BiFeO₃ 组分相图以及可能产生的杂质做了细致的研究,如图 1-9 所示⁴³。按照化学式来看,BiFeO₃ 应当有等量 Bi₂O₃和 Fe₂O₃,然而在高温下它又会分解为这些起始原料,如式 1.5 所示:

 $BiFeO_3 \rightarrow Bi_2O_3 + Fe_2O_3$

(1.5)

与此同时 Valant 等人发现,BiFeO₃在合成过程中很容易出现寄生相,尤其在晶 界容易团聚出现杂相⁴⁴。而且有大量文献认为BiFeO₃在空气中是处于亚稳态的, 有一些不可见的杂相会在其熔点以下温度生成⁴³,⁴⁵。而对于BiFeO₃薄膜而言, 杂相和氧空位都是很致命的,一方面它们会增强BiFeO₃的磁性,另一方面也会 导致薄膜的漏电流很大,无法测试出其铁电性⁴⁶。由此可见BiFeO₃薄膜的生长条 件非常苛刻,一点小小的参数的不同都可能造成杂相的大量生成。



图 1-9 BiFeO3 的组分相图 43

在室温下,当对 BiFeO₃薄膜加以 200kV/cm 电场时(通常是铁电极化的翻转电压),BiFeO₃会分解,产生出磁性 Fe₃O₄副产品⁴⁷。这一点是非常令人难以置信的,通常可由下式来表示:

$$6 \operatorname{BiFeO}_3 \rightarrow 2 \operatorname{Fe}_3 \operatorname{O}_4 + 3 \operatorname{Bi}_2 \operatorname{O}_3 + O \tag{1.6}$$

通过这一点,我们就不难理解在 2003 年王峻岭制备出的第一块具有极大铁电极 化值的 BiFeO₃ 薄膜的强磁性的问题。

总而言之,基于以上的讨论,我们得出结论:早期 BiFeO3 的研究缓慢在于 纯相 BiFeO3 难以获得。虽然现在我们已经可以通过各种各样的先进制备手段制

备出高质量 BiFeO₃薄膜,然而 BiFeO₃材料的成分不稳定性依然是其日后大规模 应用的最大阻碍。

1.4.2 BiFeO3 的晶体结构

在前文中我们已经提到 BiFeO₃ 属于 ABO₃ 钙钛矿结构,而大多数钙钛矿结构都采用立方体来表示结构,即使这些结构可能存在一些畸变。只有当结构畸变 过大,如六角钙钛矿结构,才不采用这种方法。

在元素离子半径的基础上,Goldschmidt设计出畸变因子这一参数来描述钙 钛矿结构的畸变程度。关于Goldschmidt 畸变因子有两个基本假设:a.组成晶体 的离子默认是球形对称的;b.晶体属于离子型晶体⁴⁸。在理想ABO₃钙钛矿结构 中,R_A,R_B,R_O分别代表A离子,B离子和O离子半径,Goldschmidt畸变因子t 如下式所示:

$$t = (R_A + R_O) / \sqrt{2}(R_B + R_O)$$
(1.7)

这表明完美的钙钛矿结构应该 t = 1, Goldschmidt 畸变因子与 1 相差越大,表明结构畸变越大。根据阳离子半径对应关系,表 1.2 列出 Goldschmidt 畸变因子与畸变类型的对应关系。

Goldschmidt factor	Effect	Structures	
t>1	A cations "too large"	Hexagonal	
1>t>0.9	Idea for Cubic	Cubic	
0.9>t>0.71	A cations "too small"	Orthothombic/Rhombohedral	
0.71>t	A and B cations same size	Corundum/Ilmenite	

根据上表中的对应关系,我们对 BiFeO₃的 Goldschmidt 畸变因子进行计算: $t = (R_A + R_o) / \sqrt{2}(R_B + R_o) = (1.63 + 1.40) / \sqrt{2}(0.64 + 1.40) = 0.84$ (1.8) 根据上述的计算结果来看,由于 BiFeO₃中 Fe 离子半径太小,晶体结构为表中第 三种情况。而通过实验检测分析,在室温下 BiFeO₃为扭曲的菱形六面体结构, 与 Goldschmidt 畸变因子计算相吻合。

关于从实验上确定 BiFeO3 晶体结构, 1969 年由 Michel 等人完成49。他们通

过 X 射线衍射分析 BiFeO₃ 单晶样品及中子衍射分析 BiFeO₃ 粉末,结果显示 BiFeO₃ 属于 *R3c* 点群,结构属于扭曲的菱形钙钛矿结构,每个菱形单元晶胞中 含有 2 个 BiFeO₃ 分子,其晶格常数为 a = b = c = 3.942 Å, α = β = γ = 89.43°或以 六角晶胞来看 a = 5.63 Å, c = 13.90 Å (其实这两种表述方式是等价的只不过对应 于菱形晶胞和六角晶胞),关于更直观的 BiFeO₃ 晶体结构示意图见图 1-10⁵⁰。同 时,Michel 等人还对各个离子的相对位移进行了详细的研究,如图 1-11 所示。 其中 Bi 离子沿[111]方向发生 0.62 Å 位移;Fe 离子沿[111]方向发生 0.23Å 位移; O 离子沿[111]方向发生 0.30 Å 位移,误差在±0.03 Å 以内,如图 1-11 (a)所示⁴⁹。 考虑到各离子沿[111]方向的位移不难看出 O 位移的本质,即 O 沿两个 Bi 在(111) 面的投影的连线移动的,由此形成三个 Bi-O 距离减小,三个增大,如图 1-11 (b) 所示。



图 1-10 BiFeO3 晶体结构示意图 50



图 1-11 (a) BiFeO3 晶体结构中各离子的相对位移; (b) (111)面上 Bi 与 O 的相对

位移

1.4.3 BiFeO3 的铁电性

在前文中关于 BiFeO₃的研究进展中,在研究早期 BiFeO₃是否是铁电体一直 是一个很有争议的话题,直到 1970 年 Teague 等人在液氮温度下测得沿<100>方 向自发极化为 3.53μC/cm² ³⁵。然而这一数值远远小于人们的期望值,从 BiFeO₃ 的晶体结构上来看,BiFeO₃拥有较大的晶格畸变(晶格畸变会导致大的电偶极矩) 和如此高的铁电居里温度。导致这一结果的原因就是所制备的 BiFeO₃样品中存 在着较大的漏电流。2003 年 Ramesh 组的王峻岭利用 PLD 技术外延的 BiFeO₃ 首 次观测到较大铁电极化(55μC/cm²),自此 BiFeO₃ 重新变为一个研究的热点,迄今 为止人们也做了大量的工作。

对于 BiFeO₃ 铁电性的来源,一般认为根本来源于 Bi 离子 6s 轨道孤对电子⁵¹, 更进一步来说是 Bi 离子沿(111)方向的相对位移,导致氧八面体随之也扭曲变形, 而由此产生的电荷偏离中心形成电偶极矩⁵²。而 BiFeO₃ 的特殊的 *R*3*c* 点群对称 性使得自发极化的方向是沿赝立方结构的 4 个体对角线的 8 个方向,如图 1-12 所 示⁵³。这使得 BiFeO₃ 电畴翻转有可能超 3 个方向转变,即 180°,109°,71°畴三 种转变,这也使得我们之后的电畴操控带来一定的困难,我们将会在后面作进一 步介绍。



图 1-12 BiFeO₃ 铁电极化方向的示意图。 P_{i}^{\pm} 代表不同方向的极化矢量 ⁵³。

1.4.4 BiFeO3 薄膜的漏电机制

虽然自从 2003 年以来第一次测得 BiFeO3 具有极大铁电极化值,在此之后随

着新制备技术的投入,制备高质量具有极大铁电极化 BiFeO₃ 已不算什么难事了, 目前 Ramesh 组已经可以在纳米尺度随心所欲地对电畴翻转,然而国内能制备出 高质量 BiFeO₃样品并不多。就像前文所说的,阻碍 BiFeO₃ 铁电性测量的最大障 碍在于其高漏电流,结合本课题所研究的 BiFeO₃ 薄膜,下文对 BiFeO₃ 薄膜的漏 电机制做简单介绍。

目前文献中对 BiFeO₃ 薄膜的漏电机制有大量的讨论,而关于其漏电机制主要分为两大类:界面处的传导和薄膜内部传导。而关于所有可能的漏电机制,目前人们最认可的漏电机制有三种:界面处的肖特基传导(Schottky emission),空间电荷限制传导(space-charged-limited conduction, SCLC)和普尔-弗兰克传导(Poole-Frenkel emission),这也是目前在钙钛矿氧化物中被观测到最多的三种机制⁵⁴。界面处的肖特基传导来自于金属电极与薄膜间的费米能级差异,这两者之间的能量差产生一个电荷必须克服的潜在的势垒,我们叫做肖特基势垒(Schottky barrier)⁵⁵。通过肖特基势垒的电荷密度可由下式所示:

$$J_{s} = AT^{2} \exp\left[\frac{\Phi}{k_{B}T} - \frac{1}{k_{B}T} \left(\frac{q^{3}V}{4\pi\varepsilon_{0}Kd}\right)^{1/2}\right]$$
(1.8)

其中*A*是 Richardson 常数, Φ 是肖特基势垒的高度, *K* 是薄膜的介电常数, *d* 是 薄膜的厚度。第二种空间电荷限制传导(SCLC)来自于薄膜内部,当电荷从电极 进入薄膜内部,空间电荷会形成一种点列阻碍这些电荷传导⁵⁶。空间电荷限制传 导的电荷密度可由下式表示:

$$J_{SCLC} = \frac{9\mu\varepsilon_0 K}{8} \frac{V^2}{d^3}$$
(1.9)

其中μ是载流子迁移率。第三种普尔-弗兰克传导(Poole-Frenkel emission)也是来 自于薄膜内部的,它是由于缺陷、杂质等使得薄膜内部出现了电子势阱,进而限 制了电荷在薄膜中的运动⁵⁷。普尔-弗兰克传导的电导率可由下式表示:

$$\sigma_{PF} = c \exp\left[\frac{E_1}{k_B T} - \frac{1}{k_B T} \left(\frac{q^3 V}{\pi \varepsilon_0 K d}\right)^{1/2}\right]$$
(1.10)

其中c是一个常数,而E₁是势阱电离能。

从式(1.8)、(1.9)和(1.10)可以看出各传导机制的特点,界面处的肖特基传导 (Schottky emission)的漏电流密度和电压的开方呈线性关系(*J*∝*V*^{1/2});空间电荷 限制传导(SCLC)的漏电流密度和电压的平方呈线性关系(*J* ∝ *V*²); 普尔-弗兰克 传导(Poole-Frenkel emission)的电导率和电压的开方呈线性关系(*σ* ∝ *V*^{1/2})。根据 所测得的薄膜的 I-V 曲线分析,并与以上三种传导机制进行拟合即可以知道薄膜 中的漏电流来自于哪种机制并在以后的实验里加以改进。图 1-13 即是 BiFeO₃ 薄 膜的 I-V 特性曲线以及用三种不同机制拟合出的数据图。



图 1-13 (a) BiFeO₃薄膜的 I-V 特性曲线;通过不同漏电流机制拟合的 I-V 特性曲线: (b) 空间电荷限制传导(SCLC), (c)肖特基势垒, (d) 普尔-弗兰克传导 (Poole-Frenkel emission)⁵⁴

1.4.5 BiFeO3的磁结构及其性质

关于 BiFeO₃ 块材的磁结构已经研究了很多年, Sosnowska 等人对于 BiFeO₃ 的螺旋磁结构进行了精细的研究^{58,59}。从本质上来说, BiFeO₃ 属于 G 型反铁磁结构, 每个 Fe³⁺由六个最近邻的反平行排列的 Fe³⁺所环绕⁶⁰, 然而最早的中子衍射的还不足以能够观测到每个自旋方向。不过即使如此,基于一种简单 G 型反铁磁结构也很难解释早期中子衍射测得的一些数据。在此基础上 Sosnowska 创造性地提出了 Fe³⁺的自旋是处于一种长程有序调制状态, 周期在 620±20 Å。

对于 BiFeO₃ 块材的磁结构更为直观的可见图 1-14⁶¹。其中 P 代表铁电极化 方向,位于体对角线的 8 个方向,而互相耦合 Fe³⁺磁矩处在一个周期约为 64nm 的摆线调制结构中,这些 Fe³⁺磁矩可能处在{121}这一系列面中的一个,这个面 包含了磁矩 *M* 以及螺旋摆线的传播矢量 *q*。对于传播矢量 *q*,可能沿着<110>系 列方向,这些<110>系列方向又包括在(111)面内,如图 1-14(a)所示。对于 BiFeO₃ 的磁结构的摆线调制结构,如图 1-14 (b)所示。我们选取传播矢量 *q* 沿[ī10]为例, 每个倾斜的 Fe³⁺对应于一个磁矩,不同位置的 Fe³⁺的磁矩受到一个长程有序的螺 旋摆线调制,周期大致为 64 nm,在宏观上磁矩相互抵消,不表现出宏观磁性。 将传播矢量 *q* 投影到(010)面上,对应的磁矩方向如 1-14(c)所示,从此图中也可 看出周期内净磁矩为零。



图 1-14 BiFeO3 晶体结构中极化方向与磁矩示意图。(a) 赝立方结构中铁电极化 P<111>与三个可能摆线传播矢量方向 q<101>。(b) 64 nm 反铁磁螺旋摆线结

构示意图。(c)投影到(010)面上的磁矩和铁电极化示意图⁶¹。

对于外延 BiFeO₃薄膜,结构与 BiFeO₃块材有所差异。通过中子散射实验, 一般认为外延 BiFeO₃薄膜是 G 型共线反铁磁结构⁶²。在外延 BiFeO₃薄膜中,Fe³⁺ 反铁磁磁矩处在{111}面内,并与铁电极化方向垂直,如图 1-15 (a)所示。图 1-15 (b)所示的是所有可能的反铁磁磁矩及铁电极化在(001)面上的投影

19



图 1-15 外延 BiFeO₃薄膜结构极化方向与磁矩示意图。(a) 赝立方结构中铁 电极化与反铁磁磁矩示意图。(b) 各种可能存在的铁电极化以及相应的反铁磁磁 矩投影在(001)面上的示意图 ⁶¹。

对于外延 BiFeO₃ 薄膜通常可以观测到的较强磁性,除了前文所说的可能引入的磁性杂质,Ederer 从本征磁结构角度做了解释⁶³。从微观结构上来看,薄膜的磁性是来源于反对称的自旋耦合所导致的磁性晶格的倾斜,即 DM 相互作用。 这种相互作用是交换相互作用与自旋轨道耦合共同作用的结果。DM 相互作用使得(111)面内共线的自旋排列发生倾斜,产生不为零的净磁矩,使得 BiFeO₃产生所谓的寄生铁磁性。如图 1-16 所示,即是未考虑和考虑 DM 相互作用的示意图。



图 1-16 BiFeO₃ 薄膜的磁性起源示意图。(a) 未考虑 DM 相互作用。(b)考虑 DM 相互作用⁶³。

至此,关于多铁性材料的概念、特征、发展以及应用已经做了大致的解释,

关于 BiFeO₃ 的结构特点以及多铁性起源的微观物理机制也有了大概了解。然而 对于最核心的问题——BiFeO₃ 晶体中可能存在的磁电耦合,我们将在下一章结 合本文的研究目的做详细说明。

第二章 本文研究目的与意义

自从上个世纪 50 年代第一次被制备出来, BiFeO3 一直被人们大量的研究。 由于属于简单钙钛矿结构, BiFeO3 是一种非常理想的研究其内部结构、电性质 和磁性质相互关联的材料。由于之前制备样品的质量问题,人们一直未能制备出 高质量的样品来研究 BiFeO3 晶体内部可能存在的磁电耦合。即使在 2003 年高质 量 BiFeO3薄膜制备出来以后,关于 BiFeO3内部的磁电耦合以及相互调控一直是 一件不容乐观的事情。正如前文所说, BiFeO3 的铁电极化一般认为主要来自于 Bi 离子 6s 轨道的孤对电子 52, 而且反铁磁性主要来自于 Fe 离子自旋 62, 如此看 来,即使 BiFeO3 内部存在磁电耦合,其耦合系数也会很小,磁电相互调控的实 用性将会大打折扣。尽管如此,关于 BiFeO3 内部的磁电耦合以及相互调控一直 是最富挑战的课题,人们做了大量的工作也取得了相当可观的结果。事情在2011 年初出现了重大转机, Ramesh 小组的一篇 PRL 上的文章对菱方相以及四方相的 BiFeO3做了详细的研究。他们通过扫描透射电子显微镜(STEM)直接观测到 Fe 离子的相对位移(见图 2-1),给出了 Fe 对 BiFeO3 的铁电极化贡献的直接证据。 进一步结合第一性原理计算,得出结论:菱方相 BiFeO3, Bi-O 与 Fe-O 分别沿[111] 方向贡献 66 和 22μC/cm²铁电极化;四方相 BiFeO₃,Bi-O 与 Fe-O 分别沿[001] 方向贡献 80 和 55μC/cm²铁电极化⁶⁴。这无疑是给关于 BiFeO3 磁电耦合以及相互 调控的研究打了一针强心针,至少从理论上和实验上而言以后的研究都是可行 的。

2.1 目前关于 BiFeO3 磁电耦合以及相互调控的研究现状

正如前文所言,关于多铁性材料 BiFeO3 最核心、最激动人心、最富挑战性的工作即在于其晶体内部可能存在的磁电耦合效应以及相互调控。从 2003 年王 峻岭第一次制备出具有极大铁电极化值 BiFeO3 薄膜到现在,人们的研究中心也 早已转移到对 BiFeO3 晶体内部磁电耦合研究中,当年只要制备出纯相的 BiFeO3 即可以发一篇 SCI 的时光一去不复返了。

22

就目前的研究进展来看,人们已经在 BiFeO3 磁电耦合方面做出了大量的出 色的工作,限于本篇论文的结构安排以及篇幅的原因,我不能对这些工作做面面 俱到的非常详细的介绍,不过我会按照时间发展做一个大致的梳理和简介。



图 2-1 第一性原理以及高分辨扫描透射电子显微镜对四方相 BiFeO3 铁电性分析的示意图。(a) 通过第一性原理计算获得的菱方相和四方相中 Bi 离子和 Fe 离子相对于氧八面体的相对位移。(b) 高分辨扫描透射电子显微镜中 Bi 离子和 Fe 离子的相对位移⁶⁴。

还是从 2003 年王峻岭制备出同时具有极大铁电极化值和强磁性说起,这在 当时而言无疑是一个爆炸性的新闻,天生互斥的磁和电竟然被摁在了同一种材料 之中。接下来人们纷纷想开始下一步工作:对 BiFeO3 内部的磁有序和铁电有序 进行相互调控,如果这可以实现,这绝对是科学界里程碑式的进步。为何这是如 此的重要,最终的原因是人类很"贪婪",目前磁存储技术和铁电存储技术已经 在当今社会得到了广泛的应用,而如果能使这两项技术结合,那么即可以实现磁 场控制电偶极矩,电场控制自旋状态,这绝对是不得了的事情。然而随着 BiFeO3 研究的进一步深入,人们发现关于 BiFeO3 的强磁性属于一个"乌龙事件",BiFeO3 从结构上来看是反铁磁的,根据 D-M 相互关系宏观上只表现出微弱的铁磁性^{40,41,63}。

23

理论物理学家也从 BiFeO₃ 的结构上来研究其可能存在的磁电耦合效应。 Spaldin 通过 D-M 相互关系分析出 BiFeO₃ 在宏观上表现出微弱铁磁性的原因, 并进一步得出电场操纵磁性翻转的条件⁴¹。Ramesh 小组的 Zhao 等人通过压电显 微镜(piezoelectric force microcopy, PFM)观测铁电畴,基于 X 射线二向色谱(X-ray linear dichroism, XLD)的光电子发射显微镜(photoemission electron microcopy, PEEM)观测反铁磁畴的结构变化,首次在室温下观测到单晶 BiFeO₃ 中反铁磁畴 在电场作用下发生翻转⁶⁵。如图 2-2 所示,即为 BiFeO₃ 晶体在电场作用下铁电极 化发生不同方向转变所对应的反铁磁畴变化。Catalan 等人也在实验上通过观察 BiFeO₃ 的面内,面外的铁电畴,并与传统铁电体进行对比,最终发现在其畴壁 中存在着强的磁电耦合,并提出了相应的模型⁶⁶。



图 2-2 (001)方向单晶 BiFeO3 晶体结构,铁电极化以及反铁磁面的示意图。(a) 未加电场的铁电有序与磁有序示意图。(b),(c),(d)分别为加电场后转变为 180°, 109°,71°电畴所对应的反铁磁结构 ⁶⁵。

