

Structure Analysis and Growth Pattern of BiFeO₃ Composite Film*

Jun Yang, Hao Yang[#]

School of Physical Science and Technology, Soochow University, Suzhou
Email: yj6695348@163.com, [#]yanghao@suda.edu.cn

Received: Feb. 24th, 2013; revised: Mar. 1st, 2013; accepted: Mar. 10th, 2013

Abstract: A (BiFeO₃)_{0.5}:(Sm₂O₃)_{0.5}/SrTiO₃(011) composite film has been made by pulsed laser deposition (PLD). Various methods, such as x-ray diffractometer (XRD), energy dispersive x-ray spectroscopy (EDX), x-ray diffraction phi-scan (XRD phi-scan) and transmission electron microscopy (TEM), were used to measure and analyze the orientation relationship, composition, microstructure and interface of the composite film. A possible growth pattern of the film has been speculated by the theory of *Wetting Model* and *Energy Minimization Principle*. Analysis shows that the growth pattern is in coincidence with the practical results. The conclusion is that the *Wetting Model* can be applied to analyze and discuss the microstructure and growth mechanism of composite films.

Keywords: Pulsed Laser Deposition; Composite Film; Microstructure; Wetting Model

BiFeO₃ 复合薄膜结构分析与生长模型*

杨 军, 杨 浩[#]

苏州大学物理科学与技术学院, 苏州
Email: yj6695348@163.com, [#]yanghao@suda.edu.cn

收稿日期: 2013 年 2 月 24 日; 修回日期: 2013 年 3 月 1 日; 录用日期: 2013 年 3 月 10 日

摘 要: 本文采用脉冲激光沉积法(PLD)制备了(BiFeO₃)_{0.5}:(Sm₂O₃)_{0.5}/SrTiO₃(011)复合薄膜, 采用 X 射线衍射仪(XRD)、能量色散 X 射线光谱仪(EDX)、X 射线 ϕ 扫描(XRD phi-scan)和透射电子显微镜(TEM)测试分析了复合薄膜的取向关系、组分、微结构以及界面。并通过“润湿模型”原理结合能量最小化原理推测出了复合薄膜的可能生长结构, 发现理论与实验结果相吻合。说明该“润湿模型”可以用来有效的分析讨论复合薄膜的微结构和生长机理。

关键词: 脉冲激光沉积; 复合薄膜; 微结构; 润湿模型

1. 引言

氧化物薄膜的物理性质包括铁电、铁磁、超导和压电性等, 这些丰富的物理性质使其在信息存储、医学和能源等很多方面都有广泛的应用。氧化物薄膜因其丰富的物理特性, 已经成为功能材料中十分重要的

一个体系。

复合氧化物薄膜是指将两种甚至两种以上性质各异的氧化物材料在同一基片上生长。这种薄膜结合了不同材料的优良性能, 同时由于薄膜与衬底的相互作用; 薄膜内各组分间的相互作用等影响下产生的诸如应变效应、电荷输运效应等对薄膜的本征性质的改善起到很大作用。如果采用不同取向的基底生长同一薄膜, 也会对薄膜的微结构和性质产生重要影响。

*资助信息: 国家自然科学基金项目(11004145); 江苏省自然科学基金基础研究面上项目(SBK201021263)资助的课题。

[#]通讯作者。

2006年, H. Zheng 等人报道了 BiFeO₃:CoFe₂O₄ 在不同基底上生长的复合薄膜的相关研究, 发现通过不同取向单晶基底的选择可以获得不同的自组装纳米结构, 作者认为表面能各向异性在其中扮演了重要角色^[1]。2009年, H. Yang 小组制备了 BiFeO₃:Sm₂O₃(0.5:0.5) 复合薄膜, 发现其具有棋盘型柱状结构, 因为界面效应, 使得两相的晶格常数发生显著变化, 并且薄膜的漏电流比 BiFeO₃ 单相薄膜减小了几个数量级^[2]。这些都对我们研究复合薄膜的微结构, 生长机理及物理性质有很重要的启发性。

