

织构诱发柔性 BiFeO₃ 薄膜自极化性能调控

周智强, 黄 硕, 戴 乐, 刘丽莎

(南京理工大学材料科学与工程学院, 南京 210094)

摘 要: 为在 BiFeO₃ 薄膜中诱导宏观自极化性能, 引入晶种层 LaNiO₃, 在具有高度柔性的云母衬底上制备了具有高度(001)取向的 BiFe_{1-x}Mn_xO₃ ($x=0, 0.01, 0.03, 0.05$)织构薄膜。研究表明, 未掺杂和低浓度($x \leq 0.01$)掺杂的薄膜存在向下的自极化行为, 并存在内置电场。随着 Mn 掺杂浓度的增加, 薄膜的织构度从 92.3% 下降至 56.7%, 自极化程度逐渐减弱, 自极化压电系数 $d_{33,d}$ 从 48.6 pC/N 下降到 14.1 pC/N, 由此推断衬底对薄膜产生的应力是产生自极化行为的原因。Mn 掺杂虽弱化了自极化程度, 但大大提高了薄膜的电学性能。此外, 该柔性薄膜具有良好的弯曲稳定性以及耐机械疲劳特性, 在 5×10^3 次弯曲($r=10$ mm)后, 正压电系数 $d_{33,d}$ 下降不超过 10%。

关键词: 铁酸铋薄膜; 自极化行为; 溶胶凝胶法; 柔性

中图分类号: TB34 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)09-2441-11

网络出版时间: 2025-08-12



在一般情况下, 铁电材料内部的电畴在未加电场极化时是随机分布的, 即在宏观上极化值为零^[1]。因此, 铁电薄膜通常需要外加电场使电畴区域规则排列, 以确保其压电性能显现, 并应用在压电传感器等器件中^[2]。目前的极化方法主要包括接触式极化和电晕极化^[3]。接触式极化易损坏或者击穿薄膜; 电晕极化虽是非接触式的极化, 但是由于有些铁电薄膜的电阻值太小或矫顽场较大, 电晕极化时产生的超高电压也容易将其击穿^[4]。此外, 尽管铁电材料在电场的作用下表现出极化特性, 但在电场撤销之后易出现退极化情况, 导致电畴从有序排列变为部分无序排列, 该现象在薄膜材料中更为显著, 仅能在短时间内维持电畴有序排列状态。无需外界电场激励即可自发形成的极化称为自极化现象^[5-6], 一般通过引入内置电场实现。对于 BiFeO₃ 薄膜, 其内置电场主要受晶格畸变(如 FeO₆ 八面体的 Jahn-Teller 倾斜)或氧空位(Vö)梯度调控。近年来, 研究表明, 关于 BiFeO₃ 薄膜中自极化行为的形成机制, 界面应力与氧八面体结构耦合是关键驱动因素之一, 能够有效诱导极性取向, 从而实现稳定的自极化状态^[7]。倘若铁电体可在无需外加电场激励的情况下自发形成

并维持极化状态, 这对于构建铁电体异质结构与器件, 包括致动器、压力传感器、加速度传感器, 以及在医疗和声纳领域中应用的超声换能器^[8], 有着非常好的应用前景^[9]。

有研究表明, 对于多晶铁电薄膜, 在高度织构状态下更容易实现自极化。例如, Liu 等在 PbO-TiO₂ 晶种层诱发的织构 PZT 薄膜中设计了宏观自极化性能, 其压电系数高达 550 pC/N^[10]。然而无铅 BiFeO₃ 直接在 Si 衬底上难以制备出具有高度取向的薄膜。因此, 本工作利用溶胶凝胶法在衬底上制备具有一定厚度的 LaNiO₃ 作为晶种层, 诱导 BiFeO₃ 薄膜的(001)织构, 以实现自极化。此外, 采用具有柔性的云母作为衬底, 可以有效减小衬底的夹持应力, 从而有望提高薄膜的压电性能, 同时为器件柔性化提供一种新的思路。

近年来, BiFeO₃ 薄膜凭借其优异的无铅环保特性、极大的剩余极化值和多功能电学响应, 已在低功耗非易失性存储、环境友好型换能器等多种电子器件中得到广泛探索^[11]。基于柔性超声换能器^[12]和柔性压电能量收集器等^[13]多场景应用需求, 本工作在高柔性云母衬底上引入 LaNiO₃ 晶种层进行

收稿日期: 2025-04-14。 修订日期: 2025-05-16。

基金项目: 中国科协青年人才托举工程(2021-2023QNRC001)。

第一作者: 周智强(1998—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 刘丽莎(1989—), 女, 博士, 教授。

Received date: 2025-04-14. Revised date: 2025-05-16.

First author: ZHOU Zhiqiang (1998—), male, Master Candidate.

E-mail: zhiqiangzhou98@163.com

Correspondent author: LIU Lisha (1989—), female, Ph.D., Professor.

E-mail: lishaliu@njjust.edu.cn

织构诱导,并探讨 Mn 掺杂对 BiFeO₃ 薄膜各项性能的影响。最终获得自极化 BiFeO₃ 薄膜,实现自极化压电系数 $d_{33,d} \approx 50$ pC/N,且在云母衬底上展现出优异的弯曲稳定性(>5000 次循环, $d_{33,d}$ 保持率>90%),为无铅柔性铁电器件提供了新方案。

1 实验

1.1 衬底的选择

采用直接生长法直接在柔性衬底上制备薄膜。制备过程中,选择适宜的柔性衬底尤为重要,云母具有层状的晶体结构,沿着其解理面进行剥离,可获得清洁度和平整度极高的表面,且云母具有很高的介电常数和耐高温性能,非常适合作为薄膜生长的衬底材料。因此,采用人工氟晶云母作为衬底材料,与天然云母相比,其具有更小的缺陷密度。

衬底的表面平整度和洁净度都会对薄膜产生一定的影响,因此,需要沿着解理面剥离,形成一个干净的表面。另外,云母要具备柔性,则需要在薄膜制备结束后进一步进行减薄处理,使其厚度达到 20 μm 以下。常用的剥离方法有刀片剥离法、胶带剥离法和超声剥离法 3 种。本工作采用刀片剥离法,减薄后的衬底表面在 20 μm×20 μm 的范围内,云母衬底的表面起伏仅±0.2 nm,表明其具有超高的表面平整度,符合作为衬底的要求。

1.2 材料的制备

1.2.1 LaNiO₃ 薄膜的制备 LaNiO₃ 薄膜是一种具有钙钛矿结构的氧化物,其与 BiFeO₃ 相类似,具有赝立方 ABO₃ 型的钙钛矿结构,晶格常数为 3.84 Å,与 BiFeO₃ 的晶格常数相近,因此,两者的适配性很高。另外,通常可以采用溶胶凝胶法在衬底上沉积 LaNiO₃,LaNiO₃ 可以(001)取向生长,这主要是因为 LaNiO₃ 晶核生长的过程中,(001)晶面具有最低的自由能,呈现择优取向,是作为晶种层的良好选择,其可以诱导 BiFeO₃ 薄膜的(001)取向生长。因此,通过 LaNiO₃ 的定向生长可以实现 BiFeO₃ 薄膜的定向自取向,从而实现需求的自极化压电性能。

同时,LaNiO₃ 具有较低的电阻率(室温下约为 $3 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$),这也为研究柔性 BiFeO₃ 薄膜的电学性能提供了所需的底电极。通过构建三明治结构(即上电极-BiFeO₃ 薄膜-底电极的结构)可对薄膜的电学性能进行测试。此外,LaNiO₃ 作为一种金属氧化物电极,相比于贵金属电极,具有更好的热稳定性和化学稳定性,贵金属电极(Pt、Ni、Ru 和 Ir 等)在退火过程中易在界面处与薄膜发生反应,使两者界

面弱化,影响薄膜的铁电性能,例如,Pt 和 BiFeO₃ 薄膜中的 Bi 发生反应,在薄膜界面处引入缺陷^[14]。

因此,选择 LaNiO₃ 作为晶种层和底电极,既能保证两者的晶格常数相匹配进而调控 BiFeO₃ 薄膜的(001)取向,也可以确保电阻率的值较小以完成相关的电学性能测试。LaNiO₃ 底电极的制备具体步骤如下:

1) 按 La:Ni=1:1 的摩尔比,浓度为 0.2 mol/L,计算并精确称量相应质量的硝酸镧和乙酸镍;2) 将称量好的硝酸镧和乙酸镍分别加入冰乙酸中,在 80 °C 下搅拌,直至溶解,再在室温下搅拌 2 h,即可得到 LaNiO₃ 前驱体溶液;3) 将 LaNiO₃ 前驱体溶液在常温下静置 48 h 以上进行陈化;4) 将云母衬底依次在无水乙醇、丙酮、无水乙醇中进行超声清洗 3 min,以清除表面的污染物;5) 用针管将适量的 LaNiO₃ 溶胶滴在云母衬底上进行旋涂,旋涂速度为 5000 r/min,即可得到 LaNiO₃ 湿膜;6) 将得到的 LaNiO₃ 湿膜置于加热台上烘干,烘干温度为 150 °C,得到 LaNiO₃ 凝胶;7) 将 LaNiO₃ 凝胶置于快速退火炉中,在空气气氛下进行热解和退火处理,热解温度为 400 °C,时间为 5 min;退火温度为 700 °C,时间为 1 min,得到 LaNiO₃ 结晶膜;8) 重复步骤 5)~步骤 7)若干次,通过层层退火得到所需厚度的 LaNiO₃ 底电极薄膜。

1.2.2 BiFe_{1-x}Mn_xO₃ 薄膜的制备 使用溶胶凝胶法制备未掺杂、1%、3%和 5%Mn 掺杂的 BiFeO₃ 溶胶,按照溶胶浓度为 0.4 mol/L 进行计算称量相应质量的硝酸铋、硝酸铁和乙酸锰,依次加入乙二醇甲醚中,其中 Bi 过量 10%。在室温下通过磁力搅拌至完全溶解后,再加入柠檬酸作为螯合剂,柠檬酸和金属离子的物质的量之比为 1:1。继续搅拌 4 h 使金属离子和柠檬酸交联,得到澄清的溶液。静置 48 h 进行陈化,得到 BiFe_{1-x}Mn_xO₃ 溶胶。在沉积 LaNiO₃ 电极的云母衬底上旋涂 Mn 掺杂的 BiFeO₃ 薄膜,然后在 200 °C 干燥 5 min,在 400 °C 热解 5 min,在 550 °C 退火 5 min,并重复上述操作 10 次以达到所需厚度。不同成分用 BiFe_{1-x}Mn_xO₃ 表示,x 分别取 0、0.01、0.03 和 0.05。

薄膜制备完成后,须对云母衬底进行进一步减薄处理,本工作采用刀片剥离法将云母减薄至 10 μm 左右,以展现出良好的柔性。通过观察样品在半径为 1 cm 的塑料管上弯曲可以看出,薄膜展现出良好的弯曲特性,且在弯曲状态下未出现裂纹或断裂,说明其具有良好的柔性和机械稳定性。

2 结果与讨论

2.1 物相结构分析

通过在制备 LaNiO₃ 底电极时调控溶胶旋涂的次数来调节其厚度, 研究了 LaNiO₃ 薄膜厚度对 BiFeO₃ 薄膜性能的影响, 并分别探讨了旋涂次数为 3、6 和 10 的 LaNiO₃ 底电极上沉积的 BiFeO₃ 薄膜的织构度, 以确定适宜的底电极厚度, 样品厚度分别记为 3 L、6 L 和 10 L。

图 1 为不同 LaNiO₃ 缓冲层厚度 BiFeO₃ 薄膜的 X 射线衍射(XRD)谱和不同 Mn 掺杂量的 BiFeO₃ 薄膜的 XRD 谱。由图 1a 可见, 当 LaNiO₃ 底电极为 3 L 时, BiFeO₃ 薄膜为随机取向, 存在(001)、(110)和(111)衍射峰。当 LaNiO₃ 底电极为 6 L 和 10 L 时, BiFeO₃ 薄膜均具有高度的(001)取向, 但当 LaNiO₃ 底电极为 10 L 时, BiFeO₃ 薄膜(001)衍射峰强度减弱, 这是因为旋涂层数越多, 引入杂质和缺陷的可能性越大, 这不利于得到高质量的薄膜, 也会对 BiFeO₃ 薄膜的取向度产生不利影响。由此可以判断, LaNiO₃ 旋涂次数为 6 时可得到最优的厚度, 制备出的 BiFeO₃ 薄膜具有高度择优取向, 可以用作底电极。由图 1b 可见, 在最优的 LaNiO₃ 底电极层数下, 经过 Mn 掺杂的 BiFe_{1-x}Mn_xO₃ 样品仍为典型的钙钛矿结构, 没有杂相, 且具有(001)择优取向。随着 Mn 掺杂量的增加, (001)衍射峰强度逐渐减弱, (110)衍射峰强度逐渐增强, 这说明 Mn 掺杂量增加, (001)取向度下降^[15]。为了定量分析, 定义(001)织构度如下:

$$\alpha_{001} = \frac{I_{001} + I_{002}}{\sum I_{hkl}} \quad (1)$$

式中: I_{001} 和 I_{002} 分别为 BiFe_{1-x}Mn_xO₃ 薄膜样品对应的(001)和(002)晶面对应的衍射峰强度; I_{hkl} 为(hkl)晶面对应的衍射峰强度。由于(002)晶面与(001)晶面, 由此上式可知, 在(001)晶面与(002)晶面中同时包括了这 2 个峰, 但由于(002)晶面的衍射峰被云母衬底的衍射峰阻挡, 故在计算时仅计算(001)晶面的衍射峰强度。由式(1)通过计算得到, 当 $x=0$ 、0.01、0.03 和 0.05 时, (001)织构度分别为 92.3%、87.6%、71.6% 和 56.7%。由此可见, 未掺杂 Mn 的薄膜(001)织构度最高, Mn 的掺杂大幅度降低了薄膜的织构度, 这是因为掺杂后薄膜的晶格发生了畸变^[16], 与 LaNiO₃ 晶种层的失配度增大, 导致晶种层对薄膜的应力减小。在不同的 Mn 掺杂量下, 图 1b 的 XRD 谱中并未出现明显的杂峰, 所以, 薄膜不存在杂相。此外, XRD 谱峰劈裂无显著变化, 所以, Mn 掺杂 BiFeO₃ 薄膜无显著相变, 这是由于 Mn 掺杂量相对较少。然而, 由图 1b 中 21°~24°局部放大图可以看出, 随着 Mn 掺杂量的增加, (001)衍射峰略向高角移动, 表明面外晶格常数因为 Mn 的掺杂有一定程度的减小, 这说明在低浓度掺杂的薄膜中存在压应力, 并且随着掺杂浓度的升高, 压应力逐渐减小。此外, 薄膜的晶体粒取向变得更为混乱, 甚至出现随机取向的现象。所以, 高浓度掺杂通常会导致薄膜的织构度显著降低, 从而导致极化响应减弱。