既然在理论上和实验上都已经证明 BiFeO₃ 晶体确实存在着磁电耦合,人们 再一次将研究兴趣关注于电磁调控上。目前关于 BiFeO₃ 的电磁调控工作主要分 为两大方面。第一方面工作主要在于通过 BiFeO₃ 进行改性,使其具有较强磁性, 以实现电对磁的调控。目前关于 BiFeO₃ 磁性增强改性工作主要有减小其颗粒大 小或通过离子掺杂打破其螺旋磁矩结构以此来显示宏观磁性^{67, 68, 69, 70}。然而目 前关于 BiFeO₃ 所表现出来的宏观磁性还比较有争议性,有很多研究组认为这不
属于 BiFeO₃ 的本征性质,且没有重复性,可能来自于杂质,缺陷等等^{47,71},目前在这方面还没有非常可靠、出色的工作报道。

另一方面的工作思路主要是利用 BiFeO₃ 的反铁磁性作为钉扎层,在上面沉积铁磁层,以此来构成一个简易的交换偏置(exchange bias) 装置。通过外部电场对 BiFeO₃铁电极化的调控来带动其反铁磁畴的翻转,进而以达到操纵铁磁层磁性⁷²,⁷³。从目前的研究进展来看,大量可靠而出色的工作都是基于此种思路。

Wu 等人选用 $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ 作为铁磁层和导电层,上面沉积一层 BiFeO₃ 作 为钉扎层,通过施加电压 VG 改变 BiFeO3 铁电极化,同时测定电阻随着施加电压 VG的变化,具体实验装置示意图如图 2-3 所示⁷⁴。尽管此种装置很好地实现了电 对交换偏置的可逆操控,然而这一切都只是在低于室温条件下所实现的,当然这 与 La0.7Sr0.3MnO3 与 BiFeO3 之间相对特殊的交换耦合机理有关75。Chu 等人通过 在 BiFeO3 上生长 CoFe 铁磁层,通过压电显微镜(piezoelectric force microcopy, PFM)来操纵铁电畴以及铁电极化,基于 X 射线磁圆二色性谱(X-ray magnetic circular dichroism, XMCD)的光电发射显微镜(photoemission electron microcopy, PEEM)观测 CoFe 的磁性。在这里通过对 BiFeO3 施加电场发现 CoFe 的磁场方向 旋转了 90°,以此实现了电对磁的调控⁷⁶。然而此类方法的操纵与读取都需要依 赖于高精度的工具,且成本比较高,很难在实际中应用。在 2011 年 Heron 等人 在室温下在铁磁层/多铁层异质结结构中实现电场导致的磁性的翻转⁷⁷。通过测定 与 BiFeO3 多铁层的耦合 Co0.90Fe0.10 铁磁层的各向异性磁电阻(anisotropic magnetoresistance, AMR)随外加电场变化,以此来观测电场对磁矩的可逆的操控。 如图 2-4(a)所示, 施加电场对于各向异性磁电阻造成了很明显的可逆的变化,这对 应于 CoFe/BFO 界面处的磁电耦合势必也随着电场发生变化,如图 2-4(b)。这项 开创性的工作对于多铁性 BiFeO3 在自旋电子学上的应用是一个重大进步,下一 步人们的工作即可以将自旋阀结构与 BiFeO3结合起来了。Allibe 等人将 BiFeO3 的交换偏置与自旋阀结构有机的结合到一起,如图 2-5 所示即为基于 BiFeO3 交 换偏置特性的自旋阀结构示意图以及施加电场后对应的巨磁电阻效应(gaint magnetoresistance effect, GMR)曲线⁷⁸。尽管这是第一次将 BiFeO3 交换偏置特性在 实验上与自旋阀结构相结合,但在这里还是有不足之处:第一,虽然此工作中为 了得到良好的铁电特性 BiFeO3薄膜,先长了一层较厚掺 Mn 的 BiFeO3薄膜,再

在上面与铁磁层耦合处长一层较薄 BiFeO₃ 薄膜,然而交换偏置效应是一种界面 效应,真正参与磁电耦合的还是界面处的 BiFeO₃ 薄膜;第二,此工作中的巨磁 电阻效应太小(<1%)且电场的调控是不可逆的。



图 2-4 (a)分别为高场(2000 Oe)、低场(20 Oe)以及施加电压(130kV/cm, -130kV/cm) 各向异性磁电阻相应。(b), (c)分别对应于 CoFe/BFO 异质结界面处施加电场前后 磁电耦合示意图 ⁷⁷



图 2-5 (a) 基于 BiFeO3 交换偏置特性的自旋阀结构示意图。(b) 不同电压施加在 BiFeO3 上所对应的巨磁电阻效应曲线⁷⁸。

自此,我已经简单地把目前利用多铁性 BiFeO₃进行磁电调控的研究工作进行了介绍,虽然这些研究工作还存在着一些不足之处,但是我们也很清楚地看到相比于之前的工作,这已经是很大的进步,而相关方面的工作也在迅猛地发展,我相信在不久的将来基于多铁性 BiFeO₃的自旋电子学器件将会很快研制成功被投入实际应用之中。

2.2 本论文工作的意义、目的和内容

综上所述,随着传统半导体技术的快速发展,目前已经快达到其发展的极限。而多铁性材料的出现,为未来新型非易失性存储器奠定了新的方向。基于目前已经被广泛应用的铁电存储器(ferroelectric random access memories, FeRAMs) 和磁随机存储器(magnetic random access memories, MRAMs),基于多铁性材料的的非易失性存储器有望结合这两种存储器的优点并有可能在单个器件实现四态⁷⁹。而利用多铁性材料制备的磁电随机存储器(magnetoelectric random access memories, MEREM)最简单的思想即是利用多铁性材料与铁磁性材料的界面耦

合,以电场带动多铁性材料的铁电性进而影响到铁磁性材料的磁性,进而改变其磁电阻⁸⁰。简单的磁电随机存储器示意图如图 2-6 所示。



图 2-6 磁电随机存储器(magnetoelectric random access memories, MEREM)单元的简单示意图。其中信息存储于蓝色磁性层,数据读取是通过测量自旋阀结构的磁

电阻获得的,数据的写入通过对多铁层施加电场⁸⁰。

尽管多铁性材料可以制备出性能如此强大的磁电随机存储器,然而在自然界 环境中,多铁性材料却少之又少,能在室温下工作的单相多铁性材料也只有 BiFeO3这一种。基于前文介绍的关于 BiFeO3磁电耦合及相互调控的研究进展中 我们可以看到,一方面这方面的工作结果并不是十分理想,另一方面这部分的工 作更多的是基于单晶薄膜方面的,这也为以后的应用增加了成本,而且也不能半 导体工业广泛应用的硅基 CMOS 工艺兼容。

因此本论文着重于研究硅基多晶 BiFeO₃ 薄膜的制备以及相关磁电特性的研究。从工作思路上来看,主要分为两部分。第一部分主要是关于多晶 BiFeO₃ 薄膜的制备以及性能的研究,我们需要制备出既有比较大的交换偏置场也有较大铁电极化值的多晶 BiFeO₃ 薄膜,为之后的研究打下基础。第二部分即充分利用之前制备的多晶 BiFeO₃ 薄膜进行磁电特性及相互调控研究,并与单晶 BiFeO₃ 薄膜进行磁电特性及相互调控研究,并与单晶 BiFeO₃ 薄膜

本论文的具体内容安排如下:

第1章 阐述了多铁性材料的研究背景及其类型,着重介绍了多铁性材料的研究 现状,研究意义。同时也对本论文研究的多铁性 BiFeO₃ 材料的研究背景 及研究现状做了详细的介绍。

第2章 本论文工作的意义,目的和内容。这章主要介绍 BiFeO3 内部存在的磁电

耦合及相互调控的研究现状和研究意义,并引出本文研究工作的意义, 目的和内容。

- 第3章 关于本文研究的多晶 BiFeO₃ 薄膜的具体生长手段以及可能涉及的表征 手段的简单介绍。
- 第4章 多晶 BiFeO3 薄膜的生长条件摸索以及相关交换偏置,铁电特性研究。
- 第5章 相应的B位Mn离子掺杂以及A位La掺杂对于BiFeO3薄膜的改性研究。
- 第6章 利用已有的即具有较大交换偏置又有良好铁电性能的 Bi_{0.9}La_{0.1}FeO₃ 与铁 磁性 Co 进行耦合,通过施加电压调节交换偏置的研究。
- 第7章 对全文的研究工作进行总结,就已完成的工作的不足之处进行总结以及 将来进一步工作的展望。

第三章 多铁性 BiFeO3 薄膜的生长和性质表征

随着目前科学技术的快速发展,对器件的小型化和高集成度提出了越来越高的要求,薄膜器件已经是现在的大势所趋,各种各样的薄膜制备方法也被发展起来,在这里我们采用激光脉冲沉积法(pulsed laser deposition, PLD)制备多铁性 BiFeO₃薄膜。

3.1 关于激光脉冲沉积系统简介

自从上个世纪 1987 年成功制备出高温超导膜,用于膜制造的 PLD 技术就受到了广泛赞誉和人们的巨大关注。然而 PLD 技术并不是从诞生之初就具有如此 大的竞争力,PLD 技术是伴随着一系列关键科学技术的进步(例如激光技术、 真空系统)而得以迅猛发展的。

从 PLD 系统的设备来看,这并不是一个很复杂的薄膜生长系统,如图 3-1 所示。这套系统通常配备有抽气泵(通常为二级真空系统,包括分子泵和机械泵) 的真空沉积腔,靶托和旋转台,基片加热台以及其他一系列可以控制沉积过程中 参数(如气体流量、分压)的设备。另一个令 PLD 系统在薄膜沉积方面如此万 能的因素是其一般使用激光来蒸发材料。通常情况下 PLD 系统都需要配备一整 套光学设备,包括光阑,衰减器,反射镜以及将激光束聚焦并引入沉积腔的透镜。

尽管从 PLD 系统的设备上来看比较简单,然而它的原理却是很复杂的物理 过程。简单而言,通过 PLD 制膜即是利用高能脉冲激光束聚焦于靶材表面,使 靶材表面产生高温熔蚀,进一步产生高温高压等离子羽状物,等离子羽状物定向 局域膨胀发射,在衬底上沉积成膜。尽管从原理上来讲高温高压等离子羽状物在 沉积腔内的成膜过程是一个非常理想和完美的过程,但在实际操作过程中总是还 有一些复杂的现象出现,关于这部分沉积机理方面更详细的内容可见参考文献^{81, ⁸²。尽管在原理上来说 PLD 成膜过程比较复杂,在具体实际操作中,我们只需要 不断优化几个参数来实现高质量的薄膜样品,包括衬底温度,激光能量密度,靶 基距,背底真空和气体分压等等。}



Pulsed Laser Deposition

图 3-1 标准激光脉冲沉积(pulsed laser deposition, PLD)系统的示意图。左下角是 靶材离子羽状图的照片⁸²。

通过 PLD 系统制备薄膜不仅仅在于操作简单,它还有其他许多优点:

- (i) 几乎是万能的,可以制备任何薄膜材料,这也是其最大的优点。从氧化物, 金属,半导体甚至是高分子聚合物,统统不在话下。不像分子束外延 (molecular beam epitaxy, MBE)和化学气相沉积(chemical vapor deposition, CVD),所要获得的薄膜材料的每一种元素的前驱体都要准备。
- (ii) 很容易制备出和靶材(甚至包涵易挥发的元素)成分一致的薄膜样品。由于激 光脉冲的高频率及高能量,薄膜与靶材成分一致性符合得很好。
- (iii) 由于激光的高能量密度所产生的等离子羽状物高离子浓度和速度,这可以加速晶体形成,降低沉积所需温度。
- (iv) 由于 PLD 在薄膜制备方面是一种清洁,低成本的方法,且制备不同薄膜只需要变换不同靶材,因此在制备异质结、超晶格材料中有着不可比拟的优势。

尽管如此,PLD 系统仍然存在着一些不足之处,例如成膜面积太小,成膜 厚度不够均匀,成膜过程中容易发生颗粒积聚,但这一切都不妨碍 PLD 在薄膜 制备技术中的强大作用。

本论文中采用的 PLD 系统为实验室购买的商业产品,主要由两部分构成:激光器和真空沉积系统。其中 KrF 准分子激光器购自美国相干(Coherent)公司,激光波长 248 nm,最高功率可达 800 mJ,频率范围为 1-50 Hz。真空沉积系统购自于中科院沈阳科学仪器股份有限公司,型号为 PLD-300a 型,采用机械泵和分子

泵两级真空系统,极限真空: 6.67×10⁻⁵ Pa,基片最高温度 800 ℃。

3.2 激光脉冲沉积法(pulsed laser deposition, PLD)制备 BiFeO3 薄膜 样品

3.2.1 靶材的制备

我们在前文已经指出,利用 PLD 技术可以制备出与靶材成分高度一致的薄膜样品,因此高质量的靶材对制备高质量薄膜至关重要。我们的靶材均是采用溶胶凝胶法(sol-gel)制备的。在这里我们采用溶胶凝胶法在于其操作简单且化学均匀性好,利于掺杂。

制备 BiFeO₃ 薄膜的所用到的靶材为 Bi_{1.05}FeO₃,其中 Bi 过量 5%是为了弥补 高温带来的 Bi 挥发。在这里我们采取酒石酸作为络合剂,因为酒石酸有利于在 较低温度下合成纯相 BiFeO₃⁸³。首先将分析纯的 Bi(NO₃)₃ 5H₂O 和 Fe(NO₃)₃ 9H₂O 按所需的化学量计量比溶于去离子水中,并滴加少量硝酸,使得两者完全溶解。 然后加入与金属阳离子量等同物质的量的酒石酸作为络合剂,磁力加热搅拌至液 体完全被蒸发,烧杯中只剩下干凝胶,放入干燥箱中 160 °C 干燥大约 6 小时。 将干燥后的干凝胶盛入坩埚中,以 5 °C/min 升温至 600 °C,600 °C 保温 4h,然后 自然降温。将预烧后得到的棕红色粉末放入研钵中,加入 1-2 滴粘结剂,研磨均 匀。接下来将研磨后的粉末放入 40 mm 模具中,以 40 MPa 压强压成片状。最后 把压得的圆片放入炉子中 5 °C/min 升温至 800 °C,800 °C 保温 2h,然后自然降温 即得 BiFeO₃靶材。

3.2.2 BiFeO3 薄膜制备

BiFeO₃薄膜我们采用 PLD 方法制备。靶材与样品之间的距离为 5 cm,激光 能量的为 300 mJ。当衬底温度加热到需要的温度时,调节氧气流量和闸板阀得 到所需要的氧分压,然后准分子激光器的激光经过聚焦打在 BiFeO₃靶材上,经 过几分钟的沉积过后降温到 550 ℃ 原位退火 0.5h,然后在一个大气压下降温。

为了测量 BiFeO3 薄膜得铁电性能和漏电特性,利用掩模板,把直径为100 μm

的 Pt 由 PLD 溅射到薄膜表面,由此形成薄膜电容器。

3.3 样品性质表征

由于样品的表征都是交由实验技术人员测得,还有一部分是在校外进行测试,更为重要的这些具体操作以及设置也不是本篇论文中的研究重点,因此在这里只对涉及到的一些比较重要的表征手段做原理性介绍,并不涉到具体操作。 3.3.1 结构分析:X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD),透射电子显微镜(transmission electron microscope, TEM)

1912 年德国物理学家劳厄(Laue)提出了一个很重要的科学预见:当一束 X 射线通过晶体时将发生衍射,射线的强度在某些方向得以加强,在其他方向减弱。 之后英国物理学家布拉格(Bragg)父子在成功测得 NaCl、KCl 的晶体结构的同时, 提出布拉格公式(Bragg's Law)

$2d\sin\theta = n\lambda$

(3.1)

其中 λ 是 X 射线波长, d 是晶体面间距, θ 为衍射角。这个公式就是利用 XRD 来测定晶体结构的根本。一般来说, 当 X 射线通过晶体时, 当 X 射线与晶体面 间距满足布拉格公式后即会发生布拉格衍射,产生特定的衍射图形,如图 3-2 所 示。任何一种晶体物质的衍射数据都是其晶体结构的特殊反映。如果不同物相混 合在一起,它们各自的衍射数据将会同时出现,不会相互干扰。

人们目前已经制定了已知物相的衍射数据和图谱(即由国际粉末衍射标准委员会编制的标准物相衍射数据库,俗称 pdf 卡片),我们只需要将样品测得的数据与 pdf 卡片进行对比,即可知道制备出的样品是什么物质。当然 XRD 的作用远不止于此,还有一些通过 Rietveld 精修的方法可以把晶体内部全面挖掘出来。



图 3-2 布拉格衍射的示意图

透射电子显微镜(transmission electron microscope, TEM)是利用经加速和聚 集的电子束投射到较薄样品表面,电子与样品表面原子发生碰撞改变方向发生立 体散射,形成明暗不同的影像。由于 TEM 的分辨率高达 0.1~0.2 nm,可以观察到 光学显微镜观察不到的结构,目前被广泛应用于纳米材料的结构表征中,关于 TEM 更详细的信息可参阅参考文献⁸⁴。

3.3.2 磁性测量: 振动样品磁强计(vibrating sample magnetometer, VSM)

BiFeO3 薄膜的磁性以及耦合铁磁层的磁性由振动样品磁强计(vibrating sample magnetometer, VSM)测量。

VSM 是基于法拉第电磁感应定律(Faraday's Law),即闭合线圈中磁通量发生 改变即会在线圈中产生感应电动势,对于截面面积为 a 的 n 匝线圈,其感应电动 势可表示为:

$$V = -na\frac{dB}{dt} \tag{3.2}$$

由于 $\Delta B = \mu_0 M$,因此当我们把磁性样品放入线圈时,上式变为 $V = -na\mu_0 M / dt$ 。

一个典型的 VSM 示意图如图 3-3 所示,包括一对可以产生直流磁场的电磁 铁以及获取样品信号的线圈。处于直流磁场中的样品可以看为磁偶极子,在振动 单元的驱动下以一定频率振动,而一组串联反接的探测线圈在样品周围感应磁偶 极子场的变化即可以得到正比于样品磁化强度的感应电动势,从而测定样品的磁 化强度(M)和磁场强度(H)的关系。

本论文中使用的为南京大学固体微结构国家实验室的 Microsense EV7 型的 VSM,灵敏度可达 1×10⁻⁶emu,并可做变温以及变换角度测量。



图 3-3 振动样品磁强计的结构示意图

3.3.3 铁电性能测量: 铁电测试仪

铁电测试仪是目前测定铁电材料性能最有效、最直接的的仪器,其主要测量 功能即是测量铁电材料的电滞回线,即 P-E 曲线(P 为铁电极化强度,E 为所对应 的电场)。正如前文中所言,电滞回线是铁电材料最重要的特征,也是判断材料 是否具有铁电性的判据之一。从电滞回线中可以得到饱和极化强度(P_s),剩余极 化强度(P_r),矫顽场(E_c)和铁电极化强度疲劳等重要参数。

目前来说,铁电测试仪的工作原理主要是基于 Sawyer-Tower 电路,如图 3-4 所示。铁电材料被等效为一个电容 C_x 和一个恒定电容 C_y 串联成一个回路(C_y $\gg C_x$),通过电路分析可得:两个电容所带电量相等,即 $Q_x = Q_y$ 。而对于电容而言, Q=UC,所以:

$$U_{y} \cdot C_{y} = U_{x} \cdot C_{x} \tag{3.3}$$

$$U_{y} = \frac{U_{x}C_{x}}{C_{y}} = \frac{Q_{x}}{C_{y}} = \frac{AD}{C_{y}} \propto D$$
(3.4)

其中 U_x, U_y 是铁电电容与恒定电容两端的电压。A 是铁电材料的电极面积, D 是电位移。

因为电极面积 A 和电容 C_y均是己知的,则 A/C_y为常数,由上式(3.4)可得 D 与 U_y 成正比。一般对于铁电材料而言, $\varepsilon_r \gg 1$,所以 D \cong P,所以认为 U_y 与极 化强度 P 成正比,而此恒定电容的电压 U_y 接到示波器的垂直偏转电极上,使示 波器的垂直幅度与极化强度 P 成正比。同时示波器的水平偏转电极接到铁电材料 的两端,因为 $C_y \gg C_x$,所以 $U_x \gg U_y$,所以示波器的水平幅度正比于铁电材料 两端电压 U_x,由此可以在示波器上观察到电滞回线。



