

The Structure and Electrical Properties of STO-Based BFO:Mn Composite Films

Yi Wei¹, Jie Gao², Lei Dong², Jianmin Song^{2*}

¹Baoding No.1 High School, Baoding Hebei

²Agriculture University of Hebei, Baoding Hebei

Email: jianminsong@126.com

Received: Apr. 30th, 2019; accepted: May 15th, 2019; published: May 22nd, 2019

Abstract

In this paper, a single-crystal (001) SrTiO₃ (STO) substrate is used as the bottom, and a Pt/BFO:Mn/LSCO/STO heterojunction is constructed by off-axis magnetron co-sputtering. We study the microstructures of La_{0.5}Sr_{0.5}CoO₃ (LSCO) and BFO:Mn composite films in X-ray diffractometer (XRD). The results revealed that not only the bottom electrode LSCO but also BFO:Mn films (001) epitaxially grown, and the strength of the composite film of BFO:Mn becomes smaller. Then, we research the electrical properties of the Pt/BFO:Mn/LSCO/STO(001) heterojunction in LCR and Keithley. The results show that the Mn doping of the BFO film greatly improves the electrical performance compared to the BFO film. In other words, the current density is reduced by three orders of magnitude, and the conduction mechanism is changed from the space charge-restricted current (SCLC) conduction mechanism to the ohmic conduction mechanism.

Keywords

Strontium Titanate, Bismuth Ferrate, Composite Film, Off-Axis Magnetron Sputtering, Heterojunction

STO基BFO:Mn复合薄膜的结构与电学性能

魏 一¹, 高 洁², 董 磊², 宋建民^{2*}

¹保定一中, 河北 保定

²河北农业大学, 河北 保定

Email: jianminsong@126.com

收稿日期: 2019年4月30日; 录用日期: 2019年5月15日; 发布日期: 2019年5月22日

*通讯作者。

摘要

本文以单晶(001) SrTiO₃ (STO)基片为衬底,采用偏轴磁控共建溅射法构架了Pt/BFO:Mn/LSCO/STO异质结。利用X射线衍射仪(XRD)对La_{0.5}Sr_{0.5}CoO₃ (LSCO)和BFO:Mn复合薄膜的微观结构进行了表征,结果表明底电极LSCO和BFO:Mn薄膜均为(001)外延生长,而BFO:Mn的复合薄膜的XRD衍射峰强度变小。其次,通过LCR表和Keithley表对Pt/BFO:Mn/LSCO/STO(001)异质结进行了电学性能测试,结果表明BFO薄膜掺杂Mn极大的改善了电学性能,相较BFO薄膜而言,电流密度减小了三个数量级,导电机制由空间电荷限制电流(SCLC)导电机制转变为欧姆导电机制。

关键词

钛酸锶, 铁酸铋, 复合薄膜, 偏轴磁控共建溅射, 异质结

Copyright © 2019 by author(s) and Hans Publishers Inc.

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

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



Open Access

1. 引言

随着科学技术的发展,人们对于生活便利的要求越来越高。电子产品开始趋向于小型化和集成化,例如:手机从笨重的大哥大更新换代至今天只有1 cm甚至更薄的智能手机,铁电薄膜有许多优异的性能,如何把它的优异性能转化成社会生产力是研究者们面对的一个严峻的挑战[1] [2] [3]。铁电薄膜在生活中的应用比比皆是,例如压电薄膜传感器、电脑显示器、太空飞船的高性能电容器、城市公交IC卡等。铁电材料作为一种功能材料,其应用前景广泛[4] [5] [6]。然而,我们对于铁电材料的研究还有很长的路要走,它的一些性能机理尚不明确;譬如,我们对于铁电材料的物理性能的研究还处于起步阶段。近些年来,铁酸铋(BiFeO₃, 简称 BFO)薄膜材料凭借其无铅、剩余极化强度较大、居里温度较高等优点,引起了国内国际许多研究者的重视,甚至一些研究者选择跨行来研究铁电薄膜材料,当然,还有一个原因是铁电薄膜材料具有巨大的科研和应用价值[7] [8] [9] [10]。虽然, BFO 薄膜材料优点众多,但它的漏电流较大,不易获得饱和的电滞回线[11] [12] [13]。因此,如何减小 BFO 薄膜的漏电流是目前急需解决的问题。之前有研究声称在 BFO 薄膜中掺杂金属元素可以减小漏电流[1] [14] [15] [16],本文采用偏轴磁控共建溅射法,制备了高质量的单晶 BFO 薄膜和 BFO:Mn 复合薄膜。通过对比两组实验样品的数据,研究了 BFO:Mn 复合薄膜的结构和电学性能。