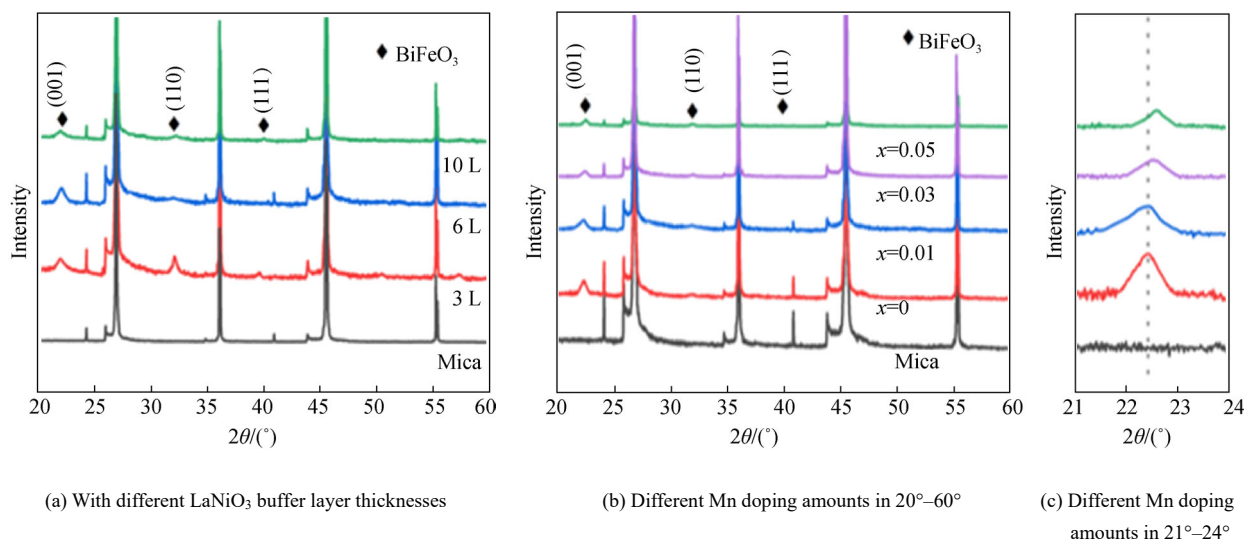


图 1 不同 LaNiO₃ 缓冲层厚度 BiFeO₃ 薄膜的 XRD 谱和不同 Mn 掺杂量的 BiFe_{1-x}Mn_xO₃ 薄膜的 XRD 谱
Fig. 1 XRD patterns of BiFeO₃ films with different LaNiO₃ buffer layer thicknesses and BiFe_{1-x}Mn_xO₃ films with different Mn doping amounts

2.2 微观形貌和电畴结构分析

图 2 为 $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ 薄膜截面的扫描电镜 (SEM) 照片。由图 2 可见, 薄膜截面由形貌均一的纳米晶粒组成, 掺杂后的薄膜无明显的孔洞和裂纹, 且随着 Mn 掺杂量的增加, 孔洞数量减少, 致密程

度增加。 LaNiO_3 底电极的厚度约为 180 nm, $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ 薄膜厚度约为 500 nm。此外, 也可从图 2a 中看出云母衬底为明显的层状结构。在 $x=0.03$ 和 $x=0.05$ 薄膜中, 表面 200~300 nm 颗粒为截面样品制备过程中的碎片吸附(图 2d)。

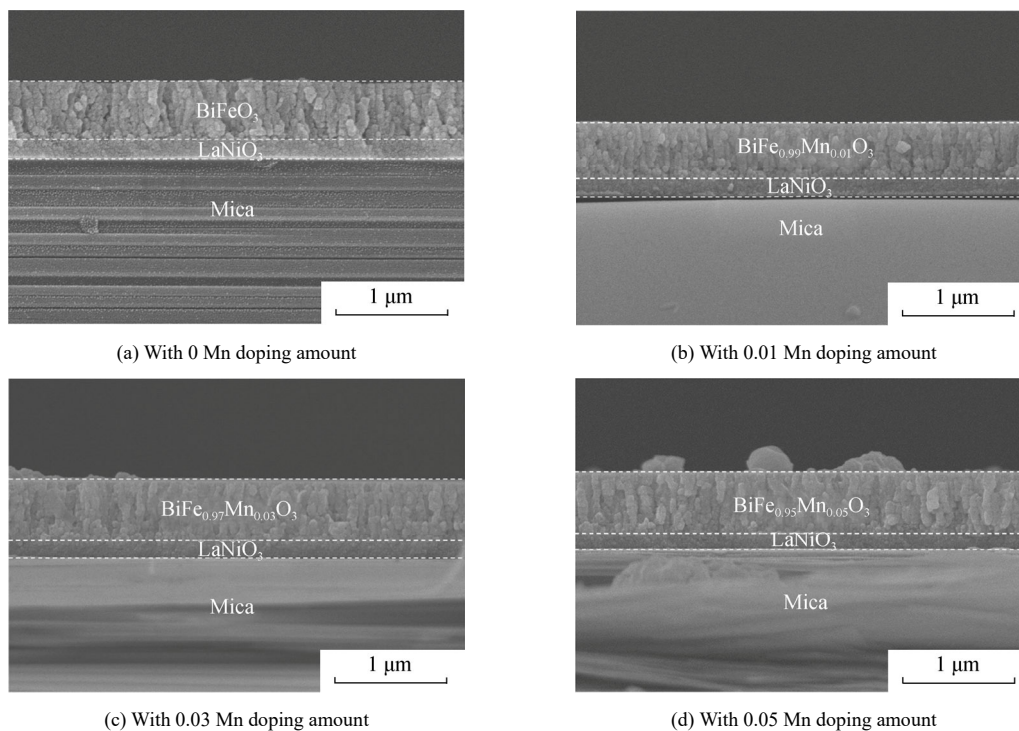


图 2 $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ 薄膜截面的 SEM 照片
Fig. 2 Cross-sectional SEM images of $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ thin films

图 3 为 $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ 薄膜的表面 $3\ \mu\text{m} \times 3\ \mu\text{m}$ 范围内的原子力显微镜 (AFM) 照片。由图 3 可见, 对于未掺杂的 BiFeO_3 薄膜, 其表面存在少量异常大小的晶粒和由于晶粒不均匀生长引起的孔洞。Mn 的掺杂显著地改善了薄膜的表面形貌^[14], 随掺杂浓度从 $x=0$ 增加至 $x=0.05$, 薄膜表面变得更加致密均匀, 粗糙度显著下降, 说明掺杂有助于改善晶粒生长条件并降低表面粗糙度。这是由于相比于未掺杂 Mn 的薄膜, 掺杂 Mn 后薄膜变得致密, 晶粒尺寸变小, 晶粒间的孔隙减少, 表面起伏和粗糙度下降。为了更好地观察薄膜表面粗糙度和晶粒尺寸的变化, 通过 NanoScope Analysis 软件对薄膜的均方根粗糙度进行计算, 由 AFM 图对晶粒尺寸进行统计, 计算薄膜的平均晶粒尺寸大小, 为使得到的数据准确可靠, 晶粒尺寸统计样本数超过 200 个, 得到的结果如图 4 所示。由图 4 可以直观地观察到薄膜的表面均方根粗糙度和平均晶粒尺寸都随着 Mn 掺杂量的增加而逐渐减小。 $x=0, 0.01, 0.03$

和 0.05 时, 均方根粗糙度分别为 3.39、1.79、1.62 nm 和 1.47 nm, 平均晶粒尺寸的大小分别为 169.2 nm、136.7 nm、74.3 nm 和 77.8 nm。晶粒尺寸的减小可归因于在退火过程中, 乙酸锰可能会分解为氧化锰, 其可能会作为结晶的异质形核位点。因此, 在一定程度上, 在相同的退火条件下, 形核位点越多, 晶粒尺寸越小。

图 3i~图 3l 为图 3a~图 3d 展示的 $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ 薄膜的表面 AFM 图对应区域的面外压电响应力显微镜 (PFM) 图像, 是通过导电探针尖端在薄膜表面上施加 3 V 交流电压测试得到的。在电畴结构 (PFM) 图像中, 铁电畴的不同取向由不同的颜色表示, 其相应颜色对应电畴方向如图 3i~图 3l 右边的标尺所示, 在这里将 180° 定义为垂直薄膜方向向上, -180° 定义为垂直薄膜向下。表明其极化方向整体一致且电畴结构不明显。由该结果可以看出, 未掺杂样品 $x=0$ 呈现弱对比、分布均匀的暗色区域相位图像, 说明其电畴方向为垂直薄膜向下, 即存在方向向下的

自极化。而在中等掺杂样品 $x = 0.03$ 时, 图 3k 中存在少量亮色的方向向上的电畴区域, 但其占比较小, 仍可说明其具有自极化行为。而随着 Mn 掺杂量的增加, 亮色区域逐渐增多, 说明自极化程度逐渐下降。特别是在高掺杂样品 $x = 0.05$ 中电畴结构变得非常明显, 显示出较强的相位噪声与不连续性^[17]。

为了可以更直观地观察薄膜铁电畴取向的分布情况, 使用 NanoScope Analysis 软件整理了 PFM 畴结构图对应的相位分布直方图, 如图 3m~图 3p 所示。样品 $x = 0, 0.01$ 和 0.03 时, 直方图峰值均相对