BiFeO₃ 是一种多铁性材料, 具有铁电性和反铁磁性, 是当前多铁性材料研究的热点。其铁电居里温度 T_C 是 830℃, 反铁磁奈尔温度 T_N 是 370℃, 因此在室温下就具有多铁性, 使其拥有广阔的应用前景。但是单相 BiFeO₃ 薄膜因其漏电较大且磁电耦合性能微弱暂无实际应用价值, 而通过掺杂或者与其他材料复合生长等途径可以改善薄膜的性质^[3-5]。本论文采用脉冲激光沉积(PLD)法制备薄膜, 引入第二相 Sm₂O₃(SmO) 与 BiFeO₃(BFO)复合, 并在 SrTiO₃(STO)(011)基底上生长 BiFeO₃:Sm₂O₃(0.5:0.5)复合薄膜。通过 X 射线衍射仪(XRD)、能量色散 X 射线光谱仪(EDX)、X 射线 ϕ 扫描(XRD phi-scan)和透射电子显微镜(TEM)测试和总结得到的“润湿模型”来阐明(BiFeO₃)_{0.5}:(Sm₂O₃)_{0.5}/SrTiO₃(011)复合薄膜的微结构及生长机理。

2. “润湿模型”

“润湿模型”来自相关文献的总结与发展^[6-8]。“润湿”本来是材料学中的概念, 指的是液体与固体接触时, 液体沿固体表面延展的现象。一般用接触角来反映润湿的程度。在气、液、固三相交界处作液体表面的切线与固体表面的切线, 这两条切线在液体一侧所成的夹角 θ 就是接触角。当 θ 呈锐角时, 液体在固体表面上延展, 即液体润湿固体; $\theta = 0$ 时, 叫完全润湿; θ 呈钝角时, 液体表面收缩而不延展, 液体不润湿固体; 当 $\theta = \pi$ 时, 叫做完全不润湿。在自然界和日常生活中, 润湿现象普遍存在。在薄膜材料方面借助于润湿这个概念可以解释薄膜的成核生长。理论研究指出钙钛矿型和尖晶石型材料其晶胞的外表面具有最低表面能^[9,10], 比如 BiFeO₃ 晶胞的(001)面具有最低表面能, CoFe₂O₄ 晶胞的(111)面具有最低表面能。结合

润湿的概念可以作如下定义: 镀膜时, 激光从靶材上打出的等离子体羽辉会在基底表面成核长大, 如果将羽辉中的离子、原子团簇等粒子看成一个个小液滴, 那么当这些粒子接触到基底表面时, 可以想象成液体与固体表面接触形成润湿。而接触角可以理解成晶胞的最低表面能面与基底表面所形成的夹角。当最低表面能面与基底表面的夹角为锐角时, 晶胞与基底表面是部分润湿的关系; 当最低表面能面与基底表面的夹角为零度时, 晶胞与基底表面是完全润湿的关系。由此就可以将润湿的概念移植过来辅助解释薄膜的成核生长过程。