图 3-4 Sawyer-Tower 电路示意图

当然,铁电测试仪远远不止于此,在 Sawyer-Tower 电路还是存在着噪音与 近似,而目前市面的商业铁电测试仪拥有着很高的精度,而铁电体本身也存在着 各种缺陷和氧空位可能会对测试造成假象,最著名的当属于香蕉皮测出的相当逼 真的电滞回线⁸⁵,这些都需要我们从铁电体的本质以及仪器的测量原理来仔细分 析,关于这方面的详细内容可参阅参考文献⁸⁶。

本论文中所用的铁电测试仪为美国 Radiant 公司的 Precision LC unit 系列产品。在测试前,采用掩模板的方法将直径为 100 µm 的 Pt 电极溅射到薄膜表面,用探针分别连接薄膜的顶电极和底电极,来进行电滞回线的测量,结构示意图见图 3-5。



图 3-5 BiFeO3 铁电测试的结构示意图

除上文介绍的几种表征手段之外,本论文还拉曼光谱分析(Horiba Jobin Yvon LabRAM HR 800, 785 nm 激发波长,室温条件下),X 射线光电子能谱(X- ray photoelectron spectroscopy, XPS)表征(ThermoFisher SCIENTIFIC, Al Ka 源, hv = 1486.6 eV)以及其他一些表征手段,由于不是对 BiFeO3 电磁调控的主要表征手段,只是对其结构的辅助表征,在此不作介绍。

第四章 多晶 BiFeO3 薄膜的交换偏置以及铁电性研究

众所周知, BiFeO₃ 是目前唯一的在室温下同时具有铁电有序和反铁磁有序 的单相多铁性材料³²。而在目前多铁性 BiFeO₃ 薄膜的应用中更多的将其作为钉 扎层,外部与一层铁磁层耦合,用电场带动 BiFeO₃内部的铁电畴翻转,进而带 动其内部的反铁磁磁矩的转动,由此导致铁磁层磁化方向的改变,从而实现信息 的写入⁸⁷。

本章主要从两方面对多晶 BiFeO₃ 薄膜进行研究,一方面从磁性方面,制备 出具有交换偏置效应的 BiFeO₃/铁磁层结构,另一方面从铁电性方面制备出具有 较小漏电流的,具有较大铁电极化值的 BiFeO₃ 薄膜。最后可以将这两者结合起 来,制备出既有较大交换偏置场又有较好铁电性能的 BiFeO₃ 薄膜,为之后的 BiFeO₃ 薄膜磁电调控打下基础。

4.1 纯相多晶 BiFeO3 薄膜的制备以及与 Ni81Fe19 交换偏置效应

关于 BiFeO₃ 薄膜作为反铁磁层的交换偏置效应的研究有很多,然而这些研 究基本是都是将单晶 BiFeO₃ 外延到 SrTiO₃ 基片上的^{88,89,90}。然而在目前半导体 电子工业中,绝大部分还是基于硅。最近,Hauguel 等人报道了在 Pt 覆盖的 Si 上生长多晶 BiFeO₃ 薄膜并首次观测到基于多晶 BiFeO₃ 薄膜的交换偏置效应⁹¹。 然而他们所制得的薄膜质量还不高且有杂相产生,并且 Pt 的成本也比较高。因 此在以后工业化大规模应用必须探索出一种低成本的并且可以制造出高质量多 晶 BiFeO₃ 薄膜的方法。

在这里我们成功地利用 LaNiO₃ 作为缓冲层在硅片上长出多晶 BiFeO₃ 薄膜, 并在室温下观测到其与 Ni₈₁Fe₁₉ 耦合的交换偏置效应,最大可达 61 Oe。

我们所制备的多层 BiFeO₃/Ni₈₁Fe₁₉磁性异质结的结构示意图如图 4-1 所示。 其中 LaNiO₃和 BiFeO₃使用 PLD 沉积在经过氧化的 Si(100)基片上,因为 BiFeO₃ 无法直接沉积在 Si 片上,首先需要沉积一层 LaNiO₃作为缓冲层,因为 LaNiO₃ 的晶格常数为 3.84 Å⁹², BiFeO₃ 的晶格常数为 3.96 Å⁹³,两者非常接近。在沉积过 程中,靶基距为 6 cm,激光能量为 300 mJ,频率为 5 Hz。其中 LaNiO₃ 的沉积温 度为 850 °C,激光脉冲为 1000 个脉冲,氧气流量为 20,分压为 40Pa。BiFeO3 的沉积温度为 800 °C,激光脉冲为 1000 个脉冲,氧气流量为 20,分压为 2Pa。 在 PLD 沉积完多晶 BiFeO3 薄膜,通入 1 个标准大气压中 550 °C 退火半个小时,然后自然降温。沉积完成后我们将薄膜放进磁控溅射腔中,在室温下一层很薄的 Ni₈₁Fe₁₉铁磁层在 150 Oe 磁场下沉积到薄膜表面,随后一层 5 nm 的 Ta 层覆盖在 Ni₈₁Fe₁₉铁磁层以防止其被氧化。



图 4-1 BiFeO3/ Ni₈₁Fe19 多层膜结构示意图

图 4-2 是 LaNiO₃, LaNiO₃/BiFeO₃, LaNiO₃/BiFeO₃/NiFe/Ta 的 XRD 图谱。 从图 4-2(a)可以看出,所有的峰都符合 LaNiO₃ 的 *R-3c* 结构(PDF# 88-0633),没 有杂相峰的出现。如图 4-2(b)所示,除了一些 LaNiO₃ 的峰,剩下的都是 R-3c 结 构的 BiFeO₃ 的峰(PDF# 86-1518)。就我们所知,在表面氧化的硅片上直接生长 BiFeO₃ 薄膜是很困难的,这也间接证明 LaNiO₃ 对于 BiFeO₃ 的晶化是一种非常 有效的缓冲层。当在 BiFeO₃ 上沉积 NiFe 和 Ta 后,XRD 如图 4-2(c)所示,由于 NiFe 层很薄,Ta 是非晶的的,因此在 XRD 上并不能看出来。



图 4-2 (a) LaNiO₃ (b)LaNiO₃/BiFeO₃ (c) LaNiO₃/BiFeO₃/NiFe/Ta 的 XRD 图。 其中星号 "*" 表示是 LaNiO₃ 的衍射峰,其余的为 BiFeO₃ 的衍射峰。

图 4-3 是多晶 BiFeO₃ 薄膜不同区域的表面形貌图: (a) BiFeO₃ 薄膜的中心区 域: (b) BiFeO₃ 薄膜的边缘区域。由于在 PLD 真空腔的沉积过程中,基片是旋转 的,而激光入射以及靶基距都是固定的。激光的能量并不是均匀分布的,中心能 量较高边缘较弱,这也造成了薄膜生长时中心区域与边缘区域的差异,中心区域 的薄膜比边缘稍厚,而粗糙度上也存在差异。对于薄膜中心区域和边缘区域的均 方根粗糙度(R_{rms})分别为 2.2 nm 和 1.0 nm,相比于在 Pt 覆盖的 Si 上用磁控溅射 长的多晶 BiFeO₃ 薄膜(9 nm)要小很多 ⁹¹,这也间接证明了利用 LaNiO₃ 作为缓冲 层可以长出高质量的多晶 BiFeO₃ 薄膜。就表面形貌上来看,薄膜中心区域和边 缘区域都表现出相似的颗粒状形貌,平均颗粒大小在 50 nm 左右。



图 4-3 BiFeO₃薄膜(1.5 cm×1.5 cm)的原子力显微镜(atomic force microscope, AFM)图像(2 μm×2 μm): (a)中心区域; (b)边缘区域

由于透射电子显微镜(transmission electron microscope, TEM)是表征微观结构的强有力的工具,我们通过 TEM 仔细研究了 SiO₂/LaNiO₃, LaNiO₃/BiFeO₃, BiFeO₃/NiFe 以及 Si/ SiO₂/LaNiO₃/BiFeO₃/NiFe/Ta 多层膜整体的截面图, 所示。图 4-4(a)所示的是 Si/ SiO₂/LaNiO₃/BiFeO₃/NiFe/Ta 多层膜整体的截面图, 从图中我们可以很清楚地分辨出 LaNiO₃, BiFeO₃ 以及 NiFe/Ta 层,LaNiO₃ 和 BiFeO₃ 的厚度大概分别为 30 nm 和 80 nm。图 4-4 (b)-(d)所示的是各个界面的高 分辨 TEM 照片(HRTEM)。图 4-4 (b)所示的是 SiO₂ 和 LaNiO₃ 的界面,一层很薄 的大概有 5 nm 的非晶层可以很明显的看到,然后是多晶的 LaNiO₃层,很明显的 可以看出具有随机取向的晶格条纹。类似的现象在外延 SrTiO₃薄膜与 Si 的界面 处也观测到了^{94, 95, 96}。从图 4-4 (c)可以看出,BiFeO₃ 与 LaNiO₃之间并没有很明 显的分界面,而且一些晶格条纹从 LaNiO₃ 晶体层拓展到 BiFeO₃层了,这表明了 BiFeO₃ 的晶粒已经在 LaNiO₃缓冲层上外延生长了,因为二者同属钙钛矿结构并 且具有非常相近的晶格常数 ⁹², ⁹³。如图 4-4 (d)所示,靠近界面的 NiFe 层的晶格 条纹的间隔大概在 2.08 Å,与(111)面的金属 NiFe 符合,因此在界面处可能的被 氧化的 NiFe 可以被忽略。



图 4-4 在表面氧化的 Si(100)基片上生长的 LaNiO₃/BiFeO₃/NiFe/Ta 多层膜的 界面 TEM 图像: (a)低放大倍数的多层膜的界面图像 (b)SiO₂/LaNiO₃ (c) LaNiO₃/BiFeO₃ (d) BiFeO₃/NiFe 界面的高分辨 TEM 照片。其中(b)图中的箭头标 明的是无定形层, (c), (d)中箭头标明的是界面层。 一系列不同厚度的 NiFe 层被沉积到 BiFeO₃薄膜表面,相应的磁滞回线(*M-H*) 如图 4-5 所示。很明显地可以看出来,所有的磁滞回线均表现出沿磁场负方向的 偏移(交换偏置效应, exchange bias)以及与单纯 NiFe 层相比的矫顽力的增强。对 应于 3.6 nm, 4.5 nm 和 5.0 nm 的 NiFe 层的矫顽力 $H_{\rm C}$ 和交换偏置场 $H_{\rm E}$ 分别为 14.0 Oe, 10.0 Oe, 10.1 Oe 和 23.8 Oe, 18.9 Oe, 15.9 Oe。为了进行对比, 在同 样条件在我们在 Si 片上也制备了相同的 NiFe 层, 矫顽力 Hc 不超过 0.5 Oe 而且 没有交换偏置效应的出现。图 4-5 的左上角是矫顽力 Hc 和交换偏置场 HE 随着 NiFe 厚度的变化关系,从图中可以很明显的看出随着 NiFe 厚度从 3.6 nm 增长到 5.0 nm 交换偏置场随之下降,这与一般认为的交换偏置随着铁磁层厚度增加而下 降的关系是保持一致的97,98。这反应了交换偏置效应属于一种界面效应,同时也 揭示了交换偏置的本质是铁磁层的塞曼能量与铁磁/反铁磁耦合能量的一种竞争 关系⁹⁹。关于 NiFe 层的矫顽力的增强,原因就比较复杂了,这与铁磁层、反铁 磁层薄膜质量,界面处的微结构以及缺陷分布都有很大关系,在此我们无法进行 更深入的研究。我们还进一步研究了多晶 BiFeO3 薄膜的交换偏置效应,发现交 换偏置的大小同时也与 BiFeO3 薄膜的厚度有很大的关系, NiFe 厚度为 3.6nm 的 BiFeO₃/NiFe 多层膜的最大的交换偏置场 H_E可在 BiFeO₃薄膜厚度为 40 nm 时达 到 61 Oe,关于这部分的详细机理我们会在后面做详细研究。



图 4-5 室温下 Si/SiO₂/LaNiO₃/BiFeO₃/NiFe/Ta 多层膜的磁滞回线。左上角的是矫 顽力 H_C和交换偏置场 H_E随 NiFe 层厚度变化关系,右下角是 BiFeO₃ 薄膜的电滞 回线。

尽管就目前而言已经有大量的文献有关于 BiFeO₃交换偏置机理上的研究⁶¹, ¹⁰⁰,然而关于 BiFeO₃交换偏置真正物理本质还未完全弄清楚,有一些内容还有 争议。为了进一步研究关于 BiFeO₃交换偏置,我们也做了一系列的跟进工作, 例如交换偏置随着 BiFeO₃ 薄膜厚度,温度,角度依赖的关系以及磁锻炼效应 (training effect),不过这些数据也还都在整理中。

上述制得的 BiFeO₃ 薄膜我们也测试了其在室温下 20kHz 频率下的电滞回 线,如图 4-5 右下角所示,从图中可以看出铁电极化值非常小,不到 0.1 μC/cm², 一方面是由于我们的薄膜质量确实不行,漏电流比较大,以至于电场很难加上去。 另一方面,这块薄膜是我们初次测试的样品,当时没有经验,所以薄膜厚度比较 薄,薄膜内部的氧缺陷很容易连通导致漏电。一般像 BiFeO₃ 这种极易漏电的薄 膜均要在几百纳米厚度进行电滞回线的测量,之后我们测试电滞回线的样品均保 持在 400 nm 左右。

总而言之,我们在表面氧化的硅片上通过采用 LaNiO₃ 作为缓冲层成功地制 备出单相多晶 BiFeO₃ 薄膜,通过 PLD 与磁控溅射结合制备出 BiFeO₃/NiFe 多层 膜,并在室温下观测到很明显的交换偏置效应。尽管目前我们制得的 BiFeO₃ 薄 膜铁电性能还比较差,而且有关基于 BiFeO₃ 的交换偏置的物理机制还未完全搞 清楚。但目前的结果对于以后的基于 BiFeO₃ 的磁性器件和日后可能的电对磁性 调控的新型器件来说都是一个进步。

4.2 多晶 BiFeO3 薄膜的铁电性能研究

就 2003 年 BiFeO₃称为多铁性材料的研究热点开始,其媲美传统铁电体铁电性能就一直是研究的重点,人们就此也做了大量的研究,究其主要原因还是制备 BiFeO₃的窗口极其狭窄,即使制备出纯相的 BiFeO₃样品其中也可能存在着大量 的缺陷,导致漏电流极大,电场无法加上去因此也无法测出其电滞回线。另一方面,即使能制备出高阻的 BiFeO₃样品,其铁电性能却又不一定好,因此制备出 高质量的 BiFeO₃样品一直在不断地探索中。

就理想状态而言,真正高质量的 BiFeO₃样品的电阻率有望超过 10¹⁰Ω cm⁴³, ¹⁰¹。然而在早期过程中,人们一直测不出具有很大铁电极化值的 BiFeO₃样品, 就连 BiFeO₃是否是铁电体也一直有争议。直至 1970 年 Teague 等人在液氮温度 下测得 BiFeO₃沿<100>方向自发极化为 3.5µC/cm^{2 35},而直至 2002 年 Palkar 等人 同样也是利用 PLD 技术在 Si 篇上沉积 BiFeO₃薄膜,观察到的饱和铁电极化值

也只有 2.2 μC/cm²,剩余极化值仅有 0.87 μC/cm²¹⁰²。我想这有很大一部分原因 均是因为制作样品质量不过关,漏电流比较大,加在样品上的电场比较小,电畴 并没有打开,因此极化值往往会表现得比较小。当然,也并不是只要制备出具有 高阻值的样品即可表现出很大的铁电性质,高阻值只是测试材料铁电性能的必要 条件,关于这部分的详细内容我在下文中将会讲到。就目前来看,造成 BiFeO₃ 漏电流的主要原因认为是由于 Bi 挥发以及 Fe²⁺造成的样品内部可能存在的缺陷 ^{46, 103}。

自从 2003 年具有高铁电极化值的 BiFeO3 薄膜被用 PLD 技术制备出来,人 们迅速也都纷纷利用 PLD 这一强大工具制备高质量薄膜样品,并对相应的铁电 性能展开研究。就 PLD 中各种可调参数来看,对 BiFeO3 薄膜性质影响最大的主 要是沉积温度以及氧分压。Yun 等人最早对氧分压可能对铁电性质的影响作了研 究,他们使用的 Bi₁₁FeO₃ 的靶材,沉积温度选定为 450 ℃,在 Pt/TiO₂/SiO₂/Si 基片上分别以 0.001 Torr, 0.005 Torr, 0.05 Torr, 0.1 Torr 沉积薄膜, 结果发现在 0.05 Torr(约为 6.5 Pa)条件下, XPS 检测中均表现为 Fe³⁺且漏电流最小,表现出 较好的电滞回线($2P_r = 71.3 \mu C/cm^2$)¹⁰⁴。之后 B éa 等人详细研究了氧分压、沉积温 度对 BiFeO3 薄膜成相,电阻及铁电性能的影响⁴⁶。他们发现 BiFeO3 的最佳生长 窗口在 580℃, 氧分压大概在 10⁻² mbar(约为 1 Pa)。更低的气压或更高的温度容 易导致 Fe₂O₃产生,而 Fe₂O₃表现出铁磁性;更高的气压或更低的温度则容易产 生 Bi₂O₃, 而这容易导致很严重的漏电流。Fujino 等人也对此进行了系统的研究, 他们同样使用的是 Bi_{1.1}FeO₃ 的靶材, 沉积温度设定为 600 °C, 氧气分压 $10^4 < P <$ 10⁻¹ Torr, 他们发现在 20 mTorr(约为 2.6 Pa)以下时生成 BiFeO₃和 Fe₂O₃,此时薄 膜具有良好的绝缘性,此时最大剩余极化强度 Pr 可达 68 μC/cm²; 而氧分压在 20 mTorr(约为 2.6 Pa)和 50 mTorr(约为 6.5 Pa)之间时,只生成 BiFeO3; 氧分压大于 50 mTorr(约为 6.5 Pa), 生成 BiFeO3 和 Bi2O3。单纯的 BiFeO3 以及 BiFeO3 和 Bi2O3 的漏电流都比较大,铁电性能都不太好¹⁰⁵。刨除 PLD 可能存在的个体误差,上 述研究得到了很相似的结论,然而他们都忽视一个问题, Bi 易挥发, 他们使用 的均是 Bi 过量 10%的靶材,并未考虑到沉积温度及氧分压可能对薄膜样品中 Bi 含量的影响。王峻岭小组的 You 等人使用 Bi10FeO3 的靶材的靶材,沉积温度设

定为 700 ℃,氧分压调节在 1 – 20 mTorr 之间,均制备出纯相 BiFeO₃ 薄膜,Bi 的含量随氧分压增大而增大,同时饱和铁电极化值也随着 Bi 的含量增加而变大, 然而电阻率却随着 Bi 的含量增加而变小¹⁰⁶,这也就意味着想要制备出铁电性良 好的 BiFeO₃ 薄膜必须要在饱和铁电极化值和电阻率之间去的平衡。Tsurumaki 等人的结果也验证了 Bi 的含量对漏电流以及铁电性的影响¹⁰⁷。

尽管缓冲层材料,缓冲层的厚度,衬底应力和薄膜取向等也会对薄膜的铁电性能造成一定的影响,但这些都不是影响薄膜的主要因素^{108,109,110,111}。而且就目前一些有关文献来看,有很多方面看起来是矛盾的,一方面是由于各个 PLD 系统存在的个体差异性,在这里我们从实验物理出发,并不能完全依赖于文献的所有结论。我们依然在氧化的硅片上,使用 LaNiO₃ 作为缓冲层和底电极,进行 BiFeO₃ 薄膜铁电性能研究。关于 LaNiO₃ 作为底电极目前已经有不少报道,也都获得了不错的铁电性能^{112,113}。

既然 Bi 的含量对于 BiFeO₃ 薄膜铁电性性能有着很大的影响,因此我们需要 将靶材中 Bi 的含量尽早确定下来。一方面来说,BiFeO₃ 的极大铁电极化主要来 自于 Bi;另一方面来说 Bi 的含量的增多容易在沉积过程中产生 Bi₂O₃杂相,这 容易导致大的漏电流,对于铁电极化又是不利的。我们分别用不同 Bi 含量的靶 材,分别为 Bi_{0.8},Bi_{1.05},Bi_{1.1},Bi_{1.2}含量的靶材依然与之前相同工艺制备薄膜, XRD 图如图 4-6 所示。



