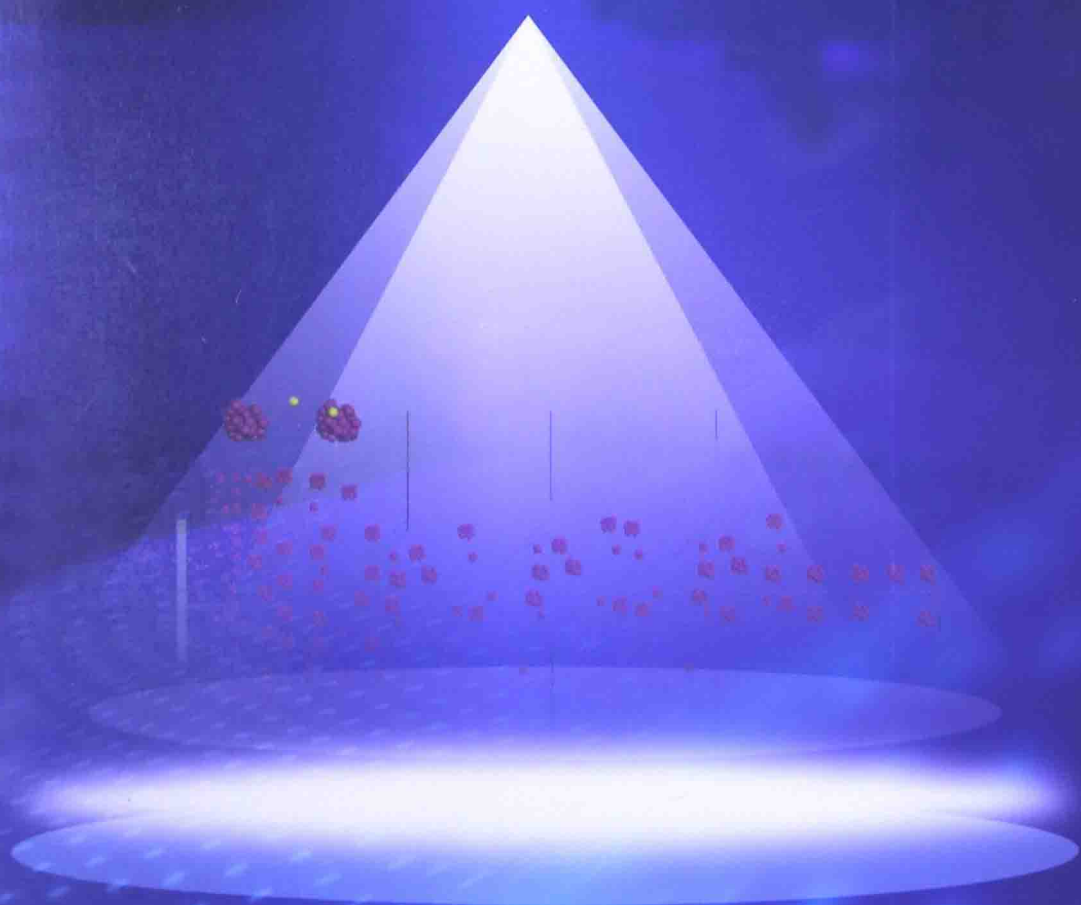


团簇组装多铁性薄膜

赵世峰 邢文宇 著



科学出版社

团簇组装多铁性薄膜

赵世峰 邢文宇 著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

多铁性材料是自身物理特性对于温度、压力、电场、磁场等外部条件的变化较为敏感的一类材料,对多铁性功能材料的纳米尺度的开发和利用在微电子器件向纳电子器件的过渡过程中发挥着不可替代的作用,而作为纳米材料的一种基本构建单元,团簇的微观结构特点和奇异性质为多铁性功能纳米材料的制备开辟了一条崭新的道路。

本书系统介绍了团簇组装的多铁性薄膜及其奇异的物理特性,立足前沿课题,内容翔实,数据充分,由作者多年的科研实践积累而成,并辅以一定的基本知识的介绍,可供材料学、凝聚态物理、功能薄膜等方向的研究生选用,亦可作为相关科研工作者在团簇组装技术、薄膜表征技术、多铁性材料等相关研究领域的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

团簇组装多铁性薄膜/赵世峰,邢文宇著. —北京:科学出版社,2014.10
ISBN 978-7-03-042126-5

I. ①团… II. ①赵… ②邢… III. ①薄膜-研究 IV. ①O484

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2014)第 232488 号

责任编辑:赵彦超 周 涵 / 责任校对:张怡君

责任印制:赵德静 / 封面设计:谜底书装

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

骏杰印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2014 年 11 月第 一 版 开本:720×1000 1/16

