

行政院國家科學委員會專題研究計畫期中精簡報告

新穎鐵磁/非補償面配向多鐵複合奈米結構薄膜之製作
與磁電效應之研究

**Fabrication and magnetoelectric effect of novel ferromagnet/uncompensated
aligned multiferroics nanostructured composite thin films**

計畫類別： 個別型計畫 整合型計畫

計畫編號：NSC 98-2112-M-029-001-MY3

執行期間：98年2月1日至100年7月31日

計畫主持人：張晃暉

成果報告類型(依經費核定清單規定繳交)： 精簡報告 完整報告

執行單位：東海大學物理系

中 華 民 國 99 年 5 月 30 日

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

新穎鐵磁/非補償面配向多鐵複合奈米結構薄膜之製作 與磁電效應之研究

計畫編號: NSC 98-2112-M-029-001-MY3

執行期限: 98年2月1日至100年7月31日

主持人: 張晁暉 執行機構: 東海大學物理系

摘要

本計畫執行迄今已架設高真空濺鍍系統外，並製備了多鐵 BiFeO₃ 薄膜，研究了不同實驗參數(包含壓力:5-50 mtorr; 功率: 80-180 W; 氬氧比: 3:1-9:1; 熱處理溫度: 300-600 °C; 以及膜厚:50-300 nm)及不同基板對其結構之影響。實驗結果發現在玻璃基板上，薄膜厚度需達 300 nm 以上始有空間群為 R3c 之鈣鈦礦結構 BiFeO₃ 相之形成。在 Pt/Ti/SiO₂/Si(100) 複合基板上，於膜厚為 50-300 nm，濺鍍壓力:5-15 mtorr，濺鍍功率:80-180 W，氬氧比: 3:1-9:1 與熱處理溫度:350-550 °C，皆可獲得純的單一 BiFeO₃ 相之膜。此外，吸收能譜分析顯示隨熱處理溫度增加，高價數 Fe 之含量隨之提高。最後，振動樣品測磁儀量測結果顯示這些膜於室溫且最大磁場為 1 T 下並無磁滯現象。

關鍵詞：BiFeO₃，相演化。

Abstract

Up to now, in addition to having well built simple high vacuum sputtering system, we also studied effect of experimental parameters, including thickness of 50-300 nm; pressure of 5-50 mtorr; sputtering power of 80-180 W; ratio of pressure of Ar and O₂ of 3:1-9:1; heat treatment temperature of 300-600 °C; on the structural evolution of BiFeO₃ (BFO) thin films in this project. The experimental results show that BFO phase is present for the thickness larger than 300 nm on the amorphous glass substrate. On the other hand, on the Pt/Ti/SiO₂/Si(100) substrate, pure single BiFeO₃ phase with perovskite (R3c) structure could be easier to obtain for wide experimental parameters, including thickness of 50-300 nm, sputtering pressure of 5-15 mtorr, sputtering power of 80-180 W, the ratio of pressure of Ar and O₂ of 3:1-9:1; heat treatment temperature

of 350-550 °C. The x-ray absorption analysis showed that the volume fraction of high valence of Fe ions increases with the increase of the annealing temperature. Finally, the vibrating sample magnetometer analysis showed that no magnetic hysteresis loop is observed for all samples measured at room temperature and the maximum magnetic field of 1 T.

Keywords: BiFeO₃ films; Structural evolution.

