

溶胶凝胶制备的铁酸铋基薄膜及其性能表征

张北桥¹, 邓朝勇^{1,2}

¹贵州大学大数据与信息工程学院贵州省功能复合材料重点实验室, 贵州 贵阳

²贵阳学院电子与信息工程学院, 贵州 贵阳

收稿日期: 2023年12月19日; 录用日期: 2024年1月24日; 发布日期: 2024年2月1日

摘要

随着微电子工业的迅速发展, 多铁性材料成为了材料科学与工程领域的研究热点。在众多铁电材料中铁酸铋(BFO)的应用前景是很广泛的, 铁酸铋不仅是个无铅绿色环保的多铁性材料, 而且铁酸铋的制备温度低, 有大的剩余极化值。但是它的制备非常困难, 且由于 Fe^{3+} 波动带来了大量氧空位, 因此纯相BFO薄膜样品的漏电流较大。这也是一直以来困扰研究者的一个现实性问题。在此, 我们使用了溶胶凝胶法和快速退火法, 分别制备了掺杂 Ce^{2+} 和 Zn^{2+} 的 $Bi_{0.9}Ce_{0.1}FeO_3$ (BCFO)和 $BiFe_{0.9}Zn_{0.1}O_3$ (BFZO)薄膜以及共掺杂得到 $Bi_{0.9}Ce_{0.1}Fe_{0.9}Zn_{0.1}O_3$ (BCFZO)薄膜。并使用XRD和SEM技术研究制备薄膜的微观形貌和晶体结构, 最后采用铁电测试仪在室温下对样品的电滞回线进行表征。结果表明掺杂以后的铁酸铋基薄膜因为抑制了氧空位而且降低了漏电流, 所以铁电性能得到提升。这项研究证明了掺杂以后的薄膜具有良好的铁电性, 本研究提供了提高铁电性的可行性方法以及铁酸铋薄膜为基础的多功能型应用器件的可用性。

关键词

溶胶凝胶, 铁酸铋, 薄膜

Sol-Gel Prepared Bismuth Ferrate-Based Thin Films and Characterization of Their Properties

Beiqiao Zhang¹, Chaoyong Deng^{1,2}

¹Key Laboratory of Functional Composite Materials of Guizhou Province, College of Big Data and Information Engineering, Guizhou University, Guiyang Guizhou

²School of Electronics and Information Engineering, Guiyang University, Guiyang Guizhou

Received: Dec. 19th, 2023; accepted: Jan. 24th, 2024; published: Feb. 1st, 2024

Abstract

With the rapid development of microelectronics industry, multiferroic materials have become a research hotspot in the field of materials science and engineering. Among many ferroelectric materials, the application prospect of BFO is very wide. BFO is not only a lead-free and environmentally friendly multiferroic material, but also has a low preparation temperature and a large residual polarization value. However, it is very difficult to prepare and the leakage current of pure phase BFO thin film samples is large due to the large number of oxygen vacancies brought by Fe^{3+} fluctuations. This is a realistic problem that has been troubling researchers. Here, we have prepared $\text{Bi}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{FeO}_3$ (BCFO) and $\text{BiFe}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_3$ (BFZO) thin films doped with Ce^{2+} and Zn^{2+} as well as co-doped to obtain $\text{Bi}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_3$ (BCFZO) thin films by using a sol-gel method and a fast annealing method, respectively. The microscopic morphology and crystal structure of the prepared films were also investigated using XRD and SEM techniques, and finally the hysteresis lines of the samples were characterized using a ferroelectric tester at room temperature. The results indicate that the ferroelectric properties of the doped bismuth ferrite-based films are enhanced because of the suppression of oxygen vacancies and the reduction of leakage current. This study demonstrates that the doped films have good ferroelectricity, and this study provides a feasible method to improve the ferroelectricity and the availability of multifunctional application devices based on ferric acid secretion films.