2014 年 11 月第一次印刷 印张:13 1/4

字数:255 000

定价:68.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

前 言

本书是作者近年来在团簇束流淀积多铁性纳米薄膜及对其磁、电等多铁特性方面的相关研究积累,深刻而广泛地阐述了团簇束流淀积多铁性纳米结构薄膜所具备的诸多独特而优异的磁、电特性,从而为纳米尺度上的材料发展起到原创性的推动作用。

20 世纪 60 年代,著名的诺贝尔物理学奖获得者 Richard P. Feynman 曾经预言:如果我们对物体微小规模上的排列作某种控制,就能使物体具有大量异常特性,看到材料的性能产生丰富的变化。在这个预言中所指的材料即现在的纳米材料。纳米材料,是指微观结构至少在一维方向上受纳米尺度限制的各种固体超细材料。它包括零维的原子团簇和纳米微粒,一维纳米线、纳米棒、纳米管等,二维纳米薄膜等,以及三维块体纳米材料。2000 年的世纪之交,时任美国总统克林顿在加州理工大学发表了著名的 NNI 计划(National Nanotechnology Initiative,国家纳米科技计划)的演讲,自此,纳米旋风席卷全球,各国开始大力发展纳米科技,21 世纪成为了纳米世纪。

按照摩尔定律,微电子器件的集成度最终会到达极限,在这之后,器件微型化的下一个出路在哪里?现在这一答案在科学家的眼里已不言自明,那就是纳电子器件,而纳电子器件的基本组成单元,就是纳米材料。探究纳米材料的性质,并提高之,利用之,这是身处纳米世纪的科研工作者身上义不容辞的责任与义务。

多铁性材料是自身物理特性对于温度、压力、电场、磁场等外部条件的变化较为敏感的一类材料。若只对单一外部条件较为敏感,则为铁性材料;若对两种或多种外部条件较为敏感,则为多铁性材料。鉴于如此独特的性能的存在,对多铁性功能材料的纳米尺度的开发和利用在微电子器件向纳电子器件的过渡过程中发挥着不可替代的作用,其磁学性能、电学性能、磁电耦合效应、磁致伸缩效应等特性在微纳传感器、微纳驱动器、微纳存储器等微纳机电系统方面有着广阔的应用前景。

作为纳米材料的一种基本构建单元,团簇的微观结构特点和奇异性质为多铁性功能纳米材料的制备开辟了一条崭新的道路。然而,相比于正处在高度迅猛发展的纳米科技的其他领域,团簇淀积的研究工作还是很有限,尤其是在多铁性功能纳米薄膜的应用方面。因此,随着团簇科学的迅速发展,科研工作者们开始把研究团簇的目光投向纳米结构薄膜的制备及性能研究。鉴于此,作者主要采用团簇束流淀积制备了几种多铁性单相纳米结构薄膜,包括 Co, Tb-Fe, PZT, BiFeO₃, 以及

异质复合纳米结构薄膜,包括 Tb-Fe/PZT, Sm-Fe/PVDF。并且系统地研究了这几种纳米薄膜材料的结构及其电学、磁学、磁致伸缩效应及磁电耦合性质等特性,阐明了团簇束流淀积相比于普通薄膜淀积技术的优势所在。

本书的结构安排如下:

第1章团簇与多铁性材料,主要介绍研究纳米材料的意义及其进展,团簇的基本概念和特性及其在纳米科技领域当中的地位,在此基础上阐述了多铁性材料的铁磁性、铁电性、磁致伸缩效应、磁电效应等相关概念,并说明了团簇淀积应用于多铁性纳米结构薄膜的研究意义和应用价值。

第2章团簇淀积原理及实验装置,主要介绍制备多铁性纳米结构薄膜的方法——低能团簇束流淀积与荷能团簇束流淀积,基于团簇束流源的一些基本概念和团簇产生的机理,介绍了后退火装置。

第3章多铁性纳米结构薄膜的分析和性能检测技术,包括薄膜形貌与成分分析设备与技术,铁磁性、铁电性、磁致伸缩效应、磁电效应测试等性能测试设备与技术。

第4章团簇组装单相纳米结构薄膜的多铁性,主要介绍采用低能团簇束流淀积方法制备纳米结构 Tb-Fe、BiFeO₃、稀磁半导体团簇薄膜,采用荷能团簇束流淀积方法制备 Co 团簇薄膜,并进一步研究了四种纳米结构薄膜的磁学性质、电学性质和磁致伸缩效应。

第5章团簇组装异质复合纳米结构薄膜的多铁性,详细阐述低能团簇束流淀积 Tb-Fe/PZT 纳米薄膜异质结的制备及其铁磁性、铁电性、磁电耦合效应等多铁性的研究,并在此基础上研究了 Sm-Fe/PVDF 薄膜异质结的磁电耦合效应及其在磁电复合材料中的优势。

