

2-2型磁电复合纳米薄膜的制备及性能表征

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26日; 发布日期: 2024年2月5日

摘要

随着科学社会的快速发展及各学科之间的相互交叉渗透, 单一的铁电薄膜或磁电薄膜已经难以满足现在的应用需求, 所以高性能的多铁性磁电复合薄膜受到了越来越多的关注, 不仅集成了室温铁电和铁磁有序甚至集成了新颖的磁电耦合效应。本文采用溶胶凝胶法和快速退火工艺制备了优异铁电性能的 $\text{Bi}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_3$ (BCFZO)薄膜和优异铁磁性能的 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (NZFO)薄膜, 利用BCFZO的铁电性和NZFO的铁磁性复合, 构成了2-2型磁电复合薄膜。并利用XRD和SEM技术研究薄膜的微观结构和晶体结构, 最后采用铁电测试仪和综合物性测试系统测试复合薄膜的铁电性和铁磁性, 为多铁性材料的应用提供了一种新的高性能磁电复合薄膜。

关键词

复合薄膜, 溶胶凝胶

Preparation and Property Characterization of 2-2 Magnetolectric Composite Nanofilms

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. 26th, 2024; published: Feb. 5th, 2024

Abstract

With the rapid development of science and society and the mutual cross-penetration between various disciplines, a single ferroelectric film or magnetoelectric film has been difficult to meet the cur-

rent application requirements, so high-performance multiferroic magnetoelectric composite films have received more and more attention, not only integrating room-temperature ferroelectricity and ferromagnetic ordering and even integrating novel magnetoelectric coupling effects. In this paper, $\text{Bi}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_3$ (BCFZO) film with excellent ferroelectricity and $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (NZFO) film with excellent ferromagnetism were prepared by the sol-gel method and the rapid annealing process, and the composite of ferroelectricity of BCFZO and ferromagnetism of NZFO were utilized to compose a 2-2 type magnetoelectric composite film. The microstructure and crystal structure of the films were also investigated by XRD and SEM techniques, and finally the ferroelectricity and ferromagnetism of the composite films were tested by using ferroelectric tester and comprehensive physical property testing system, which provided a new high-performance magnetoelectric composite film for the application of multiferroic materials.

Keywords

Composite Film, Sol-Gel

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

所谓多铁性材料通常是指同时具有铁电、铁磁、铁弹等中的两种或两种以上铁性有序的材料[1]。目前,对多铁性材料的研究主要集中在多铁性磁电材料,这种材料的应用相当广泛,可用于磁电滤波器[2]、磁电移相器[3]、磁电探测器[4]等,它不仅具有本身的铁电性和铁磁性,还具有铁磁共振效应,可以通过压电效应和磁致伸缩效应实现电和磁的相互转换,具有很高的研究价值。

磁电复合材料的基本连通结构主要有 2-2 型层状复合结构, 0-3 型分散复合结构和 1-3 型垂直复合结构三类[5]。其中 2-2 型,制备较为简单,且交替的绝缘层抑制了内部漏电流通路,致使磁电耦合系数相对较高[6]。

本文采用溶胶凝胶法对优异的铁电性能的 BCFZO 和铁磁性能的 NZFO 进行 2-2 型复合,并研究其晶体结构及测试其铁电性能和磁电性能。

2. 实验

层状磁电复合薄膜的制备采用溶胶凝胶法和快速退火工艺。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($\text{CeN}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、硝酸锌($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、硝酸镍($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)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 $\text{Bi}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_3$ (BCFZO)前驱体和 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (NZFO)前驱体。

首先将 NZFO 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℃ 下干燥 5 分钟去除水分,450℃ 加热 5 min 分解各种有机物让薄膜更加致密,在 700℃ 加热 5 min 进行退火结晶,得到 NZFO 薄膜。再将 BCFZO 溶胶旋涂在 NZFO 薄膜上,重复上述操作最后在 570℃ 加热 5 min 进行退火结晶,得到 NZFO/BCFZO 复合薄膜。

NZFO/BCFZO 薄膜的晶体结构是用 X 射线衍射仪(Rigaku Smart-Lab, 40 kV, 150 mA)进行测定。NZFO/BCFZO 薄膜采用铁电测试仪在室温下对样品的电滞回线进行表征,分析其铁电性能。NZFO/BCFZO 薄膜利用综合性测试系统对样品的磁滞回线进行表征。