1967年, Winterbottom 提出“形状理论”, 可以看成是一种生长模型^[11]。他指出当一种材料在基板材料表面外延生长时, 为了让外延材料与基板材料更稳定的“捆绑”在一起, 这要取决于材料晶胞的应变能各向异性。用该理论可以推测晶胞在基板表面成核时的稳定取向状态。当外延材料在基板材料表面成核生长时, 晶胞在基板表面上会有相应的取向关系。2006年, H. Zheng 等人研究了 CoFe₂O₄:BiFeO₃ 在不同取向钛酸锶基底上生长的复合薄膜的微结构和界面^[6]。文中借用 Winterbottom 的“形状理论”解释了三种不同薄膜的生长机理和微结构成因。发现当晶胞与基底表面完全润湿时会以层状模式生长, 形成基体(matrix); 当晶胞与基底表面部分润湿时会以岛状模式生长, 形成柱子(pillar)。比如 BiFeO₃ 晶胞与 SrTiO₃(001)基底表面完全润湿, 而 CoFe₂O₄ 晶胞与 SrTiO₃(001)基底表面部分润湿, 所以最终 BiFeO₃ 长成了基体而 CoFe₂O₄ 长成了柱子。此外, 柱状体生长初期将按晶胞成核取向而呈现倒锥状, 薄膜到一定厚度时锥状体将改变为近垂直状态继续增长, 最终长成特殊的柱状体并在薄膜表面形成锥状露头。同时研究发现界面在生长过程中改变了方向且晶面指数也随之改变, 作者认为是晶体表面能各向异性导致了结构特殊性。2009年, Z. P. Tan 等人研究了 PbTiO₃:CoFe₂O₄ 在不同取向钛酸锶基底上生长的复合薄膜的微结构和界面^[7]。发现柱状体生长过程中发生变形, 界面的法向晶面指数发生改变, 并比较了较厚膜(100 nm)与超薄膜(30 nm)的异同。以上研究证明了“润湿模型”的可行性, 即不同润湿关系导致不同生长模式。

综合分析可知, 不同的润湿关系使得不同组份呈

现不同的生长模式，最终长成基体或柱子。假设 M、N 两相在不同取向基底上生长，可以作如下推测：1) M 部分润湿 + N 完全润湿 = M 柱子 + N 基体；2) M 完全润湿 + N 部分润湿 = M 基体 + N 柱子；3) M 部分润湿 + N 部分润湿 = M 柱子 + N 柱子；4) M 完全润湿 + N 完全润湿 = M 柱子 + N 柱子。

3. 薄膜制备方法

实验中所用的陶瓷靶材采用固相反应法制得。首先，通过配比称量粉末，再将粉末混合放入球磨罐用湿法球磨两天，拿出烘干，手工研磨成细粉，然后预烧和烧结，经过这一系列工艺可制备纯相的 BiFeO₃ 粉末和 Sm₂O₃ 粉末。然后称取适量的 BiFeO₃ 粉末和 Sm₂O₃ 粉末，经过混合球磨、烘干、研磨、压片、退火这一系列工艺得到(BiFeO₃)_{0.5}:(Sm₂O₃)_{0.5} 复合靶材。

采用脉冲激光沉积法制备(BiFeO₃)_{0.5}:(Sm₂O₃)_{0.5}/SrTiO₃(011)复合薄膜，厚度约 150 nm。工艺参数如下：

- 1) 靶材和基底间距离约为 10 cm；
- 2) 激光能量：200 mJ；激光频率：3 Hz；
- 3) 沉积氧压：200 mTorr；沉积温度：650℃；沉积时间：50 min；
- 4) 在 500 Torr 的氧气压下自然降温。

4. 结果分析与讨论

图 1 是(BiFeO₃)_{0.5}:(Sm₂O₃)_{0.5}/SrTiO₃(011)复合薄膜的 XRD 衍射图。由图可知，Sm₂O₃ 峰的半高宽较窄，说明它的结晶质量较好，并且 Sm₂O₃ 相在面外是[222]非外延取向生长状态，而 BiFeO₃ 相看不出原因是其晶格主要受到 Sm₂O₃ 相的应力作用，使得面外晶格常数与基底晶格常数一致导致图中的峰位重合。而 EDX 测试结果反映出薄膜中含有 Bi、Fe 和 O 元素，并且其化学计量比与理论值接近，如图 2 所示，结合 XRD 图中没有其他杂相的事实可以定性地说 BiFeO₃ 相

