

$\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_{3\pm\delta}$ 薄膜的快速制备及铁电性

石玉君 张旭 秦雷 金魁 袁洁 朱北沂 竺云

Rapid preparations of $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_{3\pm\delta}$ thin films and their ferroelectric properties

Shi Yu-Jun Zhang Xu Qin Lei Jin Kui Yuan Jie Zhu Bei-Yi Zhu Yun

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 65, 058101 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.058101

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.058101>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I5>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

Co 含量对 $\text{Bi}_6\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{Ti}_3\text{O}_{18}$ 样品多铁性的影响

[Effects of Co-doping on multiferroic properties of \$\text{Bi}_6\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{Ti}_3\text{O}_{18}\$ ceramics](#)

物理学报.2015, 64(21): 217701 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.217701>

SnO_2 量子点/石墨烯复合结构的合成及其光催化性能研究

[Synthesis of \$\text{SnO}_2\$ quantum dots/graphene composite and its photocatalytic performance](#)

物理学报.2015, 64(7): 078102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.078102>

Pr 含量对 $\text{Bi}_5\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Ti}_3\text{O}_{15}$ 室温多铁性的影响

[Effect of doping Pr on multiferroic properties of \$\text{Bi}_5\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Ti}_3\text{O}_{15}\$ ceramics at room temperature](#)

物理学报.2014, 63(14): 147701 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.147701>

Si 掺杂 HfO_2 薄膜的铁电和反铁电性质

[Ferroelectric and antiferroelectric properties of Si-doped \$\text{HfO}_2\$ thin films](#)

物理学报.2014, 63(11): 117703 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.117703>

花状硫化铜级次纳米结构的制备及可见光催化活性研究

[Preparation of flower-like CuS hierarchical nanostructures and its visible light photocatalytic performance](#)

物理学报.2013, 62(15): 158104 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.158104>

$\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_{3\pm\delta}$ 薄膜的快速制备及铁电性*

石玉君¹⁾²⁾ 张旭²⁾ 秦雷³⁾ 金魁²⁾ 袁洁²⁾ 朱北沂²⁾ 竺云^{1)†}

1) (天津师范大学物理与材料科学学院, 天津 300387)

2) (中国科学院物理研究所, 北京凝聚态国家实验室, 北京 100190)

3) (北京信息科技大学, 传感器技术研究中心, 北京 100101)

(2015年11月16日收到; 2015年12月23日收到修改稿)

样品的制备是对影响样品质量的各个工艺参数进行优化的过程. 传统的试错法是对各个参数逐个进行尝试, 需要的周期较长. 与传统的单参数尝试法相比, 高通量样品制备方法可以对参数实现并行筛选, 因而极大地缩短了优化工艺所需的时间. 本工作借助高通量制备方法成功实现系列镧掺杂 BiFeO_3 薄膜的快速优化, 包括对烧结温度、镧元素含量和高温固态反应气氛等关键工艺参数的快速筛选, 同时分析了不同生长条件下样品的结构并测试了其铁电性. 实验结果表明: 1) 560°C 烧结可得到单相薄膜; 2) 测量不同 La 含量样品的铁电性, 发现当 $E = 75 \text{ kV/cm}$ 时, La = 15% 的样品剩余极化值 ($2Pr$) 最大, 约为 $26.7 \mu\text{C/cm}^2$; 3) 在纯氧气氛下烧结有助于得到结晶性更好的单相 $\text{Bi}_{0.75}\text{La}_{0.25}\text{FeO}_{3\pm\delta}$ 薄膜, 并且能够提高薄膜的铁电性.

关键词: 高通量制备, 溶胶凝胶法, $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_{3\pm\delta}$ 薄膜, 铁电性

PACS: 81.16.Be, 77.55.fp, 77.80.-e

DOI: 10.7498/aps.65.058101

1 引言

近年来, 人们追求低能耗、高存储密度、高读写速度的新型多功能电子功能器件的热情不断上涨, 因此多铁材料引起了人们广泛的关注^[1]. 多铁材料是指具有铁电(反铁电)、铁磁(反铁磁)以及铁弹性两种或两种以上自发极化行为的材料体系^[2]. 在这类材料中, 由于电、磁以及弹性等特性的共存, 能够产生磁电耦合等一系列丰富多彩的物理现象^[3].