图 4-6 不同 Bi 含量靶材制备的 BiFeO₃薄膜的 XRD 图谱。(a)Bi_{0.8}FeO₃, (b) Bi_{1.05}FeO₃, (c) Bi_{1.1}FeO₃, (d) Bi_{1.2}FeO₃。BFO, LNO 分别代表 BiFeO₃, LaNiO₃的衍 射峰,红色标注的是 Bi₂O₃峰。

如图 4-6 所示,当 Bi 的含量为 0.8 和 1.05 时,XRD 中均为钙钛矿的 BiFeO₃ 和 LaNiO₃ 的峰,并没有其他杂相的生成。然而随着 Bi 含量的不断增加,我们可 以很明显地看出有 Bi₂O₃杂相的生成,而且 Bi₂O₃杂相随着 Bi 含量的增加峰变强,由此说明随着 Bi 含量的不断增加,Bi₂O₃杂相也不断增加。Bi₂O₃杂相的出现势 必会导致大的漏电流,大的漏电流将导致很难加大电场,这对于测量 BiFeO₃ 的 铁电极化是很不利的。

我们在制备的薄膜上利用掩模的方法沉积了直径为 100 μm 的 Pt 电极,用铁 电测试仪测得了不同 Bi 含量的漏电流曲线,如图 4-7 所示。就图中来看,由于 底电极和顶电极的不同,正负漏电流具有不对称性。从总的漏电流来看,Bi 含 量为 1.1 的漏电流最小,Bi 含量为 1.2 漏电流最大。考虑到之前 XRD 数据中 Bi 含量为 1.1 和 1.2 有 Bi₂O₃杂相的生成,对我们之后进行的界面的交换偏置效应 可能会有影响,因此综合考虑,我们选择 Bi 含量为 1.05 进行之后的实验。



图 4-7 不同 Bi 含量薄膜的漏电流 I - V 曲线。 虽然激光脉冲沉积法(PLD)法使得制备出的 BiFeO3 薄膜质量有了很大的提

高,然而在制备过程中还是有很多影响因素影响薄膜的质量,在这其中最大当属

氧分压和沉积温度。由于每个 PLD 系统或多或少地存在着差异性,因此我们必须探索出我们系统生长 BiFeO3 薄膜的最优条件。

关于氧分压的选择,一般意义上认为 BiFeO₃ 在沉积过程中不可避免的会有 氧空位的产生,这也是高漏电流的原因之一。通过在沉积过程中通入氧气,可以 有效地抑制氧空位的生成。然而,氧气的通入,又不可避免地会导致薄膜中 Bi 含量的增多^{46,105,106},因此我们需要找到一个合适的氧分压。经过我们的不断探 索,以及结合一些文献^{114,115}中对此的探索,我们将最后的氧分压最终选定为 7 Pa,在这里一些实验数据我们也就不一一列举了。

对于薄膜的沉积温度,同样也是一个非常重要的参数。一方面来说,温度对 应着薄膜的晶化,如果薄膜没有很好的晶化,Bi 相对来说不容易发生位移,因 此其铁电性能也不会太好;另一方面而言,更高的温度却更容易导致Bi的挥发, 产生更多的缺陷,也不利于其铁电性。我们分别在 550 ℃,600 ℃,650 ℃,700 ℃,750 ℃ 和 800 ℃ 不同温度下沉积 BiFeO₃薄膜,相应的 XRD 图见图 4-8。如 图中所示,从 550 ℃ 到 800 ℃ 所有的薄膜均变现为 *R3c* 结构且没有其他杂相, 不过 550-650 ℃ 明显晶化不是非常好,其 XRD 的背底较为明显,此外 BiFeO₃ 薄膜的晶体取向随着沉积温度变化有所变化,很明显地可以看出 650 ℃ 和 750 ℃ 在(012)方向有择优取向。

接下来我们对这一组不同沉积温度 BiFeO₃ 薄膜进行铁电测量,发现 700 °C 温度下的薄膜表现出最好的铁电性。图 4-9 即为室温下 700°C 沉积的 BiFeO₃ 薄膜频率为 10kHz 测得的电滞回线。从图中可以看出,当施加电场较小时,电滞 回线表现线性,此时电畴并未打开翻转;当电场加大时,电滞回线已逐渐接近于 矩形,一端出现尖状,表明已经有部分电畴已经打开;随着电场的进一步加大,一个具有很好的矩形比的电滞回线完全展现出来,电畴已经完全打开翻转。样品 的饱和极化强度 P_S 为 59.2 μC/cm²,剩余极化强度为 47.4 μC/cm²,平均矫顽场在 300 kV/cm 左右。从图中可以看出,测得的电滞回线并不是均匀对称的,这可能 与薄膜的底电极和顶电极不对称而导致的电畴不完全翻转有关 ¹⁰⁴。图 4-9 (b)所 示的是饱和极化强度 P_S和剩余极化强度 P_r随着电场的增大而迅速增大;当电场增大到 500 kV/cm 以后,铁电极化随着电场的增大而缓慢增加,说明此时电畴以几近完全打

开,BiFeO3的极化趋近于饱和。



图 4-8 不同沉积温度下 BiFeO3 薄膜的 XRD 图谱。BFO, LNO 分别对应于

BiFeO3和LaNiO3。



图 4-9 (a) 室温下施加不同电压的 BiFeO3 的电滞回线,频率为 10KHz。(b) 施加 电场与饱和极化强度(Ps)以及剩余极化强度(Pr)关系图。

自此我们已经成功地制备出具有良好铁电性能的 BiFeO₃ 薄膜的样品,为下 一步的工作打下了基础。然而,即使在拥有良好电滞回线的这块 BiFeO₃ 薄膜样 品中,依然存在着很大的不足。首先,薄膜分布很不均匀,薄膜上有些区域有很 好的绝缘性,很好的铁电性,然而有些区域漏电流很大,电场几乎无法加上去, 这对我们之后的电调控磁的工作是很不利的。再者,此块样品对于保存的要求很 好,特别是湿度,很难在空气中依然保持如此好的铁电性。基于上述的问题,以 及我们接下来的关于电磁调控的目标,必须对 BiFeO₃ 薄膜进行改性研究,而关 于其改性最好的办法即是掺杂,我们将在下面两章做详细介绍。

第五章 BiFeO3的掺杂改性研究

由于其极大的剩余计划值 P_r, BiFeO₃ 被视作未来高密度铁电随机存储器 (ferroelectric random access memories, FeRAMs)最有潜力的材料。而在未来的铁电 随机存储器材料中,不仅需要尽可能低的操作电压,也需要有高可靠性以应付数 据的大量读写。这也就要求铁电薄膜材料具有尽量小的矫顽场 E_c 和尽量大的疲 劳寿命。然而 BiFeO₃ 从应用的角度来看并不好,特别是其高漏电流,大的矫顽 场以及较低的疲劳寿命。如表 5.1 所示,是 BiFeO₃ 与一些目前已经在商业铁电 存储器上应用的材料的一些铁电性质的对比¹¹⁶。

表 5.1 多晶 Pb(Zr,Ti)O₃, SrBi₂Ta₂O₉和 BiFeO₃的主要铁电性质。Pr 代表剩余极化

	$P_r(\mu C/cm^2)$	E _C (kV/cm)	疲劳寿命(循环)	晶化温度(℃)
Pb(Zr,Ti)O ₃	30	60	>10 ¹²	600
SrBi ₂ Ta ₂ O ₉	10	40	>10 ¹³	750
BiFeO ₃	90	200	>109	550

强度, E_C代表矫顽场。

由于存在以上种种缺点,人们也做了大量的对于 BiFeO₃ 的掺杂改性研究, 掺杂的元素主要有稀土元素和过渡金属元素。稀土元素主要掺杂在 Bi 位以此来 减少氧空位进一步降低漏电流。而过渡金属元素主要掺杂在 Fe 位,压制 Fe 离子 变价进一步降低漏电了。目前在掺杂改性方面,做的比较成功的主要有 La^{117,118}, Mn^{119,120}, Pr¹²¹, Nd¹²², Zn¹²³等等

就我们所要进行的关于 BiFeO₃ 磁电特性以及相互调控的目标而言,我们必须通过离子掺杂改性使得制备的 BiFeO₃ 薄膜既有比较好的铁电性能同时与铁磁 层耦合时具有比较大的交换偏置场。

5.1 B 位 Mn 掺杂多晶 BiFeO3 的交换偏置特性研究

对于 BiFeO₃铁电性能的掺杂改性研究中,我们首先想到的即是 B 位 Mn 掺杂。前人关于此方面的内容进行了大量的研究,一般意义上认为少量 Mn 掺杂可以稳定 Fe³⁺,阻止其变价为 Fe²⁺,进而减小漏电流。从我们的课题目标来看,既

然 Mn 掺杂可以得到良好铁电性能的 BiFeO₃ 薄膜,我们只需要从交换偏置的角度来研究 Mn 掺杂对此的影响。从另一方面来说,还没有关于系统的 Mn 掺杂对 交换偏置的影响的研究,这也是我们在这方面研究的创新所在。

我们制备了一系列的不同 Mn 含量的 BiFe_{1-x}Mn_xO₃ (x = 0, 0.05, 0.10, 0.20, 0.30, 0.50)薄膜,其中靶材是用酒石酸作为络合剂的溶胶凝胶法⁶⁸,而 Bi 过量 5% 以防止制备过程中可能存在的挥发。就像之前的实验一样,我们先在表面氧化的 Si(100)片上用 PLD 依次沉积 30 nm 的 LaNiO₃ 以及 80 nm 的 BiFe_{1-x}Mn_xO₃ 薄膜, 之后利用磁控溅射在上面长上 3.6 nmNiFe 以及很薄的 Ta,以防止被氧化¹²⁴。

图 5-1 所示的是在 SiO₂/Si(100)利用 LaNiO₃ 作为缓冲层的 BiFe_{1-x}Mn_xO₃ 薄膜 的 XRD。对于 BiFeO₃和 LaNiO₃ 的赝立方晶格常数分别为 3.96 Å⁹³和 3.84 Å¹²⁵, 因此多晶 BiFeO₃ 薄膜很有可能是外延生长在 LaNiO₃上的,就如同我们之前的论 文中所说的 ¹²⁴。由图 5-1 所示,当 Mn 掺杂量 0 $\leq x \leq 0.30$,除去 LaNiO₃的衍射 峰,其他所有的均为 *R3c* 结构的 BiFeO₃ 的衍射峰。然而随着掺杂量 *x* 达到 0.50 时,尽管其他所有的峰均为 BiFeO₃ 的衍射峰,在 28 空右却出现了很强的 Bi₂O₃ 杂相峰,这也与前人的研究是一致的 ¹¹⁹。图 5-1 (b)所示的是在 2 θ = 32 空右的放 大 XRD,(104),(110)峰均随着掺 Mn 量的增加向高角度偏移,这也与之前 BiFe_{1-x}Mn_xO₃ 块材的研究是一致的¹²⁶。



图 5-1 (a) LaNiO₃/BiFe_{1-x}Mn_xO₃ (x = 0, 0.05, 0.10, 0.20, 0.30, 0.50)薄膜的 XRD, "*" 标示的是 LaNiO₃的衍射峰, 红色的标注的是 Bi₂O₃杂相峰。(b) 在 20 = 32 °附近的放大 XRD 图。

为了研究掺杂 BiFe_{1-x}Mn_xO₃ 薄膜中 Mn 离子的价态, Mn 2*p* 的 XPS 能谱图如 图 5-2 (a)所示。Mn 2p_{3/2}在 MnO, Mn₂O₃和 Mn₃O₄ 的结合能在 641 eV 到 641.5 eV 之间,而在 MnO₂ 中却在 642 eV¹²⁷。Mn 2p_{3/2}的结合能在 641.7 eV 意味着掺杂 Mn 离子有部分为+4 价。Mn⁴⁺(0.67 Å)的离子半径比 Fe³⁺(0.69 Å)小¹²⁸,这使得晶 格常数减小。这些结果都表明随着 Mn 的掺杂晶格常数逐渐改变且 BiFeO₃ 逐渐 由菱方相向正交或四方相转变,与 Singh 等人报导的结果一致¹²⁹。更为重要的是, 根据电荷平衡的理论,+4 价的 Mn 离子的掺杂能更加有效地压制 O 空位,进而 压制漏电流提升铁电性能,这对我们的课题都是非常有利的。图 5-2 (b)所示的是 Fe 2p 的 XPS 能谱。Fe 2p 3/2 的结合能是 709.9 eV,这表明有 Fe²⁺存在 ¹²⁷。然而, Fe 2p 3/2 的 XPS 能谱分解为一系列对称部分的叠加,很难具体确定 Fe²⁺的具体比 例¹³⁰。不过在图中我们可以很明显地看到卫星峰以及与Fe₂O₃相类似的曲线形状, 这表明在薄膜中 Fe 离子主要还是以+3 价存在。



图 5-2 BiFe0.95Mn0.05O3 薄膜的(a) Mn 2p (b) Fe 2p 的 XPS 能谱

图 5-3 所示的是多晶 BiFe_{1-x}Mn_xO₃薄膜的拉曼(Raman)光谱。除了 520 cm⁻¹ 处的强峰属于 Si 基片的峰¹³¹,其他可见的峰均与 *R3c* 结构的 BiFeO₃符合¹³²。A₁-1, A₁-2, A₁-1 振动模式与 Bi-O 键的振动有关。而从图中可以很明显看出这些峰的 强度随着 Mn 掺杂量的增多而逐渐减弱,当*x* > 0.20 后几近消失,这表明当*x* > 0.20 后可能存在某种相变¹³³,这与我们从 XRD 上得出的结论也是一致的。与纯 BiFeO₃

薄膜相比,随着 Mn 掺杂有两个强峰逐渐变强,即 620 cm⁻¹ 处和 450 cm⁻¹ 到 550 cm⁻¹范围处的。这两个明显的峰的出现证明了[(Mn, Fe)³⁺O₆]八面体发生扭曲形变¹³⁴。



图 5-3 LaNiO₃/BiFe_{1-x}Mn_xO₃(x = 0, 0.05, 0.10, 0.20, 0.30)的拉曼光谱。

为了获得交换偏置效应, 3.6 nm 的 NiFe 层沉积在 BiFe_{1-x}Mn_xO₃ 薄膜表面, 相应的磁滞回线如图 5-4 所示。从图中可以很明显地看出磁滞回线的中心向负方 向有移动(交换偏置场)直至 Mn 掺杂量 x 达到 0.20。当 Mn 的掺杂量达到 0.30 或者更大,交换偏置场完全消失。右下角的是交换偏置场以及矫顽力随着 Mn 掺 杂量的变化关系。从图中可以看出,即使 Mn 掺杂量只有 5%,交换偏置场依然 急剧下降。同样,矫顽力也随着 Mn 掺杂量的增加而下降。Allibe 等人也在 BiFeO₃/CoFeB 双层结构中观测到类似的现象,仅仅 5%Mn 掺杂就导致交换偏置 场从 51 Oe 降到 25 Oe,矫顽力从 42 Oe 降低到 17 Oe¹³⁵。



图 5-4 BiFe_{1-x}Mn_xO₃/NiFe (x = 0, 0.05, 0.10, 0.20, 0.30)在室温下的磁滞回线。

右下角的是交换偏置场以及矫顽力随着 Mn 掺杂量的变化关系。

一般而言,交换偏置被认为是反铁磁层未补偿的自旋与铁磁层磁矩的交换耦合,而矫顽力的增大则被认为是未钉扎的自旋与磁矩存在的某种耦合¹³⁵。因此在我们这里的交换偏置场以及矫顽力的下降可以归因于反铁磁与铁磁层界面处的未补偿的自旋的减少。BiFeO₃是一种G型反铁磁结构,相邻自旋有一定倾角。Lebeugle等人认为界面处未补偿自旋主要来自于BiFeO₃中具有倾斜的自旋¹³⁶。这一猜想被Heron等人在利用电调控BiFeO₃上CoFe磁性这一实验中证实⁷⁷,他们发现铁磁层的自旋与倾斜的自旋的净自旋相平行。而中子衍射显示 Mn 掺杂会导致 BiFeO₃块材的磁结构逐渐从长程螺旋摆线结构转变为共线结构,直至 Mn 的掺杂量达到 0.20¹³⁷,这将会导致界面处净自旋的减少。基于以上讨论,我们得出结论 Mn 掺杂逐渐破坏进而压制界面处的净自旋,交换偏置场和矫顽力也随之减小。直至 Mn 掺杂为 0.20,交换偏置消失。同时,我们也从测量得出另一个结论:多晶 BiFeO₃ 薄膜的磁结构与块材一样,均是相邻自旋具有一定倾角螺旋摆线结构,不同于单晶的共线反铁磁结构,这是前人所没得出的结论。

为了进一步证实我们的结论,我们制备了不同厚度的 BiFeO3 薄膜并在上面 沉积了相同厚度(3.6 nm)的 NiFe 层,同时测量了室温下磁滞回线。图 5-5 所示的 是交换偏置场以及矫顽力随厚度变化关系曲线。在图中我们可以很明显地看出交 换偏置场随着厚度增加直至厚度达到 40 nm,然而随之下降,不过从图中可以看

出的是交换偏置场以及矫顽力是随着厚度进行周期性的变化的,从最大值到最小 值大概相差 40 nm 厚度。考虑到我们之前所示的 BiFeO₃ 的螺旋摆线结构的周期 在 62 nm 左右 ^{59, 61},当 BiFeO₃ 薄膜的厚度为半周期(31 nm)时,界面处净磁矩最 大,此时交换偏置场及矫顽力达到最大值。这一结论与我们的 40 nm 非常接近, 考虑到 PLD 制备薄膜的不均匀性以及不同厚度的表面粗糙度不同可能带来的影 响,我们基本可认为我们提出的模型成立,多晶 BiFeO₃ 薄膜也是螺旋摆线的反 铁磁结构。

总之,我们系统地研究了 Mn 掺杂对多晶 BiFeO₃薄膜交换偏置效应的影响, 同时发现 Mn 掺杂会导致交换偏置的急剧下降,当掺杂到 0.20 时交换偏置完全 消失,这是由于 Mn 掺杂导致反铁磁结构由螺旋摆线结构转变为共线结构,同时 我们结合不同厚度 BiFeO₃薄膜交换偏置变换得出多晶 BiFeO₃薄膜也是近邻自旋 存在倾角的螺旋摆线反铁磁结构这一重要结论。就我们的磁电调控这一终极目标 而言,掺 Mn 是不行的,我们必须尝试掺杂其他元素。



图 5-5 矫顽力 Hc以及交换偏置场 HE随厚度变换关系

5.2 A 位 La 掺杂多晶 BiFeO3 的交换偏置特性研究

在前文中我们系统地研究了 Mn 掺杂对交换偏置的影响,由于 Mn 离子的 掺杂导致 BiFeO₃ 内部的磁矩倾角被极大地压制,从而交换偏置急剧下降直至为 零。因此我们必须重新考虑其他离子的掺杂,从研究的系统性以及目的性来看, 既然 B 位掺杂并不能同时实现 BiFeO₃ 的良好的铁电性与较大交换偏置,我们不 妨考虑一下 A 位掺杂。

关于 A 位掺杂改善 BiFeO₃ 的铁电性能前人也已经做了大量的研究,其中主要以稀土离子为主,部分挥发性的 Bi 离子被非挥发性的离子取代以抑制氧空位的形成,提高样品绝缘性及铁电性能。在这方面做的比较好的工作主要有 Nd^{3+ 138,}¹³⁹,Gd^{3+ 140, 141},Dy^{3+ 142, 143}以及 La^{144, 145, 146}等,其中掺 La 的工作是做得最多也是最全面的,然而这些工作更多的也是局限于其铁电性能的研究,对于 La 掺杂对交换偏置的影响也有少量的研究^{144, 147},然而这些仅仅都是局限于块材研究,且这些交换偏置的更多是归因于掺杂的非均匀性,关于薄膜还缺乏研究。基于此,我们系统地研究 La 掺杂 BiFeO₃ 的交换偏置效应以及 La 掺杂对结构和性质的影响。

Bi_{1-x}La_xFeO₃(x = 0, 0.10, 0.15, 0.20, 0.30 and 0.40)靶材依然采取之前的溶胶 凝胶法制备,其中在制备时多添加 5%的 Bi 以防止其挥发。薄膜依然在表面氧化 的 Si 片上,用 LaNiO₃ 做缓冲层,PLD 生长参数和之前的完全一致。薄膜表面依 然用掩模法沉积直径为 100μm 的 Pt 电极以进行电性质的测量。