一、前言

磁電多鐵性體 (Magnetoelectric Multiferroics) 屬於基礎科學問題且具有應用牽引的前沿研究[1-6]。因此，磁電多鐵性材料具有潛在巨大的商業應用前景，同時多鐵性材料由於磁、電的自旋-晶格耦合而具有豐富的物理內涵，使其吸引了眾多研究學者極大的關注，已成為一熱門的新研究領域[1-6]。其在基礎和應用科學方面的突破，皆有著重要的意義。是故本計畫為藉由多鐵薄膜中的反鐵磁與鐵磁薄膜間之交換偏壓效應，去研究此新穎雙相奈米複合體之磁電效應。首要之務乃製作多鐵薄膜。

然而，在這些已被發現的多鐵體中，僅有 BiFeO₃ (BFO) 同時具有高於室溫的鐵電 (T_C ~ 1100 K) 與反鐵磁 (T_N ~ 640 K) 轉變溫度並於室溫可獲得高之電極化值[7]。且在所有的相關於 BiFeO₃ 研究中，其製備方法大多使用脈衝雷射沈積法 (Pulse laser deposition; PLD)，將其磊晶成長於已鍍上 SrRuO₃ 電極層之 SrTiO₃ 單晶基板上[7-13]，或使用化學溶液法 (chemical solution method) 或溶膠-凝膠法 (sol-gel method)[13-16] 鍍於 Pt/Ti/SiO₂/Si(100) 複合基板上；少數研究以磁控濺鍍法 (Magnetron Sputtering Method) 去成長 BiFeO₃[17-19]。且相關於磁控濺鍍法之研究中，製程參數對其膜結構之影響鮮少有完

整之報導。因此，本計劃此期初步目標為達製得純 BiFeO_3 薄膜，故使用磁控濺鍍法去成長 BiFeO_3 薄膜於不同基板上，首先研究不同磁控濺鍍製程參數包含磨厚、濺鍍壓力、功率、氣氛調節(氬氧比及氣壓)對 BiFeO_3 薄膜結構之影響。

二、實驗方法

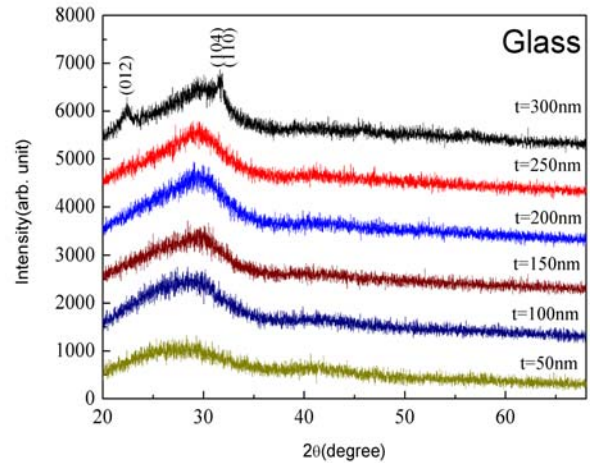
採用 $\text{Bi}_{1.2}\text{FeO}_3$ 作為靶之成分，其中 20% 之 Bi 用以補償濺鍍時之損失。以 rf 磁控濺鍍法將 BFO 膜在不同實驗參數下分別成長於玻璃基板與 Pt/Ti/SiO₂/Si(100)複合基板上。實驗製程參數包含壓力:5-50 mtorr; 功率:80-180 W; 氬氧比:3:1-9:1; 熱處理溫度:300-600 °C; 以及膜厚:50-300 nm。以 α -step 膜厚儀測其膜厚; 以 x 光繞射儀(X-ray diffraction; XRD)分析膜之晶體結構; 使用同步輻射吸收能譜儀研究膜中之鍵結。用振動樣品測磁儀測其磁性。