第6章总结与展望,对全书的内容作总结,并对今后的研究方向、应用价值等进行展望。

本书为研究型专著,立足前沿课题,内容翔实,数据充分,由作者多年的科研实践积累而成,并辅以一定的基本知识的介绍,可供材料学、凝聚态物理、功能薄膜等方向的研究生选用,也可作为相关科研工作者在团簇组装技术、薄膜表征技术、多铁性材料等相关研究领域的参考书。

本书由赵世峰和邢文字撰写,全书由赵世峰统稿与审定。作者感谢云麒、陈介煜、高炜等研究生参与本书的部分作图和文献整理。

本书的出版得到了科技部、国家自然科学基金委员会和内蒙古自治区科研项目的资助,主要包括国家重大基础研究发展计划(973 计划)课题(项目编号:2012CB626815),国家自然科学基金(项目编号:10904065,11264026),内蒙古自治区杰出青年基金(项目编号:2014JQ01),内蒙古自治区青年科技英才支持计划(项

目编号: NJYT-12-B05)。

作者期望本书的出版能够有助于推动团簇组装功能纳米结构在我国的进一步研究、应用和发展,并促进更多的科研工作者投入到团簇物理学的研究中,但限于作者的知识和水平,难免有不足与漏误,望读者不吝指正。

赵世峰

2014 年 7 月于青城呼和浩特

目 录

前言

第 1 章 团簇与多铁性材料	1
1.1 纳米科技与团簇物理	1
1.1.1 纳米材料与结构的奇异特性	2
1.1.2 团簇及其在纳米技术中的地位	4
1.1.3 团簇组装的纳米结构	5
1.2 多铁性材料概述	6
1.2.1 多铁性材料的定义	6
1.2.2 多铁性材料研究进展	7
1.2.3 多铁性材料的应用	9
1.3 多铁性材料的电学性质	11
1.3.1 铁电性	11
1.3.2 压电效应	13
1.3.3 漏电流	15
1.4 多铁性材料的磁学性质	16
1.4.1 磁性分类	16
1.4.2 铁磁性基本理论	18
1.4.3 磁各向异性	22
1.4.4 磁致伸缩效应与压磁效应	23
1.4.5 超磁致伸缩材料及其应用	24
1.5 多铁性材料的磁电效应	29
1.5.1 磁电效应及其表征参数	29
1.5.2 磁电复合材料的发展历史	30
1.5.3 磁电复合材料的应用	31
本章参考文献	31
第 2 章 团簇淀积原理及实验装置	37
2.1 引言	37
2.2 团簇束流源与团簇形成的原理	38
2.2.1 “种”超声喷注源	38

2.2.2 激光蒸发源	39
2.2.3 液态金属离子源	41
2.2.4 气体聚集法团簇束流源	41
2.2.5 理想气体均一成核模型	43
2.3 超高真空团簇束流淀积系统(UHV-CBS)	44
2.3.1 团簇束流产生系统	46
2.3.2 样品制备系统	47
2.3.3 样品预处理系统	48
2.3.4 反射式 TOF 质谱	48
2.4 团簇束流的调试	48
2.4.1 靶材溅射的调节	49
2.4.2 冷凝区长度的调节	49
2.4.3 小孔和差分抽气系统的调节	50
2.4.4 Co 团簇束流淀积的参数调试	51
2.5 退火原理	52
2.5.1 退火温度的影响	54
2.5.2 退火气氛的影响	60
2.5.3 退火时间的影响	63
2.5.4 快速热处理	65
本章参考文献	66
第 3 章 多铁性纳米结构薄膜的分析和性能检测技术	69
3.1 引言	69
3.2 结构分析技术	71
3.2.1 形貌分析技术	72
3.2.2 相结构分析技术	98
3.2.3 成分分析技术	108
3.3 性能检测技术	114
3.3.1 铁电性表征	114
3.3.2 铁磁性表征	115
3.3.3 磁致伸缩效应表征	117
3.3.4 磁电效应表征	119
本章参考文献	120
第 4 章 团簇组装单相纳米结构薄膜的磁学性质	121
4.1 引言	121

