利用同步辐射 XRD 研究 BiFeO₃ 外延多铁薄膜的微结构

李晓龙^{①*}, 王灿^②, 顾月良^①, 何庆^①, 吕惠宾^②, 金奎娟^②, 周兴泰^①, 徐洪杰^①

① 中国科学院上海应用物理研究所, 上海 201204;

② 中国科学院物理研究所, 北京 100080

*E-mail: lixiaolong@sinap.ac.cn

收稿日期: 2010-08-02; 接受日期: 2010-11-24

国家自然科学基金(批准号: 10979073, 10874226)和国家重点基础研究发展计划(编号: 2010CB934501)资助项目

摘要 使用脉冲激光沉积在 SrTiO₃ 衬底上生长了不同厚度的 BiFeO₃(BFO)薄膜, X 射线衍射分析表明薄膜是 BFO 外延薄膜. X 射线反射率测量发现 BFO 薄膜密度随着厚度的增加而增加, 同时薄膜表面存在厚度为数纳米的非设计覆盖层. 随着厚度的增加, BFO 薄膜由完全应变过渡到应变部分弛豫状态, 同时 BFO 从四方相转变为单斜相.

关键词 铁电薄膜, 微结构, 同步辐射衍射

PACS: 77.84.Dy, 61.10.Kw, 82.80.Pv

1 引言

多铁材料是一种结构参数有序、铁电性和铁磁性并存、而且具有磁电耦合作用的材料. 这种材料在诸如传感器、信息存储、自旋电子设备等微电子器件中有着巨大的潜在应用价值^[1-3]. BiFeO₃ (BFO)因为在室温下具有单相多铁行为而在近年来受到了越来越多的重视, 而且居里温度(约为 850°C)和尼尔温度(约为 370°C)相对较高. BFO 体材料是一个三方相的扭变钙钛矿结构, 其中自发极化沿着赝立方单胞的[111]方向.

但是对于具有实际应用的薄膜材料来说, 由于衬底引起的晶格失配或者热膨胀失配产生的应力引起了薄膜结构上的变化, 使得薄膜的结构和体相有一定的偏离, 同时使得电学特性也各有差异. Xu 等人^[4]

研究了脉冲激光沉积生长的 200 nm BFO/STO 薄膜的结构, 发现薄膜呈现单斜相, 但是在 Qi 等人^[5]的研究中, 发现使用液相沉积技术生长的 BFO/SrRuO₃/STO 薄膜是完全弛豫的三方相. 在 Kim 等人^[6]的研究中发现小于 77 nm 的 BFO/STO 薄膜呈现四方相, 而随着厚度的增加过渡到三方相. 这些结果说明 BFO 的结构紧密依赖于制备方法和薄膜的厚度. 在本文中我们研究了使用脉冲激光沉积方法生长的 BFO/STO 薄膜的微结构, 发现随着厚度的变化, BFO 薄膜由完全应变过渡到应变部分弛豫状态, 同时 BFO 从四方相转变为单斜相.

2 实验

BFO 薄膜是利用脉冲激光沉积方法制备. 靶材

是采用固相反应法烧结的 BFO 陶瓷, 基片是 SrTiO_3 单晶. 激光能量约 1.5 J cm^{-2} , 激光频率为 3 Hz . 薄膜沉积的氧压是 0.3 Pa , 基片温度约为 560° . 3 个不同生长时间样品的名义厚度和结构如表 1 所示, 名义厚度根据生长时间和速率估计得到.

表 1 样品的名义结构

样品	名义结构
A	BFO (150 Å) / STO
B	BFO (600 Å) / STO
C	BFO (1200 Å) / STO

薄膜的结构测试在上海光源 BL14B 衍射站 Huber 5021 型六圆衍射仪上进行, BL14B 衍射站是上海光源首批 7 条线站之一, 使用弯铁光源. X 射线能量范围为 $4\sim 22 \text{ keV}$, 在 10 keV 处的能量分辨率为 2×10^{-4} . 聚焦状态下样品处光子通量为 $2.0\times 10^{11} \text{ phs s}^{-1}$, 光斑大小为 $0.35 \text{ mm} \times 0.35 \text{ mm}$, 光束线的发散度为 $2.5(\text{水平})\times 0.2(\text{垂直}) \text{ mrad}^2$. 探测器为闪烁晶体探测器, 探测器狭缝为 0.2 mm , 与样品的距离为 70 cm .