3. 结果和讨论

如图 1 所示为 NZFO/BCFZO 磁电复合薄膜的 X 射线衍射图谱。从样品的 XRD 衍射图谱中可以看出, NZFO/BCFZO 磁电复合薄膜同时包括了 ($\bar{1}10$) 取向的 BCFZO 相和 (311) 取向的 NZFO 相, 并未检测出其他任何杂相(如 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_3$ 和 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 等)。这说明较低的退火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。从图 2 样品的 SEM 图中可以看出, NZFO 层表面晶粒尺寸较 BCFZO 更小, 且均匀、致密, 所以 NZFO 层易于在 Pt/Ti/SiO₂/Si 上成核生长。

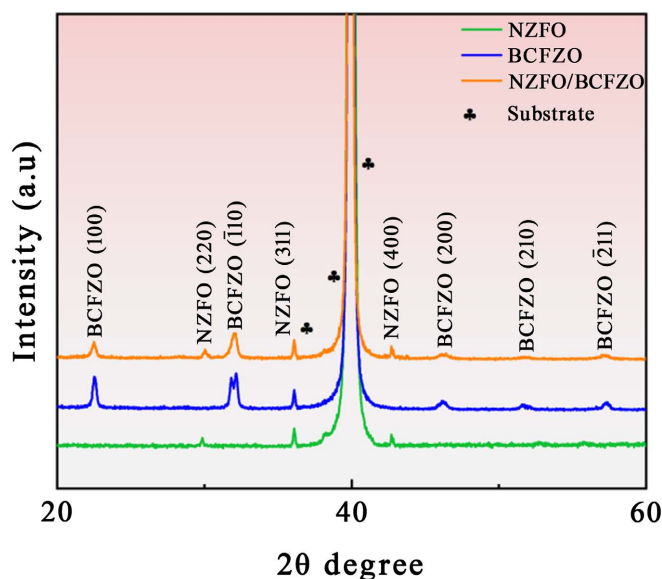


Figure 1. Shows the XRD pattern of NZFO/BCFZO magnetoelectric composite film
图 1. 为 NZFO/BCFZO 磁电复合薄膜的 XRD 图谱

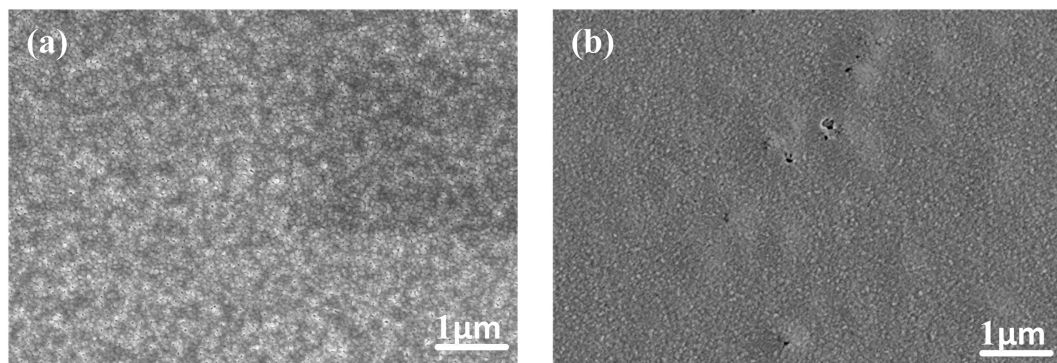


Figure 2. Microscopic morphology of BCFZO layer and NZFO layer: (a) BCFZO layer, (b) NZFO layer
图 2. BCFZO 层与 NZFO 层的微观形貌: (a) BCFZO 层, (b) NZFO 层

图 3 为 BCFZO 和 NZFO/BCFZO 薄膜的电滞回线。对比 BCFZO 和 NZFO/BCFZO 样品而言, 其饱和极化值和剩余极化值分别从 $50.69 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 和 $32.95 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 减少到 $35.65 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 和 $20.61 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, 样品的铁电性能主要取决于复合薄膜中的 BFO 相, 主要是由 A 位 Bi^{3+} 和 Ce^{2+} 沿着 FeO_6 八面体 a 轴的运动所决定 [7], 而 NZFO 层的引入将会破坏样品的整体铁电性能, 同时由于 NZFO/BCFZO 样品相对较好的绝缘性能所造成较小漏电流密度的原因, 因此 NZFO/BCFZO 样品展现出较好的铁电性能。