4.2 纳米结构 Tb-Fe 团簇薄膜的超磁致伸缩效应	122
4.2.1 纳米结构 Tb-Fe 团簇颗粒薄膜的制备	123
4.2.2 Tb-Fe 纳米结构薄膜的结构与性质表征	124
4.2.3 团簇薄膜磁致伸缩性质分析	129
4.2.4 不同尺寸的团簇组装的 Tb-Fe 纳米结构薄膜及其性质	132
4.3 团簇组装的单相多铁性 BiFeO ₃ 薄膜	138
4.3.1 团簇组装的 BiFeO ₃ 薄膜的制备	139
4.3.2 BiFeO ₃ 团簇薄膜的结构表征	140
4.3.3 BiFeO ₃ 团簇薄膜的铁磁性表征	142
4.4 纳米结构稀磁半导体团簇薄膜	145
4.4.1 Co 掺杂 ZnO 纳米结构薄膜的铁磁性	145
4.4.2 Ti 掺杂 ZnO 纳米结构薄膜的铁磁性	148
4.4.3 团簇组装氧化铬纳米结构薄膜的铁磁性	153
4.5 荷能团簇淀积 Co 纳米薄膜	157
4.5.1 Co 团簇薄膜的制备	158
4.5.2 淀积薄膜的性质表征	160
4.5.3 Co 团簇纳米薄膜的展望	163
本章参考文献	164
第 5 章 团簇组装异质复合纳米结构薄膜的多铁性	170
5.1 引言	170
5.2 压电薄膜的制备与性质表征	171
5.2.1 钙钛矿型压电薄膜的结构	171
5.2.2 溶胶-凝胶法	173
5.2.3 制备压电薄膜的衬底的选择和预处理	174
5.2.4 PZT 薄膜的制备	174
5.2.5 PZT 薄膜的 XRD 表征	176
5.2.6 PZT 薄膜的铁电性质表征	176
5.3 Tb-Fe/PZT 薄膜异质结的制备与结构表征	178
5.3.1 薄膜异质结的制备	178
5.3.2 薄膜异质结的形貌和相结构表征	179
5.3.3 薄膜异质结的磁学性质表征	180
5.3.4 薄膜异质结的铁电性质表征	181
5.4 Tb-Fe/PZT 薄膜异质结的磁电耦合效应	183
5.4.1 薄膜异质结的磁电耦合效应	183

5.4.2 磁电薄膜异质结的理论模型	184
5.4.3 磁电耦合效应影响因素的理论分析	185
5.4.4 磁电薄膜异质结的耦合规律	186
5.5 Sm-Fe/PVDF 薄膜异质结的制备与表征	187
5.5.1 Sm-Fe/PVDF 薄膜异质结的制备	188
5.5.2 复合薄膜异质结的形貌表征	188
5.5.3 复合薄膜异质结的相结构表征	190
5.5.4 复合薄膜异质结的磁学性质表征	191
5.5.5 Sm-Fe 薄膜磁致伸缩性质表征	192
5.6 Sm-Fe/PVDF 薄膜异质结的磁电耦合效应	193
5.6.1 薄膜异质结的磁电耦合效应	193
5.6.2 Sm-Fe/PVDF 薄膜异质结的展望	193
本章参考文献	194
第 6 章 总结与展望	196
索引	199

第 1 章 团簇与多铁性材料

本章简要介绍了纳米科技的科学地位及其研究意义,并且深入介绍了团簇的基本概念,详细阐述了团簇在纳米科技中的地位及其组装纳米结构的特性,并进一步分析了应用团簇淀积制备纳米薄膜的可行性。此外,还对多铁性纳米功能材料的电学性质、磁学性质、磁电耦合效应等做了详尽的叙述,并根据其研究现状及目前在微纳机电系统应用方面所面临的问题,提出团簇束流淀积多铁性纳米功能材料,并说明了相关研究目的和研究意义。

1.1 纳米科技与团簇物理

20 世纪 60 年代,著名的诺贝尔物理学奖获得者 Richard P. Feynman 曾经预言:如果我们对物体微小规模上的排列作某种控制,我们就能使物体得到大量异常的特性,看到材料的性能产生丰富的变化^[1]。在这个预言中所指的材料即现在的纳米材料。纳米材料,是指微观结构至少在一维方向上受纳米尺度限制的各种固体超细材料。它包括零维的原子团簇和纳米微粒,一维纳米线、纳米棒、纳米管等,二维纳米薄膜等,以及三维块体纳米材料^[2]。由于纳米材料在维度上被限制在纳米的尺寸范围内,因此电子波函数的相关长度与体系的特征尺度相当,这就使得固体中的电子态、元激发和各种相互作用过程表现出与宏观三维体系明显不同的性质(见图 1.1)。

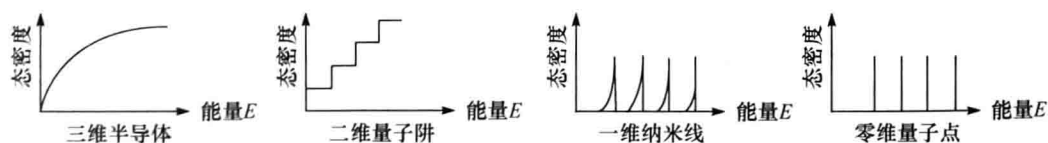


图 1.1 电子态密度随维度限制的变化

纳米科学与技术是指在纳米尺度(1~100 nm)上研究物质(包括原子、分子的操纵)的特性和相互作用,以及利用这些特性的多学科交叉的科学和技术^[3]。纳米科学技术将成为下一个信息时代的核心,著名科学家钱学森也认为“纳米左右和纳米以下的结构将是下一阶段科技发展的一个重点,是一次技术革命,从而将引起 21 世纪又一次产业革命”。伴随着一系列纳米尺度下的新材料、新技术的发展,纳