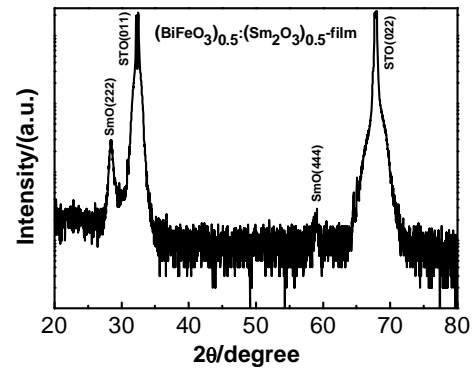
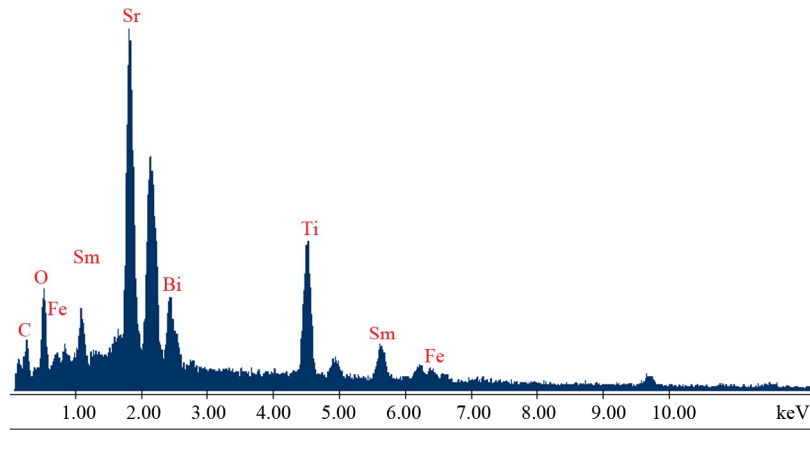


Figure 1. XRD θ - 2θ scans of (BiFeO₃)_{0.5}:(Sm₂O₃)_{0.5}/SrTiO₃(011) composite film

图 1. (BiFeO₃)_{0.5}:(Sm₂O₃)_{0.5}/SrTiO₃(011)复合薄膜 XRD 衍射图



Element	Wt %	At %
CK	9.42	33.79
OK	9.73	26.18
SrL	30.48	14.98
BiM	11.35	2.34
TiK	16.33	14.69
SmL	19.56	5.60
FeK	3.13	2.42
Total	100.00	100.00

Figure 2. EDX image of (BiFeO₃)_{0.5}:(Sm₂O₃)_{0.5}/SrTiO₃(011) composite film

图 2. (BiFeO₃)_{0.5}:(Sm₂O₃)_{0.5}/SrTiO₃(011)复合薄膜 EDX 图

是存在的。同时后文提到的 TEM 选区电子衍射图也可以证明 BiFeO₃ 相的存在。

复合薄膜中 Sm₂O₃ 相比较特殊, 因为它的晶格常数为 10.93 Å, 与 BiFeO₃ 晶格常数(3.96 Å)和 SrTiO₃ 晶格常数(3.905 Å)相差悬殊。这被认为是 Sm₂O₃ 相在面外呈非外延取向生长的重要原因。以应变能最小为指导原则并结合 Sm₂O₃ 晶胞的特殊性, 通过计算得到 Sm₂O₃ 晶胞的(111)面与基底的面内取向关系如图 3(a)所示, Sm₂O₃ 晶胞的(111)面为等边三角形, 棱长是 15.455 Å, 与基底结合时, 一条棱被拉伸为 15.620 Å, 而另两条棱被压缩为 13.526 Å, 形成等腰三角形。图 3(b)是 Sm₂O₃ 晶胞的(111)面与(001)面位置关系图, 实线代表(111)面, 虚线代表(001)面, 并显示出了 Sm₂O₃ 晶胞可能的成核聚集生长的状态, 也就是六次对称分布状态。这一点可以从 XRD phi-scan 测试中看出来, 如图 4 所示。由图可见, φ 角在旋转 360°的过程中出