Keywords

Sol-Gel, Bismuth Ferrate, Thin Film

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

随着科技的高速发展以及各学科之间的相互交叉渗透,传统意义上的具有单一功能的材料已经很难满足各类高要求的综合指标,因此,多铁性材料成为了材料科学与工程领域的研究热点。自然界存在着许多天然单相多铁磁电材料,包括 TbMnO_3 [1]、 BiMnO_3 [2]和 BiFeO_3 [3]等,但除 BiFeO_3 外,大多数只在低温下表现出较弱的磁电耦合作用,这限制了其在电子材料领域的应用。 BiFeO_3 (BFO)是一种典型的单相多铁性材料,室温下即表现出铁电和 G 型反铁磁性能,具有菱方钙钛矿结构,属于 R3c 空间群。室温下晶胞结构沿 $(\bar{1}11)$ 方向拉伸从而形成自发极化和磁化现象。研究发现外延生长在单晶钙钛矿表面的 BFO 薄膜样品展现出非常优异的铁电性能[4],因此近年来愈来愈受重视。但是一方面由于 BFO 的制备非常困难,另一方面由于 Fe^{3+} 波动带来了大量氧空位,因此纯相 BFO 薄膜样品的漏电流较大,这成为阻碍其应用的两个重要因素。

研究发现,元素替代与掺杂能够很好地改善 BFO 的性能,同时相比于纯相 BFO,掺杂样品的制备较为简单。常见的有 La^{3+} [5]、 Sm^{3+} [6]的 A 位掺杂, Ti^{4+} [7]、 Mn^{4+} [8]、 Cr^{3+} [9]的 B 位掺杂等,能有效地促进了 BFO 在微电子、光电子等领域的广泛应用。

薄膜制备方法包括基于固相-固相、气相-固相和液相-固相变的方法,通常基于固相-固相相变,

最典型的是固相外延, 基于物理和化学气相沉积的气相-固相变, 以及基于溶胶-凝胶和水热合成的液相-固相变。相对于其他薄膜制备工艺, 溶胶-凝胶法以其合成条件低、易于掺杂、掺杂均匀度高、制备的薄膜性能高以及选择适当条件可以合成各种新型功能材料等优点广受关注。因此我们采用溶胶-凝胶法来制备铁酸铋基薄膜。

本文对纯相 BFO 进行 A 位掺杂 Ce^{2+} , 以及 B 位掺杂 Zn^{2+} 最后进行共掺得到铁酸铋基薄膜, 并对薄膜进行微观形貌和晶体结构分析及测试其铁电性能。

2. 实验

制作铋和锌掺杂铁酸铋基薄膜, 首先按照化学计量比称取一定量的硝酸铁($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)、硝酸铋($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)、硝酸铈($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、硝酸锌($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)作为原料, 将其溶解在乙二醇甲醚($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$)中, 充分搅拌 6 h 至完全溶解, 静置陈化 48 小时得到稳定的 $\text{Bi}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{FeO}_3$ (BCFO) 和 $\text{BiFe}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_3$ (BFZO)、 $\text{Bi}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_3$ (BCFZO) 前驱体。

将 BCFO、BFZO 和 BCFZO 溶胶旋涂在 Pt/Ti/SiO₂/Si 衬底上, 转速为 3000 rad/s 且旋涂时间为 30 s, 旋涂次数总共 3 次; 将每层薄膜在 200°C 下干燥分钟去除水分, 450°C 加热 5 min 分解各种有机物让薄膜更加致密, 最后在 570°C 下加热 5 min 进行退火结晶, 得到 BCFO、BFZO 和 BCFZO 薄膜。

上述所有热过程均在快速热处理器(RTP-500Z)中进行。为了测量薄膜的电学性质, 利用直流溅射仪(KYKY SCB-12)在薄膜表面溅射了圆形铂电极(直径为 0.5 mm)。利用 X 射线衍射仪(Rigaku Smart-Lab, 40 kV, 150 mA)和扫描电子显微镜 SEM (Scanning Electron Microscopy, SEM)分析薄膜的晶体结构和微观形貌。采用铁电测试仪(Multiferroic 200 V, Radiant Technologies, Inc.)在室温下对样品的电滞回线进行表征, 分析其铁电性能。