米科技已经发展成涵盖纳米电子学、纳米材料学、纳米生物学、纳米化学、纳米微加工等多种学科的一种科学前沿技术,与生物技术、信息技术一起被人们公认为将是 21 世纪对人类社会最具有核心影响力的三大前沿科学^[4]。因此,纳米科技是一项前景诱人的、跨世纪的新型技术,对纳米材料的研究已引起各国科学家的普遍重视。

1.1.1 纳米材料与结构的奇异特性

宏观物质由原子、分子等构成,这一点早在 20 世纪初就已经得到了公认。宏观物体的描述依赖于牛顿所创造的力学体系和麦克斯韦方程组,而微观世界的原子、分子则被量子力学、统计物理等加以定义和概括。然而,当物体不再是宏观可见的块体,也不再是一个个原子或分子的微观粒子,而是一个由有限个原子或分子构成的体系,我们便称之为纳米体系。纳米体系介于微观和宏观之间,当所包含的原子、分子数量不同时,其体系的原子结构和电子结构将很不相同,也就是说,纳米体系的性质不再是一成不变的,而是和其内含的原子、分子个数密切相关。由此可以看出,与宏观块体材料的原子、分子系统相比,纳米材料有着更复杂的结构特性。一般来说,纳米材料具有以下三方面奇异的物理效应。

1. 尺寸效应

对于纳米材料,颗粒的尺寸、光波波长和传导电子的德布罗意波长、超导态相干长度等相当,因此纳米材料的周期性边界条件将会被破坏,由此所引起的宏观物理性质的变化称为小尺寸效应。对纳米颗粒而言,尺寸变小,同时其比表面积也显著增加,从而磁性、内压、光吸收、热阻、化学活性、催化性及熔点等都较普通粒子发生了很大的变化,产生一系列新奇的性质。例如,金属纳米颗粒对光吸收显著增加,并产生吸收峰的等离子共振频移;小尺寸的纳米颗粒磁性相比于大块材料由磁有序态向磁无序态转变;超导相向正常相转变。与大尺寸固态物质相比,纳米颗粒的熔点会显著下降;对于磁性纳米颗粒,纳米颗粒的矫顽力随尺寸的变化而变化,当颗粒的尺寸为单畴临界尺寸时,具有非常高的矫顽力。

2. 表面与界面效应

纳米材料中表面原子占总原子数的比例相当高,而且随着粒径的进一步减小,表面原子数所占的比例迅速增加。图 1.2 中曲线描述了纳米颗粒的表面原子数占总原子数的比例 A 与颗粒粒径之间的关系。如图中所示,如颗粒粒径为 10 nm 时,表面原子数占总原子数的比例为 20%;颗粒粒径为 5 nm 时,表面原子数占总原子数的比例为 40%;颗粒粒径小到 2 nm 时,表面原子数占总原子数的比例猛增到 80%。而颗粒粒径小到 1 nm 时,表面原子数占总原子数的比例竟然高达 99%。

这样高的比例,使处于表面的原子数越来越多,进一步导致表面原子的配位数不足和高的表面能,使得这些表面原子容易与其他原子相结合而稳定下来,从而使得这种纳米颗粒具有很高的化学活性。利用纳米材料的这一特性可制得具有高催化活性和产物选择性的催化剂等。

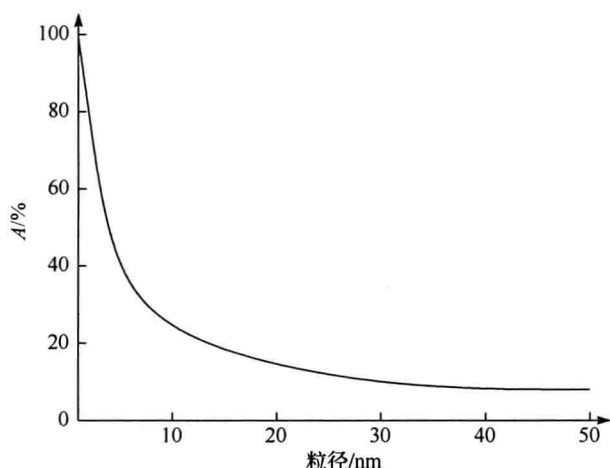


图 1.2 表面原子数占总原子数比例 A 与颗粒粒径的关系

3. 量子效应

量子效应包括量子尺寸效应、库仑阻塞和量子隧穿等效应。

对于块体材料而言,能带可以看成是连续的,而介于原子和块体材料之间的纳米材料的能带将分裂为分立的能级。Kubo 提出能级间距和颗粒尺寸存在如下的函数关系:

$$\delta = \frac{4 E_F}{3 N} \quad (1.1)$$

式中, δ 为能级间距; E_F 为费米能级; N 为总电子数。能级间距随纳米颗粒尺寸减小而增大。当能级间距大于热能、磁能、电场能,或者超导态的凝聚能时,必须要考虑量子效应。即纳米颗粒的尺寸比能级间距还小时就会呈现出一系列与宏观物体截然不同的反常特性,称为量子尺寸效应。这一效应可使纳米粒子出现一系列的特殊性质。