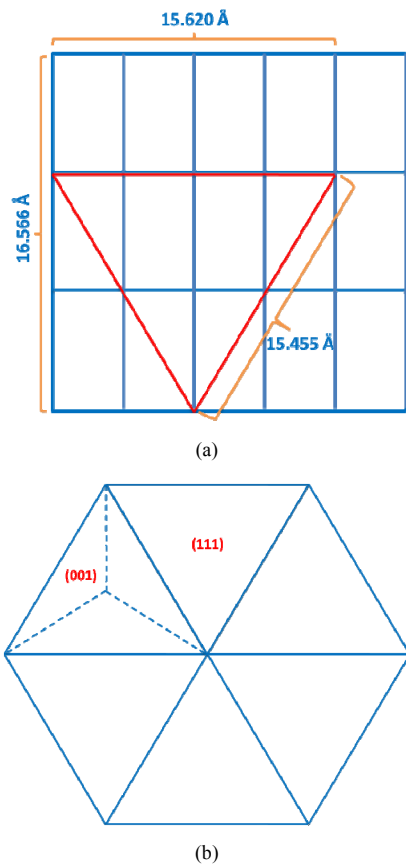


Figure 3. (a) The in-plane relationship between the (111) face of Sm₂O₃ unit cell and substrate; (b) The relationship between the (111) face and the (001) face of Sm₂O₃ unit cell.
图 3. (a) Sm₂O₃ 晶胞的(111)面与基底的面内取向关系图; (b) Sm₂O₃ 晶胞的(111)面与(001)面关系图

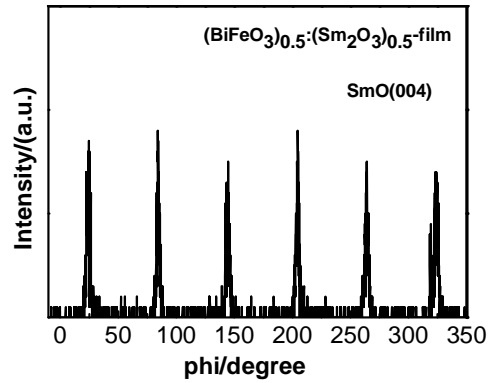


Figure 4. XRD phi-scan image of Sm₂O₃ phase in (BiFeO₃)_{0.5}:(Sm₂O₃)_{0.5}/SrTiO₃(011) composite film
图 4. (BiFeO₃)_{0.5}:(Sm₂O₃)_{0.5}/SrTiO₃(011)复合薄膜中 Sm₂O₃ 相的 XRD phi-scan 图

现了六个小峰, 每个峰相隔约 60°, 表明 Sm₂O₃ 相在面内呈六次对称分布。因此证明了 Sm₂O₃ 晶胞可能的成核聚集生长状态及其非外延取向生长的本质。

通过以上分析可知, (BiFeO₃)_{0.5}:(Sm₂O₃)_{0.5}/SrTiO₃ (011)复合薄膜中的 BiFeO₃ 晶胞面外取向是[011]与基底 c 轴取向[011]一致, 而 Sm₂O₃ 晶胞面外取向是[111]。那么它们的晶胞与基底表面取向关系则如图 5 所示。根据“润湿模型”的原理, Sm₂O₃ 晶胞与基底表面是部分润湿的关系, BiFeO₃ 晶胞与基底表面也是部分润湿的关系。推测两相最终都应该长成特殊柱状体, 并且在薄膜表面形成正四面体锥状露头和屋脊状露头。而在生长初期, Sm₂O₃ 相应呈现倒四面体锥状生长, 锥状体随膜厚增加会长大, 当膜厚达到一定程度时, 晶体表面能各向异性导致了结构发生改变, 界面处的法向晶面指数也将随之改变, 最终会在薄膜表面形成正四面体锥状露头。根据能量最小化原理, 薄膜中的总能量包括应变能、界面能和表面能, 都是与晶粒取向密切相关即都存在各向异性, 同时各能量对晶粒取向的依赖关系差异很大, 比如应变能密度最小的晶粒取向对应的界面能或者表面能不一定是最小的。当表面能、界面能以及应变能的总和为最小时, 满足该取向的晶粒会择优生长, 各组分最终将以这种取向生长。据此推测 Sm₂O₃ 相将长成特殊的柱状体。BiFeO₃ 相可作类似分析。由于两相晶胞取向的不一致, 导致其界面处晶胞表面不平行, 且因为 Sm₂O₃ 晶胞和 BiFeO₃ 晶胞体积差异很大, 两相界面处要契合在一起会非常困难, 故形成的界面不具有规则性。薄膜的最终推测构型如图 5 所示。

