

東南大學

硕士学位论文

BiFeO₃ 的制备及其磁电性能研究

专业名称：应用物理学

研究生姓名：徐振宇

导师姓名：徐庆宇 教授

东南大学物理系

2016 年 2 月

STUDY ON PREPARATION AND
MAGNETOELECTRIC PROPERTIES OF
 BiFeO_3

A Thesis Submitted to

Southeast University

For the Academic Degree of Master of Science

BY

XU Zhen-yu

Supervised by

Prof. XU Qing-yu

Department of Physics

Southeast University

February 2016

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

多铁性材料由于铁磁和铁电的共存,能够通过电场控制磁性或者通过磁场控制铁电性(磁电调控),引起了人们广泛的关注。到目前为止,已发现的单相多铁材料很少,原因是材料中的铁磁性和铁电性对外层电子结构的要求是相互排斥的,这也造成了室温条件下的单相多铁性材料尤为珍贵。 BiFeO_3 是目前仅有的一种具有室温以上的铁电居里温度($\sim 830^\circ\text{C}$)和反铁磁奈尔温度($\sim 370^\circ\text{C}$)的单相多铁性材料,其电与磁的特性及其相互耦合就成为了研究的关注点。

由于 BiFeO_3 的宏观磁矩很弱(反铁磁性),应用在自旋电子学器件中通常作为反铁磁钉扎层,利用其与铁磁层之间的交换耦合效应制备相应的电子器件。所以, BiFeO_3 薄膜的铁电性能和其与铁磁薄膜的交换偏置效应引起人们广泛的关注。因为制备 BiFeO_3 薄膜的过程中Bi的挥发会产生氧空位和Fe价态的波动,导致其具有较大的漏电流,所以在制备样品中必须有效控制漏电流,保证样品的绝缘性良好;其次,要想实现磁电相互调控,在保证交换偏置场的同时, BiFeO_3 薄膜需要具有良好的铁电性。

本论文主要围绕 BiFeO_3 陶瓷和薄膜材料开展了以下几个方面的工作:

- 1、摸索了利用脉冲激光沉积(PLD)制备 BiFeO_3 薄膜的工艺。通过实验参数的优化,得到了制备纯相 BiFeO_3 薄膜的最佳工艺:衬底温度: 750°C , 氧压: 2 Pa , 激光能量: 360 mJ , 频率: 10 Hz , 靶基距: 5 cm ;
- 2、利用PLD在(001) SrTiO_3 衬底上制备了不同Bi含量的 Bi_xFeO_3 薄膜以及不同Li掺杂的 $\text{Bi}_{1-y}\text{Li}_y\text{FeO}_3$ 单晶薄膜,在结构、铁电、磁性、疲劳等方面进行了系统的研究,在保证样品具有良好铁电性和交换偏置效应的同时,制备工艺具有可重复性。得到如下结论:

(1) XRD分析表明,当样品中的Bi含量超过1.05时,就会出现 Bi_2O_3 杂相,这与SEM图像中的岛状结构相符合;

(2) 在 $0.9 \leq \text{Bi} \leq 1.2$ 时,样品的电滞回线具有良好的形状,但是高于或者低于这个范围时,样品的回线开始变形;Bi含量的变化对漏电流没有明显的影响;

(3) 在3%浓度的Li掺杂时,对样品铁电性能改善效果最为显著,而且此时漏电流最低,这归因于样品中P型Li掺杂对n型缺陷的中和作用;

(4) BiFeO_3 薄膜的抗疲劳特性通过3%Li的掺杂有所改善,但不明显;

(5) Bi和Li含量的变化对于交换偏置场大小没有明显的影响,可以用于后期的磁

电调控实验。

- 3、研究了 $0.8\text{BiFeO}_3-0.2(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3)$ (BFO-NBT) 和 $0.8\text{Bi}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{FeO}_3-0.2\text{NBT}$ (BLFO-NBT) 陶瓷块材的磁电耦合效应。利用溶胶凝胶法制备了 BFO-NBT 和 BLFO-NBT 样品, 都得到了明显的磁滞回线。样品 BFO-NBT 的磁性在加电场极化之后受到明显的抑制 (在 60 kOe 磁场时, 从 0.726 emu/g 下降为 0.282 emu/g), 但是同样的处理对 BLFO-NBT 样品的磁性却几乎没有影响。经过研究发现, 极化后磁性削弱并不是磁矩在电场下重新取向的原因, 而是由氧空位在电场作用下的迁移所致, 而在 La 掺杂的样品中由于氧空位的移动受到抑制。

关键词: 多铁性; 磁电耦合; 铁电性; 反铁磁性; 交换偏置效应

Abstract

The polarization can be controlled by magnetic field or the magnetic moment can be controlled by electric field through the magnetoelectric coupling (ME) effect in multiferroic materials, which have attracted wide attention. Due to the requirements of the outer-shell electronic structure for ferromagnetism and ferroelectricity are mutually exclusive, single-phase multiferroic materials are very rare. Only BiFeO₃ has both above room temperature ferroelectric (FE) ($T_C \sim 830\text{ }^\circ\text{C}$) and antiferromagnetic (AFM) ($T_N \sim 370\text{ }^\circ\text{C}$) orderings, which can meet the requirements of room temperature applications for devices. Thus, BiFeO₃ has become the focus of research.

Due to antiferromagnetic nature which limits its macroscopic magnetization, the most plausible application of BiFeO₃ is to be used in spintronics devices as antiferromagnetic pinning layer. Thus, the ferroelectric properties of BiFeO₃ films and exchange bias with ferromagnetic layer have attracted considerable research interests. However, due to the mixed valence state of Fe induced by O deficiency and Bi evaporation, BiFeO₃ always suffers from high leakage current. Thus the good insulation and ferroelectric properties of samples must be ensured. Furthermore, the exchange bias should at least be maintained, to realize the magnetoelectric manipulation.

The main results are as following:

1. We have explored the growth conditions of BiFeO₃ films by pulsed laser deposition (PLD). Through optimizing the growth conditions, we found the best preparation conditions of BiFeO₃ films: substrate temperature: 750 °C; oxygen pressure: 2 Pa; the laser pulse energy: 360 mJ; repetition rate: 10 Hz; the distance between target and substrate: 5 cm.

2. The Bi_xFeO₃ and Bi_{1-y}Li_yFeO₃ films were prepared by PLD on (001) SrTiO₃ substrate. The structure, ferroelectric, and magnetic properties were studied systematically. The properties of magnetoelectricity and reproducibility are good. The conclusions are:

- (1) Except for the samples with $x \geq 1.1$, the others are pure phase. When the concentration of Bi exceeds 1.1, the impurity phase of Bi₂O₃ emerges in the samples, which can also be observed in the SEM as islands.

(2) The shapes of ferroelectric hysteresis loop of the samples with $0.9 \leq \text{Bi} \leq 1.2$ are normal and the others are irregular. There is little influence of Bi concentration on leakage current.

(3) The sample of 3% Li doping possesses the best ferroelectric properties, and the leakage current is also the lowest. That is due to the neutralization of p-type doping by Li replacing Bi on the intrinsic n-type behavior in the samples.

(4) Though the fatigue can be improved through 3% Li doping, it still needs further optimization.

(5) The exchange bias is not significantly affected by the Li and Bi doping. So the samples with improved ferroelectric properties can be used in the experiments of magnetoelectric manipulation.

3. Solid solutions of 80% BiFeO_3 and 20% $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ (BFO-NBT), 80% $\text{Bi}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{FeO}_3$ and 20% NBT (BLFO-NBT) were prepared by conventional sol-gel method. Clear ferromagnetic hysteresis loops were observed for both samples. With poling field applied on both samples, the magnetization of BFO-NBT was strongly suppressed (from 0.726 emu/g to 0.282 emu/g at 60 kOe), while that of BLFO-NBT was nearly unchanged. The reorientation of magnetization in poled BFO-NBT has been excluded. The strongly suppressed magnetization in poled BFO-NBT is attributed to the redistribution of oxygen vacancies under electric field, leading to the decrease of defect configurations. The mobility of oxygen vacancies was weakened by 5% La substitution, hindering the redistribution of oxygen vacancies under electric field.

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

目录

摘要.....	I
Abstract.....	III
目录.....	V
第一章 绪论.....	1
1.1 引言.....	1
1.2 多铁性材料概述.....	3
1.2.1 多铁性材料的定义.....	3
1.2.2 多铁性材料的磁电耦合.....	5
1.2.3 多铁性材料的分类.....	6
1.3 BiFeO ₃ 材料.....	9
1.3.1 BiFeO ₃ 材料的结构.....	9
1.3.2 BiFeO ₃ 材料的铁电性.....	11
1.3.3 BiFeO ₃ 材料的磁性.....	14
1.3.4 BiFeO ₃ 材料的磁电耦合性能.....	15
1.4 本文的研究目的和意义.....	17
1.4.1 选题思路.....	17
1.4.2 主要研究内容.....	17
第二章 BiFeO ₃ 的制备及表征方法.....	19
2.1 BiFeO ₃ 陶瓷与薄膜的制备方法.....	19
2.1.1 溶胶凝胶法制备 BiFeO ₃ 陶瓷.....	19
2.1.2 脉冲激光沉积法制备 BiFeO ₃ 薄膜.....	20
2.2 BiFeO ₃ 材料结构与性能的表征方法.....	23
2.2.1 结构表征.....	23
2.2.2 铁电性能测试.....	24
2.2.3 磁性测试.....	25
2.2.4 其它物性测量.....	26
第三章 Bi _x FeO ₃ 和 Bi _{1-y} Li _y FeO ₃ 薄膜的性能研究.....	27
3.1 引言.....	27
3.2 样品制备.....	28
3.3 样品性能测试.....	30
3.3.1 Bi _x FeO ₃ 薄膜的结构研究.....	30
3.3.2 Bi _x FeO ₃ 薄膜的铁电性研究.....	31
3.3.3 Bi _x FeO ₃ 薄膜的交换偏置研究.....	31
3.3.4 Bi _x FeO ₃ 薄膜的重复性研究.....	32

3.3.5 $\text{Bi}_y\text{Li}_{1-y}\text{FeO}_3$ 薄膜的结构研究	34
3.3.6 $\text{Bi}_y\text{Li}_{1-y}\text{FeO}_3$ 薄膜的电性研究	34
3.3.7 $\text{Bi}_y\text{Li}_{1-y}\text{FeO}_3$ 薄膜的交换偏置研究	35
3.3.8 $\text{Bi}_y\text{Li}_{1-y}\text{FeO}_3$ 薄膜的疲劳特性研究	36
3.4 本章小结	37
第四章 $\text{BiFeO}_3\text{-Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ 陶瓷多铁性研究	38
4.1 引言	38
4.2 多铁性材料概述	38
4.3 多铁性材料概述	39
4.3.1 BFO-NBT 陶瓷的结构研究	39
4.3.2 BFO-NBT 陶瓷的电性研究	40
4.3.3 BFO-NBT 陶瓷的磁电耦合研究	40
4.3.4 BFO-NBT 陶瓷的水平、垂直磁性研究	41
4.4 本章小结	43
第五章 总结与展望	44
5.1 总结	44
5.2 展望	45
致 谢	48
参考文献	49
攻读硕士期间发表的论文	57

第一章 绪论

1.1 引言

随着信息产业的发展，本着对器件高速度、低能耗、高密度、寿命长和可靠性更高的信息存储的追求，人们对器件的集成化和小型化提出了越来越高的要求。然而，以信息存储领域为例，传统的半导体工艺技术在小型化的同时即将达到硅基材料的物理极限了，这就迫切需要人们寻找新的材料或方法，开发出新的存储器件以实现突破性的进展。当前，我们广泛使用的存储器主要有两类：铁电随机存储器(ferroelectric random access memory, FeRAM)和磁随机存储器(magnetoresistive random access memory, MRAM)，它们分别采用铁电极化和磁极化来编制二进制信息[1]。当然，这两类存储器各有利弊。对于磁存储器而言，其读取速度快而写入速度慢、所需能量较高，而铁电存储器恰好相反，其写入速度快而存储过程复杂[2]。既然以上两种存储器在应用上各有优缺点，那么人们自然想到能否将铁磁性与铁电性集中到一起，获得同时具有铁磁性和铁电性，并且两者还可以相互之间进行调控的新型功能材料呢？这就是我们现在所研究的多铁性材料。关于多铁性材料，在下面的内容中我们会详细介绍。而基于多铁性材料所设计出来的磁电随机存储器恰好实现了人们的愿望。

磁电随机存储器(magnetoelectric random access memory, MERAM)是一种新型存储器[1]，其原理结构如图 1-1 所示，为了更好地理解多铁性材料特别是本文所研究的 BiFeO_3 材料在其中充当的作用，这里我们有必要介绍一下磁电随机存储器的原理。其中，最下面为底电极层，底电极上面为多铁层，其用的是铁电-反铁磁材料（例如 BiFeO_3 等），多铁层上面是铁磁层（同时也作为顶电极）， \mathbf{P} 表示铁电极化，有正反两个方向。这里涉及到磁电耦合以及交换耦合两种作用[3, 4]（如图 1-2 所示所示）。首先，在多铁层上施加电场，通过磁电耦合影响反铁磁畴，再通过多铁层（反铁磁畴）与铁磁层（铁磁畴）的交换耦合作用影响铁磁层的磁矩，从而实现电场对铁磁层磁矩的调控。铁磁层（钉扎层）上面还有一层铁磁材料（自由层），两者中间为非磁介质材料，它们构成自旋阀或隧道结等具有磁电阻效应的结构，因为电场只能影响钉扎层的磁矩方向，所以通过磁电阻效应可以得到两铁磁层在磁矩平行和反平行两种不同状态下的磁电阻，如图 1-1 中的

回线所示。这样就实现了用磁随机存储器的磁头读取、外加电压写入的存储方式。磁电随机存储器实现了“电写磁读”的存储方式，大大降低了存储器的写入能耗[5]。

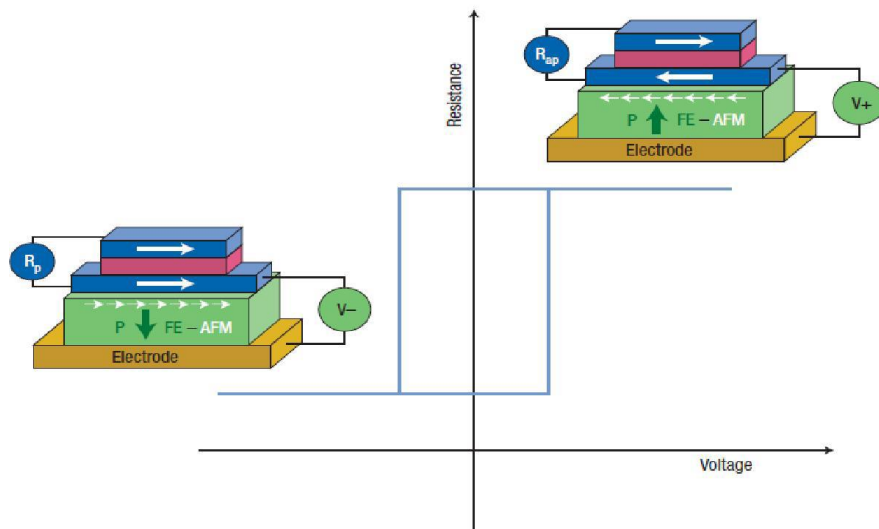


图1-1 磁电随机存储器原理图[1]

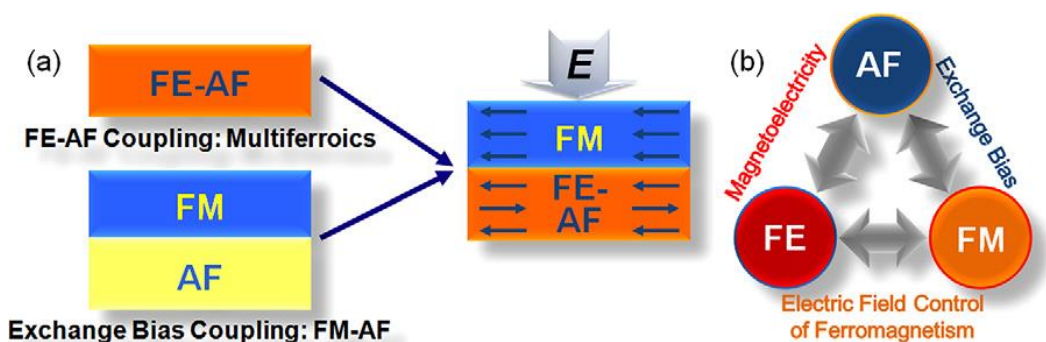


图1-2 磁电调控原理图[4]

由于磁电随机存取存储器对多铁性材料的要求，引发了人们对多铁性材料的关注。但是，截至目前来讲，符合应用要求的单相多铁性材料非常稀少，原因就是铁电性与铁磁性对原子核外层电子的要求是相冲突的[6]。不仅如此，当前存在的大部分多铁性材料，它们的铁电居里温度高于室温，但是磁有序温度却常常低于室温，这就更加限制了它们的应用[7]。在当前的所有多铁性材料中， BiFeO_3 可能是目前唯一具有室温以上铁电性和磁有序的材料，它的铁电居里温度大约为 830°C ，反铁磁奈尔温度大约为 370°C [8]，因而引起了人们极大的关注[9]，是设计未来的磁电随机存储器元件的一种非常有前景的材料[10]。本论文选取 BiFeO_3 作为研究对象，通过溶胶凝胶法制备块材 BiFeO_3 样品，

利用脉冲激光沉积(Pulsed Laser Deposition, PLD)的方法制备出 BiFeO_3 薄膜, 然后分别对其结构和有关磁、电性质进行研究。

1.2 多铁性材料概述

1.2.1 多铁性材料的定义

多铁性材料从想法的提出到具体材料的发现, 经历了很长时间的发展, 刚开始并没有一个具体的定义。直到 1994 年, 瑞士科学家 Schmid 将同时具有两种或两种以上基本铁性的材料定义为多铁材料, 这里的基本铁性包括铁电性、铁磁性和铁弹性(如图 1-3 所示), 这是首次对多铁材料这一概念作出的明确定义[11]。

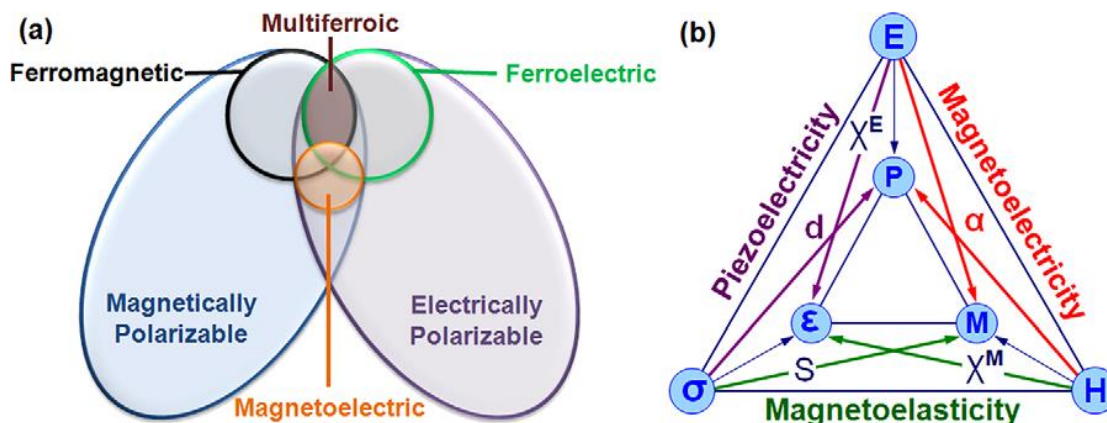


图1-3 (a)多铁性材料示意图, (b)各种铁性之间的相互调控示意图[4]

通常情况下, 电介质只有在施加电场以后才会出现电极化, 而有的电介质在一定的温度范围内没有施加电场的条件下也能出现电极化, 我们称这种电极化为自发极化[12]。自发极化通常是由正负电荷重心不重合而出现电偶极矩所致, 而且可以在外电场的作用下改变方向, 晶体的这种性质叫做铁电性 (ferroelectric)[13]。具有铁电性的物质叫做铁电体, 其自发极化值随外电场的变化呈滞后现象, 表现为电滞回线(如图 1-4 所示)[14]。晶体的铁电性一般只能在一定的温度范围内存在, 当超出范围以后, 铁电相消失而顺电相出现, 我们称此相变温度称为居里温度(Curie Temperature, T_c), 当温度低于 T_c 时, 晶体为铁电相; 当温度高于 T_c 时, 晶体通过晶格畸变转化为顺电相[12]。更为有趣的是, 当温度处在 T_c 附近时, 铁电体的热力学特性会出现异常, 具有临界特性[12]。

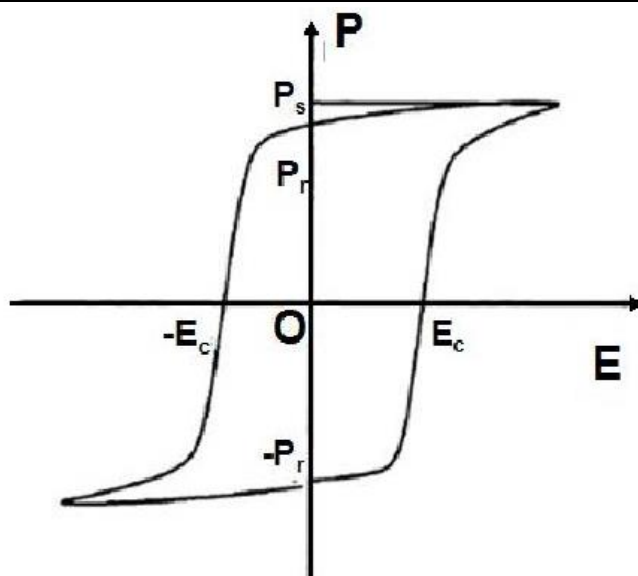


图1-4 铁电体的电滞回线图[14]

铁磁性 (ferromagnetic)是指相邻原子或离子的磁矩通过相互作用, 在某些区域(磁畴)中大致按同一方向排列, 并且磁畴中的磁矩在磁场强度增大时方向趋于同向, 使得材料在外加磁场下磁极化表现出与电滞回线类似的磁滞性质[15] (如图1-6所示)。对于物质的磁性主要由原子的磁矩以及磁矩之间的相互作用决定。如果一种物质的原子中, 核外电子都是成对出现的, 那么根据泡利不相容原理, 这些电子的自旋磁矩和轨道磁矩相互抵消, 导致原子的总磁矩为零, 从而使得物质呈现出抗磁性的特征。相反, 若组成物质的原子中, 有不成对出现的核外电子, 那么意味着原子存在净磁矩, 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(paramagnetism, PM); (2) 铁磁性(ferromagnetism, FM); (3) 反铁磁性(antiferromagnetism, AFM); (4) 亚铁磁性(ferrimagnetism, FIM), 其示意图如1-5所示。