库仑阻塞是在电荷输运的过程中前一个电子对后一个电子的库仑排斥能,这导致对一个小体系的充放电过程,电子不能集体传输,而是一个一个单电子的传输。充入一个电子所需的能量 E_c 为 $e^2/2C$, C 为小体系的电容,体系越小, C 越小, E_c 越大。如果将两个量子点通过一个结连接起来,一个量子点上的电子穿过位垒到另一个量子点的行为称作量子隧穿。在一个量子点上所加的电压必须满足

$eV > E_c$, 才能使隧穿发生。当一个电子发生隧穿, 下一个电子的隧穿条件为 $eV > 2E_c$ 。

1.1.2 团簇及其在纳米技术中的地位

原子或分子团簇是由几个乃至上千个原子(或分子)通过物理或化学结合力组成的相对稳定的微观或亚微观聚集体^[5,6]。因此, 团簇是介于原子、分子与宏观固体物质之间的物质结构新层次^[7]。团簇是由原子或分子一步一步发展而成的(见图 1.3)^[8], 随着这种发展, 团簇的结构和性质发生变化, 当尺寸大到一定程度时发展成宏观固体^[9], 因此团簇代表了凝聚态物质的初始状态。紧随着结构的研究, 团簇的性质也倍受关注。不同大小的团簇, 表现着不同的性质, 存在着一些相变, 如绝缘-非绝缘^[10]、熔化^[11]、铁磁相变^[12]等。并且在这些研究中发现了团簇具有许多奇异的性质。例如, 团簇的电子壳层和能带结构并存; 气相、液相和固相并存和转化; 幻数稳定性和集合非周期性; 量子尺寸效应和同位素效应等。

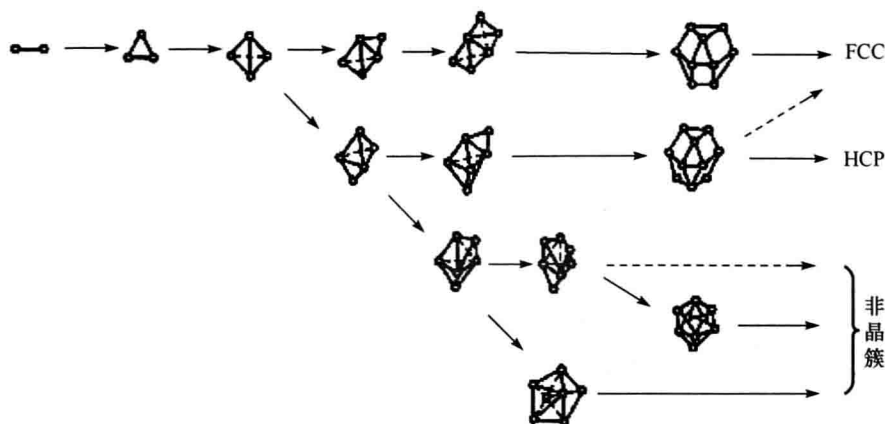


图 1.3 团簇结构随原子数目增长变化示意图

虽然团簇科学的研究只有短短几十年的历史, 但是已经发展成为一个迅速成长的交叉学科领域^[13,14]。在自然界的许多过程和现象中, 如催化、燃烧、晶体生长、成核和凝固、临界现象、相变、溶胶、照相、薄膜形成和溅射等, 都会涉及团簇。因此, 目前的团簇科学的研究已经是涉及原子分子物理、凝聚态物理、表面和界面物理、胶体化学、配位化学、化学键理论、环境和大气科学、天体物理, 甚至生命科学等许多领域。例如, 团簇作为气态和固态之间的过渡状态, 其形成、结构和运动规律的研究, 有助于发展和完善原子间结合的理论, 也是对宇宙分子、宇宙尘埃, 以及大气中烟雾、溶胶等的形成, 云层的凝聚和运动等在实验室条件下的一种模拟, 为天体演化、大气污染控制和人工气候调节的研究提供线索。