3. 结果和讨论

如图 1 所示为 BFO 及 BCFO、BFZO、BCFZO 薄膜样品的 XRD 图谱。通过与纯相 BFO 进行对比, 可以很明显看出我们成功制备了铁酸铋基薄膜, 样品均未检测到其它中间相和杂相(如 $\text{Bi}_2\text{Fe}_2\text{O}_9$, $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ 相等), 这说明较低的热处理温度以及较短的热处理时间能够有效避免因界面反应而产生杂相。可以看出,

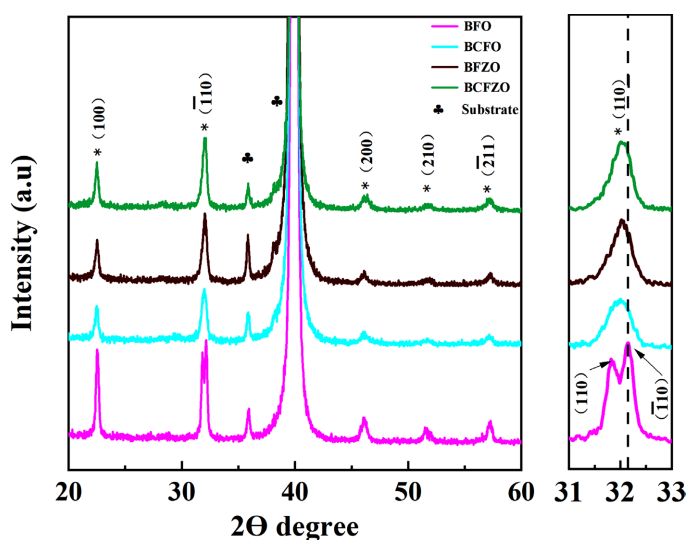


Figure 1. XRD patterns of BFO and BCFO, BFZO, BCFZO thin film samples

图 1. BFO 及 BCFO、BFZO、BCFZO 薄膜样品的 XRD 图谱

纯相 BFO 在 32° 附近 ($\bar{1}10$) 和 (110) 峰有劈裂, Ce^{2+} 掺杂的引入使 ($\bar{1}10$) 和 (110) 峰合并成了一个峰, 这表明掺铈后发生纯 BFO 薄膜的相结构和晶格参数发生了变化, 原来的三方晶系相转变为四方晶系和斜方晶系的共存。这种结构的转变符合于其它文献的报道[10] [11]。铁酸铋薄膜的峰位没有明显地移动, 这是由于 Ce^{3+} 离子半径(1.02 埃)与 Bi^{3+} 离子的半径(1.03 埃)几乎相等的原因。 Zn^{2+} 掺杂的引入 ($\bar{1}10$) 开始与 (110) 合并为一个单峰更强的 (110) 单峰, 表明 Zn^{2+} 掺杂能使 BFO 旋涂膜发生结构转变[12] [13]。此外, (110) 峰随着 Zn^{2+} 掺杂向更小的角度方向偏移, 这是因为掺杂离子半径 Zn^{2+} (0.74 Å) 比 Fe^{3+} 半径(0.64 Å) 大。

图 2 所示为 BFO 及 BCFO、BFZO、BCFZO 薄膜的微观形貌。其中图 2(a) 显示为 BFO 样品的 SEM 图样; 图 2(b) 为 BCZO; 图 2(c) 为 BFZO; 图 2(d) 为 BCFZO。样品的晶格常数及平均晶粒尺寸见。可以看出, 掺杂的引入使得样品的晶格常数在逐渐减小, 对于未掺杂的 BFO 样品而言, 其晶格常数相对最大, 从图 2(a) 中可以看出, 其椭圆形的晶粒相对较大, 颗粒感比较明显, 且存在明显的气孔、裂缝, 而随着 Ce^{2+} 掺杂的引入, 掺铈后的铁酸铋薄膜表面形貌更加致密, 空洞减少, 颗粒感变得不是那么明显。这是由于 Ce 元素比 Bi 元素更为稳定, Ce 代替 Bi 的位置后减少了氧空位, 增加了元素之间的结合。这种致密的表面形貌是薄膜相结构的变化引起, 而这种表面形貌的变化有利于提高薄膜的铁电性能和减少漏电流。掺 Zn^{2+} 的 BFZO 旋涂膜表面晶粒尺寸分布较不均匀, 但大气孔较少, 表明 Zn^{2+} 掺杂提高了 BFO 旋涂膜的致密度。这势必会导致漏电流密度的减小, 进而使得样品的铁电性能得到明显的改善。共掺的 BCFZO 旋涂膜表面形貌较光滑, 晶粒尺寸更均匀, 但都有少量气孔产生, 这可能是由于有机溶剂挥发造成的。