集中, 表明极化方向统一性较好。样品中 $x = 0, 0.01$ 时, 直方图中均为单峰, 说明其电畴的面外方向是朝下, 约为 -120° 。但 $x = 0.03, 0.05$ 时, 的样品则出现峰值展宽, 偏移角度增大, 说明电畴方向趋于无序, 这种变化趋势印证了掺杂对自极化方向的一致性与电畴有序性的削弱作用。尤其是样品 $x=0.05$ 时, 其相位分布直方图中存在明显的双峰, 相位差约为 180° , 说明其不具备自极化。自极化程度随着 Mn 掺杂量的增加而下降, 这主要归因于织构度的下降和压应力的释放。

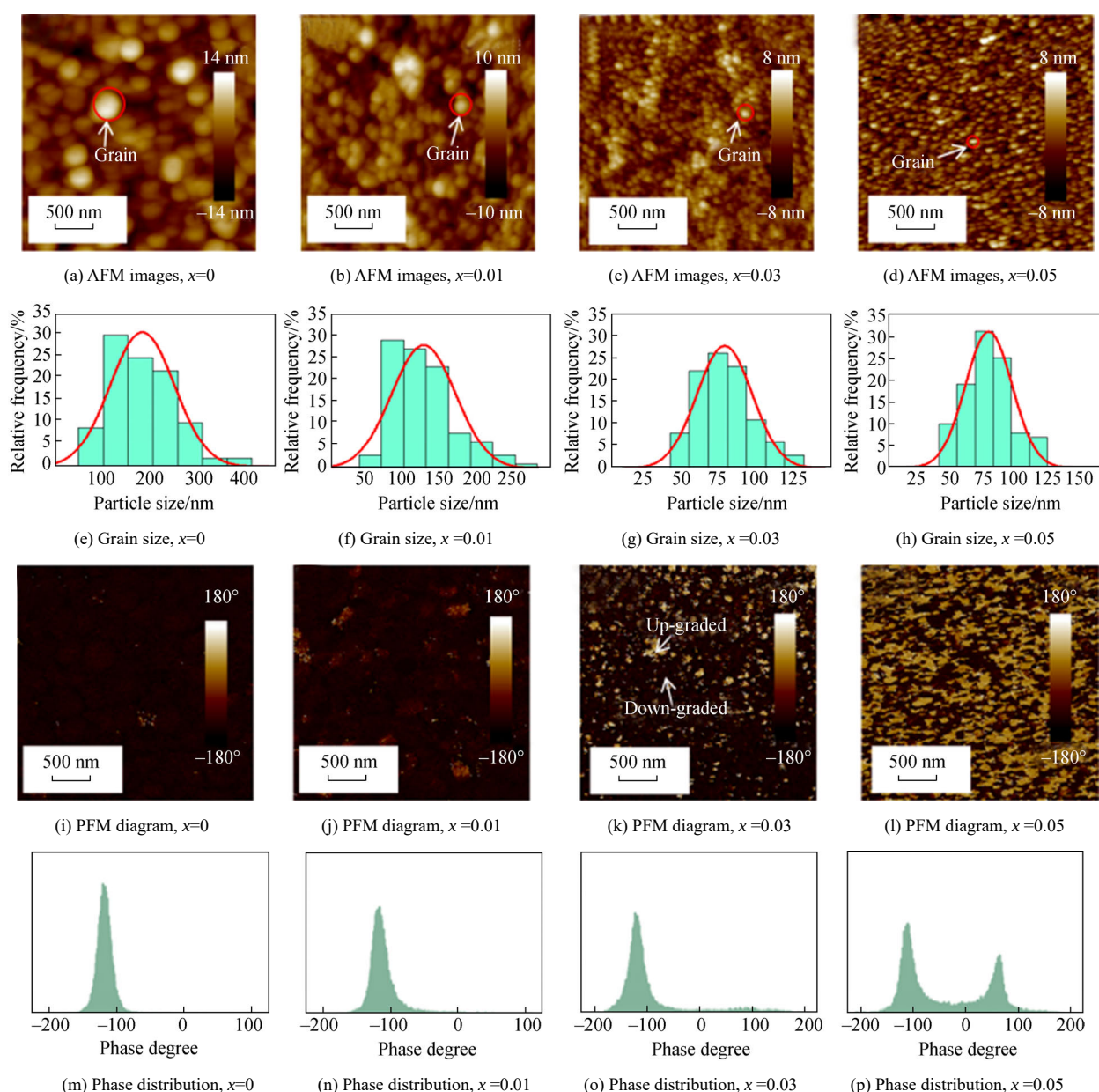


图 3 $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ 薄膜的表面形貌(AFM)图、晶粒尺寸分布图、电畴结构(PFM)图以及相位分布直方图

Fig. 3 Surface morphology (AFM) images, grain size distribution diagrams of $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ thin films, electric domain structure (PFM) images and phase distribution histograms

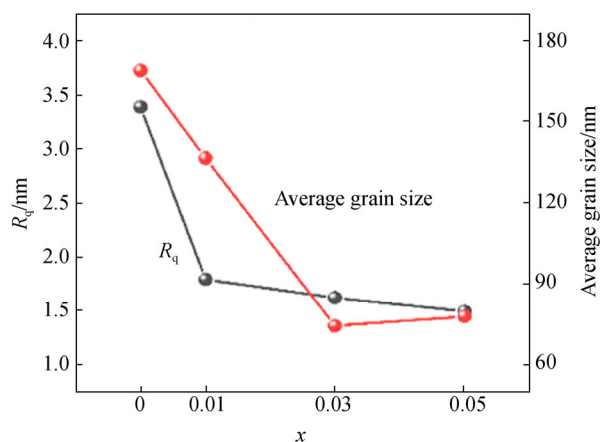


图4 $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ 薄膜的均方根粗糙度和平均晶粒尺寸
Fig. 4 Root mean square roughness and average grain size of $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ thin films

PFM 可以对薄膜进行局部的极化翻转,“写畴”即为常见的表征铁电和压电特性的方法。本工作先通过导电探针对薄膜 $3\ \mu\text{m}\times 3\ \mu\text{m}$ 的区域施加 $-12\ \text{V}$ 的反向直流偏压进行极化,然后对中心 $1\ \mu\text{m}\times 1\ \mu\text{m}$ 区域施加 $12\ \text{V}$ 的正向直流偏压,最后在 $5\ \mu\text{m}\times 5\ \mu\text{m}$ 的区域内不施加直流偏压进行扫

描,即可在薄膜表面实现“回”字形极化结构。图 5a~图 5d 和图 5e~图 5h 分别为 $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ 薄膜在平展状态下经过“写畴”处理后的相位图和振幅图。从所有薄膜的振幅图像中均可以看出明显的“回”字,表面所有薄膜均有良好的压电特性。对于样品 $x=0$ 和 0.01 的薄膜,其相位图中没有“回”出现,但振幅图像中有明显的“回”字形出现,说明薄膜中存在较强的自极化,施加的电压并不能使电畴进行翻转,且中心施加 $12\ \text{V}$ 正向直流偏压的 $1\ \mu\text{m}\times 1\ \mu\text{m}$ 区域与 $3\ \mu\text{m}\times 3\ \mu\text{m}$ 正方形外未加偏压区域的对比度几乎相同,表明薄膜具有向下的自极化。当样品 $x=0.03$ 时,相位图中的“回”字逐渐清晰, $3\ \mu\text{m}\times 3\ \mu\text{m}$ 正方形外未加偏压区域均存在少量向上的纳米畴,表明自极化程度减弱。当样品 $x=0.05$ 时,在加电压区域可以观察到分别对应向下和向上极化的暗和亮衬度对比,说明薄膜的铁电畴可以进行有效的翻转,在 $3\ \mu\text{m}\times 3\ \mu\text{m}$ 正方形外未加偏压区域则存在相反取向的纳米畴,该结果与图 3 中的 PFM 相位图相同。通过对薄膜进行“写畴”,可以进一步说明 Mn 掺杂会减弱薄膜的自极化行为。