如图 5-6(a)所示的是 LaNiO₃/Bi_{1-x}La_xFeO₃ 薄膜的 XRD,除了 LaNiO₃ 以及 Si 衬底的衍射峰,所有的均为 BiFeO₃ 的衍射峰。图 5-6(b)是 2 θ = 46 空右的放大 图,随着 La 掺杂量的不断增加,当 x > 0.20 以后,(024)宽峰劈裂成两个峰,这 表明结构从菱方相向正交相转变¹⁴⁵。这一相变同时也可以从拉曼光谱中看出, 如图 5-7 所示。当 x < 0.20 时,所有拉曼振动峰都属于 *R3c* 结构的 BiFeO₃ 的振 动峰。其中三个 A₁振动峰(A₁-1, A₁-2, A₁-1)是与 Bi-O 共价键有关的¹⁴⁸,这些峰 随着 La 掺杂的量增加强度变弱,当 x > 0.20 以后这些峰几乎消失,这从另一个 方面表面结构从菱方相向正交相转变,这也与之前的关于块材的报道一致¹⁴⁹。此 外,随着 La 掺杂量的增加,这些峰还有向高频移动的趋势,这是因为 La 原子 比 Bi 原子轻,La³⁺ (1.032 Å)比 Bi³⁺(1.030 Å)稍大^{139,148}。同时,E-9 振动模式也 可以清楚地看出向高频移动,这是由于La 掺杂导致[Fe³⁺O₆]八面体的扭曲变形(即 Jahn-Teller 形变)¹⁵⁰,而且在正交 LaFeO₃ 中也可以观测到¹⁵¹。



图 5-6 (a) LaNiO₃/Bi_{1-x}La_xFeO₃ (x=0, 0.05, 0.10, 0.20, 0.30, 0.40)的 XRD, "*"标明 了 LaNiO₃的衍射峰, 其他的为 BiFeO₃ 衍射峰; (b)在 2θ = 46 °附近的放大图。



图 5-7 Bi_{1-x}La_xFeO₃ (x = 0, 0.05, 0.10, 0.20, 0.30, 0.40)薄膜的拉曼光谱。

图 5-8 所示的是常温下的 Bi_{1-x}La_xFeO₃ (x =0, 0.05, 0.10, 0.20, 0.40)薄膜的电滞 回线。右下角是 La 掺杂 BiFeO₃ 的漏电特性曲线,从图中可以看出 La 掺杂有效 地压制了漏电流,5%La 掺杂和未掺杂的漏电流几乎在相同量级,然而 10%La 掺杂和 20%La 掺杂薄膜的漏电流与未掺杂的相比分别下降了 4 个和 5 个数量级。 然而,与 LaSrCoO₃ 做底电极的 La 掺杂的 BiFeO₃ 薄膜相比,我们的漏电流依然 很大,这与底电极界面处的晶粒大小,粗糙度都有关系¹⁵²。从图中电滞回线中可 以看出 Bi_{0.60}La_{0.40}FeO₃ 薄膜没有表现出铁电性,这是由于过量的 La 掺杂导致结 构转变为中心对称^{145,148}。同时从图中也可以看出,少量的 La 掺杂导致结 得到形状非常良好的电滞回线,这应该是由于此时漏电流依然比较大。然而随着 La 掺杂量的不断增加,我们在 La 掺杂 0.10 和 0.20 样品中观测到良好的电滞回 线,Bi_{0.90}La_{0.10}FeO₃ 和 Bi_{0.80}La_{0.20}FeO₃ 的饱和极化强度(*P_s*)和剩余极化强度(*P_r*)分 别为 58,34 μ C/cm² 和 40,19 μ C/cm²。从以上结果可以看出,由于 La 掺杂有效地 压制了漏电流,Bi_{0.90}La_{0.10}FeO₃ 表现出最好的铁电性能。同时,由于 La 掺杂也 降低了 Bi 离子 6s 轨道孤立电子的位移,导致铁电-顺电相变¹⁴⁸。此外,根据 BiFeO₃-LaFeO₃系统的结构演变¹⁵³,当 0 ≤ *x* ≤ 0.10 时铁电 *R*3*c* 相是稳定的,随着 La 掺杂量的进一步增加,结构从菱方相向正交相转变,这也会导致铁电性的减弱。



图 5-8 室温下 Bi_{1-x}La_xFeO₃ (x =0, 0.05, 0.10, 0.20, 0.40)薄膜的电滞回线。左上角 是放大的 Bi_{1-x}La_xFeO₃ (x =0, 0.05, 0.40)薄膜的电滞回线, 右下角是 Bi_{1-x}La_xFeO₃ (x =0, 0.05, 0.10, 0.20)薄膜的漏电流特性。

为了获得比较大的交换偏置效应,我们用磁控溅射沉积了一层 3.6 nm 的 NiFe 层在 Bi_{1-x}La_xFeO₃ 薄膜表面,相应的磁滞回线如图 5-9 所示。从图中可以看 出,所有的磁滞回线均有交换偏置,而且矫顽力(*H*_C)比右上角单纯的 NiFe 层要 大得多。右下角是矫顽力(*H*_C)和交换偏置场(*H*_E)随 La 掺杂量的变化关系,与我

们之前研究的矫顽力(H_C)和交换偏置场(H_E)随 Mn 掺杂的量急剧下降不同^{135,154}, 当还处于 R3c 结构的 Bi_{1-x}La_xFeO₃ ($0 \le x \le 0.20$)中,我们在 Bi_{0.90}La_{0.10}FeO₃ 薄膜上 观测到最大的交换偏置场和矫顽力。当 La 掺杂量 x 大于 0.20 后,交换偏置场(H_E) 和矫顽力(H_C)随着 La 掺杂量急剧上升,在 Bi_{0.60}La_{0.40}FeO₃ 薄膜的交换偏置场(H_E) 和矫顽力(H_C)分别为 59 Oe 和 38 Oe。尽管当 x > 0.20 后,薄膜的交换偏置得以 加强,然而前文的铁电研究表明此时薄膜已不存在铁电性,这使得这部分的研究 对于我们的电磁调控研究是毫无意义的。



图 5-9 Bi_{1-x}La_xFeO₃/NiFe (x = 0, 0.05, 0.10, 0.20, 0.30, 0.40)在室温下的磁滞回线。 左上角的是单纯 3.6 nm NiFe 层的磁滞回线,确认此时的矫顽力接近于零(小于1

Oe)。右下角是矫顽力 H_C 和交换偏置场 H_E 随 La 掺杂量的变化关系。

关于BiFeO₃与铁磁层耦合的交换偏置的研究和报导已经有很多^{61,75,155}然而 其中的机制并没有完全清楚。正如前文 Mn 掺杂 BiFeO₃交薄膜换偏置效应研究 中所说的交换偏置效应主要来自于界面处未补偿的自旋,但这并不能解释为什么 Bi_{0.90}La_{0.10}FeO₃薄膜有最好的铁电性和较大的交换偏置。Dong 等人提出 G 型反 铁磁钙钛矿材料界面处的交换偏置是与其铁电性密切相关的¹⁵⁶,因此我们也就不 难理解 Bi_{0.90}La_{0.10}FeO₃薄膜交换偏置与铁电性均为最佳。而随着 La 掺杂的量 *x* 大于 0.20 之后,我们认为 BiFeO₃ 内部的螺旋摆线结构向一个倾斜的反铁磁结构 转变^{157,158},即倾向于 LaFeO₃ 反铁磁结构,交换偏置更多的来自于反铁磁 LaFeO₃¹⁵⁹。

总而言之,我们系统地研究了 La 掺杂对多晶 BiFeO3 薄膜的结构,铁电性以及交换偏置效应的影响,并发现 La 掺杂 0.10 的 BiFeO3 薄膜既具有较好的铁电

性同时其与 NiFe 耦合也具有较大的交换偏置,这也为我们之后的电调控磁打下基础。
第六章 多铁性 Bi_{0.9}La_{0.1}FeO₃ 薄膜的磁电调控

总结我们之前所做的工作,我们最终选定 Bi_{0.9}La_{0.1}FeO₃ 作为最终磁电调控 的材料: 其即具有较好的铁电性能又与铁磁层耦合具有较大的交换偏置效应。而 基于此的磁电调控的工作思路我们在第二章已经做了详细的介绍,即利用 BiFeO3薄膜与铁磁层耦合产生交换偏置,同时利用其铁电性使其计划产生翻转, 由于其内部存在着磁电耦合,铁电极化翻转必将带动其磁结构的变化,进一步通 过其与铁磁层耦合的交换耦合带动铁磁层磁性质变化。虽然这的确是一个非常明 确简单的想法,然而基于此种思想的实验方案却并不是非常容易。虽然我在前文 提及基于 BiFeO3 的磁电调控已经做了一系列卓有成效的工作,然而这些工作总 是需要大量高级表征手段,这是我们目前所没有的条件。最初,我们决定基于目 前我们所拥有的表征手段,不拘泥于 BiFeO3 的内部的结构,只对其外部的宏观 响应进行测量。我们初步的想法是,先用 PLD 制备 5000 pulse 的 Bin Lan FeO3 薄膜,表面利用磁控溅射通过掩模沉积 Co 膜(Co 相对于 NiFe 更容易用磁光表征 磁性),然后直接在薄膜表面加电压实现铁电极化,与此同时用磁光测量薄膜表 面磁性, 看交换偏置是否因为施加电压而发生改变(如图 6-1 所示)。然而后来我 们发现,磁光的精确度不够,不能准确测量出交换偏置的微小变化,且用磁光无 法测出整块薄膜的磁性强度随着极化的变化。因此,我们稍微改变了一下,利用 BiFeO3这一铁电材料的剩余极化的特性,每次用电场使 BiFeO3薄膜极化,然后 撤去电场,但其仍然存在着剩余极化,再将薄膜放到 VSM 上测量磁性,具体测 量方案仍与图 6-1 所示基本一致。

由于我们临时将铁磁层改成 Co,为了确认此时与 Bi_{0.9}La_{0.1}FeO₃ 薄膜交换耦 合时依然存在交换偏置。如图 6-2 所示的是 400 nm 的多晶 Bi_{0.9}La_{0.1}FeO₃ 薄膜与 4 nmCo 膜室温下的磁滞回线,很明显看出存在交换偏置,交换偏置场 $H_E = 21.9$ Oe,矫顽力 $H_C = 60.8$ Oe。为了进行对比,我们用同样的条件在硅片上沉积了同 样厚度的 Co 膜,磁滞回线如图 6-2 右下角所示,矫顽力 H_C 仅为 16.9 Oe。总之, Co 层与 Bi_{0.9}La_{0.1}FeO₃ 薄膜依然存在着较大的交换偏置,可以选取 Co 与 Bi_{0.9}La_{0.1}FeO₃ 薄膜耦合进行电磁调控的研究。



图 6-1 Bi0.9La0.1FeO3多晶薄膜的磁电特性研究方案



图 6-2 室温下 Si/SiO₂/LaNiO₃/Bi_{0.9}La_{0.1}FeO₃/Co/Ta 磁滞回线。右下角的是 Si/Co/Ta 的磁滞回线。

6.1 多晶 Bi_{0.9}La_{0.1}FeO₃薄膜的磁电调控

按照我们的思路,还有两个问题需要考虑:第一个即是考虑到交换偏置存在 着磁锻炼效应(training effect),因此在每次测量前我们需要将样品进行多次磁滞 回线的测量,以尽量消除磁锻炼效应可能存在的影响;第二个即是由于在我们的 实验中是利用薄膜的铁电剩余极化进行铁电调控,因此薄膜的铁电状态并不完全 能跟随施加电压变化,因此施加电压方向的先后顺序对极化影响很大,因此我们 制备了两块样品,一块施加电压顺序是先逐渐加正电压,然后再逐渐加负电压; 另一块是负电压正电压交替施加。我们定义正电压为底电压到顶电压为正方向。

如图 6-3 所示的是交换偏置场 H_E和矫顽力 H_C随着施加电压的变化情况。从 图中可以很明显看出,在我们的 Bi_{0.9}La_{0.1}FeO₃/Co 体系的磁锻炼效应(training effect) 并不明显,交换偏置场 H_E和矫顽力 H_C仅有少许下降。在施加电压之后, 综合交换偏置场 H_E和矫顽力 H_C的变化,我们看出了一个明显趋势即是在电压 加到-5 V 之后,交换偏置场 H_E和矫顽力 H_C 明显下降,而且在施加反向电压后, 交换偏置场 H_E和矫顽力 H_C 进一步下降,并没有随之增加。因此,我们成功地 通过电场实现对交换偏置的调控,然而这种调控好像并不是可逆的。

由于在我们的实验中的铁电极化都是其剩余极化,因此铁电调节并不能随着 电压调节一样随心所欲,因此我们又改变施加电压顺序,逐渐交替施加电压,并 将最终施加的电压也进一步加大,如图 6-4 所示。从这幅图中我们可以更加清楚 地看到通过电场对交换偏置的调控作用:特别是电压在 18 V之后,交换偏置场 *H*_E急剧下降,而矫顽力 *H*_C急剧上升,此外我们也可以发现这样的变化同样是不 可逆的。对于电场对交换偏置的不可逆的调控,前人也做了大量的工作,从机理 上人们已经达成了一个共识。Zhao 等人从实验上证明了在 BiFeO₃内部的反铁磁 畴及铁电畴之间是存在着强烈的耦合的,且通过电场带动电畴翻转进而带动反铁 磁畴是可以实现的⁶⁵。Martin 等人通过研究 BiFeO₃/Co_{0.9}Fe_{0.1} 异质结的交换偏置, 从本质上提出交换偏置主要来自于 BiFeO₃内部的 109 畴壁¹⁰⁰。Dong 等人也从 理论上指出,导致交换偏置的界面处未补偿的自旋与于 D-M 相互关系以及铁电 极化有关¹⁶⁰,且 D-M 相互关系导致的交换偏置大概在 100 Oe 左右,与实验测出 的在一个数量级。Livesey 进一步指出关于 BiFeO₃ 的交换偏置主要有两个影响因 素:与铁电畴耦合的反铁磁畴;由于 D-M 相互关系导致的畴壁处的净自旋¹⁶¹。 尽管如此,这个理论却不能解释为何只有 109 畴壁与反铁磁畴关联。

尽管如此,仅仅 109 °电畴对交换偏置有贡献这个结论是肯定的,这也是通 过实验上的中子散射和压电显微镜所观测到的^{62,78,100}。而之所以为何电场对交 换偏置的调节是不可逆的,是因为施加电场在 BiFeO₃ 上时,109 °电畴不可避免 的转化为其他电畴,无论施加电场的大小和方向¹³⁵。Cruz 等人在之前即研究了 施加电场对 BiFeO₃ 的电畴影响情况¹⁶²,如图 6-5 所示,通过施加不同大小和方

向的电压,电畴都会不同程度的转变。关于 BiFeO₃ 内部的电畴的操纵,一直是 一个很重要的但也需要高精度表征手段的课题,而我们目前的手段很难做到,关 于电畴操纵,可以参考 Baek 等人的文章¹⁶³。

一般认为,不同取向的 BiFeO₃ 薄膜可能存在着不同情况的电畴翻转,比如 在(111)方向的薄膜只存在着 180 °的翻转,相反,在(001)方向的薄膜三种角度的 翻转则都有可能^{162,164}。就我们目前的情况而言,如果想实现可逆的电场对交换 偏置的可逆调控,我们有两种较为切实可靠的方案:一是生长(111)方向的 BiFeO₃ 薄膜;另外一个则是通过具有斜切角(miscut)的基片生长出单畴 BiFeO₃ 薄膜¹⁶⁵。



图 6-3 交换偏置场 H_E,矫顽力 H_C 随施加电压变化曲线。



图 6-4 变化施加电压顺序及幅度后交换偏置场 HE,矫顽力 HC 随施加电压变化曲



图 6-5 (a) BiFeO₃(110)薄膜的极化方向以及可能的变化过程事宜图。(b) 不同电畴 的面内 PFM 图像。施加不同电压后面内 PFM 图像: (c)低负电压(-5~-8 V); (d)高 负电压(-10~-20 V); (e)高正电压(20~26 V)¹⁶²。

不仅仅如此,在施加电压的过程中,薄膜的磁化强度也随着施加电压而逐渐 变小,特别是在交换偏置场急剧下降的几个过程中。图 6-6 所示的是施加不同电 压后交换偏置变化较为明显的室温 *M* – *H* 曲线,从此幅图中也可以明显看出,随 着电压的施加,交换偏置逐渐消失,矫顽力逐渐增大,同时薄膜的磁化强度下降。 左上角是在磁场 300 Oe 下施加不同电压的磁化强度变化曲线,从这里可以很清 楚地看出磁化强度随施加电压而下降的变化趋势。其实,这也不难解释,施加电场导致 Bi_{0.9}La_{0.1}FeO₃薄膜产生铁电极化进而导致形变,由于 Co 层是直接生长在 Bi_{0.9}La_{0.1}FeO₃薄膜表面,相应的形变也会传到到 Co 层,由于 Co 存在着磁致伸 缩效应,因此相应的磁化强度降低。这在铁电层/铁磁层耦合材料中是非常常见 的,例如 PbTiO₃/CoFe₂O₄¹⁶⁶, BaTiO₃/Ni¹⁶⁷和柔性复合铁电材料/Fe-Co-Si-B 合金¹⁶⁸ 等。



图 6-6 施加不同电压后的室温下磁滞回线。左上角是在 300 Oe 情况下施加不同 电压后的磁化强度对比图。

图 6-7 所示的是未加电压、加-45 V 电压以及两天后的室温下 Bi_{0.9}La_{0.1}FeO₃/Co 多层膜的磁滞回线。从图中可以看出,施加电压对 Bi_{0.9}La_{0.1}FeO₃/Co 多层膜的磁性产生了很明显地变化,交换偏置消失,磁性降低 以及矫顽力增大。再对比施加电压两天后的磁滞回线,基本和之前曲线重合,这 进一步表面我们成功地实现了电场对 Bi_{0.9}La_{0.1}FeO₃/Co 多层膜的磁性的调控。



图 6-7 施加 0 V, -45 V 以及两天之后的室温下 Bi_{0.9}La_{0.1}FeO₃/Co 多层膜的磁滞回线。

6.2 单晶(111)Bi_{0.9}La_{0.1}FeO₃薄膜的磁电调控

如前文所说,单晶(111)方向的 BiFeO₃薄膜中的电畴在施加电压情况下只能 180°地翻转,因此各个角度电畴并不会相互转换,这是实现可逆电调控磁的较为 现实的一个想法⁷⁸。于是我们在单晶(111) SrTiO₃基片上依然采用 LaNiO₃ 作为缓 冲层,用相同生长工艺在上面生长出 Bi_{0.9}La_{0.1}FeO₃/Co/Ta 多层膜。

我们首先依然测量了 30 次室温下 Bi_{0.9}La_{0.1}FeO₃/Co/Ta 多层膜的磁滞回线, 以排除磁锻炼效应(training effect)对之后电调控磁的可能的影响。如图 6-8 所示 的是这 30 次交换偏置场 H_E以及矫顽力 H_C的变换情况,从图中可以看出,基本 上交换偏置场 H_E以及矫顽力 H_C的变化很小,交换偏置场 H_E在 2 Oe 左右而矫顽 力 H_C在 120 Oe 左右,说明磁锻炼效应并不明显。此外我们可以看出这次的交换 偏置场非常小,当然这也有可能和单晶(111)的 Bi_{0.9}La_{0.1}FeO₃ 内部结构的铁电畴 以及反铁磁畴有关。



图 6-8 交换偏置场 提以及矫顽力 提随次数变化情况。

之后我们依然采取交替施加不同方向的电压使 Bi_{0.9}La_{0.1}FeO₃ 薄膜产生铁电极化,然后在室温下测量 Bi_{0.9}La_{0.1}FeO₃/Co 的磁性,其中交换偏置场 H_E和矫顽力 H_C随施加电压变化情况如图 6-9 所示。矫顽力 H_C在电压从 0 V 到 12 V 时均没有明显变化,大约为 122 Oe,之后电压施加为-16 V 和 16 V 时急剧上升至 143 Oe,随后随着施加电压基本保持不变。由于单晶(111) Bi_{0.9}La_{0.1}FeO₃ 薄膜交换偏置场 H_E本身即比较小(未加电压时仅有 2 Oe 左右),因此很难准确的观测出交换偏置场 H_E随电压的变化情况,不过有一点可以肯定,电压加到 12 V 之后,交换偏置场 H_E 出现明显下降趋势,这与矫顽力 H_C 的变化是一致的,也进一步证明的"电"确实对这里的"磁"实现了调控。