2. 结果与分析

2.1. Pt/BFO:Mn/LSCO/STO(001)异质结的制备

偏轴磁控溅射法构架 Pt/BFO:Mn/LSCO/STO(001)异质结,结构如图 1 所示。具体实验流程如下步骤:

1) 打磨基片: 把从真空腔内取出的基片放置实验台上,戴上手套,先用粗砂纸再用细砂纸打磨基片,打磨时,适度蘸取丙酮和酒精。打磨至基片光亮如镜时,使用纱布对基片进行擦拭,在纱布上喷少许丙酮和酒精,擦至纱布不在变脏。将实验品 SrTiO₃(001) (以下简称 STO)分别在盛有丙酮和酒精的器皿中超声波清洗 10 min,然后用高纯度的 N₂ 吹干,并防止吹飞。用银胶把 STO 粘在基片中间位置,晾干并确认实验品粘牢固。

2) 制备 LSCO 底电极：将清洗完毕并粘有 STO 的基片放入磁控溅射仪的真空腔的卡槽中，开始抽真空。腔体的真空度抽至小于 2.0×10^{-4} Pa 后，打开 N_2 、 O_2 瓶开关及相关气路旋钮，调节流量计开关旋钮使 N_2 、 O_2 流量比为 75:25，将设备实验温度升高为 550°C 、溅射功率设定为 50 W，预溅射 20 min 后，开始正式溅射 30 min，此过程镀一层厚度约为 40 nm 的 LSCO 薄膜。

3) 生长 BFO:Mn 复合薄膜：设置 BFO 靶材功率为 60 W，Mn 靶材功率为 3 W，两靶材法线方向与基片法线方向均成 45° ，将真空腔真空度调节至 2 Pa，以 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 775°C ，在 BFO、Mn 靶材挡板关闭的情况下进行 20 min 的预溅射，去除靶材上的杂物，然后打开 BFO、Mn 靶材挡板的同时用秒表计时，进行 2.5 h 的正式溅射，镀一层厚度约为 200 nm 的 BFO:Mn 复合薄膜。采用相同方式，将 Mn 靶材功率设为 0 W，镀一层厚度约为 200 nm 的 BFO 薄膜。

4) 电极的制备：在室温条件下，用显微镜将带有均匀小孔的掩膜版覆盖在实验样品上，然后将实验样品放置腔内指定位置，抽真空，启动磁控溅射仪，原位溅射出 Pt 薄膜。

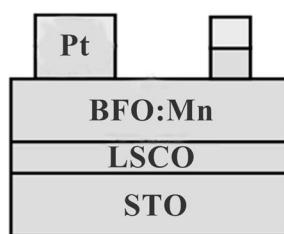


Figure 1. Pt/BFO:Mn/LSCO/STO heterojunction
图 1. Pt/BFO:Mn/LSCO/STO 异质结构示意图

2.2. SrTiO_3 基 BFO:Mn 复合薄膜的结构表征

本文中，我们利用 X 射线衍射仪对薄膜的微观结构进行表征。根据 X 射线衍射仪的原理，我们通过测试获得的 X 射线衍射图谱可以从本质上反映出所测晶体的微观结构，而且，我们知道不同晶体的空间结构、晶体常数是不同的，那么它们的 X 射线衍射图谱也是不同的，也就是说我们可以通过 XRD 衍射图谱来得到被测物精准的结构特征。