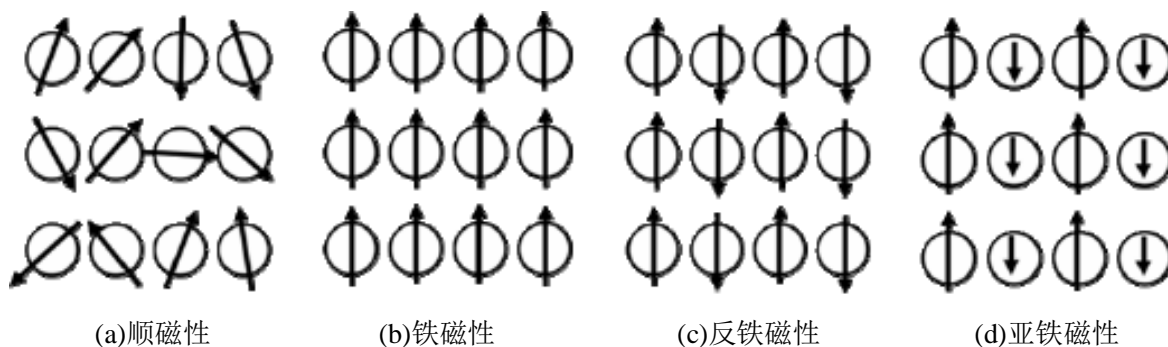


图1-5 几种磁性结构的自旋排列示意图[14]

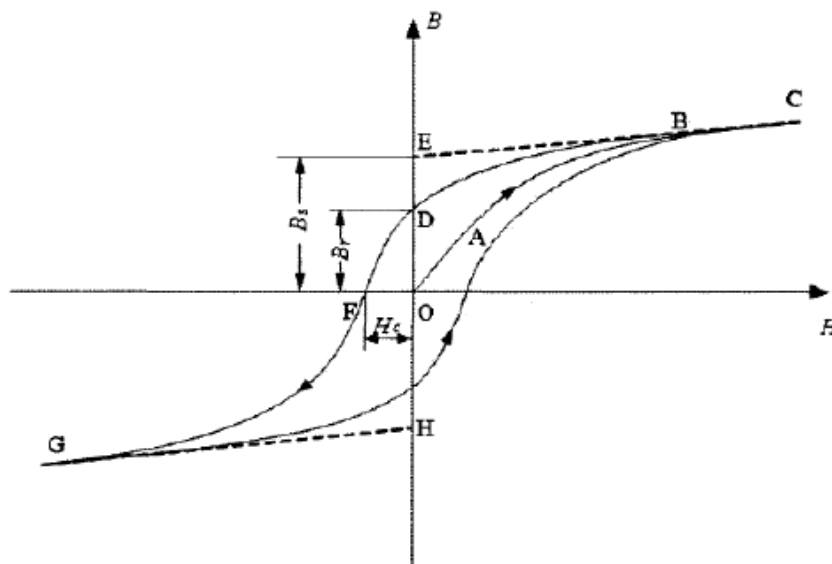


图1-6 铁磁体的磁滞回线图[15]

铁弹体中，应变随着外加应力变化，表现出滞后效应，由此产生类似于铁电回线的曲线关系，称为力滞回线[16]。与铁电体和铁磁体内部具有铁电畴和磁畴相似，铁弹体内部也具有铁弹畴，两个相邻的铁弹畴之间也具有畴壁[12]。多铁性材料在一定条件下都能表现出回线效应，而它们在图中所示的重叠区域则代表不同的多铁性材料，如铁电磁体、铁电铁弹体和铁磁铁弹体等。由于铁弹性一般伴随着铁电性的出现而出现，所以一般指同时具有铁电和铁磁有序的铁电磁体(ferroelectromagnet)为多铁性材料。而且到目前为止，室温下同时具有铁电和铁磁性的单相材料还是相对稀缺，所以对单相多铁材料的定义做了进一步扩展，即包括反铁磁性和反铁电性[17]。

1.2.2 多铁性材料的磁电效应

磁电效应即磁与电之间的耦合作用是指在多铁性材料中，铁电有序和(反)铁磁有序之间的交叉耦合现象[18~25]，即通过外加电场控制材料的磁矩翻转，反过来也可以通过外加磁场控制材料的电极化翻转（如图 1-7 所示）。正是由于这种磁电耦合效应的存在，为下一代功能材料的设计提供了额外的自由度，使其具有非常大的潜在应用价值。

前苏联科学家 Dzyaloshinskii 在研究 Cr_2O_3 时，在理论上提出了磁与电的线性关系公式 $G(P, M, T) = \alpha_{ij} P_i M_j$ ，其中 G 为自由能， P 为极化强度， M 是磁化强度，这是首次有人提出磁电耦合效应的概念[21]。之后，他的同事 Astrov 在研究 Cr_2O_3 的实验中发现了磁电耦合效应[23]。

根据吉布斯自由能的相关知识，磁电耦合效应可以从理论上表示为[25]:

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

其中 E 和 H 分别为外加的电场和外加的磁场。

对自由能两边分别进行电场求导，得到电极化公式:

$$P_i(\vec{E}, \vec{H}) = -\frac{\partial F}{\partial E_i} = P_i^s + \varepsilon_0 \varepsilon_{ij} E_j + \alpha_{ij} H_j + \frac{1}{2} \beta_{ijk} H_j H_k + \gamma_{ijk} H_i E_j - \dots$$

对自由能两边分别进行磁场求导，得到磁矩公式:

$$M_i(\vec{E}, \vec{H}) = -\frac{\partial F}{\partial H_i} = M_i^s + \mu_0 \mu_{ij} H_j + \alpha_{ij} E_j + \beta_{ijk} E_i H_j + \frac{1}{2} \gamma_{ijk} E_j E_k - \dots$$

以上就是磁电耦合效应的理论推导，一般而言，我们常研究的只是线性磁电效应。

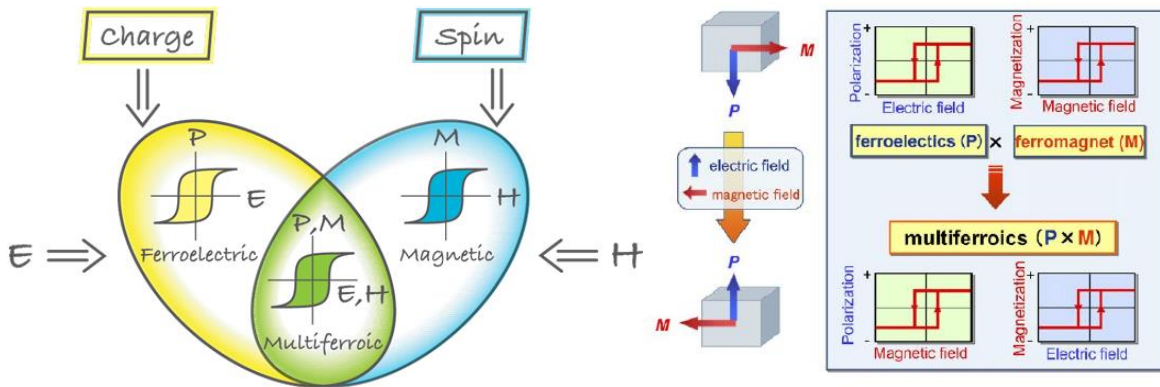


图1-7 磁电耦合效应示意图[19, 20]

1.2.3 多铁性材料的分类

当前阶段，我们把多铁性材料的研究方向主要分为单相多铁性材料和复相多铁性材料，在研究初期，首先引起人们关注的是单相多铁性材料。

法国著名物理学家皮埃尔·居里在 19 世纪首先提出同时将铁磁性和铁电性集中在同一种材料中的想法[26]，但是这一想法提出后并没有马上实现。人们发现的第一种同时

具有磁性与铁电性的材料是 $\text{Ni}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{I}$ ，它是一种方硼石结构，其铁磁转变温度 400 K，而铁电转变温度却为 60 K[27]。在后续的研究中人们又发现了很多方硼石结构的多铁材料[28]，但这些材料的晶体结构都比较复杂，大量的离子间的相互作用同时也阻止了磁与电的耦合，这些原因使其无很大的应用价值。在介绍磁电耦合效应时我们提到 Astrov 在研究 Cr_2O_3 的实验中发现了磁电耦合效应。那么是不是意味着 Cr_2O_3 这种材料就是我们寻找已久的符合应用的磁电材料呢？答案是否定的。因为 Cr_2O_3 中的磁电耦合效应非常低，并不适合应用。在此之后，各国的科学家也合成了多种多铁性材料[28]，具体可见表 1-1。

通过观察图表我们可以发现，这些多铁性材料的铁电有序和磁有序温度大部分不能同时高于室温。而我们知道，要想实际应用，必须使得两种有序温度同时高于室温，这一致命缺陷严重阻碍了这些可能具有磁电耦合性质材料的实际应用。而作为目前唯一的铁电相变温度和铁磁相变温度皆高于室温的材料， BiFeO_3 从众多多铁材料中脱颖而出，成为人们关注的焦点。

表1-1 各种多铁性材料[28]

化合物	电有序类型	磁有序类型	$T_C(\text{K})$	$T_N(\text{K})$
$\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$	铁电	反铁磁	178	363
$\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$	铁电	反铁磁	384	143
$\text{Pb}(\text{Co}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$	铁电	弱铁磁	68	9
$\text{Pb}(\text{Mn}_{2/3}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$	反铁电	反铁磁	473	203
$\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$	铁电	反铁磁	233	180
$\text{Eu}_{1/2}\text{Ba}_{1/2}\text{O}_3$	铁电	铁磁	165	4.2
BiFeO_3	铁电	反铁磁	1123	650
BiMnO_3	反铁电	铁磁	773	103
YMnO_3	铁电	反铁磁	913	80
YbMnO_3	铁电	反铁磁/弱铁磁	983	87.3
HoMnO_3	铁电	反铁磁/弱铁磁	873	76
ErMnO_3	铁电	反铁磁	833	79
$\text{Ni}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{I}$	铁电	弱铁磁	64	64
$\text{Ni}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{Br}$	铁电	弱铁磁	398	30, 40
$\text{Co}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{I}$	铁电	弱铁磁	197	38
...

按照铁电、铁磁性来源的异同，我们将单相多铁材料分为异源多铁性材料和同源多铁性材料。异源多铁性材料顾名思义是指铁电、铁磁性来源不同，其铁磁性来源于磁性离子，而铁电性来源于 A 位离子偏离中心位置引起的自发极化[12]。由于两者的来源不同，所以在这种材料中铁电铁磁性能的耦合程度非常小，比较常见的有 BiFeO_3 ($T_c \sim 1100 \text{ K}$, $T_N \sim 643 \text{ K}$, $P \sim 90 \mu\text{C}/\text{cm}^2$)， YMnO_3 ($T_c \sim 914 \text{ K}$, $T_N \sim 76 \text{ K}$, $P \sim 6 \mu\text{C}/\text{cm}^2$)等，它们的铁电居里温度一般是高于奈尔温度[29]。与异源多铁性材料相反，同源多铁性材料的磁、电性能来源相同，所以在这种材料中具有较强的磁电耦合性能，如 TbMnO_3 和 TbMn_2O_5 等。然而这种同源材料的缺点是铁电性能往往很弱，只有 $10^{-2} \mu\text{C}/\text{cm}^2$ [30]。

按照晶体结构分类，单相多铁材料又可分为：1)目前研究最广泛的以钙钛矿型化合物为代表的含氧八面体型铁电体，其化学通式为 ABO_3 。利用不同元素对样品进行掺杂就能实现性能的调整和优化，而且这类化合物结构通常比较简单；2)由于氢键中质子有序化导致自发极化的含氢键型铁电体；3) BaMF_4 型铁电体，其中M为 Mg^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Co^{3+} 、 Zn^{2+} 等。这类化合物通常只有在20-70 K的低温下才能显示出反铁磁有序或弱铁磁有序。4)其它类型的铁电体等[29]。到目前为止，适合应用的单相多铁性材料非常稀少，所以说人们自然想到能否将两种具有铁性的材料组合到一起，利用他们之间的相互作用而制备成复相多铁性材料的呢？

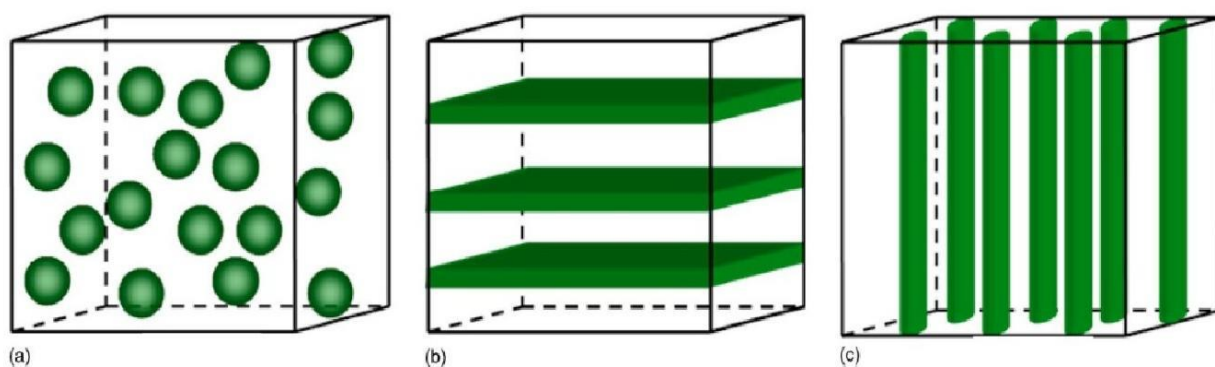


图1-8 不同形式的复相多铁性材料：(a)颗粒状、(b)片状、(c)柱状

1972年，Van Suchtelen[31]等人首次提出复相多铁性材料这一概念，简单而言，复相多铁性材料就是将两种铁性的材料（例如压电材料和压磁材料）按照某种空间构型复合在一起，然后通过耦合形成具有磁电耦合效应的体系。复合材料的磁电效应可以这样理解：首先，将磁场施加到复合材料上，利用其磁致伸缩效应产生应变，然后该应变再通过压电效应产生电极化。这样就实现了从磁信号到电信号的转变，即磁与电的一种乘积效应[32]。最简单的复相多铁性材料就是具有层状结构的多铁性材料。例如，将片状

的压电/铁电材料和磁致伸缩材料叠在一起即可，如 N. Cai 等人将铁磁材料 Terefnol-D 和铁电材料 PZT 复合在一起，做成了层状的铁磁/铁电复合材料[33]。除此之外，还有颗粒状和柱状的复相多铁性材料[34]。图 1-8 所示的是以不同形式复合的复相多铁性材料的结构示意图[31]。

值得关注的是，复合材料的磁电效应通常远高于单相材料。如 Heron 等制备出的 $\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}/\text{BiFeO}_3$ (铁磁/多铁结构) 能在室温下，通过外电场实现对铁磁层的完全反转[35]。近年来磁电耦合效应在复合材料中的研究有了很大的进步。

1.3 BiFeO_3 材料

通过第二节介绍，我们了解到当前单相多铁性材料非常稀少，仅有的几种还因为低于室温而不符合应用要求。复相多铁性材料虽然已经制备出来，但是从工艺和器件的简单性、应用性等角度考虑，人们还是倾向于研究单相多铁性材料。 BiFeO_3 可能是目前唯一的具有室温铁电性和磁有序的材料[36]，它的铁电居里温度 ($\sim 1100 \text{ K}$) 和反铁磁奈尔温度 ($\sim 640 \text{ K}$) 都在室温以上，因而在多铁性材料中备受关注。实际上，钙钛矿结构的 BiFeO_3 大约在上世纪 50 年代就已经被制备出来了[37]，但由于制备条件的限制，利用当时的仪器和工艺制备出来的 BiFeO_3 漏电流较大，室温条件下观测不到铁电性，这也导致了关于 BiFeO_3 的研究在很长一段时间都没有重大的突破。直到 2003 年，美国马里兰大学 Ramesh 小组的王峻岭（现任新加坡南洋理工大学教授）用脉冲激光沉积法制备出室温条件下具有极大铁电极化和强磁性的 BiFeO_3 薄膜[38]（这里的强磁性后来被证明是来源于 Fe^{2+} 杂质，而非 BiFeO_3 本身），大大激发了人们研究 BiFeO_3 的热情（具体结果如图 1-9 所示）。

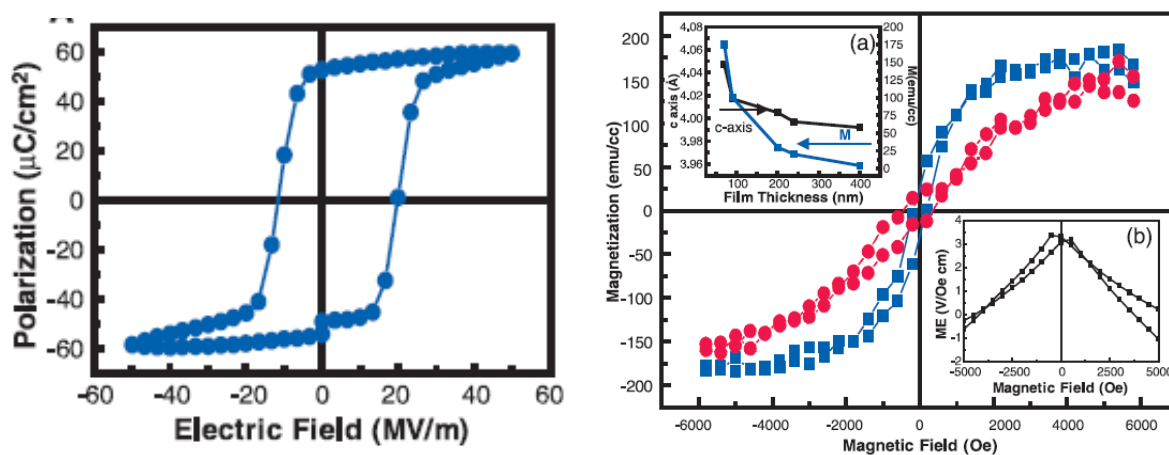


图1-9 BiFeO_3 薄膜的磁电性能图像[38]

1.3.1 BiFeO₃的结构

我们通常用通式ABO₃来表示具有正方立体形状的钙钛矿结构（如BaTiO₃），但是对于不同的物质，如果A和B位处的离子半径不同，那么就会导致原来的正立方体结构发生畸变[39]。当结构畸变达到一定程度时，标准的钙钛矿结构就会转变，产生六角钙钛矿结构或菱形钙钛矿结构，块材BiFeO₃就属于这种情况[40]。BiFeO₃的单晶样品、多晶粉末样品是在1969年，由Michel[39]等人分别利用X射线衍射和中子衍射实验分析得到的，实验结果显示BiFeO₃属于R3c空间群，为扭曲的菱形钙钛矿结构。室温下BiFeO₃的结构如图1-10所示[40]，

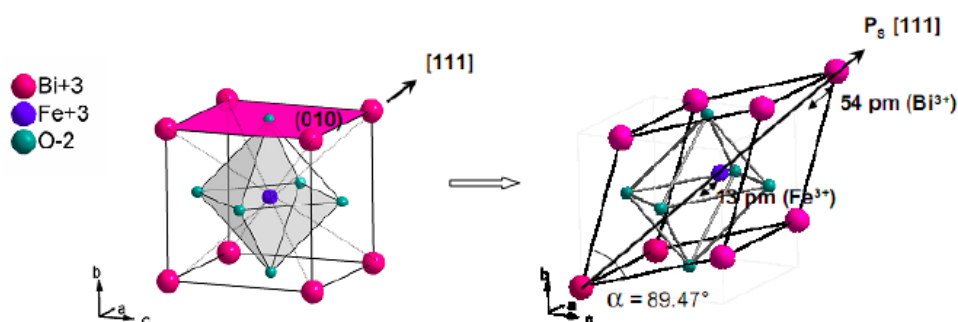


图1-10 BiFeO₃的结构图像

我们也可以认为BiFeO₃的结构是在立方晶胞的基础上，沿着体对角线(111)的方向拉伸而成的。BiFeO₃的结构有菱形晶胞和六面体晶胞两种看法，如果看成菱形晶胞， $a = b = c = 3.942 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 89.43^\circ$ ；而对于六面体晶胞而言， $a = 5.63 \text{ \AA}$, $c = 13.90 \text{ \AA}$ [41,42]。所以说，BiFeO₃的自发极化就是来源于拉伸导致的Bi离子沿着[111]方向相对于铁氧八面体发生位移，最终引发了晶体结构的不对称。

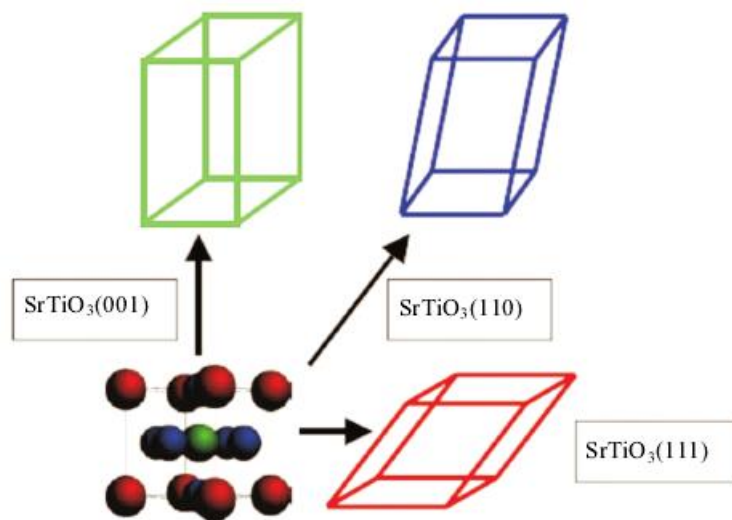


图1-11 不同取向衬底上BiFeO₃薄膜的结构图像[43]

如果将块材制备成薄膜，那么样品的结构取向与来自衬底的应力息息相关，例如：利用不同取向的SrTiO₃单晶衬底生长的BiFeO₃薄膜，它们的结构是不相同的。在(111)取向的衬底上制备的BiFeO₃薄膜与块体单晶的结构一致，是三方钙钛矿结构。而在(110)和(001)取向的衬底上制备的薄膜，其结构则极大地受到衬底应力的影响，由三方钙钛矿结构沿[001]方向扭曲转变为单斜结构[43]（如图1-11所示）。

除此之外，BiFeO₃薄膜的结构还与厚度有关，在50~400 nm范围内，薄膜的c/a值随厚度的增加而减小[44]。BiFeO₃对温度也非常敏感，在制备过程中只能存在于一个很狭窄的温度范围内。温度过低，样品无法结晶成相；而温度过高则会导致Bi挥发，从而产生氧空位或者是Bi空位。同时，过高的温度还会引发BiFeO₃分解为Bi₂O₃和Fe₂O₃等杂相[45]，这些都对样品制备提出了很高的要求。除此之外，杂相和氧空位对BiFeO₃的磁性和铁电等性能有很大的影响。

1.3.2 BiFeO₃的铁电性

通常我们认为BiFeO₃的自发极化来自Bi³⁺的6s轨道孤对电子与O²⁻的2p轨道或者Bi³⁺的6p空轨道之间的杂化，从而形成非中心对称的电子云[46]。或者说是Bi³⁺沿<111>方向发生位移，从而导致了铁氧八面体结构的不均匀性，形成了电偶极矩造成的[47]。因为BiFeO₃的自发极化方向有8个，所以表明了其有3个电畴翻转的方向，分别是180°，109°，71°畴（如图1-12所示）。