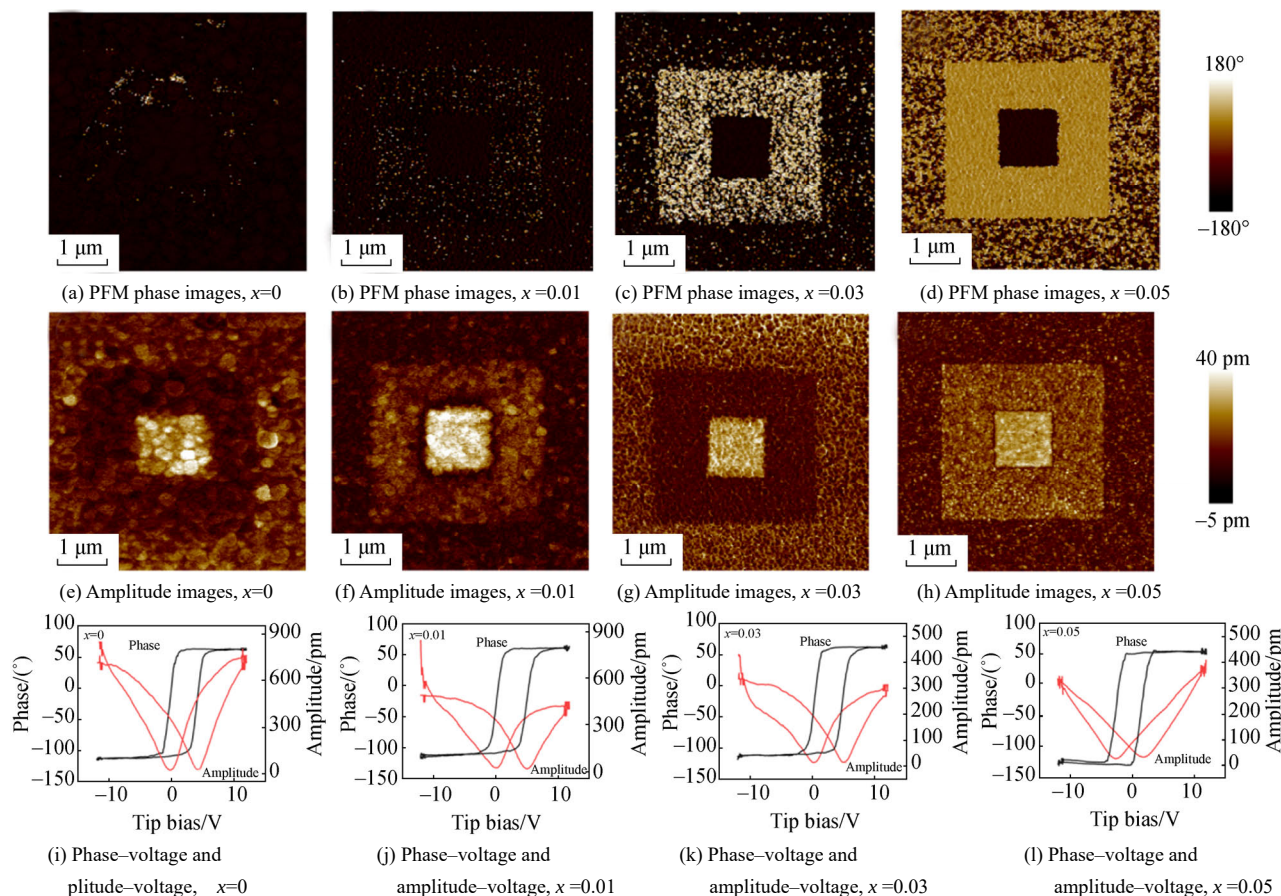


图5 $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ 薄膜的 PFM 面外相位图像、振幅图像以及相位-电压曲线和振幅-电压曲线

Fig. 5 The out-of-plane phase images, amplitude images of $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ thin films as well as the phase-voltage curves and amplitude-voltage curves

图 5i~图 5l 为 BiFe_{1-x}Mn_xO₃ 薄膜未极化区域的相位-电压曲线和振幅-电压曲线。所有薄膜的相位-电压曲线都为方形, 振幅-电压曲线为典型的蝴蝶曲线, 表明薄膜具有优异的铁电性能。样品 $x=0$ 、0.01 和 0.03 的薄膜的曲线向正电压区域偏移, 这种不对称的现象表明薄膜中存在内置电场。而样品 $x=0.05$ 时, 相位-电压曲线不存在这样的偏移, 也就表明不存在内置电场。薄膜内是否具有内置电场与是否具有自极化相对应, 因此, 可以推断出薄膜的自极化与内置电场形成有关。此外, 还可以从图 5i~图 5l 中观察到, 薄膜在电压的作用下产生了很大的振幅, 在未掺杂的薄膜中, 在 12 V 电压下振幅达到 700 pm 以上, 掺杂 Mn 后薄膜的振幅逐渐减小, 但仍能达到 400 pm, 这是因为云母衬底对薄膜的夹持效应较弱, 从而产生了较强的机械耦合。有研究表明, 在相同驱动电压下, 沉积于柔性云母衬底上的 PZT 薄膜展现出比刚性硅衬底更高的压电振幅和增强的压电响应, 这是由于柔性基底显著减弱了底层的夹持效应, 有效释放了薄膜应变^[18]。

2.3 I-V 特性

BiFe_{1-x}Mn_xO₃ 薄膜载流子的输运性质会受到薄膜内置电场的影响而出现类似二极管的单向导通现象^[19]。为了研究 BiFe_{1-x}Mn_xO₃ 薄膜的自极化行为, 绘制了其电流密度-电压(I - V)曲线, 如图 6 所示, 将顶电极电势较高时定义为正偏压。可以观察到, 当样品 $x=0$ 、0.01 和 0.03 时, 薄膜具有类似于二极管的整流特性, 即在正、负偏压下具有不同的导通特性, 具体为在正偏压下表现出绝缘性, 在负偏压下表现出导电性, 说明薄膜中存在单一方向的内置电场。产生内置电场的原因包括以下几个方面:

1) 异质界面引起的能带弯曲

当 BiFeO₃ 薄膜沉积在底电极(LaNiO₃)或衬底上时, 由于两者功函数和电子亲和能的差异, 会在界面处引起能带弯曲, 进而形成空间电荷区, 这种界面势垒就会产生 1 个固定方向的内置电场。

2) 缺陷诱导的电荷不对称分布

BiFeO₃ 薄膜在制备过程中常因氧空位或杂质掺杂导致载流子(如空穴或电子)分布不均。这种不均一电荷分布, 特别是在厚度方向上形成梯度时, 也能引起静电势差, 进而在晶体内部形成内置电场。

3) 梯度应变场/构型极化

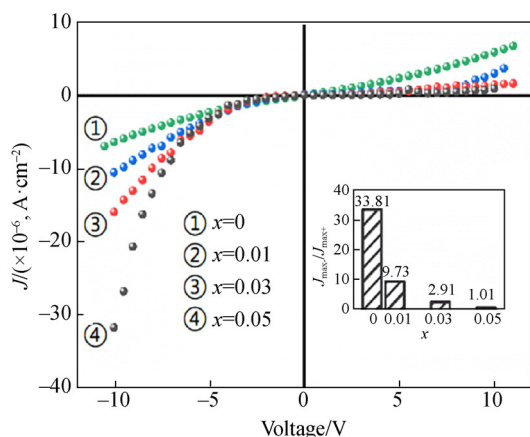
在薄膜中, 随着离衬底距离的增加, 会出现晶

格参数的渐变(应变梯度)。该应变梯度本身就可以诱发极化, 称为构型极化, 这种极化也可以表现为内置电场。

4) 自发极化与极化“钉扎”

某些情况下, 初始极化状态由于界面缺陷或化学偏析被“钉扎”住, 形成固定方向的极化场。若极化方向无法被轻易反转, 当外加电场为零时仍保持一定极化, 这种现象也可被称作“自极化”, 本质上就是存在稳定的内置极化电场。