在实际应用与研究领域中, 各种铁电材料引起了人们极大的关注, 如在金属-铁电-半导体场效应晶体管(MFS-FET)的铁电场效应中, $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ (PZT) 作为铁电材料被广泛应用^[4]; 在 P-I-N 结的探索性研究中, 把具有钙钛矿结构的铁电体 $(\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})\text{TiO}_3$ (BST) 作为中间的栅极材料, 实现了性能优异的全氧化物结构的 P-I-N 结^[5]. BiFeO_3 (BFO) 是目前唯一的铁电居里温

度 (1103 K)^[6] 和反铁磁奈尔转变温度 (643 K)^[7] 远高于室温的材料, 并在室温存在显著的本征剩余极化^[8], 因此 BFO 成为自旋电子学、数据存储媒介等^[9] 新型多功能电子器件研究中的翘楚^[1], 它在多铁性材料中的重要性可以与 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (YBCO) 在高温超导材料中的地位相比拟^[10]. 然而, BFO 中氧空位和 Fe 原子的价态波动 (Fe^{3+} 与 Fe^{2+} 之间的转变) 造成大的漏电, 导致不能很好地测量其本征铁电性^[11]. 2006 年, 富士通微电子有限公司利用 Mn 掺杂降低了 BFO 的漏电, 并由此实现了 65 nm 的铁电随机存储器, 即利用化学掺杂可以降低漏电流. 目前对 BFO 掺杂改性的研究主要集中在 A 位 (Bi) 的 La, Nd 等^[12,13] 稀土元素, 和 B 位 (Fe) 的 Mn, Sc 等^[14,15] 元素掺杂. 但对于复杂多元功能性氧化物材料而言, 性能的优化除了元素掺杂外, 还与制备工艺中诸多因素相关. 如以上提到, Fe 容易发生还原反应导致变价, 它的缺陷化学反应方程为 $\text{V}_\text{O}^\times + 2\text{Fe}^{3+} \longleftrightarrow \text{V}_\text{O} + 2\text{Fe}^{2+}$,

* 国家自然科学基金 (批准号: 11474338, 51001081) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: wdxzy@mail.tjnu.edu.cn

因此一种可能的做法是研究在纯氧气氛中烧结是否可以有效抑制BFO氧空位的产生,从而降低其漏电流^[16].然而在已有的关于不同烧结气氛实验报道中,并未得到与预测相同的结论.如2009年,Simões等^[17]在空气、氧气和氮气中制备BFO薄膜,得到空气烧结的样品铁电性能优于氧气和氮气,这是因为在后两种烧结气氛中生成了杂相.对掺杂的BFO薄膜进行热处理气氛的研究鲜有报道,并且预测结果与实验结论不符合,表明烧结气氛与性能之间的关系有待进一步研究.

在传统的工艺优化过程中,实验往往要依据控制变量原则进行,每次只能变化众多实验参数中的一个,即试错法.这使得实验周期冗长而单调,尤其对多参量过程的制备工艺,其优化过程的工作量极其繁重.同时考虑到实验过程中可能存在的不可控因素,这些因素会降低样品间比较的可信度,从而影响优化过程.所以,如何缩短实验周期、快速筛选实验结果,并确保每次结果的可对比性是实验工作者们亟待解决的问题.近几年,一种快速、高效的实验手段——高通量技术正在成长起来,可为上述问题的解决提供方向.高通量技术致力于大量样本或过程的快速筛选^[18].基于高通量思想的样品生长技术可以快速合成大量样品,例如,多源共沉积薄膜生长技术实现了薄膜在单一衬底上成分呈连续变化,可以建立更加准确细致的相图.组合材料生长技术的特点是可快速创建“样本库”,其中的样品包含着材料各参数的变化,特别是构成化合物成分的高覆盖度.样品制备后,对“样本库”进行快速表征,进而得到大量数据,用以分析筛选.需要强调的是,基于高通量思想的技术,避免或减少了生长和测试过程中随机因素带来的影响,所得系列数据具备高度的可比较性,所形成数据库的可信度也较高.高通量最初的应用是在制药工业^[19-22],现在已被广泛应用于各种材料研究^[18],譬如有机涂层^[23],传感器^[24]、无机材料^[25]和功能材料等^[26,27].近年来高通量更是用于探索新材料,如人们利用组合薄膜技术在SiO₂/Si上沉积出了成分连续变化的Fe-B二元薄膜,并首次在该体系中发现了超导迹象,在实验上验证了基于第一性原理理论计算的结果^[28].

本文基于高通量思想,采用溶胶凝胶法生长Bi_{1-x}La_xFeO₃(BLFO)薄膜,其中 $x = 0, 5\%, 10\%, 15\%, 20\%$ 和 25% ,并研究不同烧结气氛对掺杂样

品的结构以及性能的影响.溶胶凝胶法相比磁控溅射与脉冲激光沉积制备薄膜,具有化学均匀性好,成本低等特点^[29],是工业生产上十分青睐的生长薄膜的方法.它还可以快速制备大量待烧样品,有利于研究不同烧结条件对样品结构以及性能的影响.

