

Effect of Process Parameters on Bismuth Ferrite Thin Films by Sol-Gel Method

Keng Hua Chang¹, Kun-Dar Li^{2,*}, David T.W. Lin³

^{1,2,3}Department of Materials Science, National University of Tainan, Tainan, 700, Taiwan

¹E-mail : xing571428@gmail.com

^{2*}Email : kundar@mail.nutn.edu.tw

³E-mail : david@mail.nutn.edu.tw

Abstract

Bismuth ferrite is a lead-free multiferroic perovskite material. The objective of this study is to investigate the influence of process parameters on the surface morphology and phase composition of bismuth ferrite thin films deposited by the sol-gel method. Various process parameters were considered, including the number of film layers, the annealing time, the substrates, and the rotational speed of the spin coating machine. While copper substrates were used for thin film deposition with a vacuum annealing, a large amount of bismuth oxide phase was found in the films. In contrast, when the annealing process of the films was conducted under an ambient atmosphere, a large amount of copper oxide was detected in the thin films. For aluminum substrates with an ambient atmosphere annealing, the primary phase composition was bismuth ferrite in the X-ray diffraction (XRD) analysis of the thin films. While the rotation speed of the spin coater was increased to 4000 rpm, the films exhibited the optimal properties with smooth and dense surface morphologies. However, a significant number of pores was found on the surface of the thin films while the annealing process was performed in a vacuum environment.

Keywords: Sol-Gel, BiFeO₃, Copper substrate, Aluminum substrate

* Corresponding author: kundar@mail.nutn.edu.tw

製程參數對於溶膠凝膠法沉積鐵酸鋇薄膜之影響研究

張耕華, 李昆達*, 林大偉

國立臺南大學材料科學系

摘要

鐵酸鋇是一種無鉛多鐵性鈣鈦礦材料，本研究的目標為探討不同製程參數對使用溶膠凝膠法所製備鐵酸鋇薄膜之表面形貌與相組成的影響。研究中改變的製程參數有薄膜層數、退火時間、退火環境、基板選擇，以及旋轉塗佈轉速。當選擇銅片做為基板沉積薄膜並在真空環境下退火時，薄膜中會存在大量氧化鋇二次相。而當薄膜的退火過程選擇在大氣下進行，則發現樣品中存在大量氧化銅。選擇以鋁片做為基板沉積薄膜並在大氣環境下退火，改變旋轉塗佈轉速發現，經轉速 4000rpm 塗佈的薄膜表面形貌最為平整且緻密，經過 XRD 繞射分析後發現薄膜相組成以鐵酸鋇相為主。當薄膜的退火過程選擇在真空環境下進行，則發現樣品的薄膜表面存在大量孔洞。

關鍵詞：溶膠凝膠法、鐵酸鋇、銅基材、鋁基材

1. 緒論

近年來由於環保意識的崛起，綠色能源的發展開始受到重視，應用了壓電效應以收集環境震動來發電與供能的壓電裝置已被廣泛的應用，其中在商業上最廣為使用的材料是鉛基鈣鈦礦陶瓷。然而含鉛材料具有嚴重的環境毒性，因此不含鉛元素的鈣鈦礦陶瓷的開發受到了重視。

鐵酸鈇是一種無鉛鈣鈦礦陶瓷材料，具有顯著的壓電、鐵電、磁電耦合、光催化、光伏等特性[1]。鐵酸鈇是一種 G 型反鐵磁材料，此特性由鐵酸鈇菱方晶系的扭曲鈣鈦礦結構中之 Fe^{3+} 電子自旋引起[2]。同時，鐵酸鈇材料表現出顯著的磁電 (ME) 耦合特性，能夠實現鐵電性和磁性的共存和相互作用[3]。Zhao 等人首次證實了純相的鐵酸鈇薄膜中存在反鐵磁疇結構的電控制現象[4]。此外，鐵酸鈇具有優秀的光催化性能，其能帶寬度介於 2.2 至 2.8 eV 之間[5]，這使得它能夠利用可見光進行光催化反應。與其他多鐵材料相比，鐵酸鈇的能帶寬度更窄[6]，這使其具有卓越的光催化性能，特別適合在有機污染物分解過程中應用[7]。同樣地，由於其較窄的能帶，鐵酸鈇對太陽光範圍的可見光具有敏感性，因此被視為在光電和光伏效應的應用中具有潛力的鐵電材料之一。在 2009 年，Choi 等人首次觀察到鐵酸鈇晶體中的二極體和光伏效應[8]。