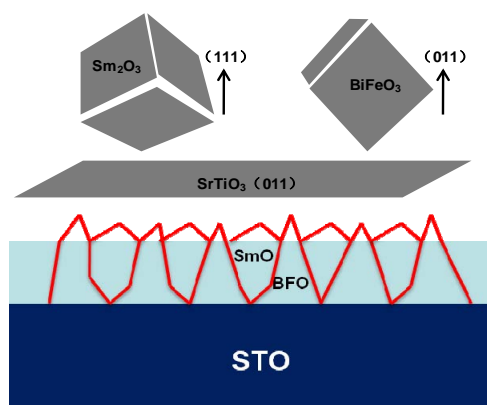


Figure 5. The orientation relationship between Sm₂O₃ unit cell (BiFeO₃ unit cell) and substrate as well as the speculation image of the microstructure of the film

图 5. Sm₂O₃ 晶胞和 BiFeO₃ 晶胞与基底表面取向关系图及生长结构推测图

通过仔细分析低倍率的 TEM 测试图像，见图 6，可以发现薄膜生长结构的推测构型与实际情况吻合的很好。由低倍率 TEM 图可见，Sm₂O₃ 相和 BiFeO₃ 相都长成了特殊的柱状体，都在薄膜表面形成锥状露头，通过露头形状和生长初期结构可以初步区分 Sm₂O₃ 相和 BiFeO₃ 相。生长初期 Sm₂O₃ 相呈现倒锥状生长，锥状体随膜厚增加逐渐增大；而 BiFeO₃ 相的晶胞结构和晶格常数等都与基底相近，相对于 Sm₂O₃ 相而言更容易与基底结合在一起，所以生长初期结构与 Sm₂O₃ 相不同。由图分析可知，对于 Sm₂O₃ 相和 BiFeO₃ 相，其所形成的纳米柱状体的宽度大约都在 30 nm 左右，并且由于界面处契合难度大导致两相界面不具有明显的规则性。图中右下角的小插图是薄膜的选区电子衍射图(SAED)，表明薄膜中的 BiFeO₃ 相与基底呈一致取向，而 Sm₂O₃ 相则是[111]非外延取向，这与之前的分析是一致的。本段从热力学的角度，通过“润湿模型”和能量最小化原理分析了薄膜的微结构，认为能量最小化的趋势导致了柱状体特殊的生长趋势。未来可以通过生长不同厚度的薄膜来进一步研究其晶体结构的逐步生长趋势，从动力学的角度深入地研究其晶体的成核生长机理和界面变化机理。

5. 总结

本实验采用脉冲激光沉积法制备了 (BiFeO₃)_{0.5}: (Sm₂O₃)_{0.5}/SrTiO₃(011) 复合薄膜，并通过 XRD、EDX、XRD phi-scan 测试分析了 (BiFeO₃)_{0.5}: (Sm₂O₃)_{0.5}/SrTiO₃(011) 复合薄膜面外取向、组分以及面内取向关系，并