2 实验

实验以硝酸铁(Fe(NO₃)₃·9H₂O)、硝酸铋(Bi(NO₃)₃·5H₂O)和硝酸镧(La(NO₃)₃·6H₂O)为溶质,以乙二醇甲醚(C₃H₈O₂)为溶剂.根据La的不同掺杂量,按照La:Bi:Fe = $x : (1.05 - x) : 1$ 的物质的量(0.05 mol的Bi过量是以补偿高温下Bi的挥发)称取溶质原料,一同溶于10 mL乙二醇甲醚中.搅拌30 min后加入一滴乙醇胺(C₂H₇NO)以调节溶液pH值,再充分搅拌30 min加入5 mL冰乙酸(C₂H₄O₂)以调节溶液黏度.室温下继续搅拌至充分溶解,得到棕红色溶液A.称取2 g聚乙烯吡咯烷酮((C₆H₉NO)_n, PVP),溶解在无水乙醇(C₂H₆O)和N-N二甲基甲酰胺(C₃H₇NO, DMF)的混合溶液中,搅拌2 h使PVP完全溶解,得到无色透明B溶液.最后将A溶液逐滴滴入到B中,再搅拌16—18 h得到稳定的BLFO溶液.即便将溶液放置两个星期,溶液性质依然保持稳定.

实验采用旋涂法在Pt/SiO₂/Si(111)衬底上制备薄膜,其中Pt是用来测量铁电性能的底电极.调节匀胶机转速,在400 r/min的低转速下匀胶10 s后,在7000 r/min的高转速下,匀胶20 s.然后将样品放入120 °C烘箱烘干.重复上述匀胶过程20次,可获得所需厚度的BLFO薄膜.最后放入五温区管式炉中烧结.研究纯氧气氛对样品性能影响时,先将管式炉石英管抽真空至10⁻⁵ mbar(1 mbar = 100 Pa),再向管中充入一定量高纯氧气,保证在高温烧结时石英管内为1 atm.随后设置7 h升至所需温度,保持30 min后自然降温.

利用IP68-02001型表面分析仪测量薄膜厚度,测得BLFO薄膜厚度为400 nm.采用磁控溅射法,制备顶电极与底电极.利用多孔金属掩模板制备顶电极,将其放置在样品表面进行溅射,掩模板上的小孔直径分别为0.1和0.2 mm.溅射时,腔体内氩气压强为1 Pa,控制溅射时间为90 s,所得的Pt电极厚度为70 nm.铁电性能测试示意图如图1所示.

测量时, 探针压在顶电极上. 其中两电极距离为 d , 膜厚为 t , $d \gg t$, 施加电压时电场穿过薄膜, 即红线走向, 所以认为顶电极与底电极形成两平行板电容器串联模式, 即 $C = C_1 \times C_2 / (C_1 + C_2)$. 所有测试均在室温条件下进行.

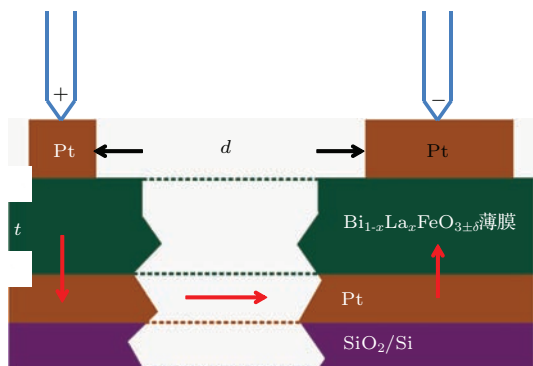


图1 (网刊彩色) BLFO 薄膜铁电性能测试示意图
Fig. 1. (color online) Illustration of testing the ferroelectric property.

3 结果与讨论

3.1 BLFO 薄膜结构

样品的 X 射线衍射 (XRD) 图谱利用日本理学仪器公司的 Ultima IV 型 X 射线衍射仪进行测试.

摸索成相温度时, 采用五温区管式炉, 如图 2(a) 所示. 每个温区设置不同温度 (从 400 °C 起, 温区间以 80 °C 间隔依次上升), 空气气氛烧结. 传统单温区炉摸索成相温度时, 每次只能变化一个温度, 制备周期长, 且样品间不具备对比性. 图 2(b) 为未掺杂的 BFO 薄膜样品在不同烧结温度下的 XRD 图谱, 图中不同的颜色对应五温区炉不同的温区, 即 400 °C 对应 1 区, 480 °C 对应 2 区, 以此类推. 由此可见, 基于高通量理念的五温区炉可以快速制备大量样品, 一次成型, 即具有快速、高效的特点, 同时也使得样品间具有很强的对比性. 从 XRD 图谱中可以发现, 400 °C 时只出现少量 BFO 峰; 480 和 560 °C 时, 图谱中除基片与 K_β 衍射峰外, 所有衍射峰均为 BFO 峰, 没有杂相产生; 随着温度继续升高, 杂相逐渐出现; 当温度为 720 °C 时, 由于烧结温度过高加速了 Bi 氧化物的挥发, 使得 Bi_2O_3 量减少 [30], 导致 Fe_2O_3 富积并可能生成 $Bi_2Fe_4O_9$ 杂相. 从图 2(b) 可以得出, 当烧结温度为 480 和 560 °C 时, 都可制备出纯相的 BFO 薄膜样品, 说明 BFO 薄膜的成相温度大约在 480—560 °C 之间, 成