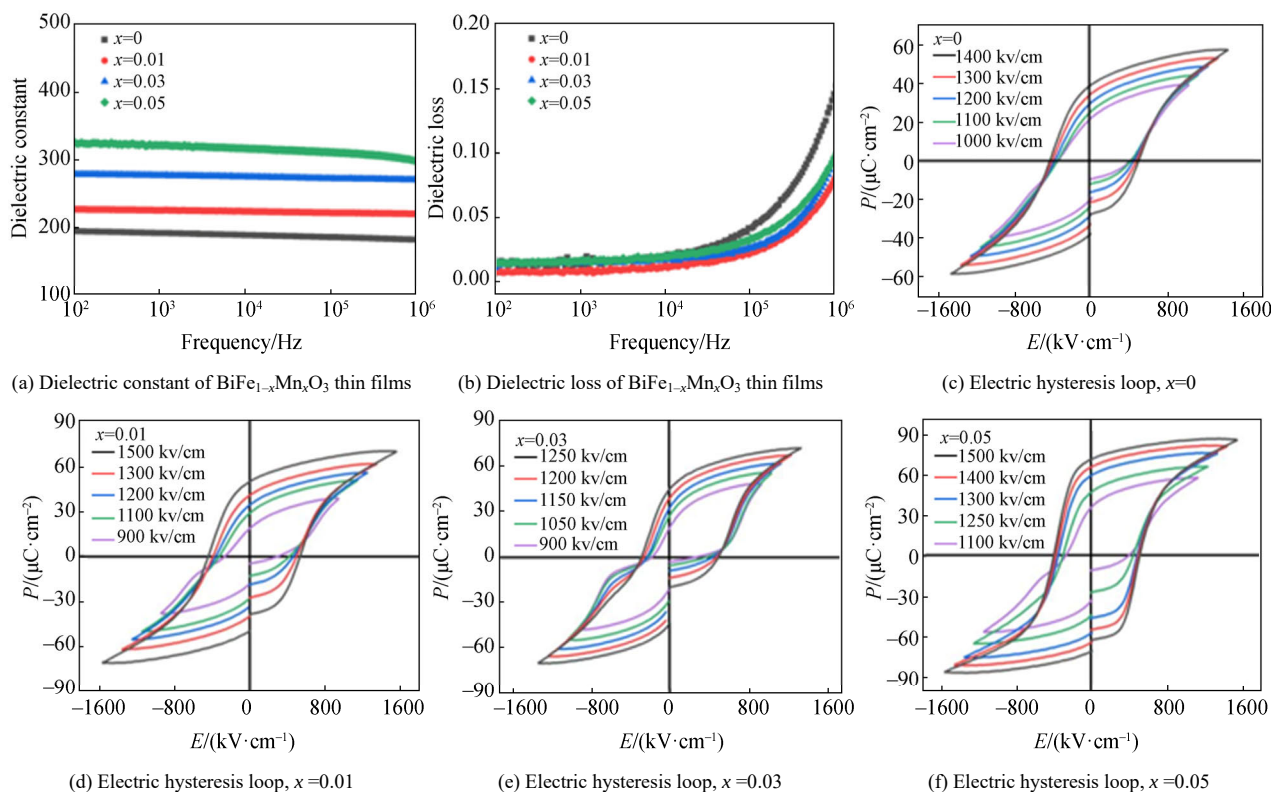
当样品 $x=0.05$ 时, 薄膜的 I - V 曲线在正、负偏压下具有相同的导通特性, 说明没有内置电场存在。如果薄膜内部存在自极化效应或内置电场, 在施加电压时, I - V 曲线的起始点(即电流出现的电压值)会发生偏移。这个偏移是由内置电场引起的, 通常表现为曲线的对称性被破坏, 呈现出正、负电压方向上的分布不对称。但 I - V 曲线并不只受 BiFeO₃ 薄膜内置电场的影响, LaNiO₃ 与 BiFeO₃ 的界面接触效应同样也会影响 I - V 曲线, LaNiO₃ 作为 BiFeO₃ 薄膜的底电极, 会与 BiFeO₃ 表面形成金属-氧化物接触界面。接触效应可能会产生一个接触电势(也称为肖特基势垒), 影响 I - V 曲线的低电压部分, 尤其是在施加较低电压时, 电流可能受到界面势垒的抑制, 以及 LaNiO₃ 与 BiFeO₃ 界面处的电荷积累导致界面区域的电场变化, 从而影响电子的注入和传输。界面态会导致额外的非线性行为, 表现为 I - V 曲线的畸变。图 6 中的插图为在负偏压下最大电流和正偏压下最大电压的比值, 随着 Mn 掺杂量的增加, 比值由 33.81 降低至 1.01, 说明掺杂后薄膜内置电场不断减弱, 由此可以推断薄膜中的自极化是由内置电场引起的。另外, 可以观察到在负偏压下, 随着 Mn 掺杂量的增加, 薄膜的漏电流密度逐渐降低(漏电流是指在电场作用下, 由于材料的不完美绝缘性质, 导致电流在材料中发生非预期的流动)。这种现象通常发生在绝缘材料或半导体材料中, 由于材料内部的缺陷、杂质或结构不均匀性, 使得电子或离子能够在材料中移动, 形成电流^[20]。本工作中漏电流为偏压下与极化翻转无关的欧姆导电分量。当电压为 -10 V 时, 样品 $x=0$ 、0.01、0.03 和 0.05 的薄膜的漏电流密度分别为 31.53×10^{-6} 、 15.84×10^{-6} 、 10.46×10^{-6} A/cm² 和 6.8×10^{-6} A/cm², 可以计算得到, 样品 $x=0.05$ 的薄膜与未掺杂的薄膜相比, 漏电流减小了约 78%, 这主要是因为掺杂后晶粒尺寸减小及缺陷减小。

图6 BiFe_{1-x}Mn_xO₃ 薄膜的漏电流密度曲线Fig. 6 Leakage current density curves of BiFe_{1-x}Mn_xO₃ thin films

2.4 介电与铁电性能

图7为BiFe_{1-x}Mn_xO₃薄膜的介电常数图、介电损耗图以及电滞回线图。由图7a可见，对于所有的薄膜，介电常数随着频率的增加而略微下降，随着Mn掺杂量的增加而单调递增。低掺杂的薄膜表现出更好的频率无关响应，这与偶极子取向极化和界面极

化有关。在低频率下，($V_{O^{2-}} - (Fe^{2+}_{Fe^{3+}})$)的缺陷偶极子会沿着电场的方向排列，提高介电常数，但在高频率下这些偶极子无法跟上频率的变化，产生介电弛豫，导致介电常数下降。由图7b可见，随着测试频率的增加，薄膜的介电损耗持续增大，在测试频率为1 MHz时，未掺杂Mn的薄膜的介电损耗明显高于掺杂Mn后的薄膜，这归因于掺杂后薄膜内部缺陷的减少。由图7c~图7f可见，不同Mn掺杂量的薄膜均具有相对饱和的电滞回线，表明所有样品均具有良好的铁电性能。薄膜的极化强度随着电场强度的增大而逐渐增加，电滞回线的矩形度也随之增大，这是因为较大的电场强度有利于畴壁运动和电畴翻转。图7e中掺杂浓度为 $x=0.03$ 的样品显示出明显的束腰电滞回线，与其他掺杂浓度样品的典型方形回线特征不同，该现象与氧空位迁移、电荷陷阱释放或畴壁“钉扎”机制有关。适量掺杂Mn虽能改善薄膜的致密性和极化能力，但在样品 $x=0.03$ 处可能诱发局部应力集中与缺陷富集，导致极化响应受限，表现为极化开关不完全的束腰形态。

图7 BiFe_{1-x}Mn_xO₃ 薄膜的介电常数、介电损耗以及电滞回线Fig. 7 Dielectric constant, dielectric loss and electric hysteresis loop of BiFe_{1-x}Mn_xO₃ thin films

2.5 压电性能

未经过外电场极化的薄膜表现出压电性能是实现自极化的重要标志。因此，对BiFe_{1-x}Mn_xO₃薄膜

进行平展状态和弯曲机械疲劳后的正压电系数 $d_{33,d}$ 的测试，验证薄膜的自极化性能和耐机械疲劳性能。由图8a~图8c可见，将薄膜在拉伸应力下($r=10$ mm)