从图 2 可以看出，在衍射角 2θ 为 $20^\circ\sim 50^\circ$ 的扫描范围内 BFO 薄膜晶体的 XRD 图谱出现 BFO(001)、

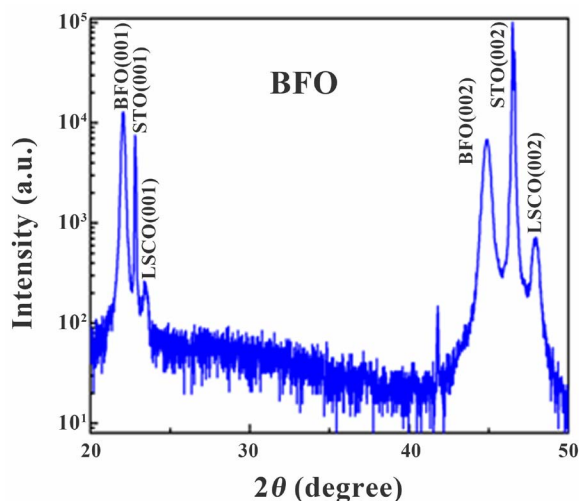


Figure 2. BFO/LSCO/STO diffraction map
图 2. BFO/LSCO/STO 的衍射图谱

(002), STO(001)、(002), LSCO(001)、(002)衍射峰, 图 3 亦是如此。但 BFO 衍射峰强度高, 而 BFO:Mn 相应的衍射峰强度减弱, 两者均未出现杂峰, 我们可以推断出两者所有的薄膜均为外延生长, 都是单晶结构, 并且呈现出钙钛矿相, 说明 BFO 以及 BFO:Mn 在 STO 基片上外延生长的非常好, 形成了良好的外延接触。但图 3 中 BFO:Mn 复合薄膜(001)、(002)的衍射峰强度减小, 说明由于 Mn 和 BFO 的复合引起了晶格畸变。

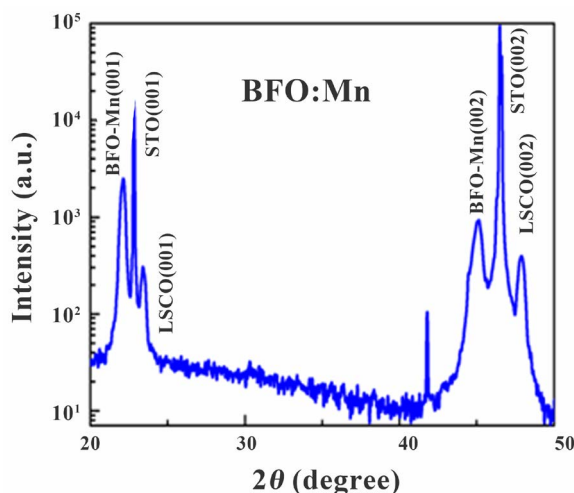


Figure 3. BFO:Mn/LSCO/STO diffraction map

图 3. BFO:Mn/LSCO/STO 的衍射图谱

2.3. SrTiO₃ 基 BFO:Mn 复合薄膜的电学性能研究

铁电薄膜的漏电流大小也是一项衡量薄膜质量的重要参数。漏电流的存在会使电容储存的电荷逐渐减少, 虽然薄膜的漏电流是不可避免的, 但我们可以尽量减小它的不良影响。

本文利用 Keithley 2612 数字源表分别测试了 BFO 薄膜和 BFO:Mn 复合薄膜在 $-5\sim 0$ V, $0\sim 5$ V 电压范围内漏电流的大小。测试结果如图 4 所示, 由图显然可知 BFO:Mn 复合薄膜的漏电流密度比 BFO 薄膜的