3 结果与讨论

图 1 是 3 个样品的高分辨 X 射线衍射图, 可以看到除了 STO (00L) 峰, 只有一套 BFO(00L) 的峰(BFO 在本文中用立方结构指数标定), 这表明了样品具有良好的单一取向, 从 BFO 的峰位可以得到垂直膜面方向的晶格常数分别为 4.10 Å (样品 A)、 4.06 Å (样品 B) 和 4.02 Å (样品 C). 不同的面外晶格常数是由于两个样品处于不同的应力释放状态引起的. 此外, 由图可见, 除了 BFO 相, 还存在一些杂峰, 为 Fe_2O_3 成分. 由于 BFO 对生长条件非常敏感, BFO 纯相的生长窗口特别窄, 文献报道较低的温度和较高的氧压倾向于生成 Bi_2O_3 成分, 而较高的温度和较低的氧压倾向于生成 Fe_2O_3 杂相^[7,8]. 在本工作中由于生长过程中温度气压条件的偏离, 导致薄膜中出现了少量的 Fe_2O_3 相. 为了得到薄膜的外延特性, 我们选取样品 A 进行 ϕ 扫描测试. 图 2 所示为样品 A 的 BFO 和 STO 的 (113) ϕ 扫描曲线, 从图 2 中可以看到 BFO 的峰和 STO 的峰位于同一个 ϕ 值, 表明 BFO 是外延薄膜, 并且 BFO(100) 方向与衬底 STO(100) 方向平行.

图 3 所示为 BFO 薄膜样品的 X 射线反射率(X-ray

图 1 样品的高分辨 X 射线衍射图
*示 Fe_2O_3 成分

图 2 样品 A 的 (113) 峰的 ϕ 扫描曲线

Reflectivity) 测量曲线. X 射线反射率是一种非破坏性的薄膜结构测试方法, 对电子密度和层间的粗糙度很敏感, 通过曲线拟合可以得到多层膜的层状结构、电子密度、表面界面粗糙度等结构信息. 使用 Maud 程序对上面的反射率数据进行拟合^[9], 使用四层的结构模型, 包括表面覆盖层、BFO 层、界面层和衬底层. 从图 3 中可以看到, 拟合曲线和实验曲线吻合得很好; 插图所示为样品 B 拟合曲线的局部放大部分, 可以看到清晰的厚度干涉峰, 说明薄膜具有较小的粗糙度. 拟合结果列于表 2, 从拟合参数上我们可以看到, 3 个样品的实际厚度和名义厚度稍有区别, 这是由于薄膜生长过程中生长条件的波动造成的. 随着薄膜厚

度的增加, BFO 的电子密度也随之增大, 说明薄膜致密性有一定的加强. BFO 薄膜与衬底之间存在界面层, 可能是由于界面元素扩散或者界面畸变和位错的缘故; 界面层随着薄膜厚度的增加也少量增加. 此外, 我们发现表面存在数纳米的非设计覆盖层, 具有相对于薄膜较小的电子密度, 这可能是因为表面元素偏析或者表面结构中断引起的, 类似的覆盖层也曾经在 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 和 BaTiO_3 系统中出现^[10,11]. 这种覆盖层可能会对 BFO 的物理特性有重要的影响, 具体起源和影响还在研究中.

为了得到 BFO 薄膜更多的结构信息, 我们进行了倒易空间衍射图谱(Reciprocal Space Mappings, RSM)的测量. 图 4 所示为样品 A 的(002)和(113)附近 K-L 面的倒易空间衍射图谱. 从图 4(a)中可以看到 BFO 薄膜的(002)方向与 STO(002)具有相同的 K 值,