三、結果與討論

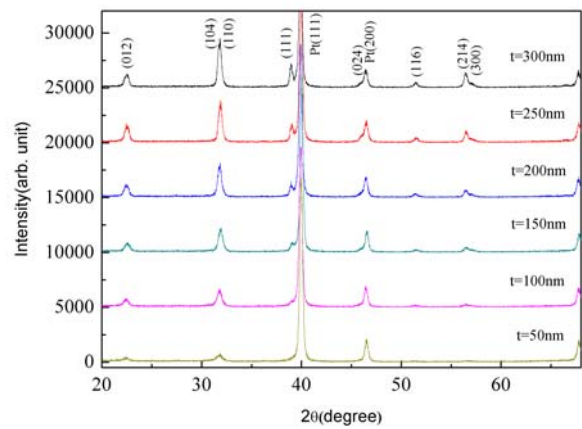
圖 1(a)與(b)分別為不同膜厚 BiFeO_3 薄膜鍍於玻璃基板與 Pt/Ti/SiO₂/Si(100)複合基板之 XRD 圖，其製程參數為壓力: 5 mtorr; 功率: 80 W; 氬氧比: 5:1; 熱處理溫度: 500 °C。由圖可知，對玻璃基板而言，在此製程參數下，薄膜厚度需達 300 nm 以上才始有空間群為 R3c 之鈣鈦礦結構 BiFeO_3 相之形成，且由繞射峰形可知，其結構之結晶性不佳。

另一方面，對 Pt/Ti/SiO₂/Si(100)複合基板而言，厚度由 50 nm 至 300 nm 之薄膜皆由屬空間群為 R3c 之鈣鈦礦(Perovskite)結構 BiFeO_3 相所組成，且無發現有第二相之存在。此外，隨著膜厚之增加， BiFeO_3 相之繞射峰隨之增強，此代表著此相之結晶性隨之變佳；且(111)繞射峰於厚度為 150 nm 處產生，隨著膜厚增加，其峰強度隨之提高，此代表著(111)取向隨膜厚增加而提高。

比較圖 1(a)與 1(b)可知，因玻璃基板無取向，故 BiFeO_3 相較不易於玻璃基板上獲得；而易於 Pt(111)/Ti/SiO₂/Si(100)複合基板上使用磁控濺鍍法製得。是故以下皆以 Pt/Ti/SiO₂/Si(100)複合基板為主，固定膜厚為 200 nm，研究製程參數對其結構之影響。



(a)



(b)

圖 1 不同膜厚 BiFeO_3 薄膜鍍於玻璃基板(a)與 Pt/Ti/SiO₂/Si(100)複合基板(b)之 XRD 圖。

圖 2 為 BiFeO_3 薄膜在不同濺鍍壓力(5-50 mtorr)下之 XRD 圖，其控制變因為功率: 80 W; 氬氧比: 5:1; 熱處理溫度: 500 °C。由圖可知，此組膜主要含有 BiFeO_3 相，在濺鍍壓力大於 15 mtorr 始有微量的 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 及 Fe_2O_3 相生成。除此之外，(111) 繞射峰隨濺鍍壓力降低增強，此說明了較低的濺鍍壓力有助於 BiFeO_3 相之(111)晶面形成與抑制雜相。故以下皆以低的濺鍍壓力(5 mtorr)，改變其他實驗參數變因，研究這些變因對其結構之影響。

圖 3 膜厚為 200 nm 之 BiFeO_3 薄膜在不同濺鍍功率下之 XRD 圖，其控制變因為壓力: 5 mtorr; 氬氧比: 5:1; 熱處理溫度: 500 °C。由圖可知，此組膜僅有 BiFeO_3 相，此代表在 80-180 W 之濺鍍功率範圍下皆可得純的 BiFeO_3 相。

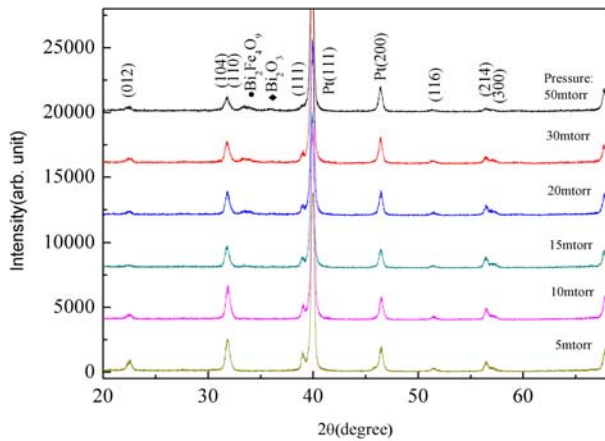


圖 2 膜厚為 200 nm 之 BiFeO_3 薄膜在不同濺鍍壓力下之 XRD 圖，其控制變因為功率: 80 W; 氬氧比: 3:1; 熱處理溫度: 500°C 。