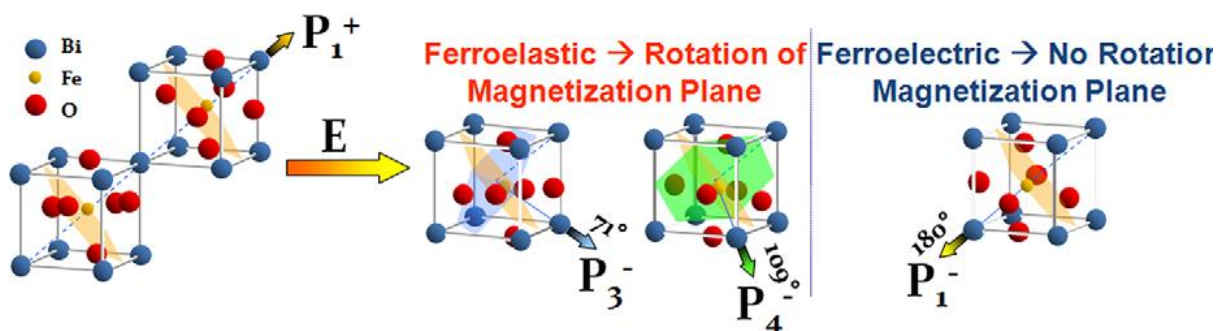


图1-12 BiFeO₃的71°，109°，180°畴示意图[4]

最早测试出BiFeO₃铁电性的是Teague[48]，他们在77 K液氮温度下，成功地测试出了BiFeO₃在[001]方向自发极化为3.5 μC/cm²。此后，Y. P. Wang[49]等人在实验（快速液相烧结法）中得到了纯相的BiFeO₃陶瓷的极化值，通过测试得到在外加电压为100 kV/cm时，其自发极化强度达到8.9 μC/cm²。这些实验结果都与理论计算出的极化值相差很大，所以大大低于人们的期望。直到2003年，新加坡南洋理工大学的王俊岭教授利用PLD技

术在(100) SrTiO₃单晶基片上,以SrRuO₃为缓冲层外延生长BiFeO₃薄膜,首次观测到了较大的电极化强度(55 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$)[38],大大激发了人们对BiFeO₃研究的热情。目前在单晶块材样品中,已能够获得饱和的电滞回线,但在薄膜形态的BiFeO₃中,由于漏电流的存在,仍然阻碍着BiFeO₃薄膜的铁电测试以及其它电性能。

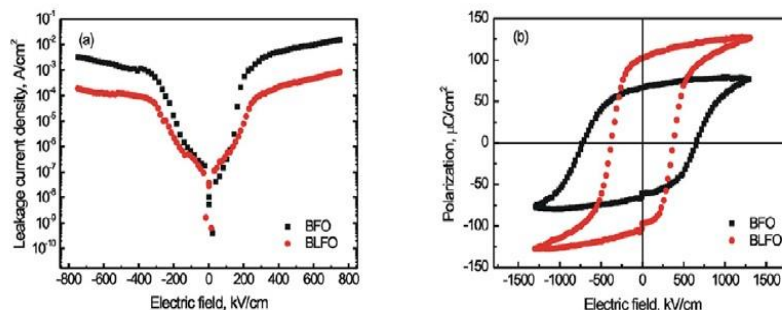


图1-13 La掺杂BiFeO₃的漏电流和电滞回线图[50]

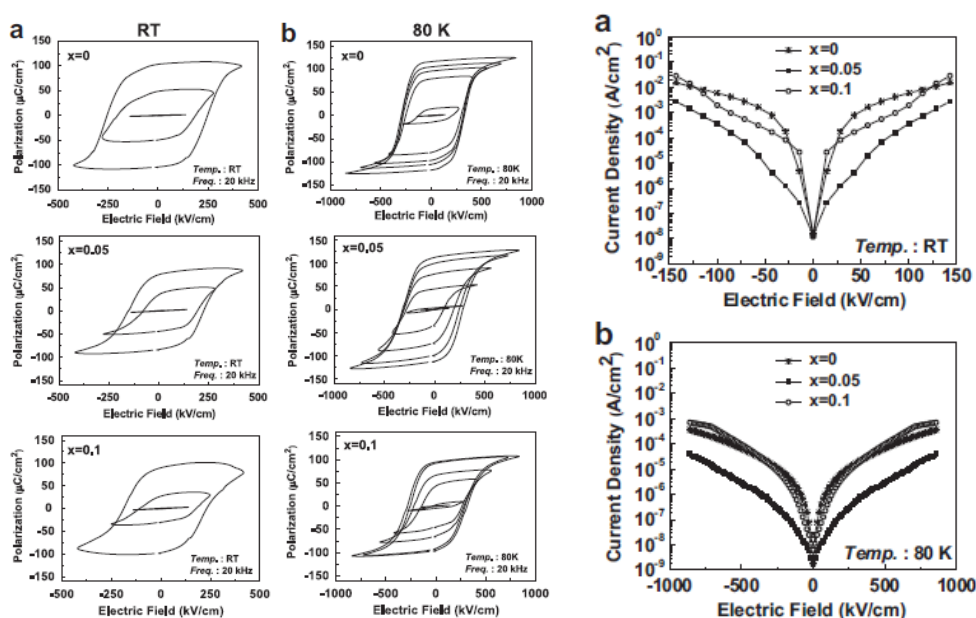


图1-14 Zn掺杂BiFeO₃的电滞回线和漏电流图[51]

在介绍BiFeO₃结构时,我们提到在制备过程中,由于温度控制要求较高,样品中容易引入杂相或者氧空位等缺陷,从而导致出现较高的漏电流,破坏了样品的绝缘性而引发击穿。降低样品的漏电流就成为了人们关注的焦点问题。

通常,我们采取(1)稀土离子进行掺杂,替代BiFeO₃中的Bi³⁺,减少氧空位,稳定氧八面体结构,降低漏电流;或使用过渡金属元素替代BiFeO₃中的Fe³⁺,可以稳定Fe³⁺的含量从而减小漏电流。图1-13和图1-14分别为A位La掺杂和B位Zn掺杂BiFeO₃薄膜的漏电流曲线及相应的电滞回线。可以看到5% La掺杂对降低BiFeO₃薄膜的漏电流效果显著,并且增加了纯相样品的饱和极化强度[50]。5%的Zn掺杂同样降低了样品的漏电流,使得

BiFeO₃薄膜得到了较好的饱和的电滞回线[51]; (2) 与其它铁电性较好的ABO₃型钙钛矿化合物进行复合, 制备复相铁电体, 例如: BaTiO₃、BiNaTiO₃、PZT等, 图1-15为复相铁电体陶瓷 (1-x)BiFeO₃-xBaTiO₃ (BFO-BTO) 样品的电滞回线[52]; (3) 当然, 对于薄膜BFO样品而言, 外延束缚对其铁电性能影响较大, 例如: H.W. Jang等人[53]在不同取向的衬底上制备的样品电滞回线在矫顽场和剩余极化方面都表现出差异 (如图1-16所示)。

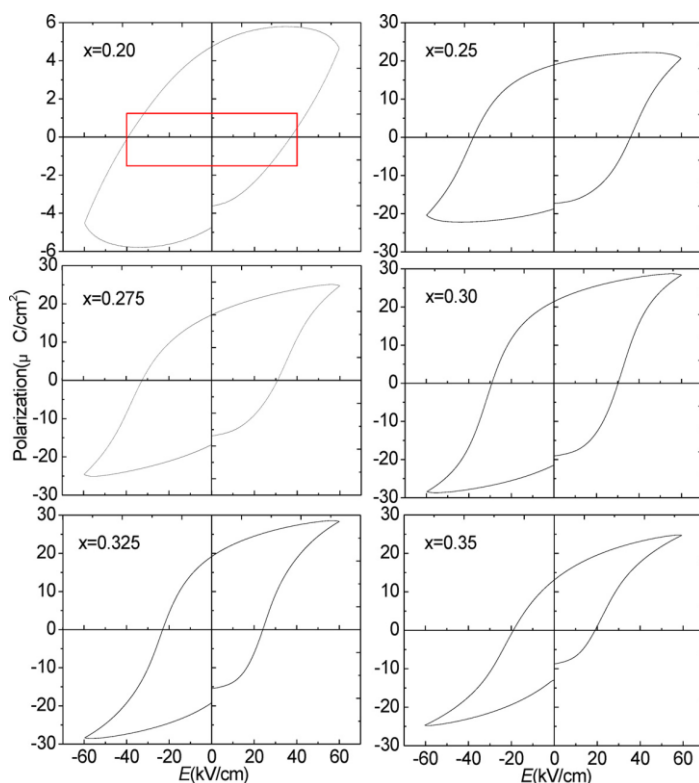


图1-15 (1-x)BFO-xBTO陶瓷的电滞回线图[52]

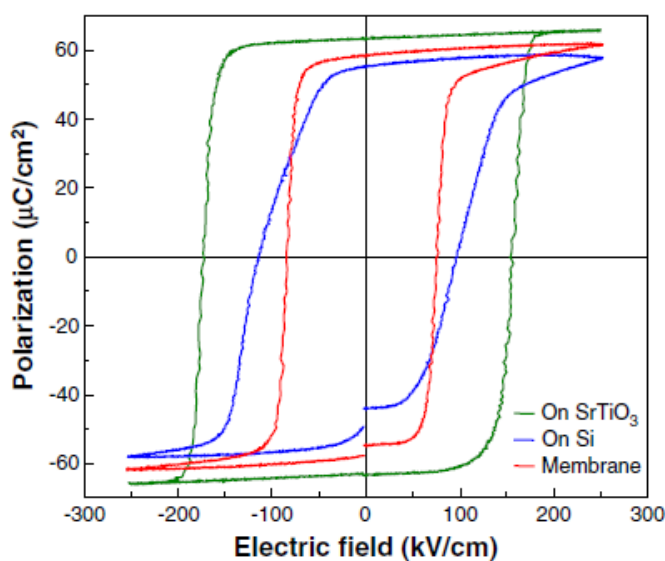


图1-16 不同衬底上的BiFeO₃薄膜的电滞回线图[53]

1.3.3 BiFeO₃ 的磁性

对于BiFeO₃而言，它的磁矩为G型反铁磁结构，在每个Fe³⁺周围有六个反平行排列的Fe³⁺，在同一(111)面内Fe³⁺的磁矩是同向的，而相邻的两个(111)面内Fe³⁺的磁矩是相反排列的[54]，不但如此，这些反平行排列的Fe³⁺的磁矩之间有一定倾角。由此导致BiFeO₃具有空间长程有序调制的螺旋结构[55]，不但如此，这种螺旋结构在[110]方向上还有所偏移，偏移（或者螺旋）的周期为62±2nm，如图1-17所示[56]。 P 为电极化方向， q 为传播矢量，正是这种螺旋结构使得其在宏观上表现出的磁性非常微弱，以致于无法观测到较大的磁电耦合效应。所以说增加BiFeO₃磁性的一个方法就是不断减小样品的尺寸，使得晶粒小于64nm，从而破坏螺旋结构得到较强的磁性[60]。

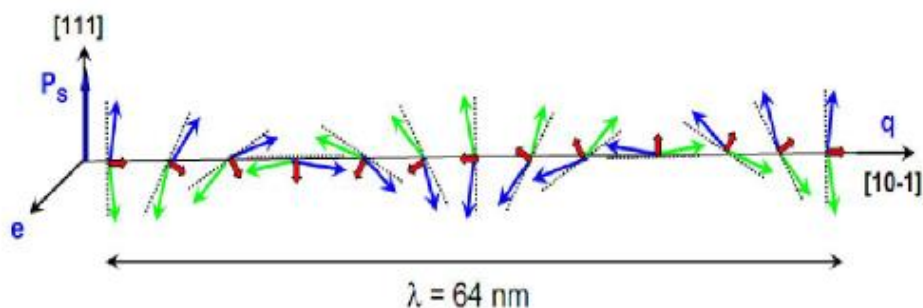


图1-17 64 nm反铁磁螺旋结构图[56]

对于外延BiFeO₃薄膜而言，由于外延应力的存在，导致薄膜中的螺旋摆线自旋结构受到抑制，通常表现出比块材更强大磁性[57,58]。从微观结构上来讲，薄膜的磁性来源于Dzialoshinski-Moriya (DM) 相互作用（即反对称的自旋耦合所导致的磁性晶格的倾斜），其为交换相互作用与自旋轨道耦合共同作用的结果，如图1-18所示[59]。

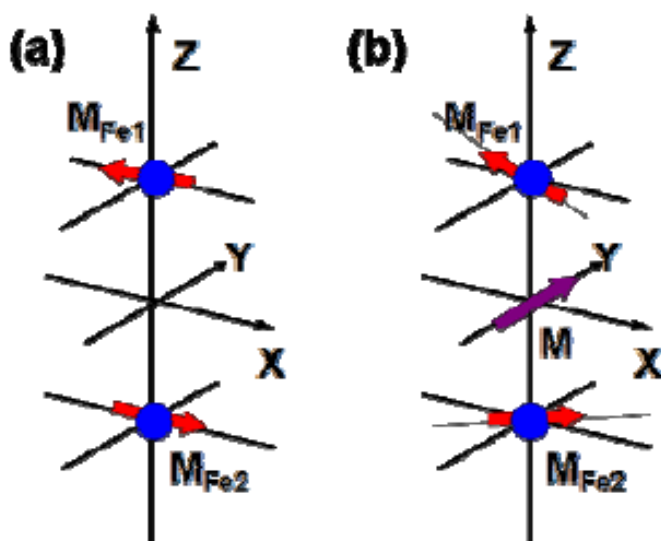


图1-18 BiFeO₃薄膜磁性起源图像

除了通过减小晶粒尺寸增强磁性之外[60]，离子掺杂也是我们常用的一种增强BiFeO₃磁性的方法。通常选择与BiFeO₃离子半径相差较大的离子进行掺杂实验，通过晶格扭曲变形，使得材料的磁性得到增强[61,62]，同时还可以降低样品中的漏电流以增强铁电性能，达到一举两得的效果。

1.3.4 BiFeO₃的磁电耦合性能

在介绍多铁性材料分类时，我们曾经提到过BiFeO₃为异源多铁性材料，即其磁性和铁电性来源于不同的离子，不存在强的磁电耦合效应。然而最近的研究工作表明，由于Fe和Bi之间与O可以形成共价键，即将原来不相干的两个离子通过共价键产生关联，从而对其磁电耦合效应产生了重要作用[62]。此外，最近研究发现[63]在菱面体结构的BiFeO₃中，总的电极化强度88μC/cm²中有22μC/cm²是来自于Fe离子偏移导致的贡献，而在四方相BiFeO₃中总的电极化强度135μC/cm²中来自Fe离子偏移导致的贡献为55μC/cm²，并且在实验上也已经观测到BiFeO₃中铁电畴和反铁磁畴的耦合（如图1-19所示）[59]。理论计算也证明了在BiFeO₃中可能存在磁电耦合效应[65]。这些都证明了BiFeO₃中存在较强的磁电耦合效应。前面我们讲到对于多铁性材料而言，其最直接的应用是铁电与铁磁通过磁电耦合效应，实现单相材料中电与磁的相互调控。

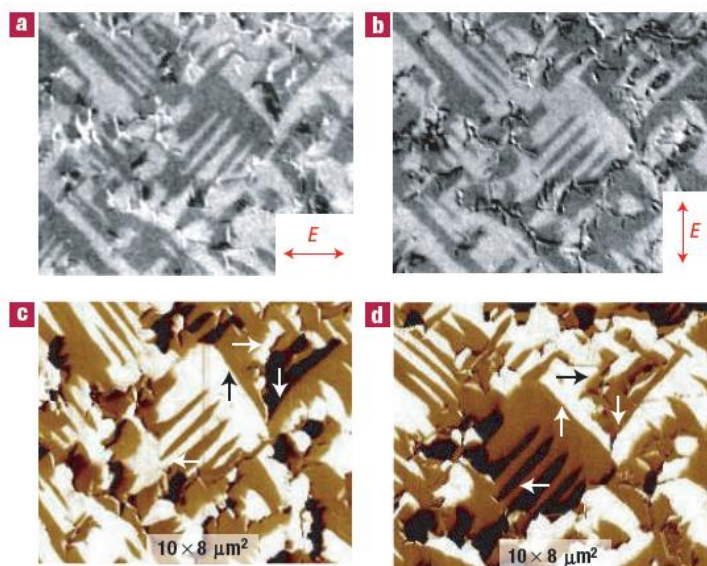


图1-19 BiFeO₃中的磁电耦合图像[59]

然而不幸的是，BiFeO₃为反铁磁结构，导致材料中磁性非常弱，所以直接进行耦合是不符合实际应用的。当然，对于BiFeO₃所表现出来的宏观磁性还存在一定的争议，很多研究组认为这不属于BiFeO₃的本征性质，有可能是来自于杂质，缺陷等等[60~64]。目

前，很多研究的方向就是如何增强材料的磁性，但是所取得的效果都不明显。那么，BiFeO₃材料难道就真的英雄无用武之地了吗？显然不是，根据BiFeO₃的反铁磁结构，人们自然想到将其作为反铁磁钉扎层应用在自旋电子器件中，这就是我们在绪论中所说的反铁磁层与铁磁层组成的交换偏置(exchange bias) 装置，如图1-20所示[66]。

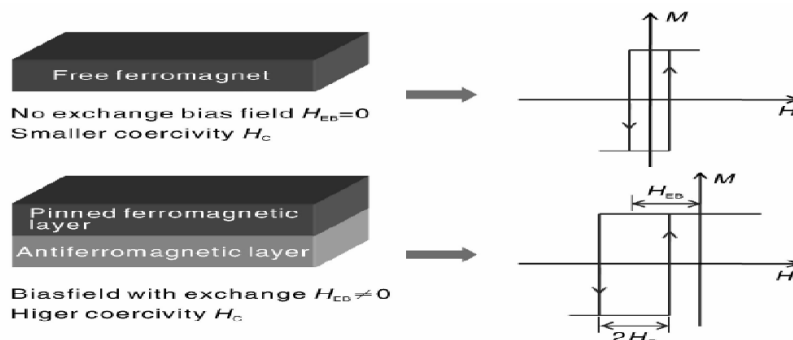


图1-20 交换偏置效应示意图

利用界面处的交换耦合效应对相邻的铁磁层的磁矩实现钉扎，再利用BiFeO₃的磁电耦合效应，通过加在BiFeO₃上的电场调控其铁电畴，进而带动反铁磁畴的翻转，而界面的交换耦合效应将带动被钉扎的铁磁层磁矩的转动，从而实现电场对铁磁层的磁性质和自旋电子器件电阻的调控[82, 83]。

目前，以BiFeO₃作为反铁磁层的交换偏置效应已经被很多小组研究出来。例如：采用不同铁磁层材料（NiFe, CoFeB, La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃等）所制备的异质结构，都可以实现BiFeO₃对铁磁层磁矩的有效钉扎[67~74]。S. M. Wu等人在(001)SrTiO₃表面以3~5 nm厚度的La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃为铁磁层，生长的反铁磁层BiFeO₃实现了对铁磁层磁矩的有效钉扎[74]。L. W. Martin等人通过在Si衬底上先沉积一层SrTiO₃作为缓冲层，进而外延生长BiFeO₃薄膜，从而实现了对CoFe 铁磁层磁矩的钉扎[73]（如图1-21所示）。

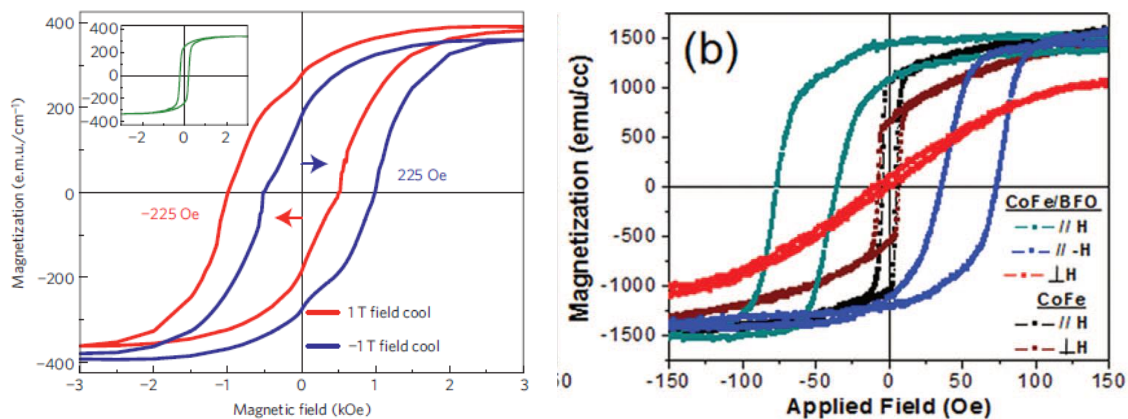


图1-21 不同材料的交换偏置效应图像[73,74]

1.4 本文的研究目的和意义

1.4.1 选题思路

作为铁电与铁磁的集合体，多铁性材料在制备新型电子器件方面受到人们极大的关注。然而，由于对外层电子结构的要求相互排斥，铁磁性和铁电性常常无法被统一到单相材料中。 BiFeO_3 作为目前唯一一种同时具有高温铁电与反铁磁的单相多铁性材料，其可以满足器件的室温使用条件，因而在多铁性材料中成为人们关注的焦点。由于在增强 BiFeO_3 铁磁性方面效果不明显，所以当前最主要的工作集中在利用其反铁磁性钉扎铁磁层，制成交换偏置装置，从而实现电控磁。要实现这一应用必须要使制备的 BiFeO_3 薄膜具有良好的铁电性，同时与铁磁层耦合时具有比较大的交换偏置场。通常， BiFeO_3 中含有较大的漏电流，这是由制备 BiFeO_3 的过程中产生氧空位和Fe价态的波动造成的，为了改善其性能，一般采用离子掺杂来降低 BiFeO_3 材料中的漏电流。

为了熟悉溶胶凝胶法和脉冲激光沉积法制备 BiFeO_3 样品的过程，我们首先进行了靶材和薄膜样品的制备以及结构测试，确保制备的样品为纯相。其次，在进行了前序实验之后，我们进而开展了 BiFeO_3 薄膜的相关研究。正如我们之前所讲，要想进行磁电调控的实验，首先需要保证高质量的样品作为支撑，而且在样品的可重复性方面需要具备较高要求，只有样品质量高且重复性好才是基础。除此之外，由于不同的仪器对样品生长特性控制不同，所以我们需要根据自身所具备的实验条件摸索出样品的最佳生长工艺，以此进行后续实验。基于此分析，我们选择在(001) SrTiO_3 衬底上制备单晶 BiFeO_3 薄膜样品，进而研究其磁电性能。最后，我们还进行了BFO-NBT体系的磁电耦合性能测试，用以研究样品中磁电耦合机制，为后续实验打下良好的基础。

1.4.2 主要研究内容

我们选取 BiFeO_3 作为研究对象，首先，利用脉冲激光沉积法制备不同Bi含量的单晶 BiFeO_3 薄膜，进而进行Li掺杂，提高其铁电性能，对其与铁磁层薄膜的交换偏置效应进行研究，并结合外延 BiFeO_3 薄膜的交换偏置效应，分析其物理机制。其次，通过溶胶凝胶法制备BFO-NBT电耦合性能。

本论文的具体内容安排如下：

第1章 绪论，对论文工作的背景进行介绍，阐述多铁性材料 BiFeO_3 的研究意义，同时引出本论文研究工作的目的和内容。

第2章 BiFeO_3 材料的制备及结构与性能表征方法，介绍了论文中所使用的样品的制备工艺以及涉及到的几种表征手段。

第3章 在(001) SrTiO_3 衬底上制备 Bi_xFeO_3 ($0.7 \leq x \leq 1.3$) 和 $\text{Bi}_{1-y}\text{Li}_y\text{FeO}_3$ ($0 \leq y \leq 0.05$) 单晶样品,系统地研究其铁电性以及交换偏置效应。