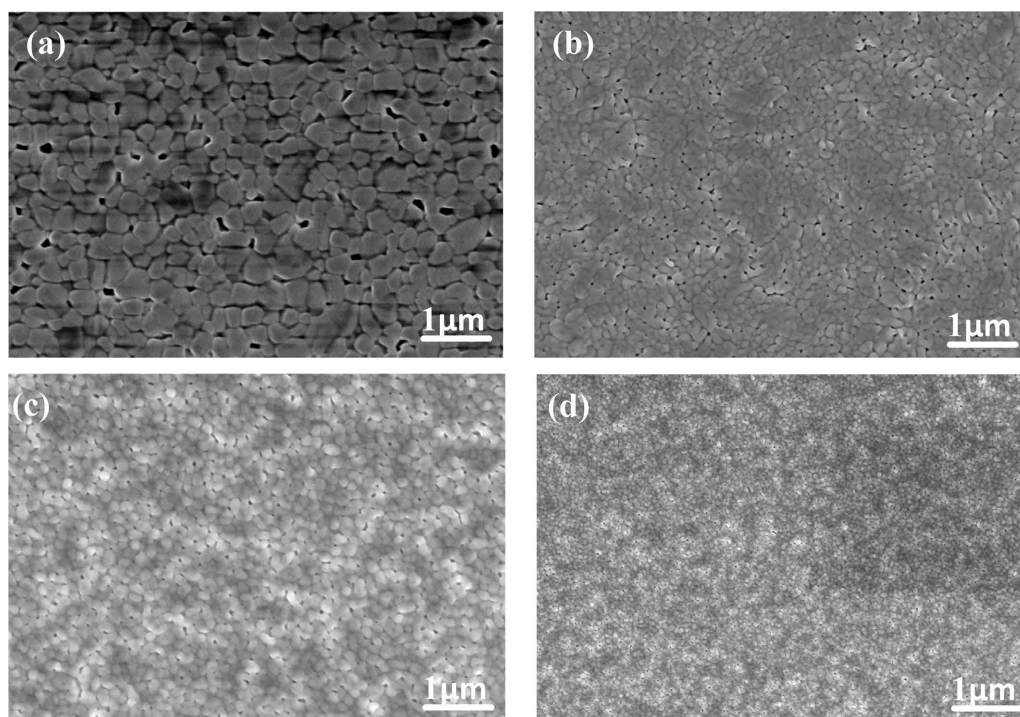


Figure 2. Shows the SEM of BFO and BCFO, BFZO, BCFZO film samples

图 2. 为 BFO 及 BCFO、BFZO、BCFZO 薄膜样品的 SEM

如图 3 所示为在测试频率 1 kHz 下所测得 BFO 及 BCFO、BFZO、BCFZO 薄膜样品的电滞回线。纯相 BFO 与 BCFO 薄膜的铁电性对比我们可以看出, 掺铈之后铁电性有明显提高, 尤其在高电场强度下。对于纯相铁酸铋而言铁电性是弱的, 有着未饱和的极化强度。掺铈后剩余极化强度 P_r 和饱和极化强度分