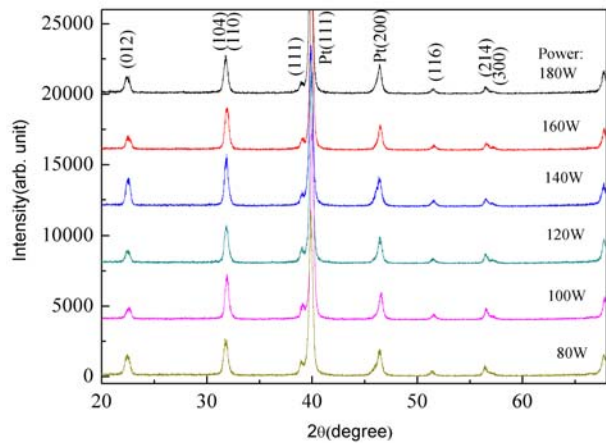


圖 3 膜厚為 200 nm 之 BiFeO_3 薄膜在不同濺鍍功率下之 XRD 圖，其控制變因為壓力: 5 mtorr; 氬氧比: 3:1; 熱處理溫度: 500°C 。

圖 4 膜厚為 200 nm 之 BiFeO_3 薄膜在不同氬氧比之 XRD 圖，其控制變因為濺鍍壓力: 5 mtorr; 濺鍍功率: 80 W; 熱處理溫度: 500°C 。由圖可知，在 3:1-9:1 之氬氧比範圍下皆可得純的 BiFeO_3 相。

圖 5 膜厚為 200 nm 之 BiFeO_3 薄膜在不同熱處理溫度之 XRD 圖，其控制變因為濺鍍壓力: 5 mtorr; 濺鍍功率: 80 W; 氬氧比: 3:1。由圖可知，熱處理溫度為 300°C 時， BiFeO_3 相尚未成長出，幾乎是基板之訊號。隨著熱處理溫度之提高， BiFeO_3 相逐漸形成，在 500°C 時有最佳結晶性之 BiFeO_3 相，熱處理溫度超過 500°C 時，即有微量 Fe_2O_3 相之形成。

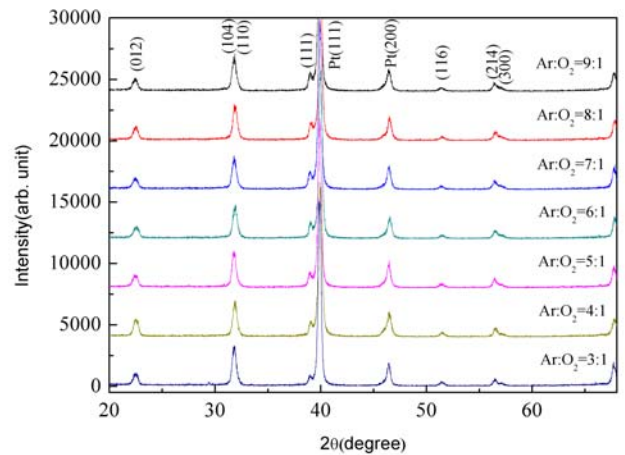


圖 4 膜厚為 200 nm 之 BiFeO_3 薄膜在不同氬氧比之 XRD 圖，其控制變因為濺鍍壓力: 5 mtorr; 濺鍍功率: 80 W; 熱處理溫度: 500°C 。