第4章 利用溶胶凝胶法制备BFO-NBT相关的磁电性能研究。

第5章 总结与展望。

最后是致谢和发表文章列表。

第二章 BiFeO₃ 的制备及表征方法

2.1 BiFeO₃ 陶瓷与薄膜的制备方法

2.1.1 气相沉积法溶胶凝胶法制备 BiFeO₃ 陶瓷

利用溶胶-凝胶法(Sol-Gel method)制备材料的研究可以追溯到很多年前[75], 起初并没有引起人们的重视。直到1975年, 人们利用其制得了整块陶瓷材料及氧化铝薄膜才逐步得到应用[76,77]。20世纪80年代以来, Sol-Gel技术在传统方法难以制备的复合氧化物材料, 如在高温氧化物超导材料的合成中得到成功的应用[78]。

溶胶和凝胶分别具有液体特性(无固定形状)和固体特性(形状固定), 溶胶中的固相粒子能够自由移动而凝胶中的固相粒子由于按照一定的网状结构固定, 所以通常不能自由移动。溶胶凝胶法就以酯类化合物或金属醇盐作前驱体, 在液相下通过原料之间的水解、缩合化学反应形成溶胶, 溶胶体系经过胶粒间缓慢聚合, 形成具有固体特性的凝胶。最后经过干燥、烧结得到所需要的材料, 这种材料通常具有分子或者纳米亚结构。与固相反应法等其他方法相比较, 溶胶凝胶法有其独特的优势[79]。例如, 可以使所混合的材料在很短的时间内达到均匀, 反应容易进行, 温度较低等等。本论文中所用到的块材样品均为溶胶凝胶法制备, 当然不同的靶材的制备工艺是有所差别的, 这在后面章节里会有所介绍。

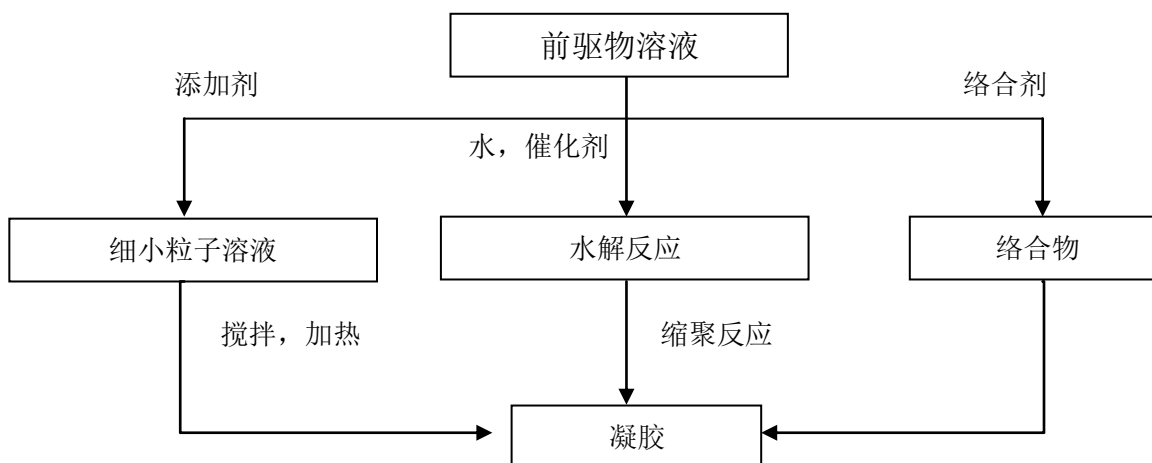


图2-1 溶胶凝胶法示意图

2.1.2 液相法脉冲激光沉积法制备 BiFeO_3 薄膜

利用激光与物质相互作用是在 1960 年第一台红宝石激光器问世之后发展起来的 [96]。当时，人们之所以想到利用激光与物质相互作用进行薄膜制备，是因为在激光打到固体表面时会产生字辉状的等离子区，其附近的温度估计能达到几千度。但是由于在前期制备薄膜时，样品的质量较差而没有得到重视。直到 90 年代后期，由于高质量超导薄膜的成功制备才使得脉冲激光沉积技术得到人们的广泛应用。目前，利用脉冲激光沉积法(PLD)制备铁电、半导体等功能薄膜已经变得非常普遍，同时也显示出了广阔的应用前景[81]。

脉冲激光沉积系统的组成结构如下表所示：

脉冲激光器	光路系统 (光阑扫描器、会聚透镜、激光窗等)	沉积系统 (真空室、抽真空泵、充气系统、靶材、基片加热器)	辅助设备 (测控装置、监控装置、电机冷却系统)

表2-1 脉冲激光沉积系统组成[80]

整个镀膜过程通常分为三个阶段[80,81]：

1) 激光与靶材相互作用

首先，激光打到靶材表面后被吸收，在高能量密度条件下，靶材表面迅速升温。然后，温度通过靶材表面向内层进行热传导，从而使得被加热厚度增加。由于热传导的作用有限，不能使得足够的热量传递到内层物质，所以表面温度持续上升导致蒸发产生等离子体。等离子体通过吸收光能形成一个具有致密核心的火焰。

2) 等离子体在空间的输运

等离子体形成后开始从靶材表面向衬底运动。之所以能够运动，是因为在激光的持续作用下，等离子体的压力和温度迅速升高，从而在与靶面垂直方向上形成了较大的压力和温度梯度。这样，每当激光作用时，等离子体作等温膨胀（运动）；当激光停止时，其作绝热膨胀（运动），而这一过程发生在瞬间，也就产生了细长而明亮的字辉。

3) 等离子体在衬底上形成薄膜

等离子体形成后，开始向衬底运动并最终在衬底上形成薄膜。由于速度较快，等离子体在到达衬底时，会对衬底表面产生一定程度的损伤。此外，等离子体与基片相互作用溅射出来的原子与输入粒子流相互作用，形成了一个高温对撞区。此外，它们之间还

形成了热化区，一旦粒子的凝聚速率大于溅射原子的飞溅速率，热化区就会消散，粒子在基片上生长出薄膜。薄膜的质量与很多因素有关，例如激光能量，衬底温度，气氛压强，靶基距等。

本论文中使用的脉冲激光沉积系统主要由脉冲激光器和真空沉积系统构成。激光器为美国相干(Coherent)公司生产的 KrF 准分子激光器，其激光波长为 248 nm，频率范围为 1-50 Hz，最高能量可达 700 mJ。真空沉积系统是由中科院沈科仪股份有限公司生产的型号为 PLD-300a 的系统，其采用机械泵和分子泵两级真空系统，最高真空可达 6.67×10^{-5} Pa。

薄膜制备中的关键因素及最佳参数：

1) 衬底温度

薄膜样品质量的好坏，衬底温度往往起着关键性的作用。在制备样品时，给衬底加热能够加速粒子在衬底上的迁移运动，从而增加样品的结晶性。如果衬底温度太高，运动过来的粒子在形成薄膜的过程中，内部热缺陷大量增加；如果衬底温度太低，沉积的粒子还没有排列好，后面的粒子已经到来，也难以形成理想的薄膜。经过实验探索得出，我们的系统在制备样品时的最佳温度为 750 °C。

2) 靶材与基底的距离

合适的靶基距对于样品的生长同样至关重要。如果衬底距离靶材太近容易被溅射过来的粒子打坏；如果衬底距离靶材太远则制备的样品往往颗粒较大。通过实验摸索我们得出靶基距为 5 cm 时，制备的样品最好。

3) 氧压和退火温度

在制备 BiFeO₃ 薄膜过程中，如果没有氧气供应，则样品中的氧会缺失从而降低样品质量，所以在生长过程中必须补充氧气。但氧分压也不宜过高，因为过高的氧分压会使溅射产生的离子大量碰撞而散射，使其失去大部分能量。同时 BiFeO₃ 薄膜中 Bi 的含量也与氧分压有关，氧分压越高薄膜中 Bi 的含量越多，越容易产生 Bi₂O₃ 杂相峰，这在我们后面的实验中会讲到。退火时温度太高时，本来已经形成的薄膜会被破坏；如果太低的话，氧气又不能很好地补充进去。经过实验探索得出氧压为 2 Pa，退火温度为 550 °C 时样品质量较好。

4) 激光能量

毋庸置疑，激光能量也是制备样品时很重要的参数。激光能量直接影响宇辉的大小和亮度，当能量太高时，薄膜表面较为粗糙；当能量较低时，宇辉太小薄膜不能形成。

本实验中所采用的激光能量为 360 mJ，当然，不同薄膜制备时能量参数是不同的。

5) 激光频率

激光频率往往影响薄膜沉积的快慢。如果选取的频率太高，就像靶基距太近一样，沉积在膜上的颗粒堆积从而形成不均匀膜；频率太低则杂质就会进入薄膜，降低了所制备样品的质量。本实验中一般取 10 Hz。

6) 靶材的致密度

靶材的致密度不能太低，如果实验中的靶材太疏松，激光作用时就会把大颗粒打下来，造成薄膜表面较为粗糙。本论文实验中所用到的靶材，我们都是通过延长压片保压时间、提高烧结温度、延长烧结时间的方法确保靶材非常致密后才使用的。

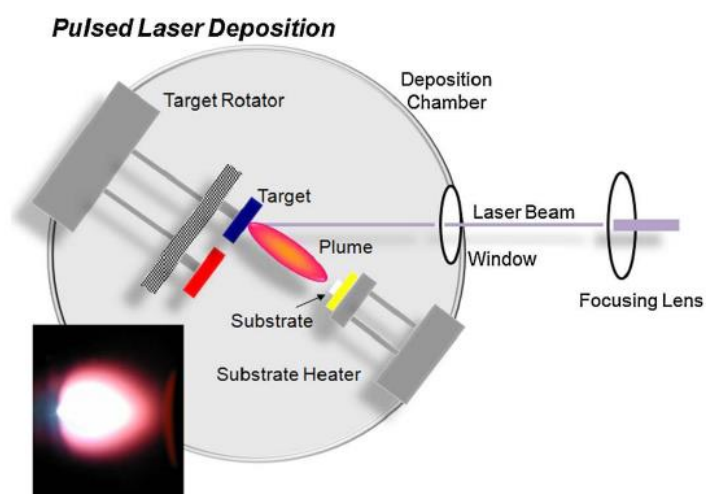


图2-2 脉冲激光沉积法结构简图[82]



图2-3 脉冲激光沉积设备实物图

2.2 BiFeO₃ 材料结构与性能的表征方法

2.2.1 结构表征

在本论文当中，我们主要采用 X 射线衍射分析(XRD)方法对制备的样品进行物相和结晶状态分析。当前，X 射线衍射在研究晶体结构，分析材料里面的晶相成分和含量，测定相关参数（例如：晶格常数、结构方向、内应力、材料晶体的大小等等）方面应用非常多[81]。我们可以利用 X 射线衍射谱中的峰形、半峰宽以及面积等参数，对材料的结晶度和组成晶相做出判断。X 射线衍射之所以应用如此广泛，是因为它在对晶体进行物相分析时，能够轻易检测出样品之间的差异。如果晶体的组成元素不相同或者组成结构有差异，它们的衍射谱图就会出现差别。更为突出的是，由于任何晶体物质的衍射数据都与其晶体结构相对应（衍射数据通常由标准样品测试所得），所以即使不同物相混合在一起也不会出现相互干扰的现象[83]。基于此，通常我们将测试得到的衍射谱图和 pdf 卡片（即国际粉末衍射标准委员会编制的标准物相的衍射数据库）进行比对，就可定性鉴定出样品物相组成和结构。

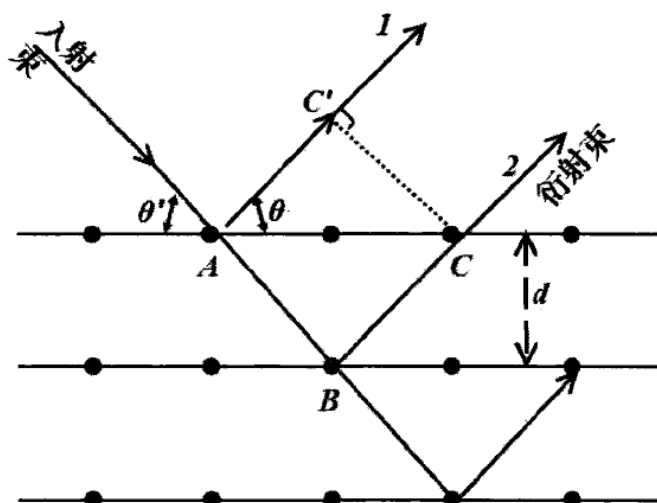


图2-4 X射线衍射示意图

X 射线主要是由阴极发射出的电子轰击阳极靶材中原子内层电子后，内层电子由于跃迁辐射所得，分为连续 X 射线和特征 X 射线两种。如果将晶体作为衍射光栅，那么 X 射线在照射到晶体时将发生衍射现象，由于叠加作用，使射线的强度在某些方向上得到加强，在另外的方向上受到减弱。关于 X 射线衍射的著名理论是由英国物理学家布拉格父子提出的著名公式——布拉格定律：

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

其中 λ 为所采用的 X 射线波长, d 为样品晶面间距, θ 为衍射角, n 为正整数 (衍射级数)。利用 X 射线测量晶体结构的原理如图 2-4 所示[82], X 射线入射到晶体后, 通过测试增强的衍射线方向而得到与此入射角度所对应的晶面间距 d 。本论文中对样品进行晶体结构测试的仪器为 Rigaku Smartlab 3, 测试采用的光源为 Cu K_{α} 线, X 射线波长大约为 1.5406 Å。

2.2.2 铁电性能测试

电滞回线是判断某种材料是否具有铁电性能的依据之一。电滞回线中主要包括: 剩余极化强度(P_r)、饱和极化强度(P_s)、矫顽场(E_c)等重要参数。我们在实验中利用铁电测试仪来测量材料的铁电性, 测量装置的原理为 Sawyer-Tower 电路, 如图 2-5 所示[83, 84]。可以把铁电材料等效为一个电容 C_x , 然后与另一个远大于 C_x 的电容 C_y 串联成一个回路。

铁电材料两端的电压为 U_x , 同时其两端接在示波器的水平电极板上。电容 C_y 两端的电压为 U_y , 接在示波器的垂直电极板上。这样, 示波器的纵坐标反映的是 U_y 的大小, 因为其与极化强度 P 成正比, 所以示波器的纵坐标实际上间接反映的是 P 的变化。又因为示波器的横坐标 U_x 可以转换成加在铁电体上的外电场强度, 所以我们可以从示波器显示的图像中获得样品的 $P-E$ 图像[83]。铁电测试仪除了测试样品的电滞回线外, 还用来测试样品的漏电流, 即 $I-V$ 曲线, 不管是铁电还是漏电流, 测试所采用的波形都是典型的三角波。

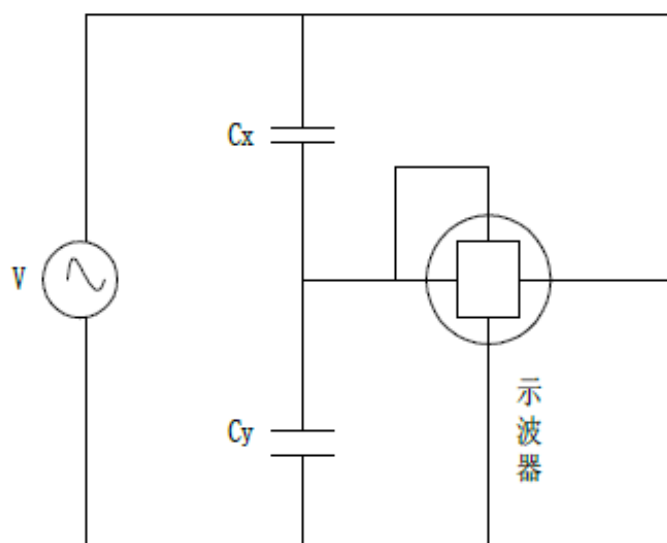


图2-5 Sawyer-Tower 电路示意图[83]

本实验中测试样品相关电性（铁电、漏电等）所用的仪器为 Radiant Technologies 公司的 Precision Multiferroic 型铁电测试仪。主要用来测试样品的电滞回线、漏电流曲线以及疲劳特性。首先在样品表面沉积一层 Pt 电极，底电极就是我们所用到的 LaNiO₃ 缓冲层。然后将探针分别连接到上下电极，然后采用不同参数进行测试。

2.2.3 磁性测试

本文中样品的磁性主要由 Microsense EV7 型的振动样品磁强计(vibrating sample magnetometer, VSM) 测量，如图 2-7 所示。其可用来做磁滞回线、起始磁化曲线等测量，灵敏度可达 1×10^{-6} emu。VSM 是一种常用的磁性材料（块材、薄膜和粉末等等）测量仪器，其能给出与磁性质相关的很多参数，如矫顽力(H_c)、饱和磁化强度(M_s)和剩余磁化强度(M_r)等，不管是在科研或者生产中都有着广泛的应用。

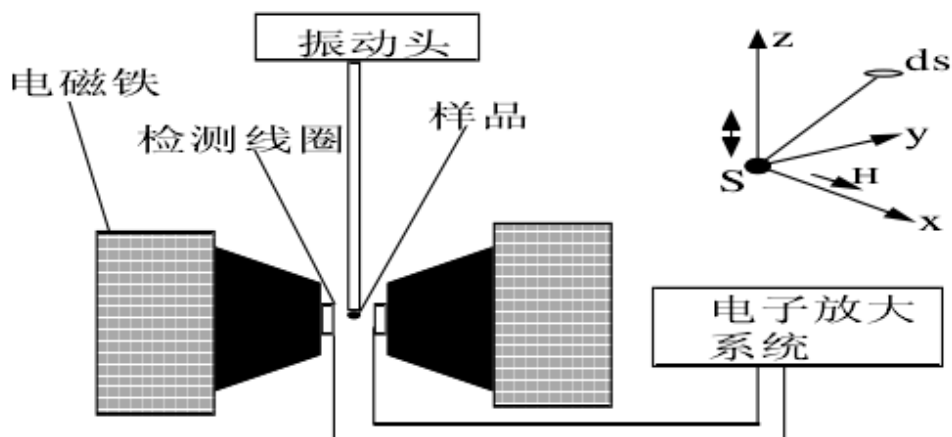


图2-6 VSM结构简单示意图[84]

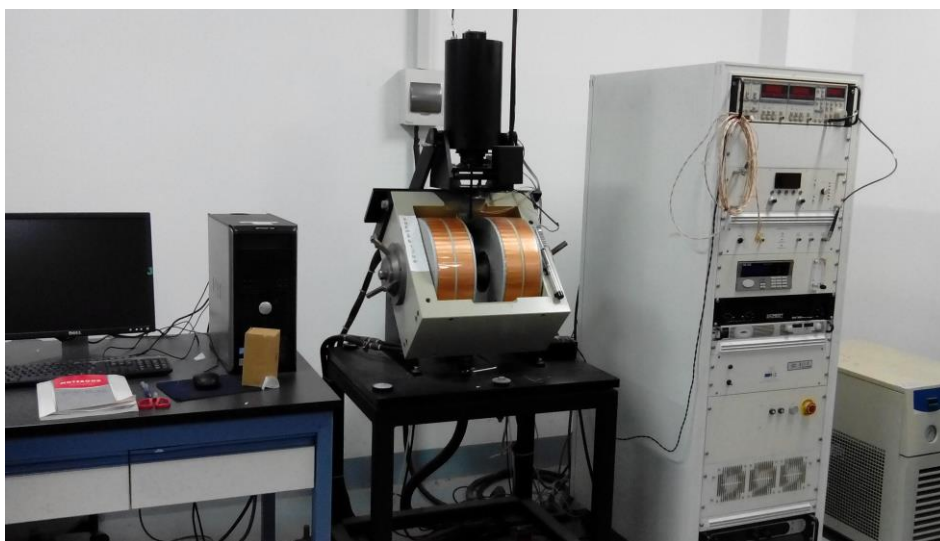


图2-7 VSM设备实物图

基本的 VSM 结构原理图如图 2-6 所示[84]，图 2-7 所示为本实验中所用到的仪器，主要包括磁体及电源、探测线圈、锁相放大器、振动头及驱动电源和测量磁场用的霍尔磁强计等。除此之外，只要在此基础上增加高温和低温系统即可实现变温测试。VSM 的基本原理[82]是通过小尺寸样品在磁场中的微小振动（由于样品体积通常是很小的，在施加一个磁场之后，样品可以近似的看做是一个磁偶极子），实现放置在样品附近的检测线圈内磁通量的变化，通过信号的放大、转换等形成一个与此成正比的电压（或者感应电动势）信号。由法拉第电磁感应定律可知，电压值（或者感应电动势）与磁化强度成正比（如 2.2 式所示），所以我们可以得到样品的磁化强度(M)和磁场强度(H)的关系。如图 2-6 所示，假设沿 X 轴施加一个磁场，样品 S 的振动方向为 Z 轴，在样品两侧分别放置匝数为 N ，截面积为 S 的检测线圈，两个检测线圈的对称轴与 Z 轴平行。那么，穿过第 n 匝线圈的 ds_n 面积元的磁通为[82]：

$$d\phi_n = H_z(r_n)ds_n = \frac{3MX_nZ_n}{4\pi r_n^5} ds_n \quad (2.1)$$

其中， $\phi = \sum_n \phi_n$ ，因此线圈内的总感生电压为：

$$\varepsilon(t) = -\frac{d\phi}{dt} = -\frac{3M}{4\pi} a_0 \omega \cos \omega t \sum_n \int \frac{X_n(r_n^5 - 5Z_n)}{r_n^7} ds_n \quad (2.2)$$

其中 a_0 为样品的振幅， ω 为振动频率。经过定标之后，即可根据感生电压值推知样品的总磁矩大小。如果想要得到样品的磁化强度，只要将得出的磁矩大小除以样品的体积或者质量即可。如果把高斯计信号（磁场大小）和推算出的磁矩输入到电脑中，则可以得到样品磁矩随磁场变化的图像（我们所测量的样品通常具有铁磁性，即可得到样品的磁滞回线）。

2.2.4 其它物性测量

除上文介绍的几种表征手段之外，本论文还利用了扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscopy, SEM)：用来测量薄膜的截面形貌及顶电极 Pt 直径的大小；综合物性测量系统(physical property measurement system, PPMS)：与 VSM 相似用来测量样品的磁滞回线。

第三章 Bi_xFeO₃ 和 Bi_{1-y}Li_yFeO₃ 薄膜的性能研究

3.1 引言

BiFeO₃ 作为当前唯一室温条件下的单相多铁性材料，其最广泛的应用还是作为反铁磁层应用于交换偏置效应的研究中。关于交换偏置效应我们在前面已经有所介绍，通过反铁磁层的钉扎实现铁磁层磁矩随磁场变化的滞后效应，从而利用反铁磁层本身的磁电耦合效应实现电与磁的相互调控。这要求反铁磁层除了具有良好的交换偏置特性之外，还要具有很好的铁电性能（电滞回线）。当前，改善 BiFeO₃ 薄膜铁电性的方法很多，其中常用的方法是离子掺杂[85]，通过稀土离子掺杂替代 BiFeO₃ 中的 Bi，减少氧空位，稳定氧八面体结构，从而减小漏电流，例如：La 或者 Y 掺杂 BiFeO₃ 有效地抑制了样品中的漏电流，从而改善了铁电性[86, 87]；或使用过渡金属元素替代 BiFeO₃ 中的 Fe，可以稳定 Fe 的含量从而减小漏电流，如 Zn 或者 Mn 掺杂 BiFeO₃[50, 51]。