别从 $11.05 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 和 $19.72 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 增加 $27.46 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 和 $41.65 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 。这是因为掺铈之后属于 R3C 点群的纯相铁酸铋薄膜的三方晶系结构转变为属于 Pna21 空间群的斜方晶系结构。通过对比的纯相 BFO 和 BFZO 薄膜的 P-E 回线, 可以非常清晰地看出纯的 BFO 旋涂膜 P-E 滞回线不太饱和, 而 Zn^{2+} 掺杂的 BFZO 旋涂膜具有较饱和的 P-E 滞回线, 且具有显著提高的剩余极化值和饱和极化值, 分别从 $11.05 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 和 $19.72 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 增加 $29.75 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 和 $45.68 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 这可能源于以下两种原因: 1) 较小的结晶尺寸及致密度的形貌结构, 降低了旋涂膜中缺陷的产生, 减小了漏电流, 使得铁电极化能充分释放; 2) Zn^{2+} 部分替代 Fe 位抑制了 $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ 的转变, 从而降低了 (V_0^{2-}) 的含量, 这也将引起漏电漏的降低, 因此铁电性能得以提高。通过对比掺杂的 BCFZO 旋涂膜的 P-E 滞回线, 可以非常清晰地看出纯的 BFO 旋涂膜 P-E 滞回线不太饱和, 而 $(\text{Zn}^{2+}, \text{Ce}^{2+})$ 共掺的图 3 BCFZO 旋涂膜都具有较饱和的 P-E 滞回线, 且具有显著提高的剩余极化值和饱和极化值分别为 $36.12 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 和 $54.11 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 。1) BCFZO 旋涂膜具有最小的漏电流密度, 减小的漏电使旋涂膜的抗击穿电压增大, 使电畴能充分反转, 因此 P_r 增大; 2) 较小的结晶尺寸及最致密度的形貌结构, 降低了旋涂膜中缺陷的产生, 使得铁电极化能充分释放; 3) $(\text{Zn}^{2+}, \text{Ce}^{2+})$ 共掺杂抑制了 $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ 的转变, 从而降低了 (V_0^{2-}) 的含量, 因此铁电性能得以提高; 4) 正如我们所知, 结构对 BFO 旋涂膜铁电性有很大影响, 结构的转变可能有利于铁电性能的提高。

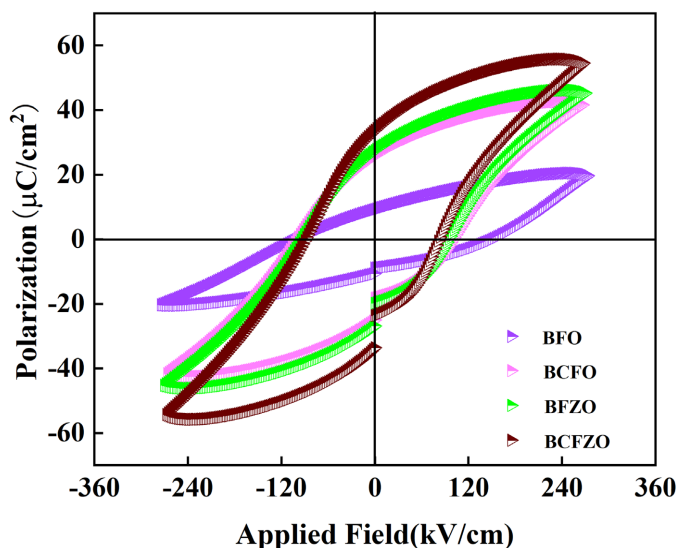


Figure 3. Shows the hysteresis lines of BFO and BCFO, BFZO, BCFZO film samples
图 3. 为 BFO 及 BCFO、BFZO、BCFZO 薄膜样品的电滞回线

4. 总结

使用溶胶凝胶法和快速退火技术成功制备了铁酸铋(BiFeO_3 , BFO)基薄膜。通过对薄膜的相结构和铁电性质进行系统研究, 发现在铁酸铋中共掺杂铈(Ce)和锌(Zn)能显著提高其铁电性能, 使得极化强度从 $19.72 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 增加至 $54.11 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 。X 射线衍射(XRD)和扫描电子显微镜(SEM)分析结果显示, 这一性能提升与掺杂后的晶体结构变化和氧空位减少有关。因此, Ce 和 Zn 共掺杂的 BFO 薄膜在铁电应用领域具有广阔的潜力, 并为其在未来铁电器件中的应用提供了重要的实验支持。