相区间较宽. 在成相区间内, 温度越高样品结晶性能越好, 所以选择 560 °C 为后续掺杂以及纯氧气氛下实验的烧结温度. 图 2(c) 是在 560 °C 烧结温度下 $Bi_{1-x}La_xFeO_3$ 薄膜的 XRD 图谱, $x = 0, 5\%, 10\%, 15\%, 20\%$ 和 25% . 将所有掺杂样品放置同一管式炉不同区域中, 设置相同烧结温度为 560 °C, 有利于不同样品之间的对比. 从图 2(c) 中可以看出, 所有掺杂样品均为纯相.

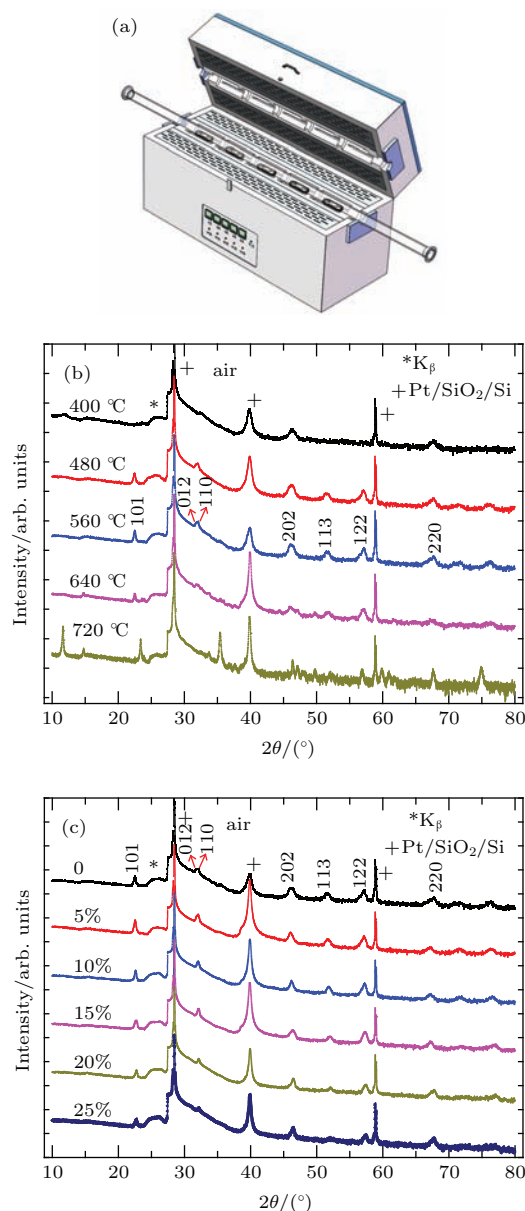


图2 (网刊彩色) (a) 五温区炉示意图; (b) $BiFeO_3$ 薄膜在不同烧结温度下的 XRD 图谱; (c) 560 °C 烧结温度下, BLFO 薄膜随 La 掺杂变化的 XRD 图谱

Fig. 2. (color online) (a) The illustration of five temperature zone tube furnace; (b) XRD patterns of thin films of BFO at different annealing temperature; (c) BLFO at different La doping level under 560 °C.

图3给出BLFO薄膜在 ab 面和 c 方向上的晶格常数随La掺杂的变化关系. 我们在不同掺杂浓度下制备多个样品, 得到多组数据. BFO在室温下属六方晶系, 其空间群为 $R3C$, ab 面晶格常数 $a = b$ 约为 5.58 \AA , c 轴晶格常数约为 13.90 \AA ^[31]. 对比我们的计算结果, $x = 0$ 样品的 a 平均值为 5.58 \AA , 与文献报道一致; 而 c 平均值为 13.85 \AA , 小于文献报道. 从图3看出, a 值在低掺杂区域随着La掺杂量的增多而加大, 在15%处有最大值, 约为 5.59 \AA ; 而 c 值随La掺杂则是逐渐减小, 在La = 25%时为 13.78 \AA . 这个结论与所测得的XRD图谱结论一致, 相应晶面峰出现的角度随掺杂量的增大向高角度偏移, 原因是 La^{3+} (1.16 \AA)的离子半径比 Bi^{3+} (1.17 \AA)的要小.