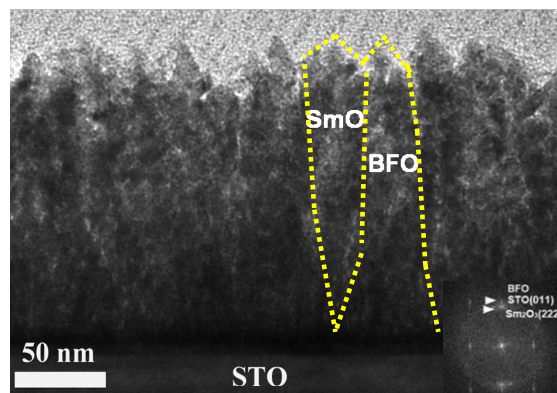


Figure 6. Low-magnification cross-sectional TEM image of (BiFeO₃)_{0.5}: (Sm₂O₃)_{0.5}/SrTiO₃(011) composite film. The inset is selected area electron diffraction (SAED) image

图 6. 复合薄膜的低分辨率 TEM 截面图，插图是选区电子衍射 (SAED) 图

初步探讨了 Sm₂O₃ 相面外非外延取向生长的本质。通过低分辨率的 TEM 测试分析了薄膜的微结构及界面构成。通过“润湿模型”原理并结合能量最小化原理推测出薄膜的可能生长构型，TEM 测试发现与薄膜实际生长结构吻合的很好。说明“润湿模型”对于薄膜微结构的分析讨论具有一定的指导意义。

6. 致谢

本论文感谢国家自然科学基金项目(11004145)的支持；感谢江苏省自然科学基金面上项目(SBK201021263)的支持。

参考文献 (References)

- [1] H. M. Zheng, Q. Zhan and F. Zavaliche. Controlling self-assembled perovskite-spinel nanostructures. *Nano Letters*, 2006, 6(7): 1401-1407.
- [2] H. Yang, H. Y. Wang and J. Yoon. Vertical interface effect on the physical properties of self-assembled nanocomposite epitaxial films. *Advanced Materials*, 2009, 21(37): 3794-3798.
- [3] J. Dho, X. D. Qi and J. L. Macmanus-driscoll. Large electric polarization and exchange bias in multiferroic BiFeO₃. *Advanced Materials*, 2006, 18(11): 1445-1448
- [4] X. D. Qi, J. Dho and R. Tomov. Greatly reduced leakage current and conduction mechanism in aliovalent-ion-doped BiFeO₃. *Applied Physics Letters*, 2005, 86(6): 062903(1-3).
- [5] J. Wang, J. B. Neaton and H. Zheng. Epitaxial BiFeO₃ multiferroic thin film heterostructures. *Science*, 2003, 299(5613): 1719-1722
- [6] H. M. Zheng, F. Straub and Y. H. Chu. Self-assembled growth of BiFeO₃-CoFe₂O₄ nanostructures. *Advanced Materials*, 2006, 18(20): 2747-2752.
- [7] Z. P. Tan, J. Slutsker and L. R. Alexander. Epitaxial self-assembly of multiferroic nanostructures. *Journal of Applied Physics*, 2009, 105(6): 061615(1-5).
- [8] I. Levin, J. H. Li and J. Slutsker. Design of self-assembled multiferroic nanostructures in epitaxial films. *Advanced Materials*,

BiFeO₃ 复合薄膜结构分析与生长模型

- 2006, 18(15): 2044-2047.
- [9] R. K. Mishra, G. Thomas. Surface energy of spinel. *Journal of Applied Physics*, 1977, 48(11): 4576-4580.
- [10] R. I. Eglitis, D. Vanderbilt. First-principles calculations of atomic and electronic structure of SrTiO₃ (001) and (011) surfaces. *Physical Review B*, 2008, 77(19): 195408(1-10).
- [11] W. L. Winterbottom. Equilibrium shape of a small particle in contact with a foreign substrate. *Acta Metallurgica*, 1967, 15(2): 303-310.