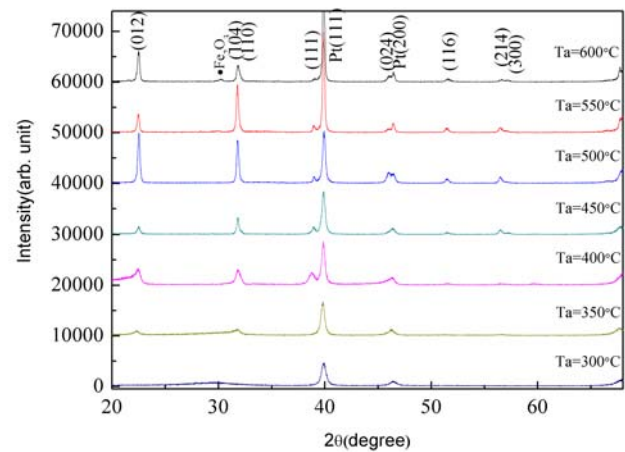
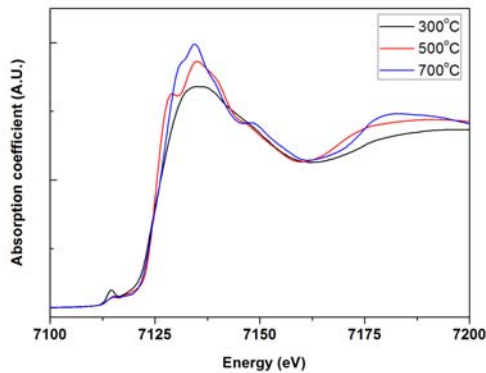


圖 5 膜厚為 200 nm 之 BiFeO_3 薄膜在不同熱處理溫度之 XRD 圖，其控制變因為濺鍍壓力: 5 mtorr; 濺鍍功率: 80 W; 氬氧比: 3:1。

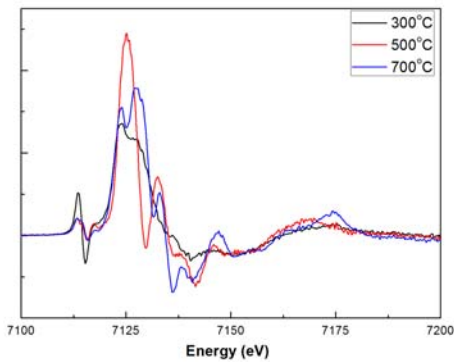
圖 6 膜厚為 200 nm 之 BiFeO_3 薄膜在不同熱處理溫度之吸收能譜圖(a)及其係數對能量微分圖(b)。由圖可知，在能量為 7112 eV 及 7125 eV 附近的吸收峰有隨溫度增加而向右移動的趨勢，此為化學位移(Chemical Shift)之現象。此表示 Fe 之價數隨之增加。為方便分析，將此係數對能量微分圖，得圖 6(b)。由圖可知，在無論能量為 7112 或是 7125 附近之吸收峰皆有隨溫度增加往高能量移動之現象，此表示有較高價態的鐵離子形成，或是其量之增加。

圖 7 膜厚為 200 nm 之 BiFeO_3 薄膜在不同熱處理溫度之 M-H 曲線圖。由圖可知，這些膜於室溫且最大磁場為 1 T 下並無磁滯現象。

此可能為這些膜皆是等方性的反鐵磁膜，且非 BiFeO_3 相中之鐵離子(Fe^{2+} 及 Fe^{3+})，故無磁滯現象。

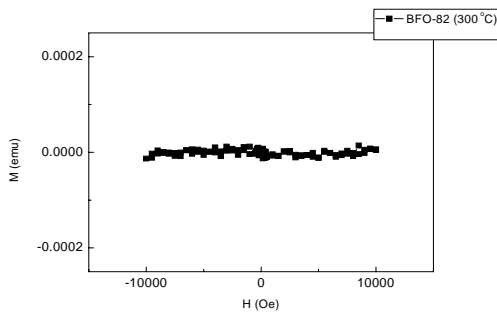


(a)