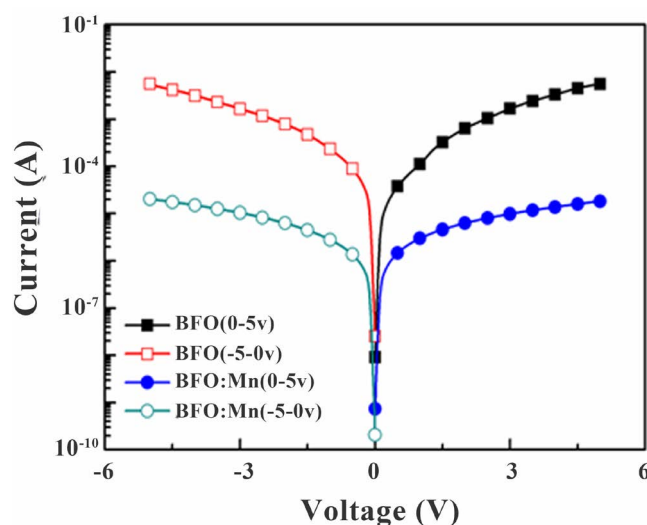


Figure 4. The leakage current of BFO and BFO:Mn thin film

图 4. BFO 和 BFO:Mn 薄膜漏电流

漏电流密度减小了三个数量级。此结果表明，BFO 与 Mn 的复合可以显著减小漏电流，有效改善 BFO 薄膜电学性能。

我们对 $I-V$ 数据处理后得到了薄膜的电流密度和电压($J-V$)的关系。为了研究 BFO 薄膜和 BFO:Mn 复合薄膜材料的漏电流，我们对其漏电流 - 电压曲线进行了数学拟合(图 5、图 6 所示)。一般来说，铁电材料的导电机制大致分为欧姆导电机制、空间电荷限制电流(SCLC)导电机制、普尔 - 弗朗克导电机制和肖特基导电机制。我们将薄膜的 $J-V$ 曲线取对数，于是变成了 $\log J-\log V$ 曲线。设