然而, 当前团簇研究最为重要的还是它们在纳米科技中的应用。作为纳米材

料的一种基本构建单元,团簇组装的纳米结构越来越引起人们的兴趣。这样使得人们非常看好利用团簇组装新型纳米材料的应用前景。

1.1.3 团簇组装的纳米结构

团簇的微观结构特点和奇异的物理化学性质为制造和发展新的特殊性能材料——纳米结构材料开辟了一条途径。例如,团簇的红外吸收系数异常增强,某些团簇的超导临界温度大幅度提高,甚至在固体材料无超导电性的团簇中发现超导性。这些效应可用于研制新的敏感元件、贮氢材料、磁性液体、高密度磁记录介质及微波和光吸收材料、超低温和超导材料、铁流体和高级合金。在能源应用方面,团簇可用于制造高效燃烧催化剂和烧结剂,或通过超声喷注方法研究离子簇的形成过程,为未来聚变反应堆的等离子注入创造条件并提供借鉴。团簇具有极大的比表面积,催化活性好,因此金属复合团簇和化合物团簇在催化科学中占有重要地位。在微纳电子器件方面,新一代超微功能器件的发展也有赖于对团簇性质及其应用的研究。团簇及其点阵构成的单电子晶体管和存储器是新一代纳米结构器件的重要成员,并已取得了引人瞩目的新进展;而由团簇构成的“超原子”具有很好的时间特性,是未来“量子计算机”的理想功能单元。用纳米尺寸团簇构成的纳米材料,含有很大的界面成分,具有高扩散系数、韧性(超塑性),展示优异的热学、力学和磁学特性,并可构成新的合金。

团簇这些优异的性质能够得以应用和发挥的必要步骤就是把团簇组装成纳米材料。有趣的是团簇淀积在衬底表面的时候可以形成各种各样的形貌,有的是分形^[15],有的是岛状^[16],有的形成网格状^[17],有的团簇在模板的引导下可以形成有序阵列^[18],如图 1.4 所示。

这些工作一直是团簇研究工作的热点。团簇研究已经走过了很多年的历史,对于自由团簇的各种性质研究无论是在性质检测上还是理论分析上都得到了良好的发展,并且,对于团簇淀积方面的研究也涉及了团簇薄膜的制备、磁性颗粒的制备与性质研究、有序纳米阵列的获得等多个方面。然而,相比于正处在高度迅猛发展的纳米科技的其他领域,团簇淀积的研究工作还是很有限,尤其是在功能薄膜的应用方面。因此,随着团簇科学的迅速发展,科研工作者们开始把研究团簇的目光投向纳米结构薄膜的制备及性能研究上,例如团簇淀积的半导体 ZnO 材料以及 ZnO 基稀磁半导体材料^[19-22],鉴于此,在本书中我们主要采用团簇束流淀积制备了多种多铁性纳米结构薄膜,对团簇组装 Tb-Fe, BiFeO₃, ZnO, CdO, Co 等单相纳米结构薄膜,以及 Tb-Fe/PZT, Sm-Fe/PVDF 等异质复合纳米结构薄膜的电学、磁学、磁致伸缩效应及磁电耦合性质等特性方面进行了深入的研究。因此,首先介绍多铁性材料的相关概念和研究进展,以及铁电性、铁磁性、磁致伸缩效应、磁电效应等相关概念。