参考文献

- [1] Matsubara, M., Manz, S., Mochizuki, M. and Fiebig, M. (2015) Magnetoelectric Domain Control in Multiferroic TbMnO_3 . *Science*, **348**, 1112-1115. <https://doi.org/10.1126/science.1260561>

-
- [2] Yang, H., Chi, Z.H., Li, F.Y. and Yu, R.C. (2006) Ordered Oxygen-Deficient Superlattice from Electron Irradiation of Biferroic BiMnO₃. *Physical Review B*, **73**, Article ID: 024114. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.024114>
- [3] Choi, T., Lee, S., Choi, Y.J., Kiryukhin, V. and Cheong, S.W. (2009) Switchable Ferroelectric Diode and Photovoltaic Effect in BiFeO₃. *Science*, **324**, 63-66. <https://doi.org/10.1126/science.1168636>
- [4] Sosnowska, I., Przenioslo, R., Fisciier, P. and Murashov, V.A.J. (1996) Neutron Diffraction Studies of the Crystal and Magnetic Structures of BiFeO₃ and Bi_{0.93}La_{0.07}FeO₃. *Journal of Magnetism & Magnetic Materials*, **160**, 384-385. [https://doi.org/10.1016/0304-8853\(96\)00240-5](https://doi.org/10.1016/0304-8853(96)00240-5)
- [5] Gowrishankar, M., Rajan Babu, D. and Saravanan, P. (2016) Room Temperature Multiferroism in La and Ti Co-Substituted BiFeO₃ Nanoparticles. *Materials Letters*, **171**, 34-37. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.02.044>
- [6] Zhang, N., Yang, Y.W., Su, J., Guo, D.Z., Liu, X.N., Ma, N., Liu, Z.M., Zhao, M., Li, X.T., Guo, Y.Y., Chang, F.G. and Liu, J.M. (2016) Role of Oxygen Vacancies in Deciding the High Temperature Magnetic Properties of Ba and Sm Substituted BiFeO₃ Ceramics. *Journal of Alloys Compounds*, **677**, 252-257. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.03.262>
- [7] Yao, Y.W. and Nan, C.W. (2005) Enhanced Ferroelectricity in Ti-Doped Multiferroic BiFeO₃ Thin Films. *Applied Physics Letters*, **86**, Article ID: 222903.
- [8] Yoneda, Y., Kitanaka, Y., Noguchi, Y. and Miyayama, M. (2012) Electronic and Local Structures of Mn-Doped BiFeO₃ Crystals. *Physical Review B Condensed Matter*, **86**, Article ID: 184112. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.86.184112>
- [9] Lee, S.U., Kim, W.J., Jo, H.K., Park, M.H. and Him, J.W. (2007) Electrical Properties of Cr-Doped BiFeO₃ Thin Films Fabricated on the *p*-Type Si(100) Substrate by Chemical Solution Deposition. *Journal of Applied Physics*, **102**, Article ID: 044107. <https://doi.org/10.1063/1.2769786>
- [10] Zhang, X.Q., Sui, Y., Wang, X.J., Wang, Y. and Wang, Z. (2010) Effect of Eu Substitution on the Crystal Structure and Multiferroic Properties of BiFeO₃. *Journal of Alloys and Compounds*, **507**, 157-161. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.07.144>
- [11] Luo, L.R., Wei, W., Yuan, X.Y., Shen, K., Xu, M.X. and Xu, Q.Y. (2012) Multiferroic Properties of Y-Doped BiFeO₃. *Journal of Alloys and Compounds*, **540**, 36-38. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.06.106>
- [12] Chai, Z., Tan, G., Yue, Z., Yang, W., Guo, M., Ren, H., Xia, A., Xue, M., Liu, Y. and Lv, L. (2018) Ferroelectric Properties of BiFeO₃ Thin Films by Sr/Gd/Mn/Co Multi-Doping. *Journal of Alloys and Compounds*, **746**, 677-687. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.02.352>
- [13] Xue, M., Tan, G., Xia, A., Chai, Z., Lv, L., Ren, H., Ren, X. and Li, J. (2019) Multi-Doped Bismuth Ferrite Thin Films with Enhanced Multiferroic Properties. *Ceramics International*, **45**, 12806-12813. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.03.200>