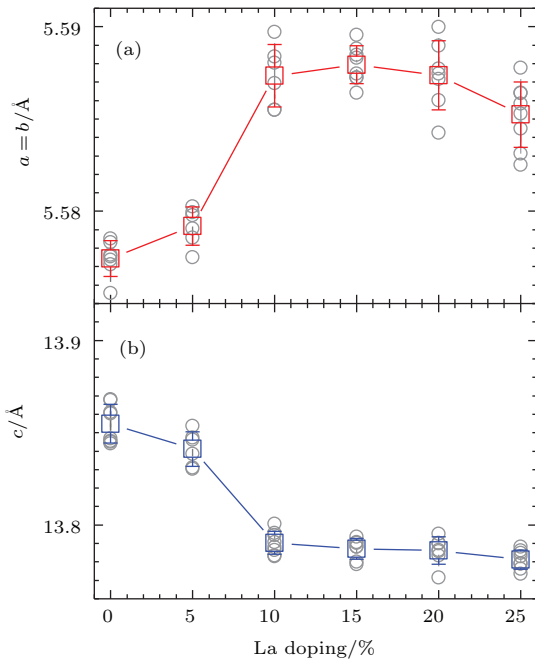


图3 (网刊彩色) BLFO薄膜晶格常数随La掺杂量的变化关系 (a) a, b , (b) c 方向 其中灰色空心点代表多次测量的数据, 红色与蓝色正方形空心点为统计平均值, 误差计算公式为

$$\sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (X_i - \mu)^2}, \mu \text{ 为每组数据平均值}$$

Fig. 3. (color online) Dependence of lattice constants of BLFO thin films on the La-doping concentration: (a) a, b and (b) c direction. The gray circles are the measurement data and the red and blue square lines are the average values. Here, error bar is obtained by the formula

$$\sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (X_i - \mu)^2}, \text{ and } \mu \text{ is the average.}$$

3.2 BLFO薄膜铁电性的研究

图4(a)—(d)为 $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ 薄膜的电滞回线图, 其中 $x = 10\%, 15\%, 20\%$ 和 25% . 图4(e)是

各掺杂样品在不同测试电场下的剩余极化值. 我们利用Radiant Precision Workstation铁电测试仪来测量样品铁电性. 从图4(e)中可以看出, 当测试电场为 $E = 75 \text{ kV/cm}$, La = 15%的样品剩余极化值($2Pr$)约为 $26.7 \mu\text{C/cm}^2$, 这个结果与 ab 面晶格常数 a 或 b 在La = 15%出现最大值相对应; 15%掺杂量样品在不同电场下都表现出了最大的 $2Pr$, 由此我们得出, La = 15%为最佳掺杂. 虽然La = 15%的样品得到了较大的 $2Pr$, 但从电滞回线图形上看, 随着电场加大(25—75 kV/cm), 回线图形有明显的畸变现象. 随着La掺杂量进一步增多, 畸变现象减弱, 这主要是因为La的替代效应使得高温下Bi的挥发减小, 一定程度上抑制了空位缺陷的产生, 从而降低了空位缺陷引起的漏电. 但随着La掺杂量增多的同时剩余极化值也在变小, 一种可能的原因是随着La取代Bi的增加, Bi离子中6s轨道的孤对电子化学活性降低^[32], 导致铁电性的降低, 从而表现出较小的剩余极化值.

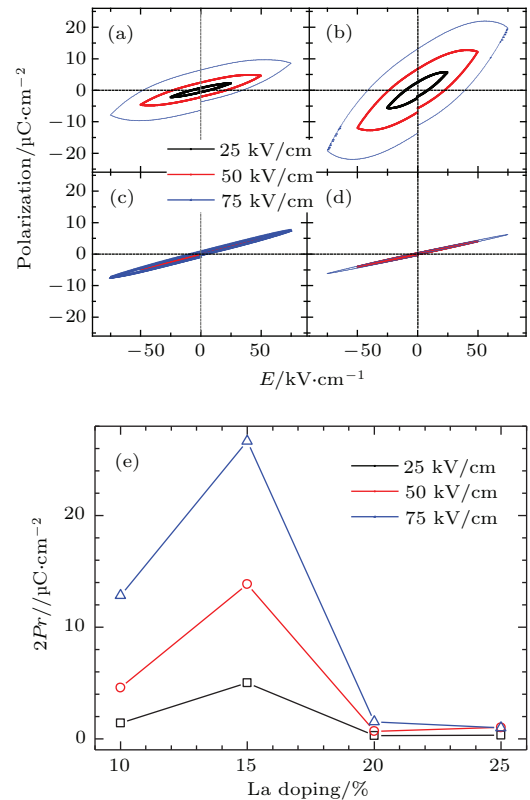


图4 (网刊彩色)(a), (b), (c)和(d)分别为La = 10%, 15%, 20%和25%的 $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ 薄膜在不同测试电场下的电滞回线图; (e)各掺杂样品在不同测试电场下的剩余极化值

Fig. 4. (color online) The P - E hysteresis loops of BLFO thin films for (a) La = 10%, (b) La = 15%, (c) La = 20%, (d) La = 25%; (e) the values of $2Pr$ versus the doping level of La.