首先，由于在 PLD 制备过程中，靶材中 Bi 含量对样品的铁电性影响较大，所以我们利用不同 Bi 含量的靶材进行实验，通过对比寻找最合适的比例。其次，在前序实验基础上，我们采用 Li 掺杂改善 BiFeO₃ 铁电性，降低样品中的漏电流，最后得到具有良好重复性的样品制备工艺。

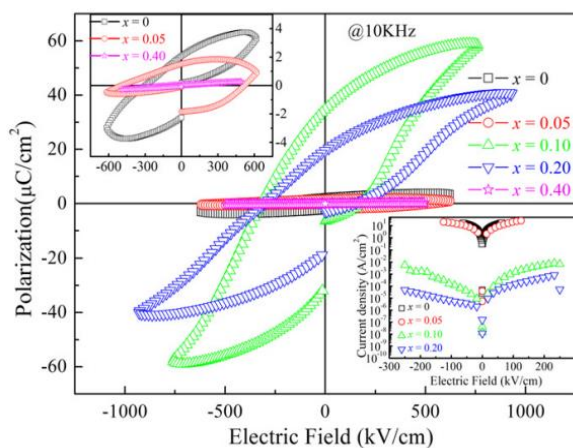


图3-1 BLFO薄膜的电滞回线

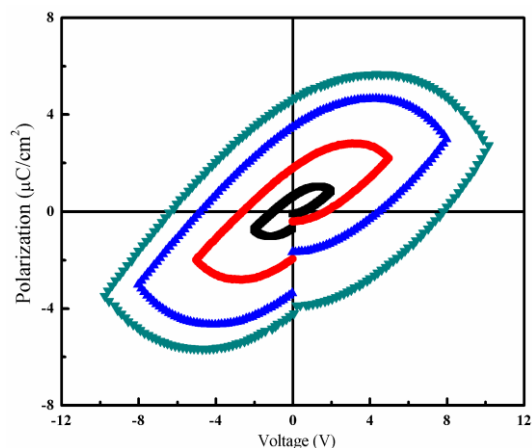


图3-2 BLFO薄膜的电滞回线

在此之前，我们已经做过相关的研究，例如在表面氧化的 Si 片上制备多晶 Bi_{0.9}La_{0.1}FeO₃ (BLFO) 薄膜（图 3-1），然后进行铁电测试，得到了良好的铁电回线[86]。还有制备了 Bi_{0.93}Y_{0.07}FeO₃ 薄膜[87]，也同样得到了规则的电滞回线。但是这些样品的重复性不好，后面我们继续进行实验时，无法得到具有较好铁电性能样品（图 3-2），那么这就阻碍了我们后面进行磁电调控实验的进程，因为无法保证良好样品的提供。所

以，具有良好重复性的样品制备工艺就成为了我们亟待解决的问题。因为单晶样品比多晶样品的性能更加优异，而且最大的好处就是其对生长条件要求更低，结晶更容易。所以我们选择在(001) SrTiO₃上制备所需要的 BiFeO₃ 样品。

3.2 样品制备

前面我们已经介绍过溶胶凝胶法的制备工艺，本章中所用到的BiFeO₃靶材同样全部是利用溶胶凝胶法制备的。制作靶材所用到的化学原料为：Bi(NO₃)₃·5H₂O、Fe(NO₃)₃·9H₂O和酒石酸。在溶解过程中，由于Bi(NO₃)₃·5H₂O是不溶于水的，所以要利用HNO₃进行溶解。首先按照化学计量比计算出所需化学试剂并利用电子天平称量好。然后将已称量的试剂溶解于去离子水中，去离子水的用量大概为0.03 mol样品用水100 ml，在溶解的同时利用磁力搅拌器搅拌并加热。当加热到溶液基本蒸发完之后，形成凝胶。此时，将凝胶放入150 °C的干燥箱中，加热直至水分完全蒸干。由于此时的凝胶颗粒尺寸较大且不均匀会影响到样品的结晶性，所以我们将干燥后的干凝胶盛入研钵中研磨30 min后，将含有细小颗粒的粉末盛入坩埚中，放入以5 °C/min升温至600°C的电阻炉中，600 °C空气氛围中保温4 h，然后自然降温。

经过这样的烧结过程，颗粒中的有机物和硝酸盐类就全部分解逸出了，并且这时BiFeO₃已经成相。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（由聚乙烯醇和去离子水配比所得），研磨均匀。并将研磨后的粉末放入30 mm的模具中，用20 MPa压强压成圆片状。最后把压好的圆片放入箱式炉中5 °C/min升温至800 °C，并保温2 h，自然降温后即可得到块材Bi_xFeO₃（这里需要指出的是，我们后面的薄膜都直接用靶材成分标示）。

在做好靶材之后，我们利用PLD进行薄膜制备，衬底用到的都是(001) SrTiO₃，缓冲层用的是LaNiO₃。具体制备过程我们在第二章关于PLD介绍中已经提到过，在这里只简单说一下工艺参数（如下表所示），需要指出的是，Bi_xFeO₃和Bi_{1-y}Li_yFeO₃两种薄膜的工艺参数是完全相同的，在这里我们统一到表中的BiFeO₃一栏：

表3-1 LaNiO_3 、 BiFeO_3 、Pt和NiFe等沉积条件

靶材	LaNiO_3	BiFeO_3	Pt	NiFe	Ta
温度 (°C)	900	750	室温		
真空度 (Pa)	10^{-3}	10^{-3}	10^{-5}	10^{-6}	10^{-6}
气氛压强 (Pa)	$\text{O}_2/40$	$\text{O}_2/2$	10^{-4}	$\text{Ar}_2/0.3$	$\text{Ar}_2/0.3$
激光能量/频率 (mJ/Hz)	360/5	360/10	360/10		
所用设备	PLD			磁控溅射	

在薄膜制备好以后,为了后面进行铁电测试和交换偏置测试,我们需要分别在样品上面制备Pt电极和NiFe铁磁层,然后进行测试。铁电测试和交换偏置测试样品的示意图如下:

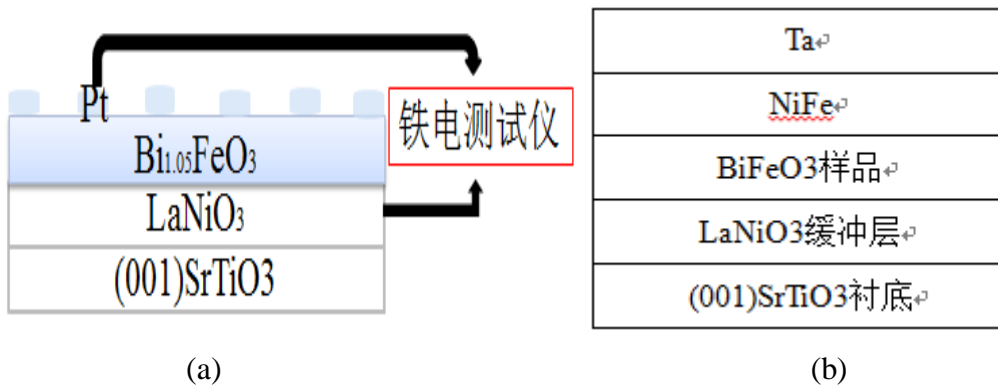


图3-3 单晶 BiFeO_3 薄膜铁电(a)和交换偏置(b)测试模型

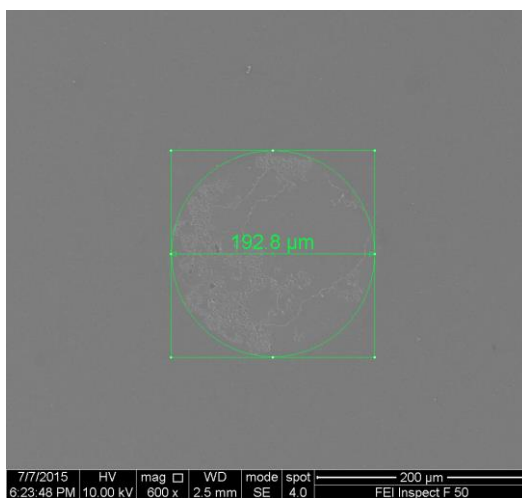
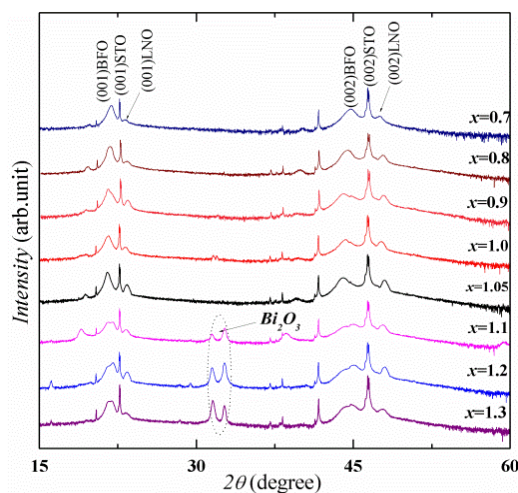


图3-4 单晶 BiFeO_3 薄膜Pt电极大小SEM照片

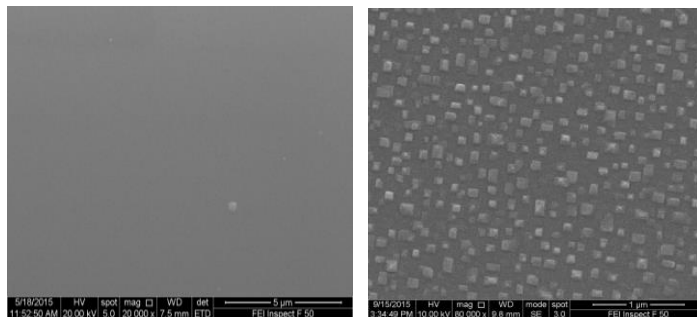
3.3 样品性能测试

3.3.1 Bi_xFeO_3 薄膜的结构研究

Bi_xFeO_3 薄膜的结构测试如图 3-5(a) 的 XRD 谱所示, 从图中我们可以看出对于 $x \leq 1.05$ 的样品而言, 除了用箭头标记出的来自 LaNiO_3 的峰和衬底 SrTiO_3 的峰外, 并没有明显的杂相峰出现, 这表明样品是纯相且结晶性良好的。而与此不同的是, 对于 $x \geq 1.1$ 的样品而言, 除了上述的峰外, 在 31 度和 33 度之间还多了 Bi_2O_3 的峰, 这说明样品中已经出现了 Bi_2O_3 杂相, 表明样品中的 Bi 已经过量。相同的结论我们还可以在样品的 SEM 图像中得到。如图所示为 $x=1.05$ 和 1.1 的两个样品的 SEM 图像。从图中可以发现, $x=1.05$ 的样品表面是光滑的, 与此相反, $x=1.1$ 的样品表面却出现了方块形岛状结构, 通过查阅文献我们可以得知, 这些岛状结构的主要成分是 Bi_2O_3 [88]。而且通过比较发现, 当样品表面出现岛状杂相结构时, XRD 的峰会变宽。类似的结果在 H. Toupet 和 H. Béa 等人的工作中也被报道过[88, 89]。



(a)



(b)

(c)

图3-5 单晶 Bi_xFeO_3 薄膜的(a)XRD和 $x=1.05$ (b)、1.1(c)样品的SEM照片

3.3.2 Bi_xFeO₃ 薄膜的铁电性研究

图 3-6 中显示的是 $0.9 \leq x \leq 1.2$ 样品的铁电回线，插图中显示的是其余样品的电滞回线，测试温度为室温，频率为 10 kHz。通过对比不同 Bi 含量样品的铁电性可以发现， $0.9 \leq x \leq 1.2$ 样品的铁电回线是饱和的，而其余样品的电滞回线不规则，这可能由于样品中的 Bi 含量相对失衡所致。所以我们主要研究 $0.9 \leq x \leq 1.2$ 样品的铁电性。由图像可知， $x=0.9, 1.0, 1.05, 1.1,$ 和 1.2 样品的剩余极化值分别为 14.93, 65.37, 75.79, 118.73, 和 37.22 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ，剩余极化值随着 Bi 含量增加而增加，这与 Lu 等人[90]的研究结果相似，但是当 $x=1.2$ 时，极化值有所下降，具体原因还需要进一步研究。而 $x=0.7$ 和 0.8 样品的电滞回线变形可能是因为样品中 Bi 含量过低所致[91]，而 1.3 的样品则恰恰相反（样品中的 Bi 含量过高）。

$0.9 \leq x \leq 1.2$ 样品的漏电流曲线如图所示，插图中显示的是 -7 V 到 -2 V 之间的漏电流放大图。通过对比可以发现，当 $x=1.0$ 时，样品的漏电流稍微有所下降，而其他样品则均高于此样品，但是总体上量级相差不大 ($10^{-3} \sim 10^{-2} \text{ A}/\text{cm}^2$)。对于此现象我们认为：当 Bi 含量较低时，由于样品中存在氧空位迁移[92]，导致漏电流较高；当 Bi 含量较高时，由于 Bi_2O_3 杂相的存在导致漏电流有所增加[93]。

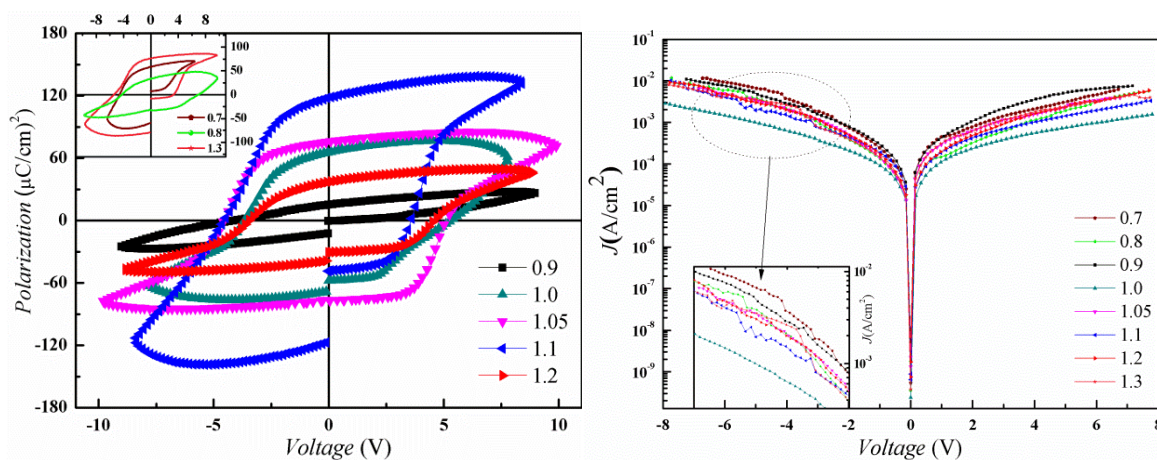


图3-6 单晶Bi_xFeO₃薄膜电滞回线和漏电流图像

3.3.3 Bi_xFeO₃ 薄膜的交换偏置研究

$0.7 \leq x \leq 1.3$ 样品与 NiFe 双层膜的交换偏置测试结果如图所示，插图中显示的是 $x=1.1$ 样品的磁滞回线。为了研究样品的交换偏置效应，首先在样品表面沉积一层 3.6 nm 厚度的 NiFe 铁磁层，然后沉积一层 Ta 防止氧化。所有样品的磁滞回线都很规则且达到饱和状态，通过对比我们可以发现，样品的交换偏置场和矫顽力大小与样品中 Bi 含量没有明确的关系。这与 BiFeO₃ 中磁性来源于 Fe 的说法相一致[54]。由于 Bi 浓度变化没有影

响到 Fe 的含量，所以样品的磁性及交换偏置效应没有受到较大影响。

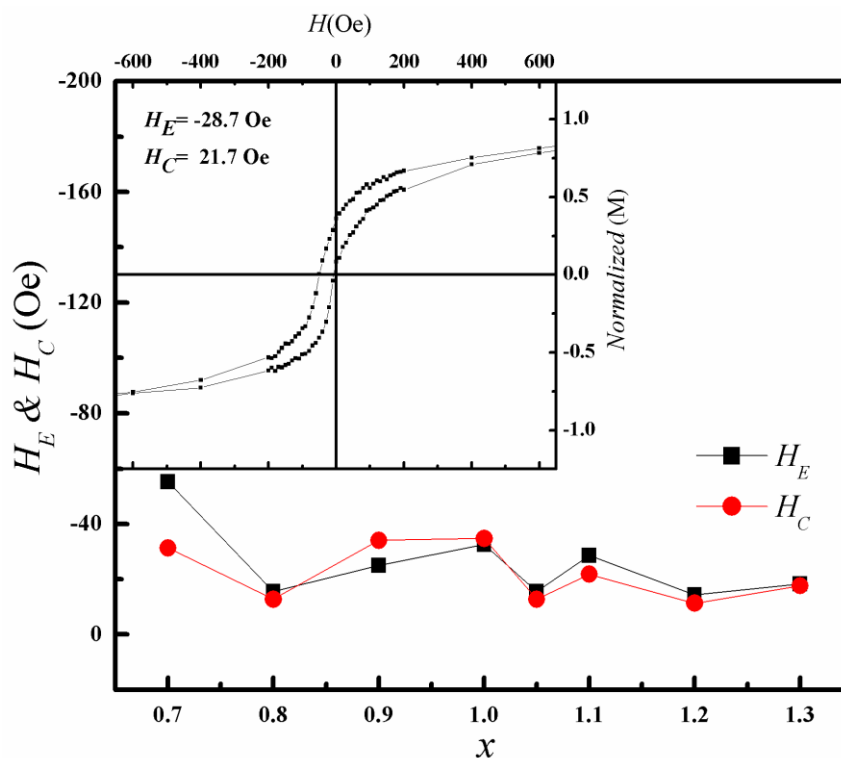
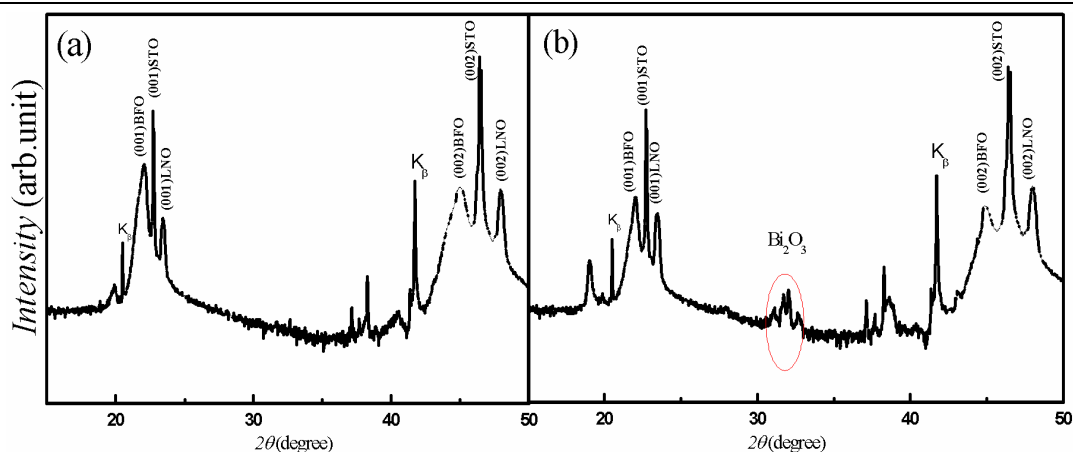


图3-7 单晶 Bi_xFeO_3 薄膜交换偏置图像

通常我们认为，交换偏置效应来源于反铁磁层和铁磁层界面处的交换相互作用 [82]。Heron 等人 [94] 利用电场来调控 BiFeO_3 上面的 CoFe 层磁性时，证实了上述理论。他们观察到铁磁层 CoFe 的自旋与自旋倾斜的反铁磁层 BiFeO_3 的界面未补偿自旋相平行。由于 Bi 含量没有影响到 BiFeO_3 中自旋的排列方式，所以我们认为交换偏置场没有发生改变。当然，矫顽力与交换偏置场都与界面处未补偿的自旋有关，所以 H_E 和 H_C 的变化规律是相同的。

3.3.4 Bi_xFeO_3 薄膜的重复性研究

上面我们已经讲到，要想进行后续实验，必须要保证样品的重复性很好。如果没有后续样品作为保证，那么实验是无法进行下去的。所以我们需要进行重复性测试，在之前的样品测试中，我们发现当样品中 Bi 含量过高时（如 $x \geq 1.1$ ），那么电滞回线是很容易调试出来的，而当 Bi 含量较低时，样品虽然无杂相，但是铁电性测试比较困难，所以，我们进行如下实验：通过改变生长条件，在 Bi 含量为 1.0 的样品中调试出杂相，然后分别进行测试铁电性。

图3-8 单晶 BiFeO_3 薄膜XRD图谱 (a)高温、(b)低温

在 PLD 制备过程中，随着温度升高，薄膜中的 Bi 含量下降。所以我们通过改变沉积温度改变样品中的 Bi 含量。上图为纯相和含有杂相的样品结构测试图谱。左图是纯相的 BiFeO_3 样品，从图中可以看出，样品中没有任何杂相，只有 BiFeO_3 和 LaNiO_3 的峰；而右图中则除了 BiFeO_3 和 LaNiO_3 的峰之外，还有 Bi_2O_3 的峰，说明样品中已经出现杂相。

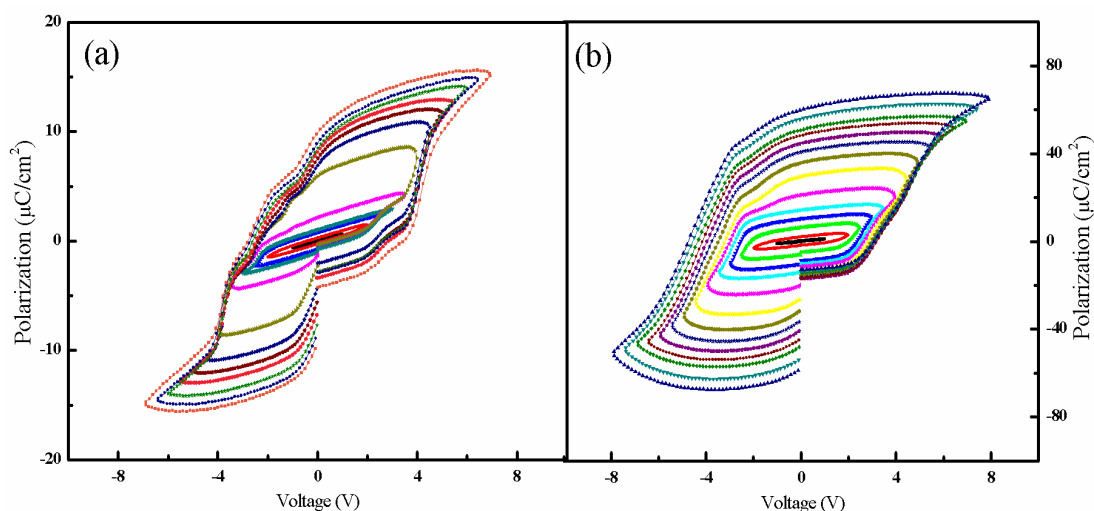
图3-9 单晶 BiFeO_3 薄膜电滞回线图 (a)高温、(b)低温

图 3-9 是纯相和含有杂相的样品铁电性测试图谱。(a)图是纯相样品的回线，而右图是含有杂相样品的回线。通过比较可以很清楚地看出，纯相样品的回线形状与之前测试结果差别很大，而含有杂相的样品铁电回线形状与前面相差较小，说明 Bi_2O_3 的存在更有利于铁电性测试，具体的原因我们暂时还不清楚，这有待于后面的进一步研究。当然，在这里我们必须说明，具有良好铁电性的纯相样品肯定是可以得到的，但是由于其对制备条件要求相对苛刻（工艺参数变化范围很窄），我们的实验条件很难做到严格控制，因而无法重复制备。所以，后面我们优先选择含有杂相的样品进行测试。