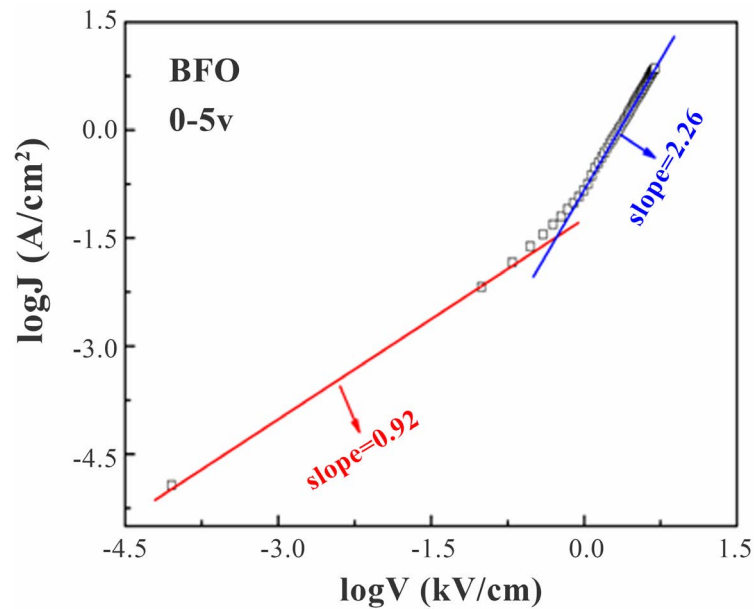


Figure 5. Pt/BFO/LSCO/STO heterojunction

图 5. Pt/BFO/LSCO/STO 异质结

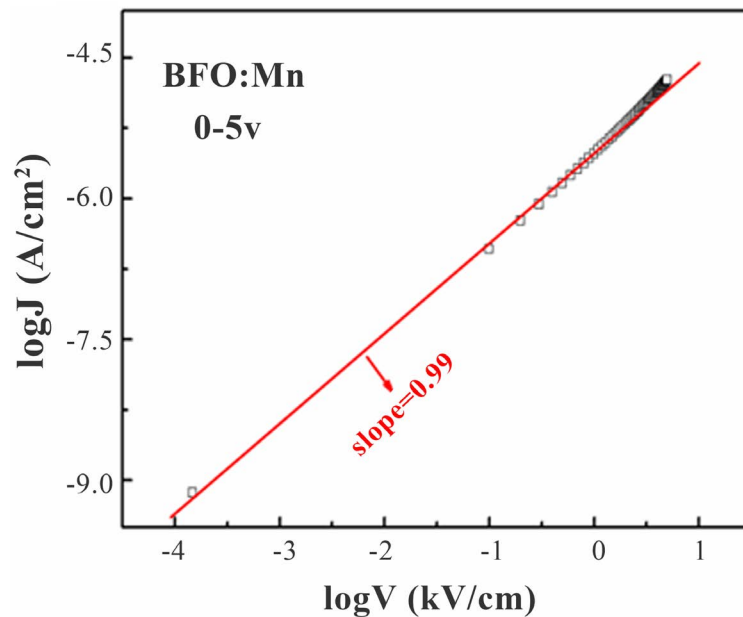


Figure 6. Pt/BFO:Mn/LSCO/STO heterojunction

图 6. Pt/BFO:Mn/LSCO/STO 异质结

$$m = \log J / \log V \quad (1)$$

即 $J \propto V^m$ ，从图 5 中可以看出，在 m 不同时，曲线可分为两部分。在第一段拟合区，拟合曲线斜率为 0.92，可以近似为 $m = 1$ ，即 $J \propto V$ ，漏电流密度与电压成线性关系遵循欧姆导电定律：

$$J = en\mu(V/d) \quad (2)$$

(2)式中 e 是电子的电荷， n 是载流子的浓度， μ 是载流子的迁移率， V 是所加的电压， d 是薄膜的厚度。因此，在第一段拟合区，漏电机制为欧姆导电机制。在第二段拟合区，拟合曲线斜率为 2.26 近似于 2，此 J - V 曲线可以用 SCLC 来解释：

$$J = 9\mu\epsilon_0\epsilon_r(V^2/8d^3) \quad (3)$$

式(3)中， μ 为载流子迁移率， ϵ_0 为真空介电常数， ϵ_r 为薄膜的介电常数， V 是所加电压， d 为薄膜的厚度。则此时的漏电流不受注入载流子的电极控制，而被材料本身所出现的空间电荷限制。故能够得出 BFO 薄膜的漏电机理，分别受到欧姆导电机制和空间电荷限制电流导电机制的作用。同理可得，BFO:Mn 复合薄膜仅受到欧姆导电机制的作用，比 BFO 薄膜性能更加优异。

3. 结论

本文通过对 BFO 薄膜和 BFO:Mn 复合薄膜的微观结构、电学性能的对比研究了 BFO 和 Mn 复合之后 BFO 薄膜性能的变化。研究发现，BFO 薄膜在 SrTiO₃ 衬底上外延生长良好，而 BFO:Mn 复合薄膜在 SrTiO₃ 衬底上生长时则导致了晶格畸变，表明 BFO:Mn 的复合会降低薄膜结晶质量。通过 LCR 测试仪对薄膜异质结进行了电学性能检测。结果表明，BFO:Mn 复合薄膜漏电流减小了三个数量级，而且其导电机制要优于 BFO 薄膜。