3.3 Bi_{0.75}La_{0.25}FeO_{3±δ} 薄膜在不同烧结气氛下铁电性能的研究

以上研究了La不同掺杂对BFO薄膜铁电性能的影响. 研究表明, 对于BFO薄膜大的漏电主要是由材料制备过程中Fe³⁺转变为Fe²⁺所产生的氧空位引起的. 如何有效抑制氧空位的产生, 一个可能的途径是增加烧结气氛中的氧含量, 从而降低BFO薄膜的漏电. 图5是Bi_{0.75}La_{0.25}FeO₃薄膜在空气和纯氧气氛下热处理得到的XRD图谱与电滞回线图. 从图5(a)和(b)两图看出, 两种烧结气氛都生成了单一相, 没有杂相. 从衍射峰强度来看, 纯氧气氛下的样品峰强度明显高于空气气氛, 且衍射峰的半高宽更窄. 从图5(b)还可以看出, 氧气中烧结的样品在(101)方向呈现出明显的取向性, 从而减小了晶畴间的空隙, 有助于降低其漏电. 以上

结果和分析表明, 纯氧条件下烧制的样品结晶性比空气的要好. 对比图5(c)和(d)电滞回线图可以看出, 不同的烧结气氛对铁电性能的影响很大. 当测试电压为150 kV/cm时, 空气中样品的剩余极化值(2Pr)为9 μC/cm², 而纯氧气氛样品的2Pr值为11.3 μC/cm². 从电滞回线图的形状来看, 空气样品在高电场下漏电较大, 电滞回线图出现畸变; 而纯氧样品的回线图更加饱满, 并能承受住更高的电压. 氧气中烧结的样品, 在一定程度上弥补了氧空位造成的缺陷, 这为减小漏电提供了一条可行的方法. 以上这些实验数据与分析可以说明两点: 一是纯氧气氛比空气条件下烧制的样品具有更好的结晶性; 二是在纯氧气氛下烧制的样品, 内部氧空位少, 从而缺陷少, 表现出了更好的铁电性能. 对于器件而言, 改善漏电与保持器件的稳定性是优先考虑的因素.

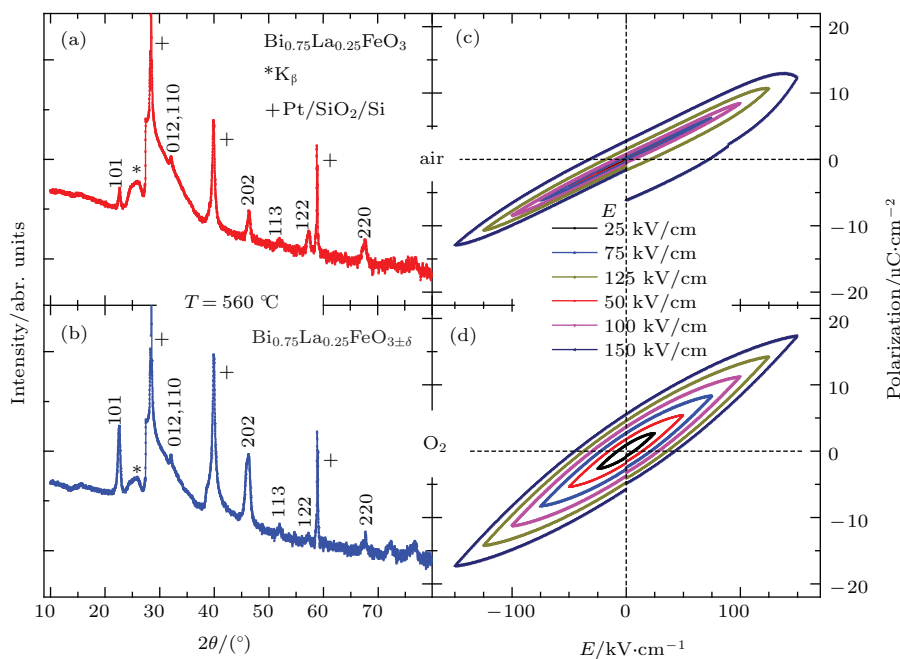


图5 (网刊彩色) (a), (b)为Bi_{0.75}La_{0.25}FeO_{3±δ}薄膜分别在空气与纯氧气氛中烧结样品的XRD图谱; (c), (d)为样品相应的电滞回线图

Fig. 5. (color online) XRD patterns (a) and (b), *P*-*E* hysteresis loops (c) and (d) of Bi_{0.75}La_{0.25}FeO_{3±δ} thin films measured in both air and oxygen, respectively.