我们依然根据交换偏置场 H_E和矫顽力 H_C 随施加电压变化情况,选取了几 个随电压变化较大的磁滞回线,如图 6-10 所示。从图中并结合交换偏置场 H_E和 矫顽力 H_C 的变化情况,并不如我们预期的那样。随着电压的施加,交换偏置场 H_E趋于消失,矫顽力 H_C逐渐增大,同时薄膜的磁化强度也随着施加电压而下降, 种种变化与多晶 Bi_{0.9}La_{0.1}FeO₃薄膜几乎如出一辙。



图 6-9 单晶(111) $Bi_{0.9}La_{0.1}FeO_3$ 与 Co 耦合的交换偏置场 H_E 和矫顽力 H_C 随施加电

压变化曲线。



图 6-10 单晶(111)方向 Bi_{0.9}La_{0.1}FeO₃/Co 多层膜结构施加不同电压后室温下磁滞 回线。

前人也做了一系列的(111)方向 BiFeO₃ 交换偏置的研究工作, Bai 等人研究 了(001),(110)和(111)方向 BiFeO₃薄膜与 CoFe 的交换偏置效应¹⁶⁹,然而单单在 (111)方向 BiFeO₃薄膜与 CoFe 体系中没有交换偏置,他们认为这是由于(111)方 向 BiFeO₃薄膜体系中缺少 109 "畴壁,这也导致交换偏置的消失。还有一点原因 也可能是他们体系的 BiFeO₃薄膜的厚度过厚(400 nm),BiFeO₃薄膜受衬底应力 很小,反铁磁结构与块材类似,为螺旋摆线结构,导致界面处自旋减少。B éa 等 人之前在(111)方向 BiFeO₃ 单晶薄膜(70 nm)与 CoFeB 耦合中成功观测到交换偏 置,且交换偏置场随着缓冲层的不同而不同(La_{2/3}Sr_{1/3}MnO₃: -19 Oe. SrRuO₃: -39 Oe)⁶²,这也能说明可能是缓冲层影响到 BiFeO3 内部的反铁磁结构。

至于我们的单晶 Bi_{0.9}La_{0.1}FeO₃ 薄膜,目前还存在的很多的不确定因素,一 是虽然从 XRD 上看,Bi_{0.9}La_{0.1}FeO₃ 薄膜只有(111)方向的峰,但却很难保证其是 严格(111)方向单晶薄膜;二是由于我们的 Bi_{0.9}La_{0.1}FeO₃ 薄膜厚度很厚(400 nm), 因此其表面粗糙度会比较大,这也会影响界面处自旋。迫于时间以及我们手头现 有的表征手段,很难直接观测到薄膜内部的铁电畴和反铁磁结构,我们还不能给 出详细的理由解释我们这里"电"调控"磁"的种种现象。

总而言之,我们已经成功地制备了多晶和单晶(111)方向的 Bi_{0.9}La_{0.1}FeO₃/Co 多层膜结构,并观察到交换偏置效应。更为重要的是,我们创新性地通过电场成 功地实现了对交换偏置的调节,尽管调控是不可逆的,但这仍然是关于 BiFeO₃ 磁电特性的一个进步。

第七章 总结与展望

7.1 总结

本文采用激光脉冲沉积(PLD)法制备 BiFeO₃ 薄膜,从 BiFeO₃ 反铁磁性和铁 电性这两方面出发,分别制备出具有较大交换偏置和良好铁电性的 BiFeO₃ 薄膜。 然后通过离子掺杂的方法,成功地将两者结合起来,制备出即有较大交换偏置场 又有良好的铁电性能的 BiFeO₃ 薄膜,最终实现了"电"对"磁"的调控。纵观 整篇论文,主要结论有:

- 在表面氧化的硅片上通过采用LaNiO₃作为缓冲层成功地制备出单相 多晶 BiFeO₃薄膜,通过 PLD 与磁控溅射结合制备出 BiFeO₃/NiFe 多 层膜,并在室温下观测到很明显的交换偏置效应。
- 对 PLD 法制备 BiFeO₃ 薄膜过程中的 BiFeO₃ 靶材中 Bi 的含量, 沉积 温度, 氧分压等条件进行了探索,制备出室温下具有较好铁电性的 BiFeO₃ 薄膜。
- 3. 系统研究 Mn 掺杂对多晶 BiFeO₃薄膜的结构以及交换偏置效应的影响,发现 Mn 掺杂会导致交换偏置的急剧下降,这是 Mn 掺杂会导致 BiFeO₃的磁结构逐渐从长程近邻自旋倾斜的螺旋摆线反铁磁结构转 变共线反铁磁结构,进而界面处未补偿自旋下降,从而导致交换偏置减小。
- 4. 制备了不同厚度的 BiFeO₃ 薄膜与 3.6 nmNiFe 耦合的多层膜结构, 发现交换偏置 H_E和矫顽力 H_C 随 BiFeO₃ 薄膜厚度的呈周期性变化, 周期为 40 nm,与 BiFeO₃ 反铁磁螺旋摆线结构半周期(λ = 64 nm)很接近。我们结合之前 Mn 掺杂 BiFeO₃ 薄膜交换偏置得到的结论,得出另一个结论:多晶 BiFeO₃ 薄膜的磁结构与块材一样,均是近邻倾斜自旋的螺旋摆线反铁磁结构。
- 系统地研究了 La 掺杂对多晶 BiFeO₃ 薄膜的结构,铁电性以及交换 偏置的影响。当 La 掺杂量 x < 0.20 时,由于 La 掺杂能够有效地压 制漏电流,BiFeO₃ 薄膜表现出良好的铁电性;当 x > 0.20 时,BiFeO₃

薄膜发生相变,不具有铁电性。更为重要的是,我们发现 Bi_{0.90}La_{0.10}FeO₃薄膜既表现出较大交换偏置又有良好的铁电性,这为 我们之后"电"调控"磁"打下良好基础。

研究了多晶和单晶(111) Bi_{0.90}La_{0.10}FeO₃ 薄膜与 Co 耦合的磁电铁电
 性,并成功地实现了电场对交换偏置的调控。

7.2 展望

至此,关于本论文的关于 BiFeO₃ 的研究已经告一段落了,然而基于 BiFeO₃ 的磁电特性的研究却远未停止。虽然我们已经能通过电场来调控交换偏置,但是 其确是不可逆的,这对于信息存储来说是致命的。虽然目前基于 BiFeO₃ 的电磁 调控的研究人们已经做了很多,但从实用性的角度上来看,基本上都是不可逆的。 由于我们手头缺乏更为先进的表征手段,无法从 BiFeO₃ 内部的微观结构上(例如 铁电畴,反铁磁畴等)对电磁调控的过程进行直接观测,因此也很难设计出可逆 的电磁调控装置。

尽管从发展上来看,BiFeO3 这个多铁明星离实际应用还有一段距离,人们 最看重的磁电耦合效应也不尽如人意。就我个人观点而言,目前 BiFeO3 虽然不 是"实干型"的材料,却是人们进行学术研究的好材料,毕竟还有很多东西可以 挖掘,主要有以下几点:

1. 关于四方相(tetragonal)BiFeO₃的研究。目前关于 BiFeO₃研究中,所有的 BiFeO₃块材均为 *R3c*结构的菱方相;关于 BiFeO₃薄膜的研究中,高达 90%的也 为菱方相结构。而目前关于四方相的 BiFeO₃研究也是通过利用较大晶格不匹配 度的衬底(例如 LaAlO₃),对 BiFeO₃施加较大的外延应力(~4.5%),以实现四方 相的 BiFeO₃薄膜^{64,170,171}。尽管如此,通过这种方法制备的 BiFeO₃薄膜是菱方 相与四方相的混合相,且随着 BiFeO₃薄膜厚度的不断增加,会完全转变为菱方 相。目前关于完全四方相的 BiFeO₃的研究非常少,只有 Woo 等人在 NdAlO₃衬 底上成功生长出四方相 BiFeO₃¹⁷²,但工艺复杂而昂贵。

就目前看来四方相 BiFeO₃ 的意义在于,相比于菱方相的 BiFeO₃ 其具有更大的铁电极化值,理论上预言高达 150 μC/cm² ^{173, 174} ¹⁷⁵,而在实验上并未测得四方相 BiFeO₃ 的铁电极化值,仅有 Remash 组通过四方相和菱方相混合相的 BiFeO₃

外推出四方相 BiFeO₃的铁电极化值为 135 μC/cm²,更为重要的是四方相 BiFeO₃ 中 Fe 原子对于铁电极化的贡献更大⁶⁴,也就是说其磁电耦合效应更大。此外由 于四方相仅存 90 ^φ和 180 ^φ畴壁,其与铁磁层的耦合必定也有着不同的机理,这些 都值得我们去发掘。

目前我们已经通过缓冲层的方法制备出四方相的 BiFeO₃ 薄膜,就目前的结果看,厚度到 400 nm 仍然能保持四方相,其 XRD 如图 7-1(a)所示,当然在样品的制备上还存在着瑕疵(如薄膜表面存在圆形小坑,见 7-1(c)的 AFM),不过关于 其更多的性质我们目前还在研究中。



图 7-1 (a) 不同厚度的四方相 BiFeO3 薄膜的 XRD 图谱。(b) 四方相与菱方相所 对应的不同的晶体结构。(c) 四方相 BiFeO3 薄膜的 AFM 图像。

2. 基于 BiFeO₃ 的阻变效应(resistive switching)研究。Yang 等人在 Ca 掺杂的 BiFeO₃发现阻变效应¹⁷⁶,其后很多人都在 BiFeO₃薄膜中观测到阻变效应,并详 细研究了其物理机制^{177,178,179}。尽管目前来看关于阻变的真正物理机制还有争 议性,但阻变存储器具有读写电压低、速度快、记忆时间长、非破坏性读取,结 构简单、与现有半导体工艺兼容等优点,普遍被认为是下一代非易失性存储器的 最有力的竞争者之一。目前我们已经在纯的以及掺杂的 BiFeO₃ 薄膜中均观测到 阻变效应^{180,181}并对其内部存在的物理机制也展开了研究。

3. 基于 BiFeO₃ 的光伏效应研究(photovoltaic)。不同于传统的光伏效应也在 BiFeO₃ 中观测到¹⁸²,与传统光伏材料开路电压与能带宽度相等不同,BiFeO₃ 拥 有非常大的开路电压,尽管目前来看其光电转换效率很低(低于 10⁻⁴),人们目前 也通过使用纳米尺度的电极的方法来尽量提高其效率¹⁸³。同时 BiFeO₃ 的光伏效 应与铁电畴是相关的,这也意味这可以通过电场来调控光伏响应,为以后可能的 在光电器件材料上的应用打下基础。

4. 基于 BiFeO₃ 多铁隧道结电致电阻效应。根据量子力学的理论,电子通过势垒的概率与势垒的高度和宽度是有联系的,只要势垒的高度足够低,宽度足够窄,电子即能够隧穿过去。而铁电隧道结(ferroelectric tunnel junction, FTJ)是采用铁电薄膜作为势垒的隧道结,,关于铁电调制的隧穿电阻这一概念可以追溯到 20 世纪70 年代,Esaki 等人提出的基于 BiNbO4提出铁电隧道结的概念¹⁸⁴,之后很长时间内由于实验技术所限,关于这方面的研究只限于理论研究。近些年,随着实验技术的进步,人们已经在实验上实现铁电隧道结电致电阻效应。此外,人们还构想出实现多态阻值的多铁隧道结,示意图如图 7-3 所示。目前,关于图 7-3(c)中的以铁电材料做势垒层,电极采用铁磁性材料的多铁隧道结已经被成功制备出来,更为有趣的是在此类隧道结中令人意外地发现隧穿电子的自旋极化可以被铁电极化调控¹⁸⁵,如图 7-4 所示。而图 7-3(d)中直接用多铁性材料作为势垒层的工作目前还没有。多铁性材料拥有更多的自由度,且其内部可能会有更大的磁电耦合效应,因此用多铁性材料的作为势垒层的多铁隧道结可能会实现更多阻态,更高的存储密度。

作为目前唯一室温下工作的单相多铁性材料,BiFeO3 是一个绝好的可以利用在隧道结上的材料。不过在具体生长工艺上,确实一个长期而艰难的过程。尽管目前 Masymovych 号称生长 4 个晶胞厚度的 BiFeO3 薄膜仍然具有很好的铁电性¹⁸⁶,但目前来看,这项工作需要极其精细的操作,很难成功实现,使我们长期的目标。



图 7-3 不同隧道结的示意图。(a)磁性隧道结。(b)铁电隧道结。(c),(d)多铁隧道



结,其中(c)是铁电层作为势垒层,(d)是多铁层作为势垒层。

图 7-4 Co/PZT(3.2 nm)/LSMO 多铁性隧道结电致磁电阻特性。(a) 50K 温度下不同极化方向的电阻随着磁场变化关系。(b) 10K 温度下连续±3 V 脉冲电压下的电阻以及隧穿磁电阻(TMR)变化¹⁸⁵。

总而言之,BiFeO3 这个多铁性材料正显示出更多的新颖的特性,而此类彼此相互关联的神奇效应正越来越多的被人们发现和利用,这也考验了我们对于凝聚态物理、材料物理的理解力和操纵,为未来设计高度集成化的新型量子器件提供着一切可能。

致谢

时光如梭, 三年的硕士研究生生涯转瞬即逝, 仿佛一切都刚刚开始。而论文 写到这里, 也标志着我的研究生生涯的即将结束。老实说, 在这三年里我感觉自 己成长了很多, 也经历了很多。时至今日, 我还常常怀念研一时刚进实验室面对 各类实验仪器及药品的手足无措, 也经常想起曾经去南京大学测样品的那一段忙 碌的时光。在这期间虽然也经历过刚进行课题时屡次实验的失败, 然而最后上天 还算眷恋我, 最后也算做出一点东西得以顺利毕业。总的来说, 这三年是忙碌而 充实的三年, "痛并快乐着"。在此, 我真的非常感谢所有帮助过我的人。

首先感谢我的导师汪军教授,非常感谢汪老师对于我整个研究生生涯的帮助。同时要特别感谢我的指导老师徐庆宇教授,本论文从选题,实验方案的设计 直至最后的实验数据分析都是在徐老师的指导下完成的,特别是在课题起步和我 写第一篇文章的时候,徐老师都付出了极大的心血。在此我对徐老师表示崇高的 敬意。徐老师作为研究生导师,实事求是、治学严谨、能够明锐地抓住科研问题 的关键;作为师长,平易近人,以宽容的胸怀包容我的不足,在此过程中我与徐 老师建立了深厚的亦师亦友的关系。

其次要感谢南京大学物理学院的杜军教授,本论文的研究内容是和杜老师的 课题组合作完成的,没有杜老师的支持和指导,很难顺利地完成本论文。我同样 要感谢我的合作者,南京大学物理学院的薛晓波,我们不仅仅是科研上的合作者, 也是很好的朋友。

当然我也很感谢南京大学材料科学与工程系的吴迪教授,吴老师在钙钛矿铁 电薄膜方面有着很高的造诣,给了我很多可贵的指导。已经毕业的温峥博士在铁 电测试实验及结果讨论上给予我大量的帮助,在此一并感谢。

三年的研究生生活中中,我也得到了南京航空航天大学材料科学与技术学院 的沈凯老师的支持和帮助,不论是科研还是生活上,在此对他表示衷心的感谢。

感谢东南大学物理系各位老师对我的帮助,特别是洪昆权老师,欧慧灵老师, 寇朝霞老师,从实验样品的制备和表征上,他们都给予了我悉心指导和热心帮助, 祝他们在以后的日子里幸福平安。

感谢我的实验课题组里的各位同学,生活中有了你们而充满欢声笑语,学习 上与你们的相互提高、共同进步。他们是张华、秦赛、张海洋、卫微、盛燕、罗 丽荣、孙萍萍、张慧云和施珊。要特别感谢的是已经毕业的硕士,郑晓红和徐立 国。研一刚进实验室时,是他们带着我从最简单的实验一步步的学起,祝他们在 工作岗位同样也能做出更大的成绩。

最后要感谢我的父母,感谢你们 20 多年来的养育之恩,是你们无私的爱支 持我走过人生的每一步。无论我做出怎样的决定,你们都会在身后默默的支持我。

在东南大学的学生生涯就此即将结束,我想这也是一个新的开始。我会牢牢 记住这7年间在东南大学学习到的一切,在未来的的人生道路上绽放出更大的能 量。

袁学勇

于东南大学田家炳楼

2013年4月

攻读硕士期间取得的学术成果

- Yuan XY, Shen K, Xu MX and Xu QY^{*}. The Synthesis of Single-Crystalline BaFe₁₂O₁₉ Nanoparticles by Molten-Salt Method with Surfactant NP-9. Journal of Superconductivity and Novel Magnetism. 2012, 25: 2412.
- Yuan XY, Xue XB, Zhang XN, Wen Z, Yang M, Du J, Wu D and Xu QY^{*}. The exchange bias in polycrystalline BiFeO₃/Ni₈₁Fe₁₉ bilayers on Si substrate on LaNiO₃ buffer layer. Solid State Comunications. 2012, 152: 241.
- <u>Yuan XY</u>, Xue XB, Si LF, Du J and Xu QY^{*}. Exchange bias in Polycrystalline BiFe_{1-x}Mn_xO₃/Ni₈₁Fe₁₉ bilayers. Chinese Physics Letters. 2012, 29: 097701.
- <u>Yuan XY</u>, Xue XB, Du J^{*}, Huang FZ and Xu QY^{*}. Exchange bias in polycrystalline Bi_{1-x}La_xFeO₃/Ni₈₁Fe₁₉ bilayers. Solid State Communications. 2013, 161: 9.
- Xu QY^{*}, <u>Yuan XY</u> and Xu MX. The Bipolar Resistive Switching in BiFeO₃ Films. Journal of Superconductivity and Novel Magnetism. 2012, 25: 1139.
- Xu QY^{*}, <u>Yuan XY</u>, Cao YQ, Si LF and Wu D. Bipolar resistive switching in BiFe_{0.95}Mn_{0.05}O₃ films. Solid State Communications. 2012, 152: 2036.
- Xue XB, <u>Yuan XY</u>, Rui WB, Xu QY^{*}, You B, Zhang W, Zhou SM and Du J^{*}.
 Temperature depent exchange bias effect in polycrystalline BiFeO₃/FM (FM = NiFe, Co) bilayers. European Physical Journal B. 2013, 86: 121.
- 8. Luo LR, Wei W, <u>Yuan XY</u>, Shen K^{*}, Xu MX and Xu QY^{*}. Multiferroic properties

of Y-doped BiFeO₃. Journal of Alloys and Compounds. 2012, 540: 36.

9. 徐庆宇, <u>袁学勇</u>, "制备四方相室温多铁性 BiFeO₃ 的方法",发明专利,申请
号: 201210584892.5,专利申请日: 2012.12.28,公开日: 2013.04.03。

参考文献

¹ Tokura Y, Multiferroics - toward strong coupling between magnetization and polarization in a solid. J. Magn. Magn. Mater. 2007, 310: 1145-1150.

² Bible M and Barth d émy A, Multiferroics Towards a magnetoelectric memory. Nature Mater. 2008, 7: 425-426.

³ Spaldin N A and Fiebig M, The Renaissance of Magnetoelectric Multiferroics. Science. 2005, 309: 391-392.

⁴ 王克锋,刘俊明,王雨,单相多铁性材料——极化与磁性序参量的耦合和调控[J].科学通报.2008,3:1098-1135.

⁵ Hill N A, Why Are There so Few Magnetic Ferroelectrics? J. Phys. Chem. B. 2000, 104: 6694-6709.

⁶ Schmid H, Multi-ferroic magnetoelectrics. Ferroelectrics. 1994, 162: 317–338.

⁷ Landau L D and Lifshitz E M, Electrodynamics of continuous media (Fizmatgiz, Moscow) 1959.

⁸Dzyaloshinskii I E, ON THE MAGNETO-ELECTRICAL EFFECT IN ANTIFERROMAGNETS. Sov. Phys. JETP. 1959, 10: 628-629.

⁹ Astrov D N, THE MAGNETOELECTRIC EFFECT IN ANTIFERROMAGNETICS. Sov. Phys. JETP. 1960, 11: 708-709.

¹⁰ Smolenskii G A and Chupis I E, SEGNETOMAGNETICS. USPEKHI FIZICHESKIKH NAUK . 1982, 137: 415-448.

¹¹ Wang Junling, DEPOSITION AND CHARACTERIZATION OF MULTIFERROIC BiFeO₃ THIN FILMS [D]. Department of Materials Science and Engineering, University of Maryland, 2005.

¹² Van Suchtelen J, Product properties: a new application of composite materials. Philips Res. Rep. 1972, 27-28.