基金项目

河北农业大学理工基金(ZD201614)；河农业大学理工基金(LG201611)；河北农业大学自主培养人才科研专项基金(PY201809)。

参考文献

- [1] Wang, J., Neaton, J.B., Zheng, H., Nagarajan, V., Ogale, S.B., Liu, B., Viehland, D., Vaithyanathan, V., Cox Schlom, D., Waghmare, U.V., Spaldin, N.A., Rabe, K.M., Wutting, M. and Ramesh, R. (2003) Epitaxial BiFeO₃ Multiferroic Thin Film Heterostructures. *Science*, **299**, 1719-1722. <https://doi.org/10.1126/science.1080615>
- [2] Cheong, S.W. and Mostovoy, M. (2007) Multiferroics: A Magnetic Twist for Ferroelectricity. *Nature Materials*, **6**, 13-20. <https://doi.org/10.1038/nmat1804>
- [3] Ramesh, R. and Spaldin, N.A. (2007) Multiferroics: Progress and Prospects in Thin Films. *Nature Material*, **6**, 21-29. <https://doi.org/10.1038/nmat1805>
- [4] Scott, J.F. (2007) Multiferroic Memories. *Nature Materials*, **6**, 256-257. <https://doi.org/10.1038/nmat1868>
- [5] Dho, J., Qi, X., Kim, H., et al. (2010) Large Electric Polarization and Exchange Bias in Multiferroic BiFeO₃. *Advanced Materials*, **18**, 1445-1448. <https://doi.org/10.1002/adma.200502622>
- [6] Naganuma, H., Miura, J. and Okamura, S. (2008) Ferroelectric, Electrical and Magnetic Properties of Cr, Mn, Co, Ni, Cu Added Polycrystalline BiFeO₃ Films. *Applied Physics Letters*, **93**, Article ID: 052901. <https://doi.org/10.1063/1.2965799>
- [7] Singh, S.K., Ishiwara, H. and Maruyama, K. (2006) Room Temperature Ferroelectric Properties of Mn-Substituted BiFeO₃ Thin Films Deposited on Pt Electrodes Using Chemical Solution Deposition. *Applied Physics Letters*, **88**, Article ID: 262908. <https://doi.org/10.1063/1.2218819>
- [8] Singh, S.K., Menou, N., Funakubo, H., et al. (2007) (111)-Textured Mn-Substituted BiFeO₃ Thin Films on SrRuO₃/Pt/Ti/SiO₂/Si Structures. *Applied Physics Letters*, **90**, Article ID: 242914. <https://doi.org/10.1063/1.2748323>

- [9] 李晓娟, 李全禄, 谢妙霞, 等. 国内外压电陶瓷的新进展及新应用[J]. 硅酸盐通报, 2006, 25(4): 101-107.
- [10] Feldman, C. (1955) Formation of Thin Films of BaTiO₃ by Evaporation. *Review of Scientific Instruments*, **26**, 463. <https://doi.org/10.1063/1.1771326>
- [11] Li, W.L., Zhang, T.D., Xu, D., *et al.* (2015) LaNiO₃ Seed Layer Induced Enhancement of Piezoelectric Properties in (100)-Oriented (1-x)BZT-xBCT Thin Films. *Journal of the European Ceramic Society*, **35**, 2041-2049. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2015.01.018>
- [12] Shannigrahi, S. and Yao, K. (2005) Effects of WO₃ Dopant on the Structure and Electrical Properties of Pb_{0.97}La_{0.03}(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ Thin Films. *Applied Physics Letters*, **86**, Article ID: 092901. <https://doi.org/10.1063/1.1870125>
- [13] Pintilie, L., Alexe, M., Pignolet, A., *et al.* (1998) Bi₄Ti₃O₁₂ Ferroelectric Thin Film Ultraviolet Detectors. *Applied Physics Letters*, **73**, 342-344. <https://doi.org/10.1063/1.121828>
- [14] Yu, B.F., Li, M.Y., Wang, J., *et al.* (2008) Enhanced Electrical Properties in Multiferroic BiFeO₃ Ceramics Co-Doped by La³⁺ and V⁵⁺. *Journal of Physics D: Applied Physics*, **41**, Article ID: 185401. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/41/18/185401>
- [15] Yi, H.T., Choi, T., Choi, S.G., *et al.* (2011) Mechanism of the Switchable Photovoltaic Effect in Ferroelectric BiFeO₃. *Advanced Materials*, **23**, 3403-3407. <https://doi.org/10.1002/adma.201100805>
- [16] Zhao, T., Scholl, A., Zavaliche, F., *et al.* (2006) Electrical Control of Antiferromagnetic Domains in Multiferroic BiFeO₃ Films at Room Temperature. *Nature Materials*, **5**, 823-829. <https://doi.org/10.1038/nmat1731>

知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2161-0916, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>
期刊邮箱: mp@hanspub.org