图 3 X 射线反射率曲线及拟合结果

表 2 X 射线反射率拟合参数

样品	模拟分层	电子密度 ($\text{e}^- \text{\AA}^{-3}$) ± 0.02	层厚 ($\text{\AA}$) ± 2	表面和界面的粗糙度 ($\text{\AA}$) ± 1
A	覆盖层	1.05	13	9
	BFO	1.92	128	29
	界面层	1.63	17	13
	STO 衬底	1.41		2
B	覆盖层	1.05	13	5
	BFO	1.97	613	10
	界面层	1.63	17	11
	STO 衬底	1.41		7
C	覆盖层	1.13	38	13
	BFO	2.06	1358	38
	界面层	1.63	36	10
	STO 衬底	1.41		7

表明 BFO 的(002)方向平行于 STO 的(002)方向, 同时 BFO 的(002)峰形对称, 表明 BFO 薄膜应力状态均匀. 图 4(b)为样品 A(113)附近 K-L 面的倒易空间衍射图谱, 从图 4(b)中可以看到薄膜面内晶格常数和衬底完全匹配, 说明样品 A 是处于完全应变状态, 薄膜面内晶格常数和 STO 相等. 体材料 BFO 为三方相(晶格常数为 $a=3.96 \text{\AA}$, $\alpha=0.6^\circ$), STO 的晶体结构为立方相(晶格常数 $a=3.905$), 这样 BFO 薄膜面内呈现压应变, 导致 BFO 薄膜面外为张应变, 晶格常数大于 STO 的晶格常数, 和上面的面外衍射结果一致. 在 BFO 的(002)和(113)峰位附近做 H-K 面的倒易扫描(图未出示)发现只存在一个峰, 表明薄膜呈现单畴结构. 从以上的分析表明, BFO 薄膜呈现单畴四方相.

图 5 和 6 所示分别为样品 B 和 C 的(002)和(113)附近 K-L 面的倒易空间衍射图谱, 从图 5(a)中可以看到 BFO(002)峰偏离中心位置, 表明 BFO(002)方向和

图 4 样品 A 的附近 K-L 面的倒易空间衍射图谱
(a) (002); (b) (113)

图 5 样品 B 的附近倒易空间衍射图谱
(a) (002); (b) (113)

图 6 样品 C 的附近倒易空间衍射图谱
(a) (002); (b) (113)

STO(002)方向具有小角度的取向差;随着薄膜厚度的增大,如图 6(a)所示,我们发现取向差也跟着增大;同时我们发现两个样品的 BFO(002)的峰形不对称,在峰位下方有山脊存在,这说明薄膜内部应变深度分布尚不均匀,存在应变梯度.靠近衬底的 BFO 部分由于衬底的影响具有较大的应变,(002)方向具有较大的晶格常数;接近薄膜表面的 BFO 成分,由于应变部分释放的原因,(002)方向呈现出较小的晶格常数.图 5(b)和图 6(b)所示为(113)附近 K-L 面的倒易空间衍射图谱,从图 5(b)中可以看到 BFO 的面内晶格常数大于 STO 的面内晶格常数,随着薄膜厚度的进一步增加,从图 6(b)中可以看到 BFO 的面内晶格常数也在慢慢的增大;表明随着薄膜厚度的增加,BFO 呈现一定的应变释放.由前面的衍射数据得到样品 B 和 C 的 BFO 垂直于表面方向的晶格常数为

4.06 和 4.02 Å,大于体材料的晶格常数,这说明 BFO 薄膜的应变并没有完全弛豫.更细致的分析发现样品 B 和 C 的 BFO(113)峰具有两次对称,同时 BFO 的(002)和(113)峰位附近 H-K 扫描也只有一个峰,表明薄膜呈现单畴单斜相.

由于衬底的束缚作用,外延薄膜的结构会随着厚度的变化而呈现变化的趋势^[12,13],这种结构上的变化会对材料的性能有很大的影响.在上面的实验中,我们发现三方相的 BFO 薄膜由于衬底的影响,在比较薄的时候(128 Å)呈现四方相,随着薄膜厚度的增加(大于 613 Å),由于衬底带来的应力的释放,薄膜呈现单斜相.对铁电材料来说,由于存在应力-极化耦合,即随着薄膜应力的变化,薄膜的极化特性也随之改变^[14],不同厚度的薄膜由于应力的差异可能呈现不同的电学特性,后续工作正在进行中.