4 结 论

基于高通量制备思想和溶胶凝胶方法在Pt/SiO₂/Si(111)衬底上快速制备了系列不同温度、不同La掺杂以及不同烧结气氛下的Bi_{1-x}La_xFeO_{3±δ}薄膜. 其中, 当x = 15%时, 铁电测试得到最大的剩余极化值(2Pr), 约为

26.7 μC/cm², 这可能与晶格常数*a*, *b*值在15%处最大有关. 实际上我们所测得的电滞回线并不饱和, 这主要是因为Fe离子的变价, 产生了氧空位, 导致较大的漏电, 从而有不饱和的现象产生, 但这也为日后工作的优化提供了方向. 通过研究在空气与纯氧气氛下烧制的Bi_{0.75}La_{0.25}FeO_{3±δ}薄膜对结构以及铁电性能的影响, 得到纯氧下烧制样品的结晶性能优于空气, 同时表现出良好的铁电性, 不仅

剩余极化值高于空气样品, 而且电滞回线图形要更加饱满, 这说明在纯氧中烧结可以抑制或补偿氧空位, 从而得到性能更佳的样品. 我们借助高通量思想研究了掺杂与不同烧结气氛对BFO薄膜铁电性能的影响, 快速给出了BFO铁电薄膜优化的方向, 为今后进一步提高BFO相关器件的性能打下了基础. 该工作中的实验方法也可以推广应用到其他多元多参量材料体系的优化和筛选工艺中.

参考文献

- [1] Yao X F, Zhang J X 2014 *Physics* **43** 227 (in Chinese) [姚携菲, 张金星 2014 物理 **43** 227]
- [2] Hill N A 2000 *J. Phys. Chem. B* **104** 6694
- [3] Yu P, Zhang J X 2013 *Progress in Physics* **33** 369 (in Chinese) [于浦, 张金星 2013 物理学进展 **33** 369]
- [4] Chen B, Yang H, Miao J, Zhao L, Xu B, Dong X L, Cao L X, Qiu X G, Zhao B R 2005 *Chin. Phys. Lett.* **22** 697
- [5] Yuan J, Wu H, Cao L X, Zhao L, Jin K, Zhu B Y, Zhu S J, Zhong J P, Miao J, Xu B, Qi X Y, Qiu X G, Duan X F, Zhao B R 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 102113
- [6] Kaczmarek W, Pajak Z, Polomska M 1975 *Solid State Commun.* **17** 807
- [7] Yudin V M 1966 *Soviet Physics Solid State, USSR* **8** 217
- [8] Wen X L, Chen Z, Lin X, Niu L W, Duan M M, Zhang Y J, Dong X L, Chen C L 2014 *Chin. Phys. B* **23** 117703
- [9] Lin P T, Li X, Zhang L, Yin J H, Cheng X W, Wang Z H, Wu Y C, Wu G H 2014 *Chin. Phys. B* **23** 047701
- [10] Zhang J X, Yu P 2013 *Journal of the Chinese Ceramic Society* **41** 905 (in Chinese) [张金星, 于浦 2013 硅酸盐学报 **41** 905]
- [11] Smolenskii G A, Agranovskaia A I, Popov S N, Isupov V A 1958 *Soviet Physics-Technical Physics* **3** 1981
- [12] Lee Y H, Wu J M, Lai C H 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 042903
- [13] Yuan G L, Or S W, Liu J M, Liu Z G 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 052905
- [14] Singh S K, Ishiwara H, Maruyama K 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 262908
- [15] Dutta D P, Mandal B P, Naik R, Lawes G, Tyagi A K 2013 *J. Phys. Chem. C* **117** 2382
- [16] Lei T Y, Sun Y Y, Ren H, Zhang Y, Cai W, Fu C L 2014 *Surface Technology* **43** 129 (in Chinese) [雷天宇, 孙远洋, 任红, 张玉, 蔡苇, 符春林 2014 表面技术 **43** 129]
- [17] Simões A Z, Riccardi C S, Dos Santos M L, Garcia F G, Longo E, Varela J A 2009 *Mater. Res. Bull.* **44** 1747
- [18] Green M L, Takeuchi I, Hattrick-Simpers J R 2013 *J. Appl. Phys.* **113** 231101
- [19] Terrett N K, Gardner M, Gordon D W, Kobylecki R J, Steele J 1995 *Tetrahedron Report* **51** 8135
- [20] Pescarmona P P, van der Waal J C, Maxwell I E, Maschmeyer T 1999 *Catal. Lett.* **63** 1
- [21] Thompson L A, Ellman J A 1996 *Chem. Rev.* **96** 555
- [22] Merrifield R B, Stewart J M 1965 *Nature* **207** 522
- [23] Chisholm B J, Webster D C 2007 *J. Coat. Technol. Res.* **4** 1
- [24] Potyrailo R A, Mirsky V M 2008 *Chem. Rev.* **108** 770
- [25] Koinuma H, Takeuchi I 2004 *Nat. Mater.* **3** 429
- [26] Xiang X D, Sun X D, Briceno G, Lou Y L, Wang K A, Chang H Y, Wallace-Freedman W G, Chen S W, Schultz P G 1995 *Science* **268** 1738
- [27] Takeuchi I, van Dover R B, Koinuma H 2002 *MRS Bull.* **27** 301
- [28] Jin K, Suchoski R, Fackler S, Zhang Y, Pan X, Greene R L, Takeuchi I 2013 *APL Mater.* **1** 042101
- [29] Cao M M, Zhao X R, Duan L B, Liu J R, Guan M M, Guo W R 2014 *Chin. Phys. B* **23** 047805
- [30] Zhang H, Liu F M, Ding P, Zhong W W, Zhou C C 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 2078 (in Chinese) [张嫒, 刘发民, 丁芑, 钟文武, 周传仓 2010 物理学报 **59** 2078]
- [31] Arnold D C, Knight K S, Morrison F D, Lightfoot P 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 027602
- [32] Chaudhari Y, Mahajan C M, Singh A, Jagtap P, Chatterjee R, Bendre S 2015 *J. Magn. Magn. Mater.* **395** 329