弯曲, 在分别进行 1×10^3 、 3×10^3 和 5×10^3 次弯曲后, 测试其 $d_{33,d}$, 测试结果如图 8d 所示。当未对薄膜进行弯曲时, $x=0$ 、0.01、0.03 和 0.05 对应的 $d_{33,d}$ 分别为 48.6、47.4、37.3 pC/N 和 14.1 pC/N, 在进行 5×10^3 次弯曲后, $d_{33,d}$ 分别为 46.6、45.4、34.9 pC/N 和 12.7 pC/N, 相比于未进行弯曲的薄膜仅分别下降 4.1%、4.2%、6.4% 和 9.9%, 说明薄膜具有良好的耐机械疲劳性能。

此外, 当样品 $x=0$ 及 $x=0.01$ 时, 薄膜具有较好的压电性能, 随着 Mn 掺杂量的增加, 薄膜的 $d_{33,d}$ 呈现下降趋势, 这与 PFM 的振幅-电压曲线结果相符合, 这主要是在织构 BiFeO₃ 薄膜的生长过程中, 晶种层(即 LaNiO₃ 底电极)通过晶格匹配诱导出

高度织构的取向, 有利于形成垂直方向的自发极化。然而, 由于掺杂所造成的晶格参数不匹配将使应变逐步释放, 应力传递效率降低, 薄膜各晶粒在生长过程中易偏离原有优选取向, 导致织构度从 92.3% 显著下降至 56.7%。BiFeO₃ 的自极化现象与其择优取向密切相关。高度织构的薄膜因具有较强的晶粒取向, 会形成更显著的面外自发极化。而织构降低意味着晶粒方向分布趋于随机, 内部极化矢量方向差异增大, 从而削弱了整体的自极化能力。自极化是形成压电效应的基础。当极化方向一致且稳定时, 在外部应力作用下产生的电荷响应最强。自极化程度降低意味着初始极化态弱化或不均匀, 从而影响压电系数 $d_{33,d}$ 的有效输出, 呈现出下降趋势^[9]。

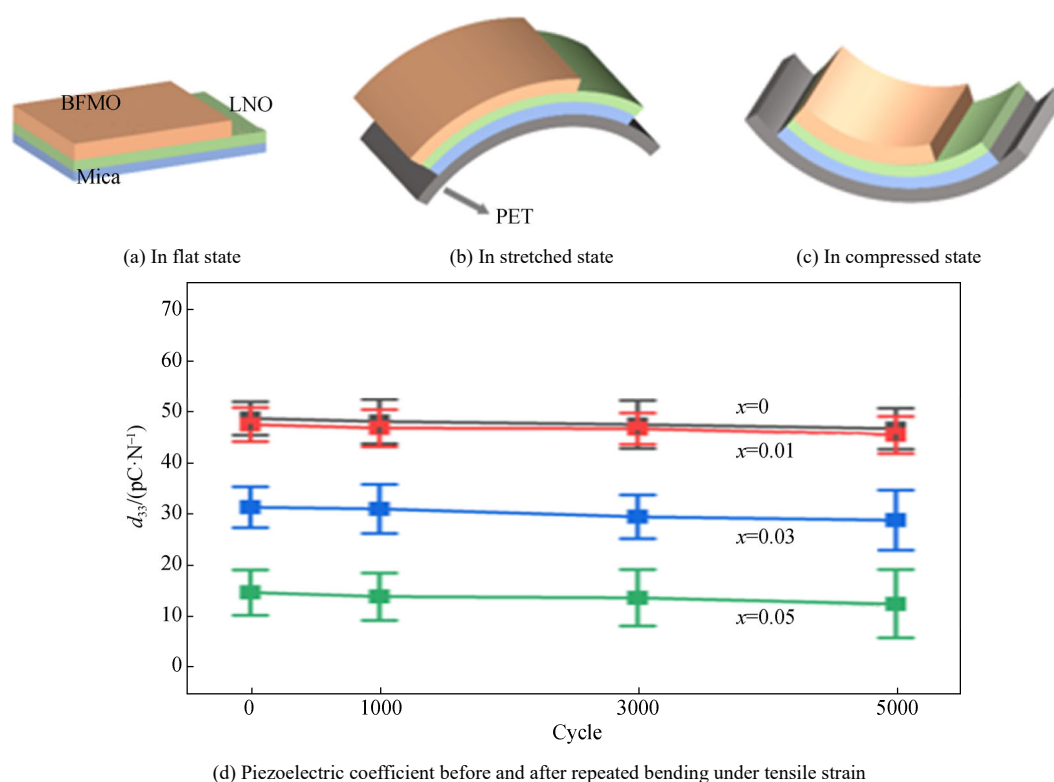


图 8 BiFe_{1-x}Mn_xO₃ 薄膜的不同弯曲状态示意图以及 BiFe_{1-x}Mn_xO₃ 薄膜拉伸应变($r=10$ mm)下反复弯曲前后的压电系数
Fig. 8 Schematic diagrams of different bending states of BiFe_{1-x}Mn_xO₃ thin films, and the piezoelectric coefficients of BiFe_{1-x}Mn_xO₃ thin films before and after repeated bending under tensile strain ($r=10$ mm)

3 结论

1) LaNiO₃ 晶种层可以实现 BiFe_{1-x}Mn_xO₃ 薄膜高度的(001)织构, 但随着 Mn 掺杂量的增加, 会产生应力松弛或晶格失配, 薄膜的织构度从 92.3%降低至 56.7%。

2) 未掺杂及少量掺杂 Mn($x \leq 0.01$)的薄膜表现出高度的、面外向下的自极化, 其 $d_{33,d}$ 分别为 48.6 pC/N

和 47.4 pC/N, 通过 PFM 的相位-电压曲线、振幅-电压曲线的偏移, 以及 $I-V$ 曲线的单向导通可以判断薄膜中存在内置电场。Mn 掺杂量增加后, 薄膜自极化现象消失, 内置电场减弱, 由此可以推断薄膜的自极化现象是由于内置电场产生的。

3) 虽然掺杂量增加使得薄膜的自极化现象减弱, 但是可以在一定程度上调控薄膜的电学性能。当 $x = 0.05$ 时, 漏电流减小将近 78%, 因此, 适量

的掺杂(如 $x=0.01$)可以在保持自极化的同时, 获得更好的电学性能。

4) 作为柔性薄膜, $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ 具有良好的弯曲稳定性及耐机械疲劳性能。薄膜在受到不同的压缩或者拉伸应力时, 测量得到的电滞回线与平展状态下相差无几, 且在 5×10^3 次拉伸应变($r=10 \text{ mm}$)后, 薄膜的铁电性能及压电系数 $d_{33, d}$ 仅下降不到 10%。

(第二十七届中国科协年会学术论文)

参考文献:

- [1] GLINCHUK M D, ELISEEV E A, STEPHANOVICH V A. The depolarization field effect on the thin ferroelectric films properties[J]. *Phys B Condens Matter*, 2002, 322(3/4): 356–370.
- [2] WANG J, SHU W, SHIMADA T, et al. Role of grain orientation distribution in the ferroelectric and ferroelastic domain switching of ferroelectric polycrystals[J]. *Acta Mater*, 2013, 61(16): 6037–6049.
- [3] ROTAN M, ZHUK M, GLAUM J. Activation of ferroelectric implant ceramics by corona discharge poling[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2020, 40(15): 5402–5409.
- [4] SICO G, MONTANINO M, LOFFREDO F, et al. Corona poling enabling gravure printing of electroactive flexible PVDF-TrFE devices[J]. *Materials*, 2024, 18(1): 22.
- [5] CHEN X M, ZOU Y H, YUAN G L, et al. Temperature gradient introduced ferroelectric self-poling in BiFeO_3 ceramics[J]. *J Am Ceram Soc*, 2013, 96(12): 3788–3792.
- [6] GLINCHUK M D, MOROZOVSKA A N. Ferroelectric thin film self-polarization induced by mismatch effect[J]. *Ferroelectrics*, 2005, 317(1): 125–133.
- [7] HAN H J, ZHANG Q H, LI W, et al. Interfacial oxygen octahedral coupling-driven robust ferroelectricity in epitaxial $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ thin films[J]. *Research*, 2023, 6: 0191.
- [8] SHKURATOV S I, LYNCH C S. A review of ferroelectric materials for high power devices[J]. *J Materiomics*, 2022, 8(4): 739–752.
- [9] DAI L, LIU Y, GAO X, et al. Self-polarization achieved by compositionally gradient doping in BiFeO_3 thin films[J]. *J Inorg Mater*, 2024, 39(1): 99.
- [10] LIU L S, YI J J, XU K, et al. High piezoelectric property with exceptional stability in self-poled ferroelectric films[J]. *Nat Commun*, 2024, 15(1): 10798.
- [11] KOSSAR S, AMIRUDDIN R, RASOOL A, et al. Ferroelectric polarization induced memristive behavior in bismuth ferrite (BiFeO_3) based memory devices[J]. *Superlattice Microst*, 2020, 148: 106726.
- [12] MASIUCHOK O, OTULAKOWSKI Ł, OLSZOWSKA K, et al. Engineering of polystyrene/ BiFeO_3 0–3 thin film nanocomposites for mechanical energy harvesting[J]. *Adv Mater Technol*, 2024, 9(14): 2302040.
- [13] REN X H, FAN H Q, ZHAO Y W, et al. Flexible lead-free BiFeO_3 /PDMS-based nanogenerator as piezoelectric energy harvester[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8(39): 26190–26197.
- [14] SINGH S K, ISHIWARA H, MARUYAMA K. Enhanced polarization and reduced leakage current in BiFeO_3 thin films fabricated by chemical solution deposition[J]. *J Appl Phys*, 2006, 100(6): 064102.
- [15] LIANG X L, DAI J Q, ZHANG C C. Effect of (Zn, Mn) co-doping on the structure and ferroelectric properties of BiFeO_3 thin films[J]. *Ceram Int*, 2022, 48(5): 6347–6355.
- [16] GUPTA S, TOMAR M, GUPTA V. Study on Mn-induced Jahn–Teller distortion in BiFeO_3 thin films[J]. *J Mater Sci*, 2014, 49(17): 5997–6006.
- [17] LIANG X L, DAI J Q, ZHANG G D. Great ferroelectric properties and narrow bandgaps of BiFeO_3 thin films by (Mg, Mn) modifying[J]. *Appl Surf Sci*, 2022, 586: 152751.
- [18] ER X K, WANG H L, SHAO P W, et al. The microstructure and ferroelectric properties of $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ films on mica substrates[J]. *Ceram Int*, 2021, 47(7): 9252–9257.
- [19] YUAN Y L, GAO L, LI N X, et al. Bottom electrode effects on piezoelectricity of $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}, \text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ thin film in flexible sensor applications[J]. *Materials*, 2023, 16(23): 7470.
- [20] KIM S, NAM H, SAPKOTA P, et al. Variation of leakage current conduction mechanism by heat treatment in bi-based lead-free piezoelectric ceramics[J]. *J Appl Phys*, 2021, 129(9): 094102.

Texture-Induced Self-Polarization of Flexible BiFeO_3 Thin Films

ZHOU Zhiqiang, HUANG Shuo, DAI Le, LIU Lisha

(School of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

Extended Abstract

Introduction Conventional poling methods, such as contact poling and corona poling, are frequently hampered by susceptibility to dielectric breakdown and film failure. Achieving self-poling without external poling procedure required in lead-free ferroelectric thin films is critical for advancing flexible piezoelectric devices. Here, we introduce a LaNiO_3 seed layer on flexible mica substrates to induce (001)-textured BiFeO_3 films for self-poling, while systematically evaluating the impact of Mn doping on film properties. The resulting self-poled BiFeO_3 films achieve a piezoelectric coefficient $d_{33, d} \approx 50 \text{ pC/N}$ and demonstrate exceptional bending stability, retaining over 90% of their initial $d_{33, d}$ after more than 5000 bending cycles. This work presents a compelling new pathway for the development of high-performance lead-free flexible ferroelectric devices.

Methods Mica substrates were prepared via blade-cleaving, followed by sequential 3-minute ultrasonic cleaning in anhydrous ethanol, acetone, and anhydrous ethanol to remove contaminants. LaNiO_3 solution was synthesized by sol–gel processing: stoichiometric lanthanum nitrate and nickel acetate ($\text{La}:\text{Ni} = 1:1$ mol ratio, 0.2 mol/L concentration) were dissolved in glacial acetic acid with stirring at 80°C until complete dissolution, then stirred for 2 h at 25°C . The solution was aged for 48 h at 25°C .

Subsequently, LaNiO₃ solution was spin-coated onto mica substrates at 5000 rpm, dried on a hotplate at 150 °C, and thermally processed in a rapid thermal annealing furnace under air atmosphere. This involved a pyrolysis step at 400 °C for 5 min, followed by crystallization at 700 °C for 1 min. Layer-by-layer spin-coating with intermediate annealing achieved the target LaNiO₃ electrode thickness. Mn-doped BiFeO₃ solutions (0, 1%, 3%, 5% Mn-doping) were prepared by dissolving bismuth nitrate (10% excess), iron nitrate, and manganese acetate in ethylene glycol monomethyl ether (0.4 mol/L concentration), adding citric acid (1:1 molar ratio to metal ions) as a chelating agent, magnetically stirring for 4 h at 25 °C, and aging for 48 h. These sols were spin-coated onto LaNiO₃/mica substrates, followed by 10 iterative cycles of thermal treatment: drying at 200 °C (5 min), pyrolysis at 400 °C (5 min), and crystallization at 550 °C (5 min) per layer to attain the final film thickness.

Results and discussion The LaNiO₃ seed layer promotes a dominant (001) texture in BiFe_{1-x}Mn_xO₃ (0%, 1%, 3%, 5% Mn) thin films. However, increasing Mn dopant concentration induces compressive stress relaxation, significantly degrading the film texture from 92.3% to 56.7%. Undoped and 0.01% Mn-doped films exhibit pronounced out-of-plane self-polarization, yielding piezoelectric coefficients $d_{33,d} = 48.6$ pC/N and 47.4 pC/N. Internal bias in PFM voltage-phase/amplitude curves and unipolar conduction in I - V characteristics unequivocally confirm a built-in electric field. This field weakens at higher Mn concentrations ($x = 0.03$ and 0.05), concurrently diminishing self-polarization—A causal relationship demonstrating that self-polarization originates from this internal field. Although increased Mn doping reduces self-polarization, it, however, significantly improves electrical performance: leakage current decreases by 78% at $x = 0.05$ compared to undoped films. Therefore, optimal Mn doping ($x = 0.01$) synergistically preserves self-polarization while enhancing electrical performance. As flexible films, BiFe_{1-x}Mn_xO₃ demonstrates exceptional bending stability and mechanical fatigue resistance. P - E hysteresis loops remain invariant under compressive/tensile stresses compared to undeformed states. After 5000 bending cycles at tensile strain ($r = 10$ mm), ferroelectric properties and piezoelectric coefficient $d_{33,d}$ degrade by <10%, confirming outstanding operational durability.

Conclusions This work demonstrates that LaNiO₃ seed layers deposited on mica substrates induce a dominant (001) texture in BiFeO₃-based thin films. Undoped and 0.01% Mn-doped compositions exhibit significant self-polarization driven by a built-in electric field, while increased Mn doping reduces texture degree from 92.3% to 56.7% and weakens self-polarization. The latter is evidenced by the decrease of piezoelectric coefficient, $d_{33,d}$, from 48.6 pC/N to 14.6 pC/N. Crucially, despite diminishing self-polarization, Mn doping substantially enhances electrical properties (78% leakage reduction at $x=0.05$). All films endow exceptional mechanical resilience: after 5,000 bending cycles ($r = 10$ mm), $d_{33,d}$ degrades <10%, with P - E hysteresis loops remaining unaffected. By synergistically integrating texture engineering and doping optimization, we achieve self-poling with a $d_{33,d} \approx 50$ pC/N, establishing a novel technological pathway for lead-free flexible ferroelectric devices.

Keywords bismuth ferrite thin film; self-polarization behavior; sol-gel method; flexibility