3.3.5 $\text{Bi}_y\text{Li}_{1-y}\text{FeO}_3$ 薄膜的结构研究

前面我们已经制备出了具有良好铁电性的样品，最重要的是能够保证样品的重复性，而且还保持了 BiFeO_3 样品中较大偏置场的存在，所以在此基础之上，我们继续进行离子掺杂实验，以求在前面的基础之上继续改善样品的电滞回线。由于氧空位或者 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 之间的电子跃迁的存在， BiFeO_3 通常被认为是一种n型半导体[95~97]。基于这种考虑，我们对 BiFeO_3 材料进行A位Li掺杂以降低其漏电流大小。按照理论，Li掺杂Bi相当于一种p型掺杂[98]，这样可以中和样品中的n型缺陷，当然，类似于其他的A位掺杂一样，Li掺杂也会降低样品的极化值，所以在这里我们只选择低浓度掺杂 ($y=1\% \sim 3\%$)。下图是我们在(001) SrTiO_3 衬底上制备的 $\text{Bi}_{1-y}\text{Li}_y\text{FeO}_3$ 单晶薄膜的 XRD 图像。通过图像我们可以发现，样品的结晶性良好， LaNiO_3 缓冲层和 BiFeO_3 的峰都很明显。除了上述来自薄膜和衬底的峰外，所有样品中均含有 Bi_2O_3 杂相。

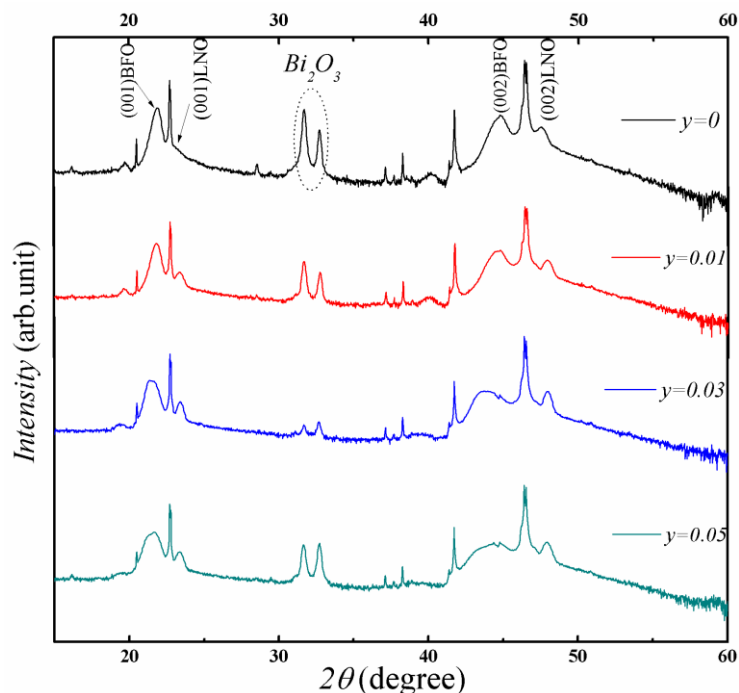


图3-10 单晶 $\text{Bi}_{1-y}\text{Li}_y\text{FeO}_3$ 薄膜XRD图谱

3.3.6 $\text{Bi}_y\text{Li}_{1-y}\text{FeO}_3$ 薄膜的电性研究

在测试完样品结构之后，我们继续进行铁电性测试。图 3-11(a)是所有掺杂样品的漏电流曲线，通过对比可以发现，当 $y=0$ 和 0.01 时，样品的漏电流基本保持不变，而且对比与之前的样品漏电流，现在做的具有杂相的样品与前面相差不大，只是稍微高一点。但是当掺杂浓度为 0.03 和 0.05 时，样品的漏电流明显下降，说明 Li 掺杂对降低样品的漏电流具有很明显的作用，特别是在 $y=0.03$ 时，样品的漏电流达到最低，效果最为明显。

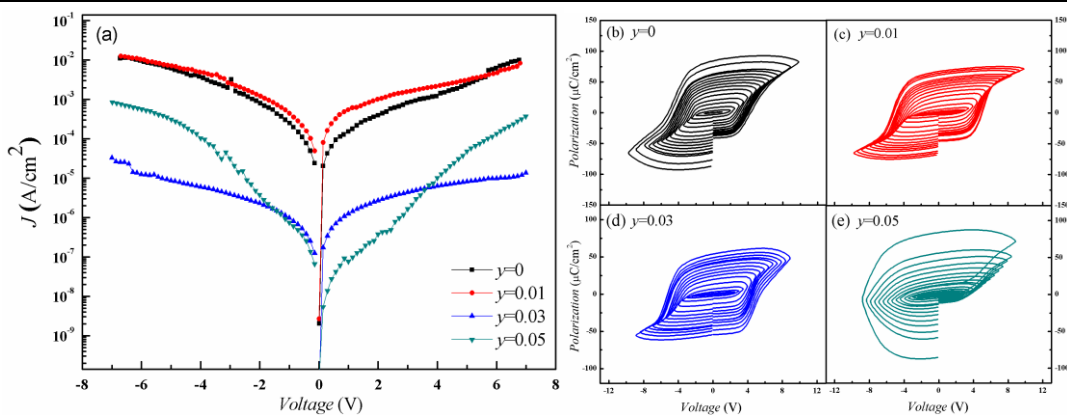


图3-11 单晶 $\text{Bi}_{1-y}\text{Li}_y\text{FeO}_3$ 薄膜的漏电流曲线(a) 和电滞回线 (b、c、d和e图分别为 $y=0$ 、 0.01 、 0.03 和 0.05)

图 3-11(b、c、d、e)是样品的电滞回线，通过不同掺杂的样品，回线有所不同。通过图像可以看出，不掺杂的样品回线与之类似，下端开口较大，这可能是由于样品中电畴钉扎有关[99]。而当 $y=0.01$ 时，样品的回线形状明显得到改善，下端开口明显减小，高压部分变得更加饱和。当 $y=0.03$ 时，样品的形状达到最好，开口完全消失，变成很规则的回线形状。但是当浓度再次提高时，电滞回线再次变形（不规则）。通过漏电流曲线与电滞回线对比可以看出，掺杂浓度在 0.03 时，样品的铁电性最佳。这归因于样品中 P 型 Li 掺杂对 n 型缺陷的中和作用[98]。

3.3.7 $\text{Bi}_y\text{Li}_{1-y}\text{FeO}_3$ 薄膜的交换偏置研究

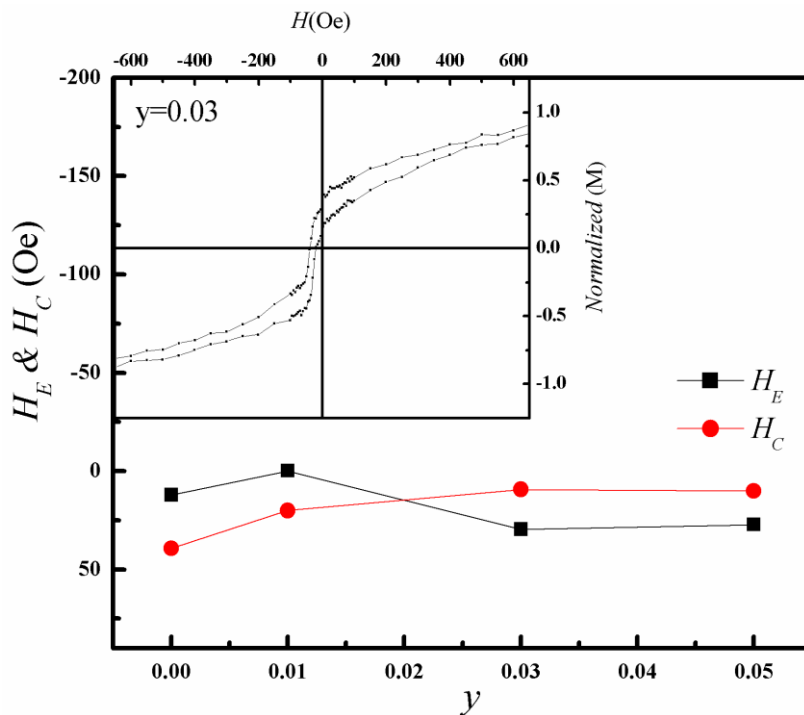


图3-12 单晶 $\text{Bi}_{1-y}\text{Li}_y\text{FeO}_3$ 薄膜交换偏置图像

上图是不同 Li 掺杂薄膜与 NiFe 双层膜样品的交换偏置场和矫顽力大小测试图，插图中是 $y=0.03$ 样品的磁滞回线。通过图像可以看出所有样品均具有较大的交换偏置场，其大小没有随着 Li 含量变化没有明显的规律，矫顽力随着 Li 含量增加而减小并趋于饱和。

3.3.8 $\text{Bi}_y\text{Li}_{1-y}\text{FeO}_3$ 薄膜的疲劳特性研究

由于在铁电性方面得到了明显的改善，所以我们继续对具有较好电滞回线的三个样品进行疲劳测试。下图是我们测试的 $y=0, 0.01$ 和 0.03 三个样品的疲劳特性。通过疲劳测试可以发现在最初样品的电滞回线是规则的，但是当翻转达到 10^4 圈以上时，样品的电滞回线已经严重变形了。这明显是不符合实际要求的，因为实际应用当中，样品必须具有很高的耐疲劳性能，也就是说翻转至少达到 $10^6 \sim 10^7$ 以上。氧空位已经被证明是极化疲劳的起源[100]，即样品中的氧空位与畴壁之间存在库伦相互作用，畴壁捕获氧空位而导致样品的极化退化，从而产生极化疲劳。所以我们样品如果想要制备成自旋电子学器件以符合实际应用，其耐疲劳性能还需要进一步提高。

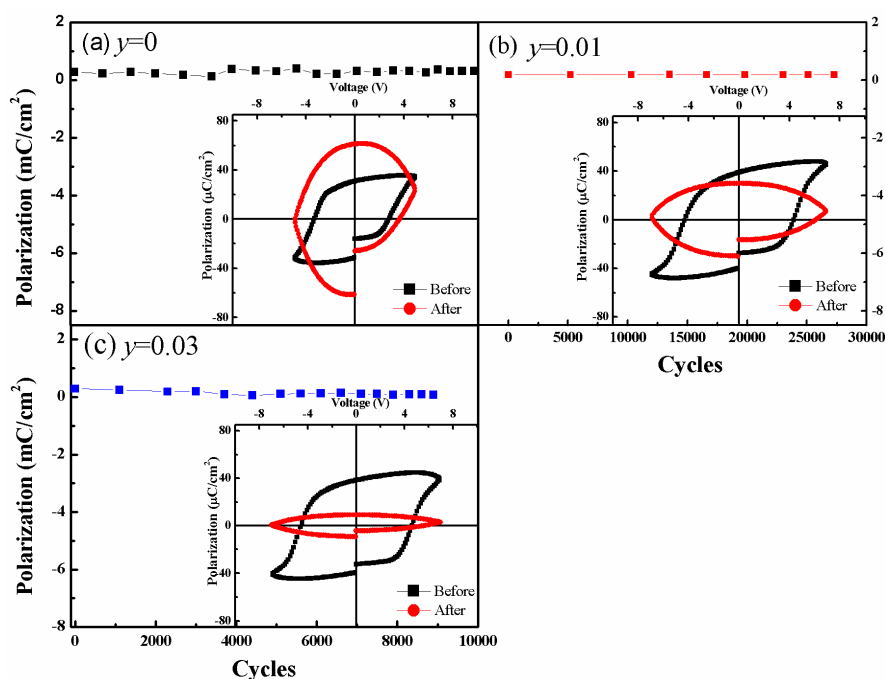


图3-13 单晶 $\text{Bi}_{1-y}\text{Li}_y\text{FeO}_3$ 薄膜疲劳测试图像

3.4 本章小结

本章我们通过(001) SrTiO_3 衬底上, 利用 PLD 制备了不同 Bi 含量的 BiFeO_3 薄膜以及不同 Li 掺杂的 BLFO 单晶薄膜, 在结构、铁电、磁性、疲劳等方面系统的研究, 得到了如下结论:

1、XRD 分析表明, 当样品中的 Bi 含量超过 1.05 时, 就会出现 Bi_2O_3 杂相, 这与 SEM 图像中的岛状结构相符合;

2、铁电性测试可以看出在 $0.9 \leq x \leq 1.2$ 时, 样品的电滞回线具有好的形状, 但是高于或者低于这个范围时, 样品的回线开始变形; 通过漏电流测试得出 Bi 的浓度变化对降低漏电流的效果微弱, 样品的漏电流较高归因于氧空位和杂相的存在;

3、通过重复性实验可以得到当 $x \geq 1.1$ 时, 样品的重复性有所增高, 在此基础上, 制备了含有杂相的掺 Li 样品, XRD 显示其样品中含有 Bi_2O_3 杂相;

4、通过铁电测试可以得到, 在 3%浓度的 Li 掺杂时, 对样品铁电性能改善效果最为显著, 而且此时漏电流最低。这归因于样品中 P 型 Li 掺杂对 n 型缺陷的中和作用;

5、疲劳测试看出样品现在的抗疲劳特性还不符合实际应用的要求, 要想用于自旋电子学器件中, 还需要提高其耐翻转能力;

6、最后, 通过磁性测试可以看出与 NiFe 构成的所有双层膜样品的交换偏置场大小均没有受到较大影响, 制备的样品在具有良好的铁电性同时还保持了较大的交换偏置效应, 可以用于后期的磁电调控实验。

当然, 前面也有所提及, 经过掺杂后的纯相样品的铁电性能可能比现在的要好, 但是由于我们的实验条件无法保证很好的重复性, 所以在现有基础条件下进行含有杂相样品的生长及实验是合适的。

第四章 BiFeO₃-Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃陶瓷多铁性研究

4.1 引言

正如前文所述, BiFeO₃具有螺旋摆线状的G型反铁磁结构,周期为62 nm,因此其磁性非常弱[101, 102]。尽管相当可观的铁电极化值已经有所报道,但是如此弱的磁性导致其线性磁电效应的出现[103]。因此,人们做了大量工作来增强其磁性进而试图得到更大的磁电耦合效应。例如:施加强磁场、外延束缚、化学替代等[104~106]。在铁电性方面,漏电流一直是妨碍其进行铁电极化测试的一个很大的问题,其中一个有效的方法是与其它具有相似结构的ABO₃型钙钛矿化合物进行复合,例如:BaTiO₃, Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ (NBT) [107~109]等。由于它们具有相似的结构,所以通常两者可以在很大的比例范围内保持单相而不会产生其它杂相。通过与ABO₃型钙钛矿化合物进行复合,不仅可以增强BiFeO₃的铁电性,由于螺旋的自旋结构得到抑制,磁性也可以得到增强 [109, 110]。NBT是一种无铅的菱形钙钛矿结构铁电体,它的结构和BiFeO₃很相似,铁电极化值大约40 μC/cm² [109~111]。

除此之外,它和BiFeO₃一样,铁电性都是来源于Bi³⁺的6s孤电子对。BFO-NBT体系已经有过系统的研究,在0.7BFO-0.3NBT中已经得到增强的铁磁性[111],然而对于磁电耦合方面的研究还是相当缺乏。因此在本章中,我们系统地研究BFO-NBT体系中的电场对磁性的影响。通过研究发现,在电场作用下,样品的磁性得到相当大的抑制,我们将其归因于电场抑制了氧空位移动[112, 113]。

4.2 样品制备

分别将NaNO₃, Bi(NO₃)₃·5H₂O, La(NO₃)₃, Fe(NO₃)₃·9H₂O, 和TiO₂按照化学计量分配好各自比例。首先,将NaNO₃, La(NO₃)₃和Fe(NO₃)₃·9H₂O溶解于去离子水中,然后放在磁力搅拌器上边搅拌边加热,待溶解之后加入Bi(NO₃)₃·5H₂O,由于其不溶于水,所以同时加入HNO₃,最后加入TiO₂。等到前驱液水分蒸发以后,将样品放到干燥箱中用150℃干燥完全,取出后放到研钵里面研磨充分后,在600℃空气条件下加热4 h。冷却后将研磨过后的粉末样品加入凝胶,利用压片机将粉末压成薄片状块材,900℃加热2 h制成陶瓷样品0.8BiFeO₃-0.2(Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃) (BFO-NBT)和0.8Bi_{0.95}La_{0.05}FeO₃-0.2NBT (BLFO-NBT)。

4.3 样品性能测试

4.3.1 BFO-NBT 陶瓷的结构研究

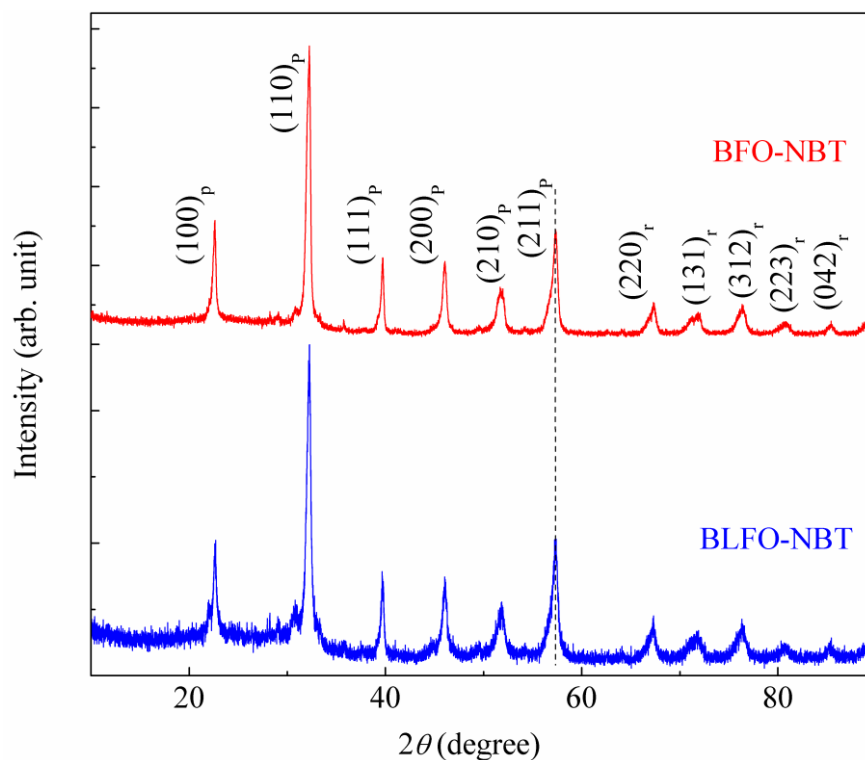


图4-1 BFO-NBT和BLFO-NBT 陶瓷样品的XRD图

图 4-1 为 BFO-NBT 和 BLFO-NBT 陶瓷样品的 XRD 图谱。通过图像可以看出 BFO 和 NBT 完全复合，在整个图谱中都保持在菱形钙钛矿结构中，这与报道的一致[114]。由于特征峰的重叠导致我们很难区分样品在立方结构和菱面体结构间的变化，所以上图所示的衍射峰通常以赝立方结构的标准峰为准来检索[115]。然而，随着 BFO 浓度的增加，加剧了样品中菱形结构的扭曲，图中不对称的衍射峰形说明赝立方结构发生偏移。在含有高浓度 BFO 的样品中，特别是高角度位置，出现了菱面体的特征峰，这个是无法在赝立方结构的标准谱中检索到的。我们根据 BFO 的 R_3C 结构(JCPDS No. 71-2494)在高角度位置进行检索，通过上图可以看出，BFO-NBT 和 BLFO-NBT 的衍射峰没有发生明显的位移现象，这说明 5% 的 La 掺杂对晶格没有太大影响。这可能是由 La^{3+} (1.172 Å) 和 Bi^{3+} (1.17 Å) [116]的离子半径差别很小所致。

4.3.2 BFO-NBT 陶瓷的电性研究

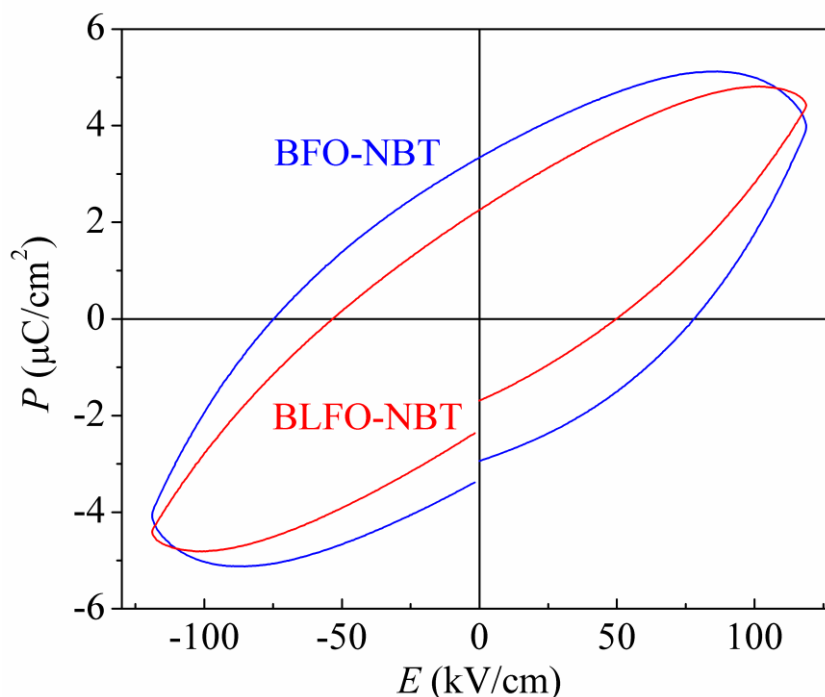


图4-2 BFO-NBT和BLFO-NBT 陶瓷样品的电滞回线图

BFO-NBT 和 BLFO-NBT 的电滞回线如图所示，测试温度为室温，频率为 100 Hz。从图中我们可以很容易看出样品的回线没有达到饱和。 $x\text{BFO}-(1-x)\text{NBT}$ ($0 \leq x \leq 0.8$) 的铁电性已经被研究过[108]，当 BiFeO₃ 的浓度很低 ($x=0, 0.1$) 时，样品的电滞回线非常标准，然而当 BiFeO₃ 的浓度增大时，由于漏电流的存在导致样品的回线出现不饱和现象[117]。La 掺杂是一种很好的限制漏电流从而提高铁电性的方法[108]，所以我们在样品中掺入 5% 浓度的 La，尽管样品的回线形状依旧没有达到饱和，从图像中可以看出漏电流受到抑制使得铁电性得到很好的改善。随着掺杂浓度的提高，样品的铁电性可能得到更多的改善，在这里我们暂不研究。