¹³ Zhang H, Wang J, Lofland S E, Ma Z, Mohaddes-Ardabili L, Zhao T, Salamanca-Riba L, Shinde S R, Ogale S B, Bai F, Viehland D, Jia Y, Schlom D G, Wuttig M, Roytburd A and Ramesh R, Multiferroic BaTiO₃-CoFe₂O₄

Nanostructures. Science. 2004, 303: 661-663.

¹⁴ Laletsin U, Padubnaya N, Srinivasan G, Devreugd C P, Frequency dependence of magnetoelectric interactions in layered structures of ferromagnetic alloys and piezoelectric oxides.

Appl. Phys. A. 2004, 78: 33-36.

¹⁵ Röntgen W C, Ann. Phys. 1888, 35: 264.

¹⁶ Curie P, J. Phusique. 1894, 3: 393.

¹⁷ Debye P, Z. Phys. 1926, 36: 300.

¹⁸ Landau L D and Lifshitz E M, Electrodynamics of Continuous Media (Oxford: Pergamon) 1960.

¹⁹ Rado G T and Folen V J, OBSERVATION OF MAGNETICALLY INDUCED MAGNETOELECTRIC EFFECT AND EVIDENCE FOR ANTIFERROMAGNETIC DOMAINS. Phys. Rev. Lett. 1961, 8: 310.

²⁰ Fiebig M, Revival of the magnetoelectric effect. J. Phys. D: Appl. Phys. 2005, 38: 123-152.

²¹ Valasek J, Phys. Rev. 1920, 15: 537; 1921, 17:475.

²² Lines M E and Glass A M, Principles and Application of Ferroelectrics and Related Materials [M]. Oxford: Clarendon Press. 1977.

²³钟维烈,铁电体物理学[M].北京:科学出版社.1996.1-3

- ²⁴ Aizu K, Possible Species of Ferromagnetic, Ferroelectric, and Ferroelastic Crystals. Phys. Rev. B. 1970, 2: 754-772.
- ²⁵ Cady W G, Piezoelectricity [M]. New York: McGraw-Hill Book Co. 1946.
- ²⁶ Uchino K, Ferroelectric Devices [M]. New York: Marcel Dekker, Inc. 2000.
- ²⁷ 宛德福,马兴隆,磁性物理学[M],北京:电子工业出版社.1999

²⁸ Stöhr J and Siegmann H C, Magnetism, From Fundamentals to Nanoscale Dynamics, New York: Springer-Verlag, 2006.

²⁹ Weiss P, J. de Physique. 1907, 6: 661.

- ³⁰ Heisenberg W, Z. Phys. 1928, 49: 619.
- ³¹ Kittle C, Introduction to Solid State Physics[M]. Wily. 2004.

³² Catalan G and Scott J F, Physics and Applications of Bismuth Ferrite. Adv. Mater. 2009, 21: 3463-2485.

³³ Royen P and Swars K, Dar System Wirmutoxyd-Eisenoxyd irn Bereich von 0 bis 55 Mol% Eisenoxyd. Angew. Chem. 1957, 69: 779.

³⁴ Kubel F and Schmid H, Structure of a Ferroelectric and Ferroelastic Monodomain Crystal of the Perovskite BiFeO₃. Acta Cryst. 1990, B46: 698-702.

³⁵ Teague J R, Gerson R and James W J, Dielectric hysteresis in single crystal BiFeO₃. Solid State Commun. 1970, 8: 1703.

³⁶ Michel C, Moreau J M, Achenbach G D, Gerson R and James W J, The atomic structure of BiFeO₃. Solid State Commun. 1969, 7: 701-704.

³⁷ Moreau J M, Michel C, Gerson R and James W J, Ferroelectric BiFeO₃ X-ray and neutron diffraction study. J. Phys. Solid. 1971, 32: 1315-1320.

³⁸ 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 W and Ramesh R, Epitaxial BiFeO₃ Multiferroic Thin Film Heterostructures. Science. 2003, 299: 1719.

³⁹ Kumar M M, Srinath S, Kumar G S and Suryanarayana S V, Spontaneous magnetic moment in BiFeO₃-BaTiO₃ solid solutions at low temperatures. J. Magn. Magn. Mater. 1998, 188: 1-2.

⁴⁰ Eerenstein W, Morrison F D, Dho J, Blamire M G, Scott J F and Mathur N D, Comment on "Epitaxial BiFeO3 multiferroic thin film heterostructures". Science. 2005, 307: 1203.

⁴¹ Ederer C and Spaldin N A, Influence of strain and oxygen vacancies on the magnetoelectric properties of multiferroic bismuth ferrite. Phys. Rev. B. 2005, 71: 224103.

⁴² Lebeugle D, Colson D, Forget A, Viret M, Bonvile P, Marucco J F and Fusil F, Room-temperature coexistence of large electric polarization and magnetic order in BiFeO₃ single crystals. Phys. Rev. B. 2007, 76: 024116.

⁴³ Palai R, Katiyar R S, Schmid H, Tissot P, Clark S J, Robertson J, Redfern S A T, Catalan G and Scott J F, β phase and γ - β metal-insulator transition in multiferroic BiFeO₃. Phys. Rev. B. 2008, 77: 014110.

⁴⁴ Valant M, Axelsson A K and Alford N, Peculiarities of a Solid-State Synthesis of Multiferroic Polycrystalline BiFeO₃. Chem. Mater. 2007, 19: 5431-5436.

⁴⁵ Krainik N N, Khuchua N P, Zhdanova W and Esveev V A, Phase Transitions in BiFeO₃, Sov. Phys.—Solid State. 1966, 8: 654.

⁴⁶ B éa H, Bibes M, Barth él ény A, Kouzehouane K, Jacquet E, Khodan A, Contour J P, Fusil S, Wyczisk F, Forget A, Lebeugle D, Colson D and Viret M, Influence of parasitic phases on the properties of BiFeO₃ epitaxial thin films, App. Phys. Lett. 2005, 87: 072508.

⁴⁷ Lou X J, Yang C X, Tang T A, Lin Y Y, Zhang M and Scott J F, Formation of magnetite in bismuth ferrrite under voltage stressing, App. Phys. Lett. 2007, 90: 262908.

⁴⁸ Jona F and Shirane G, ferroelectric crystals [M]. New York: Dover Plications, 1993.

⁴⁹ Michel C, Moreau J M, Achenbac G D, Gerson R and James S J, The atom structure of BiFeO₃, Solid State Commun. 1969, 7: 701.

⁵⁰ Ruette M, MS thesis, Virginia Tech. 2003.

⁵¹ Seshadri R and Hill N A, Visualizing the Role of Bi 6s "Lone Pairs" in the Off-Center Distortion in Ferromagnetic BiMnO₃, Chem. Mater. 2001, 13: 2892-2899.

⁵² Neaton J B, Ederer C, Waghmare U V, Spaldin N A and Rabe K M, First-principles study of spontaneous polarization in multiferroic BiFeO₃, Phys. Rev. B. 2005, 71: 014113.

⁵³ Zavaliche F, Shafer P, Ramesh R, Cruz M P, Das R R, Kim D M and Eom C B, Polarization switching in epitaxial BiFeO₃ films, Appl. Phys. Lett. 2005, 87: 252902.

⁵⁴ Pabst G W, Martin L W, Chu Y-H and Ramesh R, Leakage mechanisms in BiFeO₃ thin films, Appl. Phys. Lett. 2007, 90: 072902.

⁵⁵ Schottky W, Naturwiss. 1938, 26: 843.

⁵⁶ Lampert M A and Mark P, Current Injection in Solids. New York. Academic Press. 1970

⁵⁷ Frenkel J, Tech. Phys. USSR. 1938, 685: 5.

⁵⁸ Sosnowska I, Peterlin-Neumaier T and Steichele E, Spiral magnetic ordering in bismuth ferrite, J. Phys. C: Solid State Phys. 1982, 15: 4835-4846.

⁵⁹ Sosnowska I, Loewenhaupt M, David W I F and Ibberson, Investigation of the unusual magnetic spiral arrangement in BiFeO₃. Physica B. 1992, 180&181: 117-118.

⁶⁰ Kiselev S V, Ozerov R P and Zhdanov G S, Detection of magnetic order in ferroelectric BiFeO₃ by neutron diffraction. Sov. Phys. Dokl. 1963, 7: 742.

 61 Lebeugle D, Mougin A, Viret M, Colson D, Allibe J, B & H, Jacquet E, Deranlot C, Bibes M and Barth d & A, Exchange coupling with the multiferroic compound BiFeO₃ in

antiferromagnetic multidomain films and single-domain crystals. Phys. Rev. B. 2010, 81: 134411.

⁶² B éa H, Bibes M, Ott F, Dup é B, Zhu X.-H, Petit S, Fusil S, Deranlot C, Bouzehouane K and Barth é ény A, Mechanisms of Exchange Bias with Multiferroic BiFeO₃ Epitaxial Thin Films. Phys. Rev. Lett. 2008, 100: 017204.

⁶³ Ederer C and Spaldin N A, Weak ferromagnetism and magnetoelectric coupling in bismuth ferrite. Phys. Rev. B. 2005, 71: 060401(R).

⁶⁴ Zhang J X, He Q, Trassin M, Luo W, Yi D, Rossell M D, Yu P, You L, Wang C H, Kuo C Y, Heron J T, Hu Z, Zeches R J, Lin H J, Tanaka A, Chen C T, Tjeng L H, Chu Y. –H and Remesh R, Microscopic Origin of the Giant Ferroelectric Polarization in Tetragonal-like BiFeO₃. Phys. Rev. Lett. 2011, 107: 147602.

⁶⁵ Zhao T, Scholl A, Zavaliche F, Lee K, Barry M, Doran A, Cruz M P, Chu Y H, Ederer C, Spaldin N A, Das R R, Kim D M, Baek S H, Eom C B and Ramesh R, Electrical control of antiferromagnetic domains inmultiferroic BiFeO3 films at room temperature. Nature Mater. 2006,

5: 823.

⁶⁶ Catalan G, B & H, Fusil S, Bibes M, Paruch P, Bath & Any and Scott J F, Fractal Dimension and Size Scaling of Domains in Thin Films of Multiferroic BiFeO₃. Phys. Rev. Lett. 2008, 100: 027602.

⁶⁷ Mazumder R, Devi S P, Bhattacharya D, Choudhury P and Sen A, Ferromagnetism in nanoscale BiFeO₃, Appl. Phys. Lett. 2007, 91: 062510.

⁶⁸ Xu Q, Zhen X, Wen Z, Yang Y, Wu D and Xu M, Enhanced room temperature ferromagnetism in porous BiFeO₃ prepared using cotton templates. Solid State Commun. 2011, 151: 624.

⁶⁹ Zhang S, Pang L, Zhang Y, Lu M and Chen Y, Preparation, structures, and multiferroic properties of single phase $Bi_{1-x}La_xFeO_3$ (x = 0–0.40) ceramics, J. Appl. Phys. 2006, 100: 114108.

⁷⁰ Wang D H, Goh W C, Ning M and Ong K, Effect of Ba doping on magnetic, ferroelectric, and magnetoelectric properties in mutiferroic BiFeO₃ at room temperature. Appl. Phys. Lett. 2006, 88: 212907.

⁷¹ Paudel T R, Jaswal S S and Tsymbal E Y, Intrinsic defects in multiferroic BiFeO₃ and their effect on magnetism. Phys. Rev. B. 2012, 85: 104409. 7^{2} Direction of the second second

⁷² Binek Ch, Hochstrat A, Chen X, Borisov P, Kleemann W and Doudin B, Electrically controlled exchange bias for spintronic applications. J. Appl. Phys. 2005, 97: 10C514.

⁷³ Binek Ch and Doudin B, Magnetoelectronics with magnetoelectrics. J. Phys.: Condens. Mater.

2005, 17: 39.

⁷⁴ Wu S M, Cybart S A, Yu P, Rossell M D, Zhang J X, Ramesh R and Dynes R C, Reversible electric control of exchange bias in a multiferroic field-effect device. Nature Mater. 2010, 9: 756.
 ⁷⁵ Yu P, Lee J –S, Okamoto S, Rossell M D, Huijben M, Yang C –H, He Q, Zhang J X, Yang S Y, Lee M J, Ramasse Q M, Erni R, Chu Y –H, Arena D A, Kao C –C, Martin L W and Ramesh R,

Interface Ferromagnetism and Orbital Reconstruction in BiFeO₃-La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ Heterostructures. Phys. Rev. Lett. 2010, 105: 027201.

⁷⁶ Chu Y –H, Martin L W, Holcomb M B, Gajek M, Han S –J, He Q, Balke M, Yang C –H, Lee D, Hu W, Zhan Q, Yang P –L, Fraile-Rodriguez A, Scholl A, Wang S X and Ramesh R, Electric-field control of local ferromagnetism using a magnetoelectric multiferroic. Nature Mater. 2008, 7: 478.

⁷⁷ Heron J T, Trassin M, Ashraf K, Gajek M, He Q, Yang S Y, Nikonov D E, Chu Y –H, Salahuddin S and Ramesh R, Electric-Field-Induced Magnetization Reversal in a Ferromagnet-Multiferroic Heterostructure. Phys. Rev. Lett. 2011, 107: 217202.

⁷⁸ Allibe J, Fusil S, Bouzehouane K, Daumont C, Sando D, Jacquet E, Deranlot C, Bibes M and Barth & ény A, Room Temperature Electrical Manipulation of Giant Magnetoresistance in Spin Valves Exchange-Biased with BiFeO₃. Nano Lett. 2012, 12: 1141.

⁷⁹ Gajek M, Bibes M, Fusil S, Bouzehouane K, Fontcuberta J, Barth & ény A and Fert A, Tunnel junctions with multiferroic barriers. Nature Mater. 2007, 6: 296.

⁸⁰ Bibes M and Barth é émy A. Multiferroics Towards a magnetoelectric memory. Nature Mater. 2008, 7: 425.

⁸¹ Chrisey D B, Hubler G K, Pulsed Laser Deposition of Thin Films. [M] New York: John Wiley & Sons, Inc. 1994.

⁸² Martin L W, Chu Y –H, Ramesh R, Advances in the growth and characterization of magnetic, ferroelectric, and multiferroic oxide thin films. Mater. Sci. Eng., R. 2010, 68: 89.

⁸³ Ghosh S, Dasgupta S, Sen A and Maiti H S, Low-Temperature Synthesis of Nanosized Bismuth Ferrite by Soft Chemical Route. J. Am. Ceram. Soc. 2005, 88: 1349.

⁸⁴ Williams D B and Carter C B, Transmission Electron Microscopy [M] New York: Springer. 2009

⁸⁵ Scott J F, VIEWPOINT Ferroelectrics go bananas. J. Phys.: Condens. Mater. 2008, 20: 021001.

⁸⁶ 陆俊, 宽频电动力学测量技术在铁酸铋晶体上的应用[D]. 北京科技大学材料学院 2009.

⁸⁷ Ramesh R and Spaldin N A, Multiferroic: Progress and prospects in thin films. Nature Mater. 2007, 6: 21.

⁸⁸ B éa H, Bibes M, Cherifi S, Nolting F, Warot-Fonrose B, Fusil S, Herranz G, Deranlot C, Jacquet E, Bouzehouane K and Barth é ény A, Tunnel magnetoresistance and robust room temperature exchange bias with multiferroic BiFeO3 epitaxial thin films. Appl. Phys. Lett. 2006, 89: 242114.

⁸⁹ Dho J, Qi X, Kim H, MacManus-Driscoll J L and Blamire M G, Large Electric Polarization and Exchange Bias in Multiferroic BiFeO₃. Adv. Mater. 2006, 18: 1445.

⁹⁰ Martin L W, Chu Y –H, Zhan Q, Ramesh R, Han S, Wang S X, Warusawithana M and Schlom D G, Room temperature exchange bias and spin valves based on BiFeO₃/SrRuO₃/SrTiO₃/Si (001) heterostructures. Appl. Phys. Lett. 2007, 91: 172513.

⁹¹ Hauguel T, Pogossian S P, Dekadjevi D T, Spenato D, Jay J –P, Indenbom M V and Youssef J B, Experimental evidence for exchange bias in polycrystalline $BiFeO_3/Ni_{81}Fe_{19}$ thin films. Appl. Phys. Lett. 2011, 110: 073906.

 92 Miyazaki H, Goto T, Miwa Y, Ohno T, Suzuki H, Ota T and Takahashi M, Preparation and evaluation of LaNiO₃ thin film electrode with chemical solution deposition. J. Eur. Ceram. Soc.

2004, 24: 1005.

⁹³ Zavaliche F, Yang S Y, Zhao T, Chu Y –H, Cruz M P, Eom C B and Ramesh R, Multiferroic BiFeO3 films: domain structure and polarization dynamic. Phase Trans. 2006, 79: 991.

⁹⁴ Hu X , Li H, Liang Y, Wei Y, Yu Z, Marshall D, Edwards J, Jr, Droopad R, Zhang X, Demkov A A, Moore K and Kulik J, The interface of epitaxial SrTiO3 on silicon: in situ and ex situ studies. Appl. Phys. Lett. 2003, 82: 203.

⁹⁵ Yong G Y, Kolagani R M, Adhikari S, Vanderlinde W, Liang Y, Muramastu K and Friedrich S, Thermal stability of SrTiO3/SiO2/Si Interfaces at Intermediate Oxygen Pressures. J. Appl. Phys. 2010, 108: 033502.

⁹⁶ Yong G Y, Kolagani R M, Hofmann B P, Adhikari S, Liang Y and Smolyaninova V N, Epitaxial integration of photoresponsive $Bi_{0.4}Ca_{0.6}MnO_3$ with Si(001). J. Appl. Phys. 2011, 109: 063913.

⁹⁷ Baltz V, Sort J, Landis S, Rodmacq B and Dieny B, Tailoring Size Effects on the Exchange

Bias in Ferromagnetic-Antiferromagnetic <100 nm Nanostructures. Phys. Rev. Lett. 2005, 94:

117201.

⁹⁸ Malinowski G, Albrecht M, Guhr I L, Coey J M D and Dijken S, Size-dependent scaling of perpendicular exchange bias in magnetic nanostructures. Phys. Rev. B. 2007, 75: 012413.

⁵⁹ Polisetty S, Sahoo S and Binek C, Scaling behavior of the exchange-bias training effect. Phys. Rev. B. 2007, 76: 184423.

¹⁰⁰ Martin L W, Chu Y –H, Holcomb M B, Huijben M, Yu P, Han S –J, Lee D, Wang S X and Ramesh R, Nanoscale Control of Exchange Bias with BiFeO₃ Thin Films. Nano Lett. 2008, 8: 2050.

¹⁰¹ Gujar T P, Shinde V R, Lokhande C D, Nanocrystalline and highly resistive bismuth ferric oxide thin film by a simple chemical method. Mater. Chem. Phys. 2007, 107: 142.

¹⁰² Palkar V R, John J and Pinto R, Observation of saturated polarization and dielectric anomaly in magnetoelectric BiFeO₃ thin films. Appl. Phys. Lett. 2002, 80: 1628.

¹⁰³ Wang Y P, Zhou L, Zhang M F, Chen X Y, Liu J –M and Liu Z G, Room-temperature saturated ferroelectric polarization in BiFeO₃ ceramics synthesized by rapid liquid phase sintering. Appl. Phys. Lett. 2004, 84: 1731.

¹⁰⁴ Yun K Y, Noda M and Okuyama M, Prominent ferroelectricity of BiFeO₃ thin films prepared by pulsed-laser deposition. Appl. Phys. Lett. 2003, 83: 3981.

¹⁰⁵ Fujino S, Murakami M, Lim S –H, Muttig M, Salamanca-Riba L G and Takeuchi I, Ferroelectric properties of multiphase Bi–Fe–O thin films. Solid State Ionics. 2007, 178: 1257.

¹⁰⁶ You L, Chua N T, Yao K, Chen L and Wang J, Influence of oxygen pressure on the ferroelectric properties of epitaxial BiFeO3 thin films by pulsed laser deposition. Phys. Rev. B. 2009, 80: 024105.

¹⁰⁷ Tsurumaki A, Yamada H and Sawa A, Impact of Bi Deficiencies on Ferroelectric Resistive Switching Characteristics Observed at p-Type Schottky-Like Pt/Bi_{1-ð}FeO₃ Interfaces. Adv. Funct. Mater. 2012, 22: 1040.

¹⁰⁸ Kim H, Lee H N, Biegalski M D and Christen H M, Effect of epitaxial strain on ferroelectric polarization in multiferroic BiFeO₃ films. Appl. Phys. Lett. 2008, 92: 012911.