图 4(a) 为 BCFZO 薄膜的磁滞回线, 图 4(b) 为 NZFO 和 NZFO/BCFZO 复合薄膜的磁滞回线。图 4(a) 可

以看出 BCFZO 具有较弱的铁磁性能, 其饱和磁化(Saturation Magnetization, M_s)为 13.31 emu/cm^3 , 这表明 BCFZO 薄膜具有较弱的铁磁性能。图 4(b)可以看出 NZFO 薄膜具有较强的饱和磁化值为 87.30 emu/cm^3 。同时, 由于 BCFZO 样品中相邻 Fe^{3+} 离子之间相反的自旋方向所造成的反铁磁性[8]以及 NZFO 磁性的共同作用, 我们的复合薄膜也呈现出有序的磁结构以及优异的磁化强度 M_s 为 65.90 emu/cm^3 。

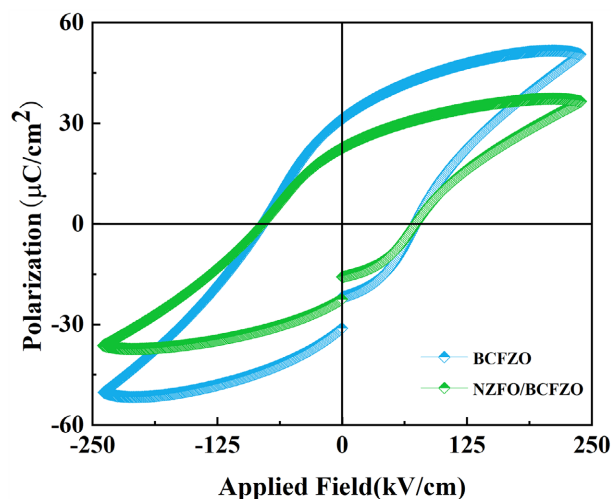


Figure 3. Shows the electric hysteresis loops of BCFZO films and NZFO/BCFZO composite films
图 3. 为 BCFZO 薄膜和 NZFO/BCFZO 复合薄膜的电滞回线

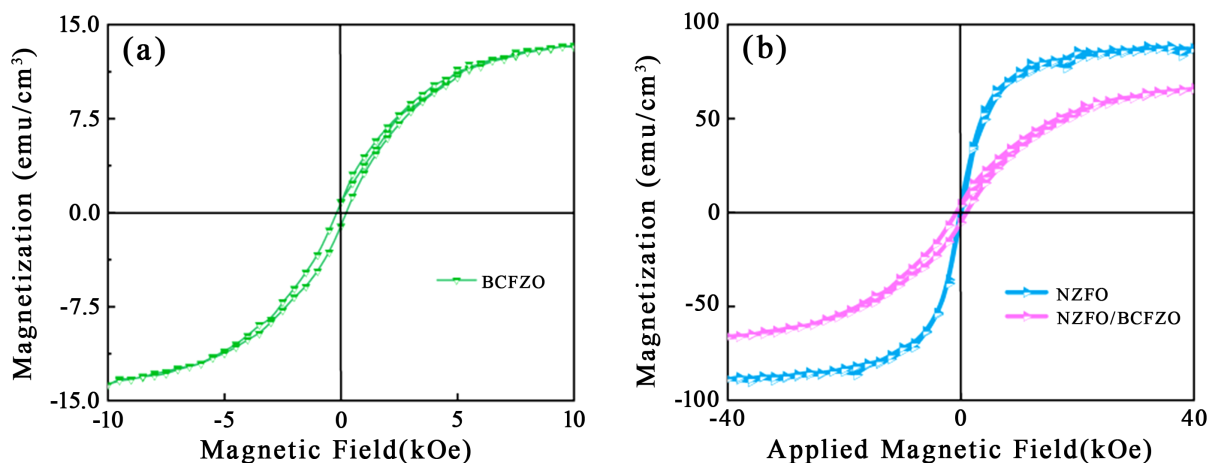


Figure 4. (a) Shows the hysteresis loops of BCFZO films, (b) Shows the hysteresis loops of NZFO and NZFO/BCFZO composite films