Rapid preparations of $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_{3\pm\delta}$ thin films and their ferroelectric properties*

Shi Yu-Jun¹⁾²⁾ Zhang Xu²⁾ Qin Lei³⁾ Jin Kui²⁾ Yuan Jie²⁾ Zhu Bei-Yi²⁾ Zhu Yun^{1)†}

1) (College of Physics and Materials Science, Tianjin Normal University, Tianjin 300387, China)

2) (Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

3) (Research Center of Sensor Technology, Beijing Information Science & Technology University, Beijing 100101, China)

(Received 16 November 2015; revised manuscript received 23 December 2015)

Abstract

Multiferroic materials exhibiting the features of ferroelectricity, ferromagnetism and even ferroelasticity simultaneously have attracted much attention because of their vast potential applications in multifunctional devices as well as their interesting physical connotations. BiFeO_3 (BFO) is the multiferroic material most studied because it has only single phase of multiferroic oxide with giant remanent polarization above room temperature. Although BFO has many excellent advantages, the large leakage current is a chief obstacle for its practical application in some devices. As is well known, the leakage current of BFO is due to the valence transformation from Fe^{3+} to Fe^{2+} which results in the oxygen vacancy defect and low ferroelectric properties. Some experiments have confirmed that substituting some cations at A site (Bi) or B site (Fe) can improve the multiferroic property of BFO. In addition, we can reduce the leakage current by increasing the oxygen pressure to compensate for the vacancy defect during annealing. In the present work, we employ the sol-gel method which has been widely used in industries to prepare lanthanum doped BFO thin films (La = 0, 5%, 10%, 15%, 20% and 25%) (BLFO) and $\text{Bi}_{0.75}\text{La}_{0.25}\text{FeO}_{3\pm\delta}$ thin films separately in air and pure oxygen annealing atmosphere. And we are to achieve the optimal ferroelectric properties of BFO thin films. The traditional trial-and-error method which is used to check the value of a certain parameter one by one always takes rather long time. The high throughput methodology can screen the parameters simultaneously, which greatly reduces the optimizing time. Employing the high throughput methodology, we successfully realize a faster optimizing process to achieve the strongest ferroelectric property in La-doping BFO thin film. We analyze the structures and the ferroelectric properties of the samples grown in different conditions, such as the annealing temperature, the concentration of La-doping and the annealing atmosphere, etc. Results are as follows. 1) The optimal annealing temperature for achieving a single phase thin film is around 560 °C. X-ray diffraction patterns show that all the samples, including La-doping thin films with different concentrations, are of perfect single phase. $\text{Bi}_{0.75}\text{La}_{0.25}\text{FeO}_{3\pm\delta}$ thin films are prepared separately in air and pure oxygen annealing atmosphere. 2) We calculate the lattice constants for all the doping samples of BLFO. With the increase of La-doping concentration, both a and b values reach the largest lattice constants of $a = b = 5.59 \text{ \AA}$ at La=15%. 3) Among all the doping samples, the sample with a La-doping concentration of 15% has the largest polarization $26.7 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, which is consistent with its largest lattice constants. 4) The degrees of crystallinity and the ferroelectric properties of $\text{Bi}_{0.75}\text{La}_{0.25}\text{FeO}_{3\pm\delta}$ thin films annealed in pure oxygen atmosphere are much better than those in air. The high throughput method is successfully used in the present work, and it plays an important role in exploring new materials in high-efficiency, speediness and objectivity. Therefore, it can be extended to many other materials for optimizing the grow conditions.

Keywords: high throughput methodology, sol-gel, $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_{3\pm\delta}$ thin film, ferroelectric properties

PACS: 81.16.Be, 77.55.fp, 77.80.-e

DOI: 10.7498/aps.65.058101

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11474338, 51001081).

† Corresponding author. E-mail: wxdzy@mail.tjnu.edu.cn