4 结论

基于同步辐射的 X 射线衍射方法, 包括 X 射线衍射、X 射线反射率和倒易空间衍射用来研究 BFO 薄膜的微结构. X 射线衍射表明 BFO 薄膜是外延结

构. X 射线反射率的结果发现薄膜密度随着厚度的增加而增加, 同时薄膜表面存在数纳米的覆盖层. 倒易空间衍射图谱分析表明随着厚度的增加, BFO 薄膜由完全应变过渡到应变部分弛豫状态, 同时 BFO 从四方相转变为单斜相.

参考文献

- 1 Hur N, Park S, Sharma P A, et al. Electric polarization reversal and memory in a multiferroic material induced by magnetic fields. *Nature*, 2004, 429: 392–395
- 2 Kimura T, Kawamoto S, Yamada I, et al. Magnetocapacitance effect in multiferroic BiMnO₃. *Phys Rev B*, 2003, 67: 180401
- 3 Wang J, Neaton J B, Zheng H, et al. Epitaxial BiFeO₃ multiferroic thin film heterostructures. *Science*, 2003, 299: 1719–1722
- 4 Xu G Y, Hiraka H, Shirane G, et al. Low symmetry phase in (001) BiFeO₃ epitaxial constrained thin films. *Appl Phys Lett*, 2005, 86: 182905
- 5 Qi X D, Wei M, Lin Y, et al. High-resolution X-ray diffraction and transmission electron microscopy of multiferroic BiFeO₃ films. *Appl Phys Lett*, 2005, 86: 071913
- 6 Kim D H, Lee H N, Biegalski M D, et al. Effect of epitaxial strain on ferroelectric polarization in multiferroic BiFeO₃ films. *Appl Phys Lett*, 2008, 92: 012911
- 7 You L, Chua N T, Yao K, et al. Influence of oxygen pressure on the ferroelectric properties of epitaxial BiFeO₃ thin films by pulsed laser deposition. *Phys Rev B*, 2009, 80: 024105
- 8 Béa H, Bibes M, Barthélémy A, et al. Influence of parasitic phases on the properties of BiFeO₃ epitaxial thin films. *Appl Phys Lett*, 2005, 87: 072508
- 9 Wiemer C, Ferrari S, Fanciulli M, et al. Combining grazing incidence X-ray diffraction and X-ray reflectivity for the evaluation of the structural evolution of HfO₂ thin films with annealing. *Thin Solid Films*, 2004, 450: 134–137
- 10 Zhang H D, Li M, An Y K, et al. Thickness dependence of microstructures in La_{0.8}Ca_{0.2}MnO₃ thin films. *J Appl Phys*, 2006, 100: 013911
- 11 Li X L, Lu H B, Li M, et al. Characteristics of the low electron density surface layer on BaTiO₃ thin films. *Appl Phys Lett*, 2008, 92: 012902
- 12 Schlom D G, Chen L Q, Eom C B, et al. Strain tuning of ferroelectric thin films. *Annu Rev Mater Res*, 2007, 37: 589–626
- 13 Jiang Q, Qiu J H. The thickness dependence of ferroelectric and magnetic properties in epitaxial BiFeO₃ thin films. *J Appl Phys*, 2006, 99: 103901
- 14 Choi K J, Biegalski M, Li Y L, et al. Enhancement of ferroelectricity in strained BaTiO₃ thin films. *Science*, 2004, 306: 1005–1009

The microstructure of epitaxial BiFeO₃ thin films investigated by Synchrotron radiation X-ray diffraction

LI XiaoLong^{1*}, WANG Can², GU YueLiang¹, HE Qing¹, LÜ HuiBin², JIN KuiJuan²,
ZHOU XingTai¹ & XU HongJie¹

¹ Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201204, China;

² Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China

The microstructure of epitaxial BiFeO₃ (BFO) thin films with different thickness on SrTiO₃ substrates were studied by the Synchrotron radiation X-ray diffraction. It was shown by X-ray reflectivity that the electron density of BFO film increases with thickness; meanwhile, a capped layer of several nm is existed on the surface of the BFO films. With the thickness increasing, we found that the BFO films are changed from fully strain tetragonal phase to partly relaxed monoclinic phase.

ferroelectric thin films, microstructure, synchrotron radiation XRD

PACS: 77.84.Dy, 61.10.Kw, 82.80.Pv

doi: 10.1360/132010-768