4.3.3 BFO-NBT 陶瓷的磁电耦合研究

图 4-3 是 BFO-NBT 和 BLFO-NBT 分别在 300 K 和 5 K 条件下测试的磁滞回线。通过图片可以看出，两个样品都有很标准的回线。在 BFO-NBT 样品中，磁性在电场极化前后发生了明显的变化。同样的结果在关于 $x\text{BFO}-(1-x)\text{NBT}$ ($x=0.7, 0.8$) 的研究中也得到了[108, 109]。当把温度降低到 5 K 时，现象与 300 K 时相似，而且回线更为明显，矫顽场更大。

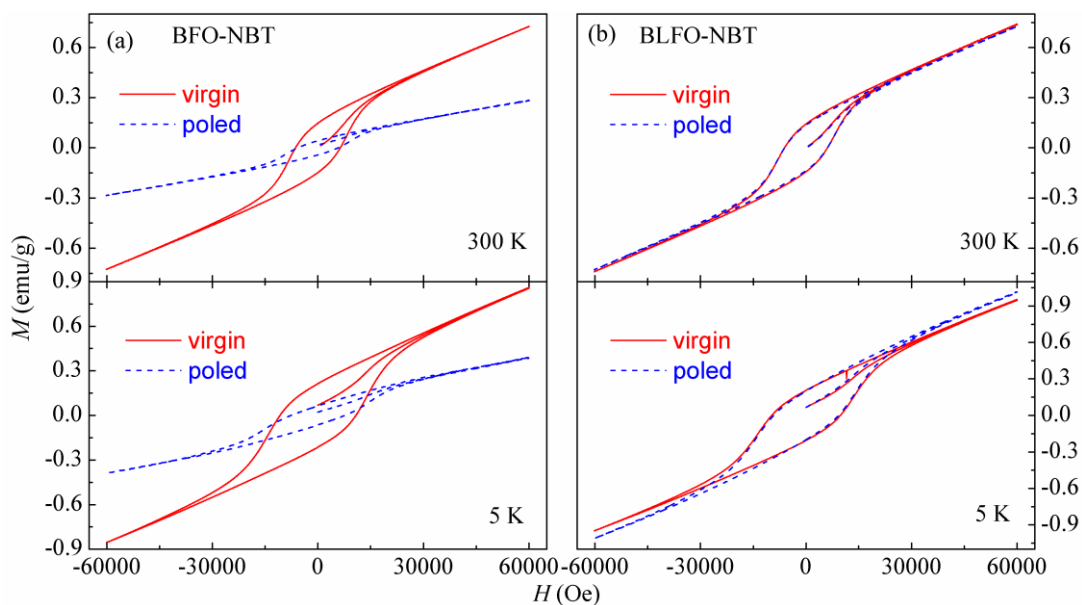


图4-3 BFO-NBT和BLFO-NBT 陶瓷样品的磁滞回线图

同样的现象出现在 BLFO-NBT 中，但是不同之处在于不同温度下其磁性与 BFO-NBT 样品相似。上述现象和我们之前的工作非常相似，那就 5% 的 La 掺杂对 BiFeO_3 磁性的影响非常微弱[118]。接着，我们在室温范围内将 55 kV/cm 的电场强度施加到样品中，极化时间大约半小时。经过极化后，BFO-NBT 的磁性受到了很大的影响。300 K 温度条件下，从极化前的 0.726 emu/g 下降到极化后的 0.282 emu/g；而 5 K 条件下，从极化前的 0.86 emu/g 下降到极化后的 0.39 emu/g。相比于 BFO-NBT，BLFO-NBT 样品的磁性在极化前后没有发生明显变化。

4.3.4 BFO-NBT 陶瓷的水平、垂直磁性研究

对于 BFO-NBT 样品中，磁性在极化前后发生的明显变化，这可能是易轴磁矩在电场作用下发生了转向所致，就像在 Ni/PMN-PT 异质结中所观察到的现象一样[119]。但是，在我们的样品中看起来不像是这个原因。因为 60000 Oe 的磁场对于铁磁体而言已经足以达到饱和了，而在如此大的磁场中，极化过后样品的磁性仍然很弱。所以，为了排除易轴重新取向的可能性，我们测试了室温条件下 BFO-NBT，BLFO-NBT 样品的磁性，其中包括垂直和平行磁场方向的磁矩，如 4-4 图所示。由于磁场的大小有限，所以所有的回线没有达到饱和状态。对于极化过后的 BFO-NBT 样品而言，平行于磁场方向的磁性发生了很明显的下降，但是垂直方向的磁矩没有明显增加，也就是说水平方向的磁性在电场极化过后的下降并不是由于磁矩方向的重新取向所致。而对于 BLFO-NBT 样品的磁性而言，在电场极化前后，水平和垂直方向的磁矩几乎没有变化。

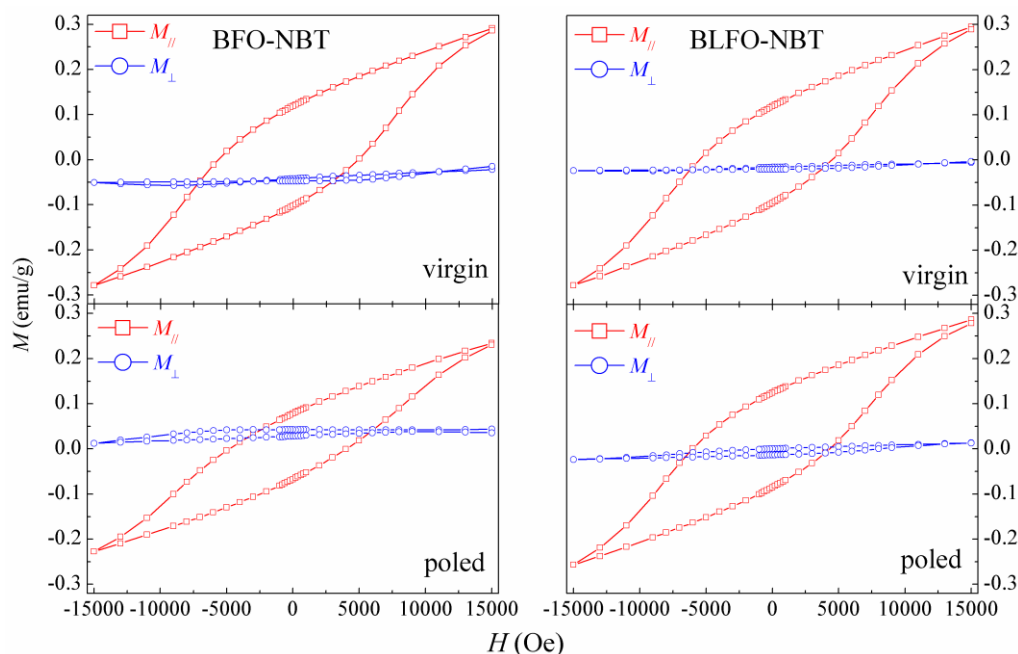


图4-4 BFO-NBT和BLFO-NBT 陶瓷样品的磁性（平行、垂直）图像

在 BFO-NBT 样品中，我们将增强的磁性归因于缺陷结构配置，例如：氧空位或者离子空位等。氧空位迁移已经被证明是样品中极化疲劳和阻变效应的起源[100,120]。在 BFO-NBT 样品中，磁性受到很大程度的抑制，这可能是由于氧空位在电场作用下的重新分配，从而导致缺陷结构配置的下降。氧空位在电场作用下的迁移运动引发的对磁性的影响已经有过报道。例如：在稀磁半导体氧化物 Mn 掺杂 ZnO 薄膜中，氧空位对样品的阻变效应产生影响[121]。我们认为这两者的机制是相似的。氧空位在电场条件下积聚很明显地增加了样品的磁性，而氧空位下降则会导致磁性受到压制[122]。La 掺杂通常是一种有效的方式来抑制漏电流从而提高样品的铁电性[117, 122]。通过 La 掺杂可以提高样品结构的稳定性，氧空位的移动性得到很大抑制，阻碍其在电场条件下的迁移[122]。

综上所述，在 BFO-NBT 样品中，氧空位可以对其磁性产生明显的影响，而氧空位又是明显受电场控制，所以增加了样品磁电耦合的特性。然而，从另一方面讲，这仍然是一种一次性效应，也就是说这种磁性改变后的修复是不成功的。就像 BiFeO₃ 样品中的阻变效应一样，电场条件下对氧空位的可逆控制是可能实现的，所以在将来的实验中，氧空位的可逆调控可能会为 BFO-NBT 样品提供一种可逆的磁电调控方法。

4.4 本章小结

总之,我们用溶胶凝胶法制备了 **BFO-NBT** 和 **BLFO-NBT** 样品并研究了它们的磁电性能,通过对比可以发现,**BLFO-NBT** 样品的铁电性比未掺杂的 **BFO-NBT** 样品的铁电性更好。两种样品中的磁滞回线都很标准,在 **BFO-NBT** 中,施加电场过后样品的磁性得到明显的削弱,而掺杂后的样品磁性并没有受到电场的影响。通过研究我们发现,此现象的原因并不是磁性易轴在电场作用下的重新取向,而是氧空位在电场作用下的重新分布所致。由于掺入 **La** 增强了样品的铁电性能,压制了氧空位的移动,所以导致样品磁性受到电场影响大为降低。但是我们的样品中磁电耦合效应是不可逆的,这对现实应用是不利的,所以对氧空位的可逆调控是实现 **BFO-NBT** 样品实际应用的基础。

第五章 总结与展望

5.1 总结

BiFeO_3 材料作为当前唯一在室温范围内具有多铁性的单相材料,引起了人们的广泛关注。当前,其应用最广泛的就是作为反铁磁层来控制铁磁层磁矩的翻转,同时利用其自身的磁电耦合效应制备成具有磁电相互调控的自旋电子器件中。要实现这一应用必须要使制备的 BiFeO_3 薄膜具有良好的饱和的电滞回线同时与铁磁层耦合时具有比较大的交换偏置场。除此之外,我们一直强调的就是样品的重复性问题,根据以上目标,本论文我们主要从铁电性、交换偏置效应和样品在制备方面的重复性等方面入手,对其相关性能进行研究。我们利用脉冲激光沉积的方法在(001) SrTiO_3 衬底上以 LaNiO_3 为缓冲层制备出不同 Bi 含量以及不同 Li 掺杂的单晶薄膜,以提高其铁电性能,以及样品重复性方面进行了研究,然后通过溶胶凝胶法制备了 BFO-NBT 陶瓷,并对其多铁性能进行了研究。本论文的主要结论如下:

- 1、通过实验参数的优化,得到了制备纯相陶瓷、薄膜 BiFeO_3 材料的最佳工艺;
- 2、对于不同 Bi^{3+} 含量的 BiFeO_3 单晶薄膜而言,当 Bi 含量为 0.9~1.2 时,样品的电滞回线形状非常规则,而且其交换偏置场大小基本相差不大;
- 3、3% 浓度 Li^{3+} 掺杂有效地提高了样品的铁电性,降低了样品中的漏电流,同时保证了交换偏置场的大小,使得制备的样品符合实验需要;
- 4、样品中含有一定量的 Bi_2O_3 时,可以提高其铁电性能的稳定性,使得制备的样品可重复性有所提高;
- 5、由于 BFO-NBT 中氧空位的存在,使得样品在电场极化前后,磁性发生了很大的变化,这归因于样品中氧空位的迁移,而经过 La 掺杂后,由于氧空位受到抑制,所以 BLFO-NBT 样品受到电场的影响大大降低。

5.2 展望

本论文中我们系统研究了 BiFeO_3 材料的相关磁电性能，通过实验成功制备出具有良好铁电性和重复性的样品，那么下一步的实验就是基于此所进行的磁电调控实验，即在性质最好的薄膜样品上施加外电场，看能否实现对被钉扎的铁磁层磁性质（交换偏置场、矫顽力、磁电阻）的可逆调控，这是 BiFeO_3 薄膜能否实际应用在自旋电子器件中的一个关键因素。

采用离子掺杂的方法能够使 BiFeO_3 薄膜的铁电性得到增强，但对于磁电耦合效应还是没有太大的帮助，所以人们正在研究很多种增强磁电耦合的方法。例如：由于介孔的存在增加了材料的可塑性，在电场极化时，材料中的晶格扭曲增加，引发了较强的磁电耦合效应[123]（如图 5-1 所示）。

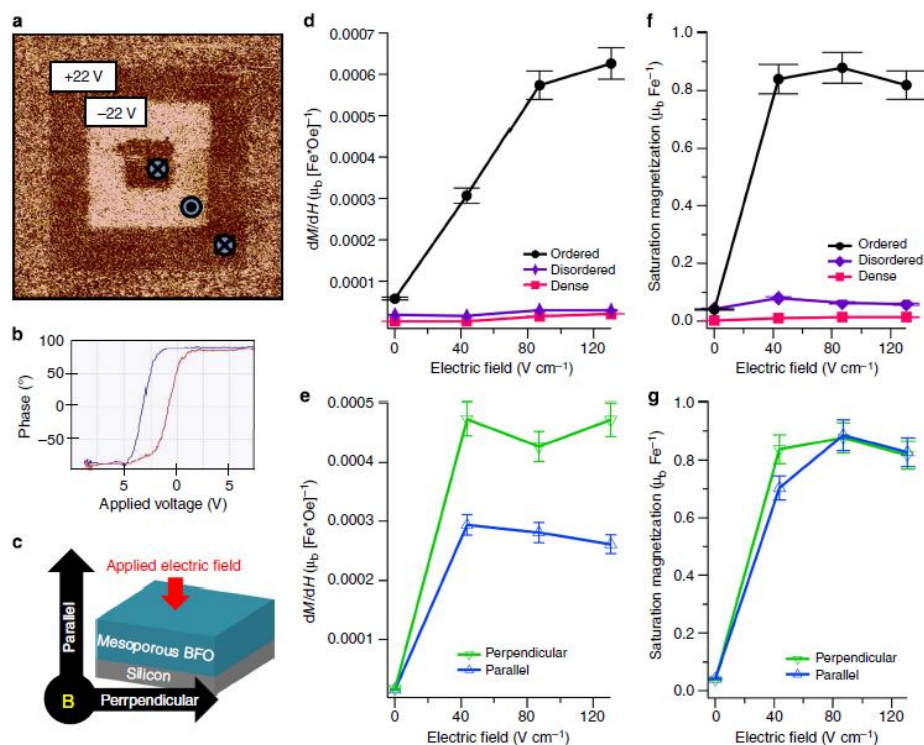


图5-1 不同结构（有序介孔、稠密、无序介孔） BiFeO_3 薄膜中的磁电耦合效应[123]

上文我们提到，自从 2003 年 Science 上面关于 BiFeO_3 薄膜的报道之后，关于多铁性材料的研究达到空前的热潮。作为一种单相多铁性材料， BiFeO_3 在磁性和电性方面显示出很弱的序参量。当其被制作成异质结用来研究磁电耦合性能或者用于隧道结当中的非磁层材料时，我们希望它能够体现出更多的性能。作为一种单相材料而言， BiFeO_3 无疑面临很大的挑战。首先，块材 BiFeO_3 属于菱形钙钛矿结构，它的极化方向是沿着 $\langle 111 \rangle$ 方向的。那么这就意味着，(001) BiFeO_3 薄膜包含着面内和面外两个方向的极化成分，可能存在八个方向的畴结构。因此，在 BiFeO_3 薄膜中，回线通常而言是不完整的，因

为极化翻转是不完全的。为了消除此效应，通常利用与 BiFeO_3 晶格尺寸失配稍大的衬底生长样品[124]，这样就可以达到增加 BiFeO_3 极化值的作用。而比此更有前途的研究是四方相 BiFeO_3 （或者是近四方相），最为引人关注的就是在四方相样品中， c/a 值竟然高达 1.25[125]，这是三方相无法企及的。正因为这样，在四方相样品中，经理论计算的铁电极化值竟然高达 $150 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ，这比三方相样品的极化值要高出大约 50% [126, 127]，效果显著。通常我们用 LaAlO_3 (LAO) 或者 YAlO_3 (YAO) 衬底制备四方相样品，它们的晶格失配分别为 4.5 和 6.8% [128, 129]。这远远高于我们在菱面体结构中期望利用弹性能所达到的效果。因此，四方相样品被人们倾注了很高的期待。更加重要的是，四方相样品的铁电极化翻转在理论上应该比菱面体结构更容易翻转，因此它的应用性更强。

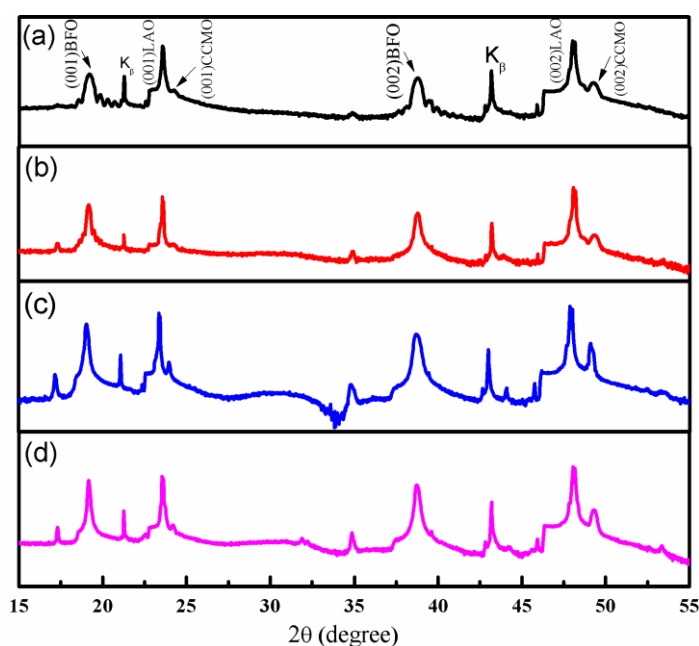


图5-2 四方相 BiFeO_3 薄膜40nm(a)、80nm(b)、160nm(c)和240nm(d)XRD示意图

之前，我们在(001) LaAlO_3 (LAO)衬底上利用 NdAlO_3 (NAO)作为缓冲层制备了四方相 BiFeO_3 样品，但是由于 NdAlO_3 不是导电材料，所以我们无法对所制备样品进行铁电测试。而 CaCeMnO_3 (CCMO)的晶格尺寸与 LAO 和 BiFeO_3 都较为匹配，所以我们选择 CCMO 作为缓冲层，在 LAO 衬底上制备四方相 BiFeO_3 样品，并进行铁电测试。图 5-2 是统一生长条件，不同厚度的 BiFeO_3 薄膜。通过观察可以发现，从 40 nm 到 240 nm 的样品都保持了很好的结晶性和单相性，没有发现其他杂相峰。

在制备了良好结晶性的样品之后，我们对样品进行了初步地电测试。图 5-3 中可以看出，回线在正向高压部分保持了较好的形状，但是当电压在反向达到最大时，回线的下端已经严重变形。我们知道铁电回线的好坏是与样品中的电畴结构密切相关的，那么在这里我们认为，之所以没有得到良好的电滞回线，是因为样品中的缺陷比较多，因

为样品的剩余极化值比较小，与理论计算值并不相符。其次，还有可能是样品中的电畴钉扎作用较强所致。所以，要想制备出良好铁电性的样品，后面还需要我们进一步改善生长条件，或者合适的方法提高其电性。

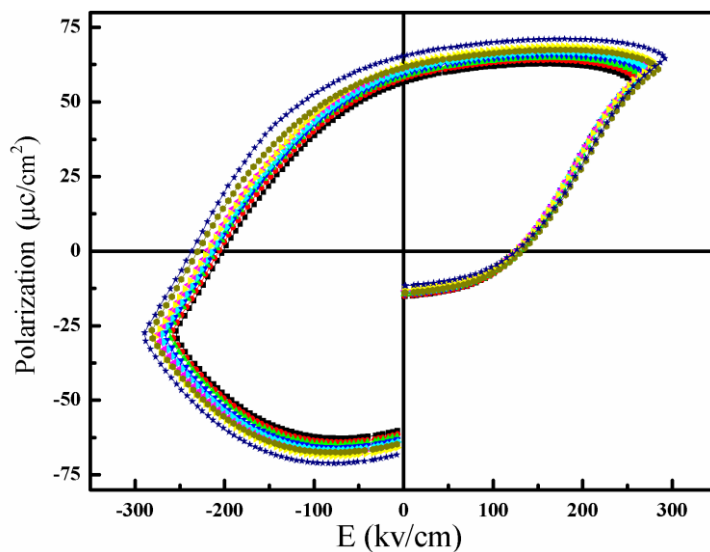


图5-3 四方相BiFeO₃薄膜电滞回线示意图

另外，BiFeO₃除了我们当前研究的磁电性能，还有许多其它的特性，例如介电效应、阻变效应、光伏效应等等，这些都还有待于我们进一步的研究。

致谢

时光飞逝，在不知不觉之中，三年的研究生生活即将结束。回想过去，我在硕士期间学到了很多专业和做人方面的知识。在此要向所有支持、关心、帮助过我的人们表示最诚挚的谢意！首先，我要感谢我的导师徐庆宇教授，本论文是在徐老师的精心指导和悉心关怀下完成的。在论文的选题、实验的进展以及文章的修改等环节，徐老师的言传身教使我受益匪浅。导师严谨的科研思路、实事求是的治学态度、渊博的学识、敬业的精神、对科研工作敏锐的洞察能力是我毕生学习的榜样。在此，对导师三年来对我学术上的精心指导与生活上的关怀表示最崇高的敬意和最衷心的感谢。

在论文的研究过程中，得到了南京大学物理学院的杜军教授的支持与帮助，在此对他表示衷心的感谢。在实验过程中，南京大学的何茂诚硕士、王佶硕士、章阳群硕士，南京航空航天大学的罗丽荣师姐，东南大学的寇朝霞老师在实验表征方面也给予了我许多帮助，在这里向他们表达诚挚的谢意。感谢课题组盛燕师姐、秦塞师兄、张慧云师姐、孙萍萍师姐、崔瑞军、王秀珍师妹、杨彩萍师妹、陈晶师妹、陈晨师弟、张昊师弟、王光宇师弟、代传俊师弟等在科研与生活中给予我的帮助与关心。

最后我要感谢我的父母，是你们用辛勤的劳动给予我物质上的巨大支持，让我无后顾之忧，你们始终是我坚强的后盾和精神上的支柱，有了你们的支持与鼓励才让我能够顺利地完成学业。再次感谢东南大学物理系的各位领导、老师、同学在学习、工作的各个方面给予我的关心、支持和帮助！

参考文献

- [1] Bibes M and Barthélémy A. Multiferroics: Towards a magnetoelectric memory. *Nat Mater*, 2008,7: 425–426.
- [2] Ramesh R. Ferroelectrics: A new spin on spintronics. *Nat Mater*, 2010, 9(5): 380-381.
- [3] Khomskii D. Classifying multiferroics: Mechanisms and effects [J]. *Physics*, 2009, 2: 1~20.
- [4] LW Martin, S P Crane, and R Ramesh et al. Multiferroics and magnetoelectrics: thin films and nanostructures. *J. Phys.: Condens. Matter* 2008 (20) 434220.
- [5] 宁施科,何泓材,王宁.多铁性磁电材料应用于存储技术的研究现状[J].*硅酸盐学报*, 2011, 39: 1792~1798.
- [6] Khomskii D I. Multiferroics: Different ways to combine magnetism and ferroelectricity. *J Magn Magn Mater*, 2006, 306(1): 1-8.
- [7] Dho J, Qi X, Kim H, et al. Large electric polarisation and exchange bias in multiferroic BiFeO₃. *Adv Mater*, 2006, 18(11): 1445-1448.
- [8] Lebeugle D, Colson D, et al. Electric-field-induced spin flop in BiFeO₃ single crystals at room temperature [J]. *Phys. Rev. Lett*, 2008, 100: 227602~227606.
- [9] Catalan G and Scott J F. Physics and Applications of Bismuth Ferrite. *Adv Mater*, 2009, 21(24): 2463-2485.
- [10] Chu Y-H, Martin L W, Holcomb M B, et al. Electric-field control of local ferromagnetism using a magnetoelectric multiferroic. *Nat Mater*, 2008, 7(6): 478–482.
- [11] Schmid H. Multi-ferroic magnetoelectrics [J]. *Ferroelectrics*, 1994, 162: 317~338.
- [12] 钟维烈.铁电体物理学[M].北京:科学出版社,2000,P1-18.
- [13] Lines M E and Glass A M, Principles and Application of Ferroelectrics and Related Materials [M]. Oxford: Clarendon Press. 1977.
- [14] 张静. Er、La 掺杂对BiFeO₃薄膜的结构和磁性的影响[D]. 四平: 吉林师范大学, 2014.
- [15] 郑朝丹. 铁酸铋系列多铁材料的制备和电性能研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2009.
- [16] Kittel C, Introduction to Solid State Physics [M]. Wiley. 2004.
- [17] Pyatakov A P, Zvezdin A K. Magnetoelectric and multiferroic media [J]. *Physics*, 2012, 6: 557~581.
- [18] Spaldin N A and Fiebig M, The Renaissance of Magnetoelectric Multiferroics. *Science*, 2005,309 (5733): 391-392.
- [19] Tokura Y, Multiferroics-toward strong coupling between magnetization and polarization in a solid.