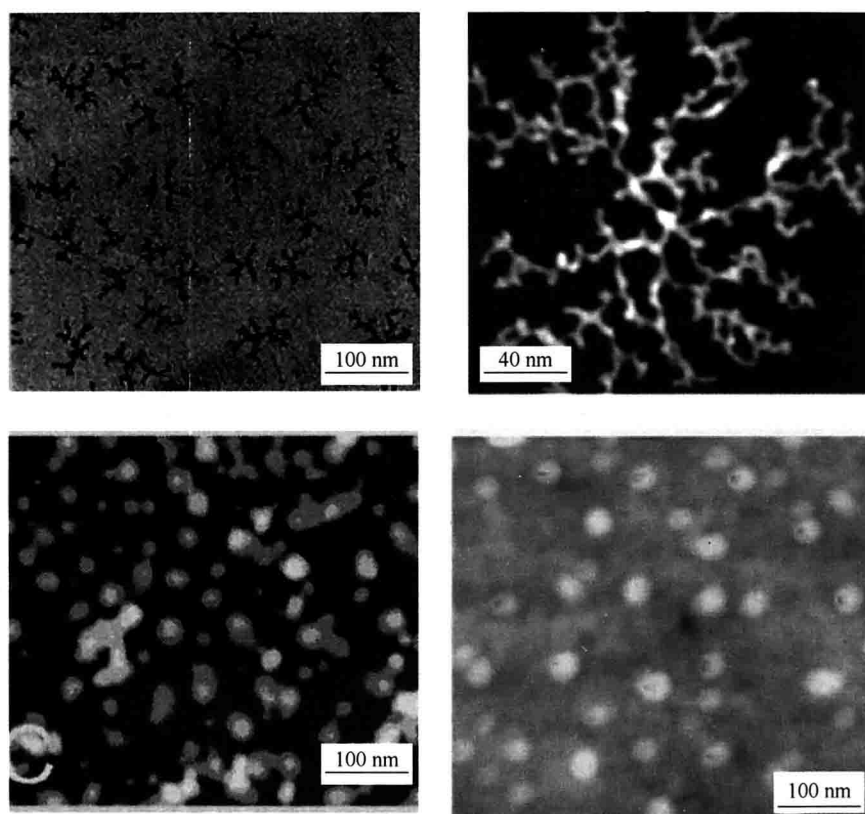


图 1.4 团簇淀积在衬底表面的各种形貌图

1.2 多铁性材料概述

多铁性材料因其同时具有铁电性、铁磁性、铁弹性等多种铁性的独特性质而引起人们的广泛关注,早在 20 世纪相关科研人员就已经对其特性进行了深入的研究与探索,以期能揭开多铁性材料的神秘面纱,解释其多铁性来源。进入 21 世纪后,纳米科技兴起,微机电系统开始向纳机电系统过渡,而一类能够广泛应用而又性能优良的纳米功能材料的发现成为了这个过渡阶段所不可或缺的一环。作为集磁、电等特性于一身的多铁性材料,理所当然地成为了最佳选项之一。因此,探索多铁性材料在纳米尺度上的性质,深入开发其应用价值,是一项意义重大又颇具前景的科研事业。

1.2.1 多铁性材料的定义

多铁性材料,见名知意,其意义独特之处便在于“多”字。若要理清多铁性材料的定义,我们先要从铁性体说起。

铁性体是自身物理特性对于温度、压力、电场、磁场等外部条件的其中一种的变化较为敏感的一类材料^[23]。其中最为人熟知的是铁电性、铁磁性、铁弹性材料,这些材料具有两类主要特征:一是当外部激发条件消失时,响应参数(如极化、磁化等)在临界温度下不为零,表明其可以存储和释放能量;二是它们的激励响应行为表现出一种滞后性,如电滞回线、磁滞回线的出现。

言尽及此,多铁性材料的定义便一目了然了,即一类在一定温度下同时具有两种或两种以上初级铁性特征的单相化合物,这一定义是瑞士科学家 H. Schmid 在 1994 年首次提出的^[24],这些初级铁性包括铁电性(ferroelectricity)、铁磁性(ferromagnetism)、铁弹性(ferroelasticity)和铁涡性(ferrotoroidicity)^[25],如图 1.5 所示。随着科研人员的不断探索,现在多铁性材料的范围已经扩展为一类可以同时具有(反)铁电性、(反)铁磁性、铁弹性等两者或两者以上的单相或复合材料。

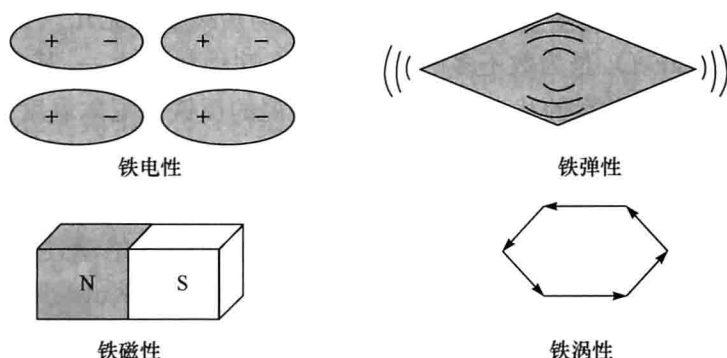


图 1.5 多铁性材料的铁电性、铁磁性、铁弹性、铁涡性

1.2.2 多铁性材料研究进展

多铁性材料由于其同时具有铁电性、铁磁性等性质,被人们看作是制备多功能纳米器件的一类具有重要意义的材料。多铁性材料可以在单一设备组件中实现稳定且持久的磁电互控,而这将进一步促进器件向着纳米尺寸发展,例如高速低能电控的磁存储设备、电控微波设备和高灵敏性磁传感器,而这些仅仅是多铁性纳米材料在诸多应用领域的几个方面。

然而,天然多铁性单相材料是稀有的,并且其中大多数材料的多重铁性共存状态都发生在较低温度的情况下,要远远低于室温,这为其实际应用造成了极大的障碍。与之相反,人工复合多铁性材料能在室温下表现出多重铁性共存状态。于是,寻找室温天然多铁性材料和人工制备复合多铁性材料成为了多铁性材料实现实际应用的必然选择。

对于单相多铁性材料的研究,可以追溯到 20 世纪 60 年代,彼时,有两位前苏联科学家开展了单相多铁性材料的研究,一位是圣彼得堡(即列宁格勒)的