¹⁰⁹ Pintlie L, Gragoi C, Chu Y H, Martin L W, Ramesh R and Alexe M, Orientation-dependent potential barriers in case of epitaxial Pt–BiFeO₃–SrRuO₃ capacitors. Appl. Phy. Lett. 2009, 94: 232902.

¹¹⁰ Yan F, Miao S, Zhu T J, Lai M O and Lu L, Strain effect on the surface potential and nanoscale switching characteristics of multiferroic BiFeO₃ thin films. Appl. Phys. Lett. 2012, 100: 132907.

¹¹¹ Daumont C, Ren W, Infante I C, Lisenkov S, Allibe J, Carr & & C, Fusil S, Jacquet E, Bouvet T, Bouamrane F, Prosandeev S, Geneste G, Dkhil B, Bellaiche L, Barth & & A and Bibes M, Strain dependence of polarization and piezoelectric response in epitaxial BiFeO₃ thin films. J. Phys.: Condens. Matter. 2012, 24: 162202.

¹¹² Wu J and Wang J, BiFeO₃ Thin Films Deposited on LaNiO₃-Buffered SiO₂/Si Substrate. J. Am. Ceram. Soc. 2010, 93: 1422.

 113 Li Y W, Shen Y D, Yue F Y, Hu Z G, Ma X M, Chu J H, Preparation and characterization of BiFeO_3/LaNiO_3 heterostructure films grown onsilicon substrate. J. Cryst. Growth. 2010, 312: 617.

¹¹⁴ Yan F, Zhu T J, Lai M O and Lu L, Influence of oxygen pressure on the ferroelectric properties of BiFeO₃ thin films on LaNiO₃/Si substrates via laser ablation. Appl Phys A. 2010, 101: 651.

¹¹⁵ 赵庆勋,魏大勇,王宽冒,马继奎,刘保亭,王英龙,沉积温度对 BiFeO₃ 薄膜结构和性能的影响.人工晶体学报.2010, 39: 1396.

¹¹⁶ Ishiwara H, Impurity substitution effects in BiFeO₃ thin filmsdFrom a viewpoint of FeRAM applications. Curr Appl Phys. 2012, 12: 603.

¹¹⁷ Chu Y –H, Zhan Q, Yang C –H, Cruz M P, Martin L W, Zhao T, Yu P, Ramesh R, Joseph P T, Lin I N, Tian W and Schlom D G, Low voltage performance of epitaxial BiFeO₃ films on Si substrates through lanthanum substitution. Appl. Phys. Lett. 2008, 92: 102909.

¹¹⁸ Yan F, Zhu T J, Lai M O, Lu L, Enhanced multiferroic properties and domain structure of La-doped BiFeO₃ thin films. Scripta Mater. 2010, 63: 780.

¹¹⁹ Singh S K, Ishiwara H and Maruyama K, Room temperature ferroelectric properties of Mn-substituted BiFeO₃ thin films deposited on Pt electrodes using chemical solution deposition. Appl. Phys. Lett. 2006, 88: 262908.

¹²⁰ Kim H J, Funakubo H and Ishiwara H, High Fatigue Endurance and Large Remanent Polarization in $Pt/SrRuO_3/BiFe_{0.95}Mn_{0.05}O_3/SrRuO_3/Pt$ Ferroelectric Capacitors Formed on SiO₂-Coated Si Substrates. Appl. Phys. Express. 2011, 4: 081501.

¹²¹ Yu B, Li M, Hu Z, Pei L, Guo D, Zhao X and Dong S, Enhanced multiferroic properties of the high-valence Pr doped BiFeO₃ thin film. Appl. Phys. Lett. 2008, 93: 182909.

¹²² Cheng Z X, Wang X L, Dou S X, Kimura H and Ozawa K, Enhancement of ferroelectricity and ferromagnetism in rare earth element doped BiFeO₃. J. Appl. Phys. 2008, 104: 116109.

¹²³ Wang Y, A giant polarization value in bismuth ferrite thin films. J. Alloys Compd. 2011, 509: 362.

¹²⁴ Yuan X, Xue X, Zhang X, Wen Z, Yang M, Du J, Wu D and Xu Q, The exchange bias in polycrystalline BiFeO₃/Ni₈₁Fe₁₉ bilayers on Si substrate with LaNiO₃ buffer layer. Solid State Commun. 2012. 152: 214.

¹²⁵ Miyazaki H, Goto T, Miwa Y, Ohno T, Suzuki H, Ota T and Takahashi M, Preparation and evaluation of LaNiO₃ thin film electrode with chemical solution deposition. J. Eur. Ceram. Soc. 2004, 24: 1005.

¹²⁶ Ianculescu A, Gheorghiu F P, Postolche P, Oprea O and Mitoseriu L, The role of doping on the structural and functional properties of $BiFe_{1-x}Mn_xO_3$ magnetoelectric ceramics. J. Alloys Compd. 2010, 504: 420.

¹²⁷ Wagner C D, Riggs W M, Davis L E, Mouder J F and Muilenberg G E, Handbook X-Ray Photoelectron spectroscopy. Perkin-Elmer Corporation. 1979.

¹²⁸ Shannon R D, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. Acta Cryst A. 1976, 32: 751.

¹²⁹ Singh S K, Ishiwara H, Sato K and Maruyama K, Microstructure and frequency dependent electrical properties of Mn-substituted BiFeO₃ thin films. J. Appl. Phys. 2007, 102: 094109.

¹³⁰ Kozakov A T, Kochur A G, Googlev K A, Nikolsky A V, Raevski I P, Smotrakov V G and Yeremkin V V, X-ray photoelectron study of the valence state of iron in iron-containing single-crystal (BiFeO₃, PbFe_{1/2}Nb_{1/2}O₃), and ceramic (BaFe_{1/2}Nb_{1/2}O₃) multiferroics. J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 2011, 184: 16. ¹³¹ Wang Y, Lin Y and Nan C, Thickness dependent size effect of BiFeO₃ films grown on

¹³¹ Wang Y, Lin Y and Nan C, Thickness dependent size effect of BiFeO₃ films grown on LaNiO₃-buffered Si substrates. J. Appl. Phys. 2008, 104: 123912.

¹³² Hermet P, Goffinet M, Kreisel J and Ghosez Ph, Raman and infrared spectra of multiferroic bismuth ferrite from first principles. Phys. Rev. B. 2007, 75: 220102R.

¹³³ Wen Z, You L, Shen X, Li X, Wu D, Wang J and Li A, Multiferroic properties of $(Bi_{1-x}Pr_x)(Fe_{0.95}Mn_{0.05})O_3$ thin films. Mater. Sci. Eng. B. 2011, 176: 990.

¹³⁴ Huang J, Shen Y, Li M and Nan C, Structural transitions and enhanced ferroelectricity in Ca and Mn co-doped BiFeO₃ thin films. J. Appl. Phys. 2011, 110: 094106.

¹³⁵ Allibe J, Infante I C, Fusil S, Bouzehouane K, Jacuet E, Deranlot C, Bibes M and Barth d émy A, Coengineering of ferroelectric and exchange bias properties in BiFeO₃ based heterostructures. Appl. Phys. Lett. 2009, 95: 182503.

¹³⁶ Lebeugle D, Mougin A, Viret M, Colson D and Ranno L, Electric Field Switching of the Magnetic Anisotropy of a Ferromagnetic Layer Exchange Coupled to the Multiferroic Compound BiFeO₃. Phys. Rev. Lett. 2009, 103: 257601.

¹³⁷ Sosnowska I, Schäfer W, Kocklmann W, Andersen K H and Troyanchuk I O, Crystal structure and spiralmagnetic ordering of BiFeO₃ doped with manganese. Appl. Phys. A. 2002, 74: S1040.

¹³⁸ Yuan G L, Or S W, Liu J M and Liu Z G, Structural transformation and ferroelectromagnetic behavior in singlephase Bi_{1-x}Nd_xFeO₃ multiferroic ceramics. Appl. Phys. Lett. 2006, 89: 052905.

¹³⁹ Uchida H, Ueno R, Funakubo H and Koda S, Crystal structure and ferroelectric properties of rare-earth substituted BiFeO₃ thin films. J. Appl. Phys. 2006, 100: 014106.

¹⁴⁰ Hu G D, Cheng X, Wu W B and Yang C H, Effects of Gd substitution on structure and ferroelectric properties of BiFeO₃ thin films prepared using metal organic decomposition. Appl. Phys. Lett. 2007, 91: 232909.

 141 Uniyal P and Yadav K L, Study of dielectric, magnetic and ferroelectric properties in Bi $_{1-x}$ Gd_xFeO_3. Mater. Lett. 2008, 62: 2858.

¹⁴² Uniyal P and Yadav K L, Observation of the room temperature magnetoelectric effect in Dy doped BiFeO₃. J. Phys.: Condens. Matter. 2009, 21: 012205.

¹⁴³ Zhang S, Wang L, Chen Y, Wang D, Yao Y and Ma Y, Observation of room temperature saturated ferroelectric polarization in Dy substituted BiFeO₃ ceramics. J. Appl. Phys. 2012, 111: 074105.

¹⁴⁴ Das S R, Choudhary R N P, Bhattacharya P and Katiyar R S, Structural and multiferroic properties of La-modified BiFeO₃ ceramics. J. Appl. Phys. 2007, 101: 034104.

¹⁴⁵ Chu Y H, Zhan Q, Yang C – H, Cruz M P, Martin L W, Zhao T, Yu P, Ramesh R, Joseph P T,

Lin I N, Tian W and Schlom D G, Low voltage performance of epitaxial BiFeO₃ films on Si substrates through lanthanum substitution. Appl. Phys. Lett. 2008, 92: 102909.

¹⁴⁶ Yan F, Zhu T J, Lai M O and Lu L, Enhanced multiferroic properties and domain structure of La-doped BiFeO₃ thin films. Scripta Mater. 2010, 63: 780.

¹⁴⁷ Lan C, Jiang Y and Yang S, Magnetic properties of La and (La, Zr) doped BiFeO₃ ceramics. J Mater Sci. 2011, 46: 734.

¹⁴⁸ Yuan G L, Or S W and Chen H L W, Structural transformation and ferroelectric–paraelectric phase transition in $Bi_{1-x}La_xFeO_3$ (x = 0-0.25) multiferroic ceramics. J. Phys. D: Appl. Phys. 2007, 40: 1196.

¹⁴⁹ Zhang S, Pang L, Zhang Y, Lu M and Chen Y, Preparation, structures, and multiferroic

properties of single phase $Bi_{1-x}La_xFeO_3$ (x = 0-0.40) ceramics. J. Appl. Phys. 2006, 100: 114108. ¹⁵⁰ Huang J, Shen Y, Li M and Nan C, Structural transitions and enhanced ferroelectricity in Ca

¹³⁰ Huang J, Shen Y, Li M and Nan C, Structural transitions and enhanced ferroelectricity in Ca and Mn co-doped BiFeO₃ thin films. J. Appl. Phys. 2011, 110: 094106. ¹⁵¹ Popa M, Frantti J and Kakihana M, Lanthanum ferrite LaFeO_{3+d} nanopowders obtained by the

¹⁵¹ Popa M, Frantti J and Kakihana M, Lanthanum ferrite $LaFeO_{3+d}$ nanopowders obtained by the polymerizable complex method. Solid State Ionics. 2002, 154: 437.

¹⁵² Simões A Z, Ramirez M A, Foschini C R, Moura F, Varela J A and Longo E, Enhanced

ferroelectric properties of La-substituted BiFeO_3 thin films on LaSrCoO_3/Pt/TiO_2/SiO_2/Si (1 0 0)

substrates prepared by the soft chemical method. Ceram. Int. 2012, 38: 3841.

¹⁵³ Rusakov D A, Abakumov A M, Yamaura K, Belik A A, Van Tendeloo G and Takayama-Muromachi E, Structural Evolution of the BiFeO₃-LaFeO₃ System. Chem. Mater. 2011, 23: 285.
 ¹⁵⁴ Yuan X Xue X Si L Du L and Xu O Evolution Price in Polyconstalling.

¹⁵⁴ Yuan X, Xue X, Si L, Du J and Xu Q, Exchange Bias in Polycrystalline $BiFe_{1-x}Mn_xO3/Ni_{81}Fe_{19}$ Bilayers. Chin. Phys. Lett. 2012, 29: 097701.

¹⁵⁵ Qu T L, Zhao Y G, Yu P, Zhao H C, Zhang S and Yang L F, Exchange bias effects in epitaxial Fe₃O₄/BiFeO₃ heterostructures. Appl. Phys. Lett. 2012, 100: 242410.

¹⁵⁶ Dong S, Yamauchi K, Yunoki S, Yu R, Liang S, Moreo A, Liu J –M, Picozzi S and Dagotto E, Exchange Bias Driven by the Dzyaloshinskii-Moriya Interaction and Ferroelectric Polarization at *G*-Type Antiferromagnetic Perovskite Interfaces. Phys. Rev. Lett. 2009, 103: 127201.
 ¹⁵⁷ Das S R, Bhattacharya P, Choudhary R N P and Katiyar R S, Effect of La substitution on

¹⁵⁷ Das S R, Bhattacharya P, Choudhary R N P and Katiyar R S, Effect of La substitution on structural and electrical properties of BiFeO₃ thin film. J. Appl. Phys. 2006, 99: 066107. ¹⁵⁸ Zalesskii A V, Frolov A A, Khimich T A and Bush A A, Composition-induced transition of

¹⁵⁹ Seo J W, Fullerton E E, Nolting F, Scholl A, Fompeyrine J and Locquet J -P, Antiferromagnetic LaFeO₃ thin films and their effect on exchange bias. J. Phys.: Condens. Matter. 2008, 20: 264104.

¹⁶⁰ Dong S, Yamauchi K, Yunoki S, Yu R, Liang S, Moreo A, Liu J – M, Picozzi S and Dagotto E,

Exchange Bias Driven by the Dzyaloshinskii-Moriya Interaction and Ferroelectric Polarization at *G*-Type Antiferromagnetic Perovskite Interfaces. Phys. Rev. Lett. 2009, 103: 127201.

¹⁶¹ Livesey K L, Exchange bias induced by domain walls in BiFeO₃. Physical Rev. B. 2010, 82: 064408.

¹⁶² Cruz M P, Chu Y H, Zhang J X, Yang P L, Zavaliche F, He Q, Shfer P, Chen L Q and Ramesh R, Strain Control of Domain-Wall Stability in Epitaxial BiFeO₃ (110) Films. Phys. Rev. Lett. 2007, 99: 217601.

¹⁶³ Baek S H and Eom C B, Reliable polarization switching of BiFeO3. Phil. Trans. R. Soc. A. 2012, 370: 4872.

¹⁶⁴ Kalinin S V and Bonnell D A, Imaging mechanism of piezoresponse force microscopy of ferroelectric surfaces. Phys. Rev. B. 2002, 65: 125408.

¹⁶⁵ Jiang H W, Ortiz D, Baek S, Folkman C M, Das R R, Shafer P, Chen Y, Nelson C T, Pan X, Ramesh R and Eom C, Domain Engineering for Enhanced Ferroelectric Properties of Epitaxial (001) BiFeO₃ Thin Films. Adv. Mater. 2009, 21: 817.

¹⁶⁶ Ding H, Cheah J W, Chen L, Sritharan T and Wang J, Electric-field control of magnetic properties of $CoFe_2O_4$ films on $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ – $PbTiO_3$ substrate. Thin Solid Film. 2012, 522: 420.

¹⁶⁷ Geprägs S, Brandlmaier A, Opel M, Gross R and Goennenwein S T B, Electric field controlled manipulation of the magnetization in Ni/BaTiO₃ hybrid structures. Appl. Phys. Lett. 2010, 96: 142509.

¹⁶⁸ Grechishkin R M, Kaplunov I A, Ilyashenko S E, Lebedev G A, Malyshkina O V, Mamkina N O and Zalyotov A B, Magnetoelectric Effect in Metglas/Piezoelectric Macrofiber Composites. Ferroelectric. 2011, 424: 78.

¹⁶⁹ Bai F, Yu G, Wang Y, Jin L, Zeng H, Tang X, Zhong Z and Zhang H, Strong exchange bias with the (110)-oriented BiFeO₃ films. Appl. Phys. Lett. 2012, 101: 092401.

¹⁷⁰ B éa H, Dup é B, Fusil S, Mattana R, Jacquet E, Warot-Fonrose B, Wilhelm F, Rogalev A, Petit S, Cros V, Anane A, Petroff F, Bouzehouane K, Geneste G, Dkhil B, Lisenkov S, Ponomareva I, Bellaiche L, Bibes M and Barth d émy A, Evidence for Room-Temperature Multiferroicity in a Compound with a Giant Axial Ratio. Phys. Rev. Lett. 2009, 102: 217603.

¹⁷¹ Mazumdar D, Shelke V, Iliev M, Jesse S, Kumar A, Kalinin S V, Baddorf A P and Gupta A, Nanoscale Switching Characteristics of Nearly Tetragonal BiFeO₃ Thin Films. Nano Lett. 2010, 10:2555.

¹⁷² Woo C, Lee J H, Chu K, Jang B, Kim Y, Koo T Y, Yang P, Qi Y, Chen Z, Chen L, Choi H C, Shim J H and Yang C, Suppression of mixed-phase areas in highly elongated BiFeO3 thin films on NdAlO3 substrates. Phys. Rev. B. 2012, 86: 054417.

¹⁷³ Ederer C and Spaldin N A, Effect of Epitaxial Strain on the Spontaneous Polarization of Thin Film Ferroelectrics. Phys. Rev. Lett. 2005, 95: 257601.

¹⁷⁴ Ricinschi D, Yun K and Okuyama M, Amechanism for the 150 μ C cm-2 polarization of

BiFeO₃ films based on first-principles calculations and new structural data. J. Phys.:Condens. Mater. 2006, 18: L97.

¹⁷⁵ Hatt A J and Spaldin N A, Strain-induced isosymmetric phase transition in BiFeO₃. Phys. Rev. B. 2010, 81: 054109.

¹⁷⁶ Yang C –H, Seidel J, Kim S Y, Rossen P B, Yu P, Gajek M, Chu Y H, Martin L W, Holcomb M B, He Q, Maksymovych P, Balke N, Kalinin S V, Baddorf A P, Basu S R, Scullin M L and Ramesh

R, Electric modulation of conduction in multiferroic Ca-doped BiFeO₃ films. Nature Mater. 2009, 85: 485.

¹⁷⁷ Shuai Y, Zhou S, Bürger D, Helm M and Schmidt H, Nonvolatile bipolar resistive switching in Au/BiFeO₃/Pt, J. Appl. Phys. 2011, 109: 124117.

¹⁷⁸ Li M, Zhuge F, Zhu X, Yin K, Wang J, Liu Y, He C, Chen B and Li R, Nonvolatile resistive switching in metal/La-doped BiFeO₃/Pt sandwiches, Nanotechnology. 2010 21: 425202.

¹⁷⁹ Yin K, Li M, Liu Y, He C, Zhuge F, Chen B, Lu W, Pan X and Li R, Resistance switching in polycrystalline BiFeO₃ thin films, Appl. Phys. Lett. 2010, 97: 042101.

¹⁸⁰ Xu Q, Yuan X and Xu M, The Bipolar Resistive Switching in BiFeO₃ Films. J Supercond Nov Mag. 2012, 25: 1139.

¹⁸¹ Xu Q, Yuan X, Cao Y, Si L and Wu D, Bipolar resistiveswitchinginBiFe_{0.95}Mn_{0.05}O₃ films. Solid State Commun. 2012, 152: 2036.

¹⁸² Yang S Y, Seidel J, Byrnes S J, Shafer P, Yang Y –H, Rossell M D, Yu P, Chu Y –H, Scott J F,

Ager J W, Martin L W and Ramesh R, Above-bandgap voltages from ferroelectric photovoltaic devices, Nature nanotechnol. 2010, 5: 143.

¹⁸³ Alexe M and Hesse D, Tip-enhanced photovoltaic effects in bismuth ferrite. Nature Commun. 2011. 2: 256.

¹⁸⁴ Esaki L, Laibowitz R B and Stiles P J, Polar Switch. IBM Tech Discl Bull. 1971, 13: 2161.

¹⁸⁵ Pantel D, Goetze S, Hesse D and Alexe M, Reversible electrical switching of spin polarization in multiferroic tunnel junctions. Nature Mater. 2012,11: 289.

¹⁸⁶ Maskymovych P, Huijben M, Pan M, Jesse S, Balke N, Chu Y –H, Chang H J, Borisevich A, Baddorf A P, Rijnders G, Blank D H A, Ramesh R and Kalinin S V, Phys. Rev. B. 2012, 85: 014119.