图 4. (a) 为 BCFZO 薄膜的磁滞回线, (b) 为 NZFO 和 NZFO/BCFZO 复合薄膜的磁滞回线

图 5 为室温条件下 NZFO/BCFZO 样品的面内磁电耦合系数 α_E 随偏置磁场 H_{dc} ($0 \sim 6000 \text{ Oe}$) 的变化曲线, 多铁复合薄膜的磁电耦合效应主要是因为磁致伸缩相和铁电相之间由于界面“应力/应变”作用而造成的“磁-机-电”效应, 由于样品的磁致伸缩系数 λ 会随着外加磁场的增大而迅速增大至最大, 此时对应的磁电耦合系数 α_E 也将达到最大。可以看出, 在 2000 Oe 附近时达到最大, 这一点正是磁滞伸缩系数 λ 的极值点。此时, NZFO/BCFZO 样品的 α_E 为 $183.26 \text{ mV} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{Oe}^{-1}$ 。 λ 之后达到饱和状态, 不再继续增加, 因此当超过 2000 Oe 之后, α_E 随将不再继续增大, 而是迅速减小, 在 6000 Oe 时减到最小(但不是零)。

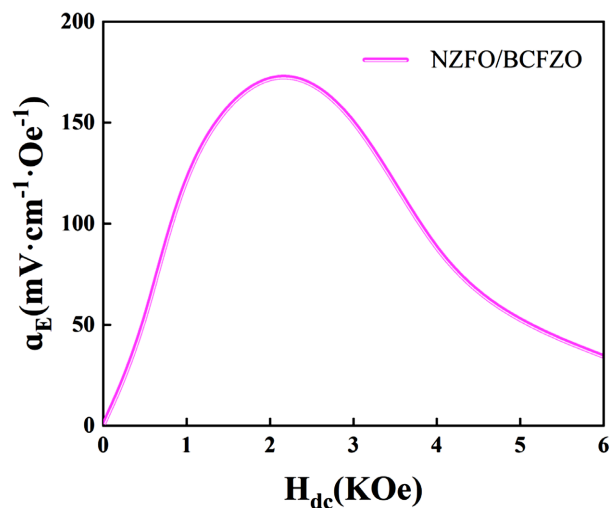


Figure 5. In-plane magnetoelectric coupling effects in NZFO/BCFZO samples

图 5. NZFO/BCFZO 样品的面内磁电耦合效应

4. 总结

采用溶胶凝胶法和快速退火工艺, 在 Pt/Ti/SiO₂/Si 衬底上成功制备了 NZFO/BCFZO 磁电复合薄膜。该复合薄膜虽在铁电性和铁磁性上略有下降, 但仍展现出优秀的铁电和铁磁特性, 并且具备磁电耦合效应, 为高性能多铁性材料的开发提供了新的可能性。

参考文献

- [1] Mundy, J.A., Brooks, C.M., Holtz, M.E. and Schlom, D.G. (2016) Atomically Engineered Ferroic Layers Yield a Room-Temperature Magnetoelectric Multiferroic. *Nature*, **537**, 523-527. <https://doi.org/10.1038/nature19343>
- [2] 赵贺锋, 朱永忠, 江川, 等. 电磁二维可重构滤波器研究进展[J]. 太赫兹科学与电子信息学报, 2021, 19(5): 889-895.
- [3] Ustinov, A.B., Srinivasan, G. and Kalinikos, B.A. (2007) Ferrite-Ferroelectric Hybrid Wave Phase Shifters. *Applied Physics Letters*, **90**, Article ID: 031913. <https://doi.org/10.1063/1.2432953>
- [4] 张黎可. 磁性隧道结微波探测器的制备与性能研究[D]: [博士学位论文]. 合肥: 中国科学技术大学, 2021. <https://doi.org/10.27517/d.cnki.gzjku.2021.000803>
- [5] Nan, C.W., Bichurin, M.I., Dong, S.X., Viehland, D. and Srinivasan, G. (2008) Multiferroic Magnetoelectric Composites: Historical Perspective, Status and Future Directions. *Journal of Applied Physics*, **103**, Article ID: 031101. <https://doi.org/10.1063/1.2836410>
- [6] 李飞. 两种铁磁/铁电复合薄膜磁电耦合效应[D]: [硕士学位论文]. 呼和浩特: 内蒙古大学, 2022. <https://doi.org/10.27224/d.cnki.gnmdu.2022.001121>
- [7] Zavaliche, F., Chu, Y.H., Wang, J., Reilly, E. and Zhao, T. (2005) Ferroelectric Domain Structure in BiFeO₃ Films. *Applied Physics Letters*, **87**, Article ID: 182912. <https://doi.org/10.1063/1.2126804>
- [8] Yin, K.B., Li, M., Liu, Y.W. and Li, R.W. (2010) Resistance Switching in Polycrystalline BiFeO₃ Thin Films. *Applied Physics Letters*, **97**, Article ID: 042101. <https://doi.org/10.1063/1.3467838>