- Magn Magn Mater, 2007, 310(2): 1145-1150.
- [20] Daniel Khomskii, Classifying multiferroics. *Physics*, 2009, 2, 20.
- [21] Dzyaloshinskii I E, On the magneto-electrical effect in antiferromagnets. *Sov Phys JETP*, 1960,10(3): 628-629
- [22] Ternon C, They J, Baron T, et al. Structural properties of films grown by magnetron sputtering of BiFeO₃ target. *Thin Solid Films*, 2006, 515: 481-484.
- [23] Astrov D N, the Magnetoelectric Effect in Antiferromagnet. *Sov Phys JETP*, 1960, 11: 708-709.
- [24] Poonam Uniyal, K L Yadava. Enhanced magnetoelectric properties in Bi_{0.95}Ho_{0.05}FeO₃ polycrystalline ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*, 2012, 511: 149-153.
- [25] Fiebig M. Revival of the magnetoelectric effect. *J Phys D: Appl Phys*, 2005, 38(8): R123-R152.
- [26] Curie P J. *Phusique*. 1894, 3: 393.
- [27] Wu Z H, Luo J L, Chen Z J, et al. The magnetism of Sm_{1-x}Gd_xAl₂ at low temperatures. *Acta Physica Sinica*, 2005, 54(2): 832-836.
- [28] Kanematsu K, Alfieri G T, Banks E. Magnetic Studies of Rare Earth Zinc Compounds with CsCl Structure. *J Phys Soc Jpn*, 1969, 26(2): 244-248.
- [29] 王克锋,刘俊明,王雨.单相多铁性材料-极化和磁性序参量的耦合与调控[J].科学通报.
- [30] Kimura T, Goto T, Shintani H, et al. Magnetic control of ferroelectric polarization[J]. *Nature*, 2003, 426: 55~58.
- [31] Van Suchtelen J, Product properties: a new application of composite materials. *Philips Res Rep*, 1972, 27(1): 28-37.
- [32] Nan C W, Bichurin M I, Dong S, et al. Multiferroic magnetoelectric composites: historical perspective, status, and future directions. *J Appl Phys*, 2008, 103(3): 031101.
- [33] Cai N, Zhai J, Nan C W, et al. Dielectric, ferroelectric, magnetic, and magnetoelectric properties of multiferroic laminated composites. *Phys Rev B*, 2003, 68(22): 224103.
- [34] Zhang H, Wang J, Lofland S E, et al. Multiferroic BaTiO₃-CoFe₂O₄, Nanostructures. *Science*, 2004, 303(5658): 661-663.
- [35] Heron J T, Trassin M, Ashraf K, et al. Electric-Field-Induced magnetization reversal in a ferromagnet-multiferroic heterostructure[J]. *Phys. Rev. Lett*, 2011, 107: 217202.
- [36] Dho J, Qi X, Kim H, et al. Large electric polarisation and exchange bias in multiferroic BiFeO₃. *Adv Mater*, 2006, 18(11): 1445-1448.

- [37] Royen P and Swars K, Dar System Wirmutoxyd-Eisenoxyd im Bereich von 0 bis 55 Mol% Eisenoxyd. *Angew Chem*, 1957, 69: 779.
- [38] Wang J, Neaton J B, Zheng H, et al. Epitaxial BiFeO₃ Multiferroic Thin Film Heterostructures. *Science*, 2003, 299(5613): 1719-1722.
- [39] Michel C, Moreau J M, Achenbach G D, et al. The atom structure of BiFeO₃. *Solid State Commun*, 1969, 7(9): 701-704.
- [40] Christian M, Jean-Miche M, Achenbach Cary D, et al. Atomic structures of two rhombohedral ferroelectric phases in the Pb (Zr, Ti) O₃ solid solution series [J]. *Solid State Commun*, 1967, 7: 701.
- [41] Sosnowska I, Sehafer W, Koekelmaxm W, et al. Crystal structure and spiral magnetic ordering of BiFeO₃ doped with manganese. *Appl Phys A*, 2002, 74(1):s1040-s1042
- [42] Ruetter M, Induced Phase Transition in Magnetoelectric BiFeO₃ Crystals, Thin-layers and Ceramics. Master's thesis, Virginia Tech, 2003.
- [43] J. F. Li, J. Wang, N. Wang et al. Dramatically enhanced polarization in (001), (101) and (111) BiFeO₃ thin films due to epitaxial-induced transitions. *Appl. Phys. Lett*, 2004, 84(25): 5261~5263.
- [44] Shahzad Hussain, S.K. Hasanain, G. Hassnain Jaffari and S. Ismat Shah. Thickness dependent magnetic and ferroelectric properties of LaNiO₃ buffered BiFeO₃ thin films. *Current Applied Physics* 2015 (15) 194-200.
- [45] H. Béa, M. Bibes, A. Barthélémy, K. Bouzouane, E. Jacquet, A. Khodan, and J.-P. Contour Barthélémy. Influence of parasitic phases on the properties of BiFeO₃ epitaxial thin films. *Appl. Phys. Lett*. 2005, (87), 072508.
- [46] 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(9): 2892-2899.
- [47] Neaton J B, Ederer C, Waghmare U V, et al. First-principles study of spontaneous polarization in multiferroic BiFeO₃. *Phys Rev B*, 2005, 71(1): 014113.
- [48] Teague J R, Gerson R and James W J, Dielectric hysteresis in single crystal BiFeO₃. *Solid State Commun*, 1970, 8(13): 1703-1704.
- [49] Wang Y P, Zhou L, Zhang M F, et al. Room-temperature saturated ferroelectric polarization in BiFeO₃ ceramics synthesized by rapid liquid phase sintering. *Appl Phys Lett*, 2004, 84(10): 1731-1733.
- [50] Yan F, Zhu T J, Lai M O, et al. Enhanced multiferroic properties and domain structure of La-doped BiFeO₃ thin films. *Scripta Materialia*, 2010, 63(7): 780-783.
- [51] Jung Min Park, Fumiya Gotoda, Seiji Nakashima, Takeshi Kanashima, Masanori Okuyama.

- Multiferroic properties of polycrystalline Zn-substituted BiFeO₃ thin films prepared by pulsed laser deposition. *Current Applied Physics*. 2011 (11) S270-S273.
- [52] Huabin Yang, Changrong Zhou, Xinyu Liu, Qin Zhou, Guohua Chen, Hua Wang, Weizhou Li. Structural, microstructural and electrical properties of BiFeO₃-BaTiO₃ ceramics with high thermal stability. *Materials Research Bulletin* 2012 (47) 4233-4239.
- [53] H.W. Jang, S. H. Baek, et al. Strain-Induced Polarization Rotation in Epitaxial (001) BiFeO₃ Thin Films. *PRL* 2008, 101, 107602.
- [54] Sosnowska I, Peterlin-Neumaier T and Steichele E, Spiral magnetic ordering in bismuth ferrite. *J Phys C: Solid State Phys*, 1982, 15(23): 4835-4846
- [55] Sosnowska I, Loewenhaupt M, David W I F, et al. Investigation of the unusual magnetic spiral arrangement in BiFeO₃. *Physica B*, 1992, 180&181: 117-118
- [56] Lebeugle D, Colson D, Forget A, et al. Electric-field-induced spin flop in BiFeO₃ single crystals at room temperature. *Phys Rev Lett*, 2008, 100(22): 227602
- [57] Sæterli R, Selbach S M, Ravindran P, et al. Electronic structure of multiferroic BiFeO₃ and related compounds: Electron energy loss spectroscopy and density functional study. *Phys Rev B*, 2010, 82(6): 064102
- [58] Zhang J X, He Q, Trassin M, et al. Microscopic Origin of the Giant Ferroelectric Polarization in Tetragonal-like BiFeO₃. *Phys Rev Lett*, 2011, 107(14): 147602
- [59] Zhao T, Scholl A, Zavaliche F, et al. Electrical control of antiferromagnetic domains in multiferroic BiFeO₃ films at room temperature. *Nat Mater*, 2006, 5(10): 823-829
- [60] Nandini Das, Ranabrata Majumdar, A. Sen, H.S. Maiti. Nanosized bismuth ferrite powder prepared through sonochemical and microemulsion techniques. *Materials Letters* 2007 (61) 2100-2104.
- [61] Dimple P. Dutta. Effect of doping on the morphology and multiferroic properties of BiFeO₃ nanorods. *Nanoscale*, 2010, 2, 1149-1154.
- [62] Ederer C and Spaldin N A, Weak ferromagnetism and magnetoelectric coupling in bismuth ferrite. *Phys Rev B*, 2005, 71(6): 060401(R)
- [63] Lou X J, Yang C X, Tang T A, et al. Formation of magnetite in bismuth ferrite under voltage stressing. *Appl Phys Lett*, 2007, 90(26): 262908
- [64] Paudel T R, Jaswal S S and Tsybmal E Y, Intrinsic defects in multiferroic BiFeO₃ and their effect on magnetism. *Phys Rev B*, 2012, 85(10): 104409

- [65] Binek Ch, Hochstrat A, Chen X, et al. Electrically controlled exchange bias for spintronic applications. *J Appl Phys*, 2005, 97(10): 10C514
- [66] Binek C and Doudin B, Magnetolectronics with magnetoelectrics. *J Phys: Condens Mater*, 2005, 17(2): L39
- [67] Allibe J, Infante I C, Fusil S, et al. Coengineering of ferroelectric and exchange bias properties in BiFeO₃ based heterostructures. *Appl Phys Lett*, 2009, 95(18): 182503
- [68] J. Dho and M. G. Blamire. Controlling the exchange bias in multiferroic BiFeO₃ and NiFe bilayers. *J Appl Phys*, 2009, 106(7): 073914
- [69] Yu P, Lee J S, Okamoto S, et al. Interface Ferromagnetism and Orbital Reconstruction in BiFeO₃-La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ Heterostructures. *Phys Rev Lett*, 2010, 105(2): 027201
- [70] Qu T L, Zhao Y G, Yu P, et al. Exchange bias effects in epitaxial Fe₃O₄/BiFeO₃ heterostructures. *Appl Phys Lett*, 2012, 100(24): 242410
- [71] Chang H W, Yuan F T, Shih C W, et al. Exchange bias in sputtered FM/BiFeO₃ thin films (FM=Fe and Co). *J Appl Phys*, 2012, 111(7): 07B105
- [72] Hauguel T, Pogossian S P, Dekadjevi D T, et al. Experimental evidence for exchange bias in polycrystalline BiFeO₃/Ni₈₁Fe₁₉ thin films. *J Appl Phys*, 2011, 110(7): 073906
- [73] Martin L W, Chu Y H, Zhan Q, et al. Room temperature exchange bias and spin valves based on BiFeO₃/SrRuO₃/SrTiO₃/Si (001) heterostructures. *Appl Phys Lett*, 2007, 91(17): 172513
- [74] S. M. Wu, Shane A. Cybart, P. Yu. Reversible electric control of exchange bias in a multiferroic field-effect device. *Nature Materials*, 2010, Vol 9, September.
- [75] C.J. Briuker and G.W. Scherer. "Sol-Gel Science-The physics and chemistry of S-G Processing" Academic Press, INC, 1990.
- [76] W. Geffcken and Berger. German Patent, 1939, 5, 736411.
- [77] H, Dislich. *Angeordnete Chemie*, 1971, 10[6]:363~370.
- [78] 杨南如, 余桂郁. 溶胶-凝胶法的基本原理与过程[J]. *硅酸盐通报*, 1992, 2:56-63.
- [79] J.D. Maekenzie. *J of Non-crystalline Solids*. 1982, 48:1~10.
- [80] 唐亚陆, 杜泽民. 脉冲激光沉积(PLD)原理及应用 [J]. *桂林电子工业学院学报*, 2006, 26:24-27.
- [81] 郑晓红. 掺杂BiFeO₃的制备及多铁性研究 [D]: [硕士学位论文]. 南京: 东南大学, 2012.
- [82] S K Pradhan, J Das, P P Rout, V R Mohanta, S K Das, S Samantray, D R Sahu, J L Huang, S Verma, B K Roul. Effect of holmium substitution for the improvement of multiferroic properties of BiFeO₃, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2010, 71: 1557-1564.

- [83] 袁学勇.多铁性薄膜的制备和磁电特性研究 [D]: [硕士学位论文]. 南京: 东南大学, 2013.
- [84] 黄润生, 沙振舜, 唐涛. 近代物理实验 [M]. 南京: 南京大学出版社, 2008.
- [85] K. F. Wang, J. -M. Liu, and Z. F. Ren, *Adv. Phys.* 58, 321 (2009).
- [86] Xueyong Yuan, XiaoboXue, JunDu, F.Z.Huang and QingyuXu. Exchange bias in polycrystalline $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3/\text{NiFe}$ bilayers. *Solid State Communications* 2013 (161) 9–12.
- [87] Yan Sheng, Wenbin Rui, Xiangbiao Qiu, Jun Du, Shengqiang Zhou and Qingyu Xu. “The multiferroic properties of polycrystalline $\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{FeO}_3$ films”. *J. Appl. Phys* 2014, (115), 17D902.
- [88] H.Toupet, F.LeMarrec, J.Holc, M.Kosec, P.Vilarhino and M.G.Karkut. Growth and thermal stability of epitaxial BiFeO_3 thin films. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 2009 (321) 1702–1705.
- [89] H. B éa, M. Bibes, A. Barth é ény, K. Bouzehouane, E. Jacquet, A. Khodan, J.-P. Contour, S. Fusil, F. Wyczisk, A. Forget, D. Lebeugle, D. Colson, and M. Viret. Influence of parasitic phases on the properties of Bi Fe O_3 epitaxial thin films. *Appl. Phys. Lett.* 2005, 87, 072508.
- [90] Lu You, Ngeah Theng Chua, Kui Yao, Lang Chen, and Junling Wang. Influence of oxygen pressure on the ferroelectric properties of epitaxial BiFeO_3 thin films by pulsed laser deposition. *Phys Rev B.* 2009, (80), 024105.
- [91] Luo L R, Wei W, Yuan X Y, et al. Multiferroic properties of Y-doped BiFeO_3 . *J Alloys Compd*, 2012, (540) 36-38.
- [92] Zhenyu Xu, Lirong Luo, Maocheng He, Kai Shen, Jun Du, and Qingyu Xu. The Multiferroic Properties of $\text{BiFeO}_3\text{-Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ Solid Solution Ceramics. *IEEE Transactions On Mag*, 2015, (51) 11.
- [93] Nakamura Y, Nakashima S, Okuyama M. Influences of surface texture and Bi/Fe ratio on electric properties of BiFeO_3 thin films prepared by chemical solution deposition. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2008, 47(9R): 7250.
- [94] Heron J T, Trassin M, Ashraf K, et al. Electric-Field-Induced Magnetization Reversal in a Ferromagnet-Multiferroic Heterostructure. *Phys Rev Lett*, 2011, 107(21): 217202.
- [95] T. R. Paudel, S. S. Jaswal, E. Y. Tsybal, *Phys. Rev. B*, 2012, (85) 104409.
- [96] Z. Zhang, P. Wu, L. Chen, J. Wang, *Appl. Phys. Lett*, 2011, (99) 062902.
- [97] C. Wang, K. -j. Jin, Z.-t. Xu, L. Wang, C. Ge, H.-b. Lu, H.-z. Guo, M. He, G.-z. Yang, *Appl. Phys. Lett*, 2011, (98) 192901.
- [98] Ji Hye Lee , Ignasi Fina , Xavi Marti , Young Heon Kim , Dietrich Hesse , and Marin Alexe.

- Spintronic Functionality of BiFeO₃ Domain Walls. *Adv. Mater.* 2014, (26) 7078–7082.
- [99] Tadej Rojac, Marija Kosec, Bojan Budic, Nava Setter, and Dragan Damjanovic. Strong ferroelectric domain-wall pinning in BiFeO₃ ceramics. *J Appl Phys*, 2010, (108) 074107.
- [100] Z. Wen, Y. Lv, D. Wu, and A. Li, *Appl. Phys. Lett.* 2011, (99) 012903.
- [101] K. F. Wang, J. –M. Liu, and Z. F. Ren, *Adv. Phys.* 2009, (58) 321.
- [102] G. Catalan and J. F. Scott, *Adv. Mater.* 2009, (21) 2463.
- [103] I. Sosnowska, T. Peterlin-Neumaier, and E. Steichele, *J. Phys. C: Solid State Phys.* 1982, (15) 4835.
- [104] H. B. , M. Bibes, S. Petit, J. Kreisel, and A. Barth  ny, *Phil. Mag. Lett.* 2007, (87) 165.
- [105] T. Park, G. C. Papaefthymiou, A. J. Viescas, Y. Lee, H. Zhou, and S. S. Wong, *Phys. Rev. B* 2010, (82) 024431.
- [106] J. Allibe, I. C. Infante, S. Fusil, K. Bouzehouane, E. Jacquet, C. Deranlot, M. Bibes, and A. Barth  ny, *Appl. Phys. Lett.* 2009, (95) 182503.
- [107] Y. Horibe, M. Nakayama, Y. Hosokoshi, T. Asaka, Y. Matsui, T. Asada, Y. Koyama, and S. Mori, *Jpn. J. Appl. Phys.* 2005, (44) 7148.
- [108] E. Venkata Ramana, S. V. Suryanarayana, T. Bhima Sankaram, *Solid State Sci.* 2010, (12) 956.
- [109] V. Dorcet, P. Marchet, O. Pe a, and G. Trolliard, *J. Magn. Magn. Mater.* 2009, (321) 1762.
- [110] E. Venkata Ramana, A. Mahajan, M. P. F. Gra a, A. Srinivas, and M. A. Valente, *J. Eur. Ceram. Soc.* 2014, (34) 4201.
- [111] B. N. Rao, A. N. Fitch, and R. Ranjan, *Phys. Rev. B* 2013, (87) 060102.
- [112] J. Kreisel, A. M. glazer, P. Bouvier, and G. Lucazeau, *Phys. Rev. B* 2001, (63) 174106.
- [113] S. Ghosh, S. Dasgupta, A. Sen, H.S. Maiti, *J. Am. Ceram. Soc.* 2005, (88) 1349.
- [114] P. Marchet, E. Boucher, V. Dorcet, and J. P. Mercurio, *J. Eur. Ceram. Soc.* 2006, (26) 3037.
- [115] V. Pal, R. K. Dwivedi, and O. P. Thakur, *Curr. Appl. Phys.* 2014, (14) 99.
- [116] R. D. Shannon, *Acta Cryst. A* 1976, (32) 751.
- [117] Yuan X, Xue X, Du J, et al. Exchange bias in polycrystalline Bi_{1–x}La_xFeO₃/NiFe bilayers. *Solid State Communications*, 2013, 161: 9-12.
- [118] X. Zheng, Q. Xu, Z. Wen, X. Lang, D. Wu, T. Qiu, and M. X. Xu, *J. Alloys Compd.* 2010, (499)108.

- [119] T. Wu, A. Bur, K. Wong, P. Zhao, C. S. Lynch, P. K. Amiri, K. L. Wang, and G. P. Carman, *Appl. Phys. Lett.* 2011, (98) 262504.
- [120] X. Chen, H. Zhang, K. Ruan, and W. Shi, *J. Alloys Compd.* 2012, (529) 108.
- [121] Ren S X, Sun G W, Zhao J, et al. Electric field-induced magnetic switching in Mn: ZnO film. *Applied Physics Letters*, 2014, 104(23): 232406.
- [122] S. R. Das, P. Bhattacharya, R. N. P. Choudhary, and R. S. Katiyar, *J. Appl. Phys.* 2006, (99) 066107.
- [123] Thomas E. Quickel, Laura T. Schelhas, Richard A. Farrell, Nikolay Petkov, Van H. Le1 and Sarah H. Tolbert. Mesoporous bismuth ferrite with amplified magnetoelectric coupling and electric field-induced ferrimagnetism. *Nature Communications*. 2015, (3) 7562.
- [124] D. G. Schlom et al., *Annu. Rev. Mater. Res.* 2007, (37) 589.
- [125] Ricinski, D.; Yun, K.-Y.; Okuyama, M. A mechanism for the $150 \mu\text{C cm}^{-2}$ polarization of BiFeO₃ films based on first-principles calculations and new structural data. *J. Phys. Condens. Matter* 2006, 18 (6), L97–L105.
- [126] Ederer, C.; Spaldin, N. A. Effect of Epitaxial Strain on the Spontaneous Polarization of Thin Film Ferroelectrics. *Phys. Rev. Lett.* 2005, 95 (25), 257601.
- [127] Ravindran, P.; Vidya, R.; Kjekshus, A.; Fjellvåg, H.; Eriksson, O. Theoretical investigation of magnetoelectric behavior in BiFeO₃. *Phys. Rev. B* 2006, 74 (22), 224412
- [128] A. J. Hatt, N. A. Spaldin, and C. Ederer, *Phys. Rev. B* 2010, (81) 054109.
- [129] 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.

攻读硕士期间发表的论文

- 1、 **Zhenyu Xu**, Lirong Luo, Maocheng He, Kai Shen, Jun Du, and Qingyu Xu, “The multiferroic properties of $\text{BiFeO}_3\text{-Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ solid solution ceramics”, IEEE Transactions on Magnetics, 51, 11 (2015).
- 2、 **Zhenyu Xu**, Chen Chen, Ji Wang, Jun Du, Weibo Gao, Qingyu Xu, “The multiferroic properties of Bi_xFeO_3 and $\text{Bi}_{1-y}\text{Li}_y\text{FeO}_3$ ”, Journal of Superconductivity and Novel Magnetism.(in press)
- 3、 Qingyu Xu, **Zhenyu Xu**, Maocheng He, Yanqiang Cao and Jun Du, “Irreversible electrical manipulation of magnetization on BiFeO_3 -based heterostructures”, J. Appl. Phys, 117, 17D707 (2015).