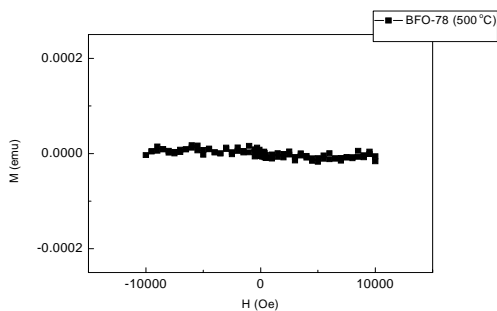


(b)

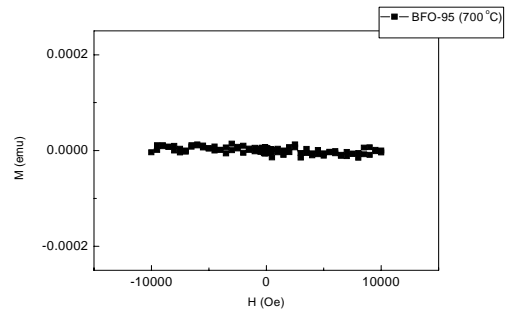
圖 6 膜厚為 200nm 之 BiFeO_3 薄膜在不同熱處理溫度之吸收能譜圖。



(a) 300 °C



(b) 500 °C



(c) 700 °C

圖 7 膜厚為 200nm 之 BiFeO_3 薄膜在不同熱處理溫度之 M-H 曲線圖。

四、未來工作

1. 研究不同基板、底電極及元素(La, Gd, Ti, Mn, Nb 等)摻雜效應對 BiFeO_3 薄膜結構與其磁與電特徵的影響。
2. 由上面經驗中找出最佳結構與電性 BFO 膜，鍍上鐵磁層研究 BFO 與不同材料之鐵磁層間之交換偏壓效應(Exchange Bias effect)以及磁電效應(Magnetoelectric Effect)。

Acknowledgement

I would like to acknowledge support from National Science Council of ROC under grant No. NSC-98-2112-M-029-001-MY3.

References

- [1] W. Eernstein, N.D. Mathur, and J.F. Scott, Nature 442, 759 (2006).
- [2] Manfred Fiebig, J. Phys. D: Appl. Phys. 38, R123 (2005).
- [3] H. Zheng et al., Science 303, 661 (2004).
- [4] R. Ramesh and N. A. Spaldin, Nature Mater. 6, 21 (2007).
- [5] M. Bibes and A. Barthelemy, Nature Mater. 7, 425 (2008).
- [6] G.Catalan and J.F. Scott, Adv. Mater. 21, 2463 (2009).
- [7] J. Wang et al., Science 299, 1719 (2003).
- [8] J. Dho et al. Adv. Mater. 18, 1445 (2006).
- [9] H. Bea et al., Appl. Phys. Lett. 89, 242114 (2006).
- [10] L. W. Martin et al., Appl. Phys. Lett. 91, 172513 (2007).
- [11] Y. H. Chu et al., Nature Mater. 7, 478 (2008).
- [12] H. Bea et al., Phys. Rev. Lett. 100, 017204

- (2008).
- [13] T. Zhao et al., *Nature Mater.* 5, 823 (2006).
- [14] H. Uchid et al., *J. Appl. Phys.* 100, 014106 (2006).
- [15] H. Naganuma, J. Miura, and S. Okamura, *Appl. Phys. Lett.* 93, 052901 (2008).
- [16] Q.H. Jiang et al., *Appl. Phys. Lett.* 95, 012909 (2009).
- [17] C.C. Lee et al., *Appl. Phys. Lett.* 91, 202902 (2007).
- [18] R.R. Das et al., *Appl. Phys. Lett.* 88, 242904 (2006).
- [19] J. Wu and J. Wang, *Acta Mater.* 58, 1688 (2010).