鐵酸鈇陶瓷在 1960 年代便首次以人工合成出來[9]，然而上世紀研究者所合成的鐵酸鈇陶瓷中存在雜相，而限制了鐵酸鈇的發展。在 2003 年 Wang 等人以脈衝雷射沉積法製備鐵酸鈇薄膜樣品[10]，並首次合成了純鐵酸鈇相薄膜後，大量研究者才開始關注鐵酸鈇陶瓷薄膜的相關研究。如今研究中常見的鐵酸鈇薄膜合成方式有脈衝雷射沉積法 (PLD)[11]、射頻磁控濺鍍法[12]、化學氣相沉積法[13]和溶膠凝膠法[14]。溶膠凝膠合成法 (Sol-Gel Process) 通常用於製備奈米顆粒、薄膜和多孔材料。它的運作原理是將液體前驅物質轉化為溶膠，最後形成一種被稱為「凝膠」的網狀結構，從而實現從液相中合成無機聚合物或陶瓷的過程。目前，各種溶膠凝膠技術已被開發用於製備鐵電薄膜，該方法的主要優勢包括簡單、低溫製程和具成本效益。此外，由於容易在大面積上製備均勻的薄膜，因此這種方法可與其他元件加工步驟相容。對於大規模生產，尤其適合使用旋轉塗佈製程[15]。

2. 研究方法

2.1 實驗方法

本研究使用溶膠凝膠法在金屬基板鍍上鐵酸鈇陶瓷薄膜，前驅液選擇乙二醇與醋酸作為溶劑。首先準備硝酸鈇五水合物 ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 9.32g 和硝酸鐵九水合物 ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) 7.27g，鈇鐵莫爾數比為 1.07:1，額外多出的鈇原子是為了補充高溫製程下鈇的揮發。將溶質放入乙二醇中攪拌，完全溶解後加入醋酸配製成 0.3M 濃度的前驅液，將前驅液放置於加熱攪拌台上加熱 60°C，並持續攪拌 6 小時，最後將溶液靜置 24 小時。

將紅銅基板與純鋁基板依順序以丙酮、酒精、去離子水進行超音波震盪清洗，持續時間為 10 分鐘。清洗後以高壓空氣吹乾基板。在金屬基板上以旋轉塗佈法塗佈鐵酸鋇薄膜。將金屬基板放置在旋轉塗佈機上，以不同轉速(2000rpm、3000rpm、4000rpm)與持續時間(20 秒、30 秒)塗佈薄膜。將塗佈完成後的樣品放置在 150°C 的加熱板加熱 1 分鐘，再將基板轉移到 350°C 的加熱板上加熱約 5 分鐘，如此完成 1 層的薄膜。重複塗佈薄膜步驟，以獲得不同層數與厚度的樣品。最後將樣品在不同環境(真空、大氣)以 500°C 退火，並改變不同持溫時間(10 分鐘、30 分鐘、1 小時)。

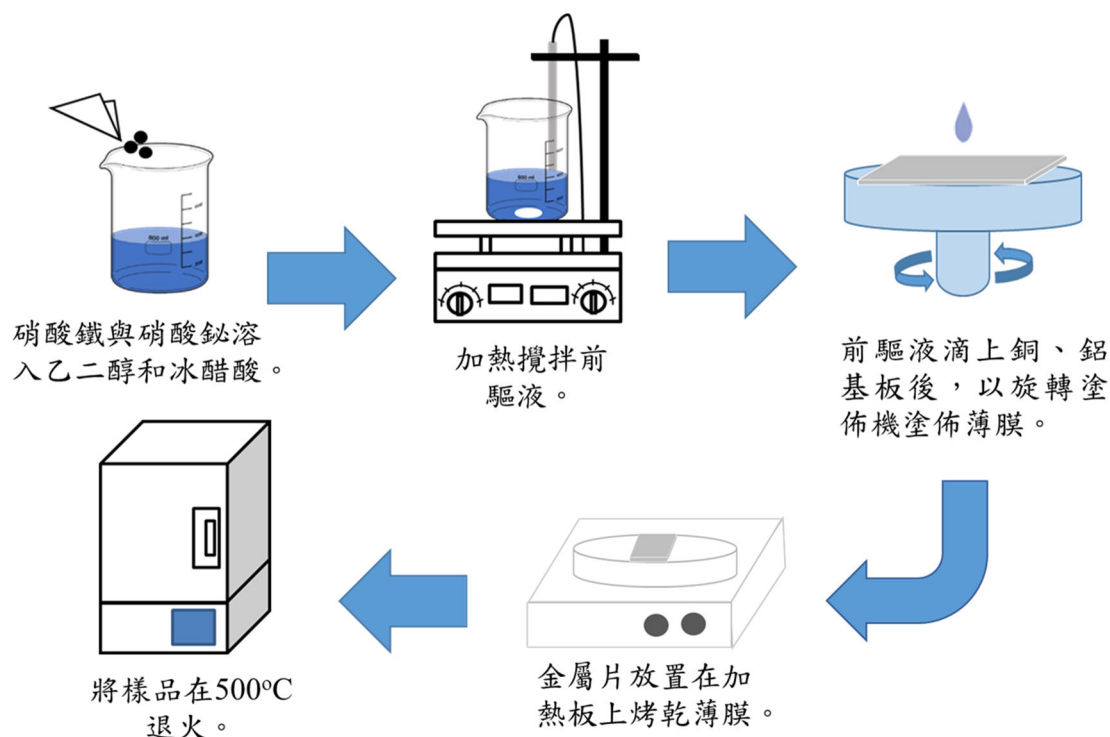


圖 1 實驗流程圖

2.2 材料特性分析

本研究中，使用場發掃描式電子顯微鏡 AFE-SEM (ZEISS, AURIGA)，以加速電壓 5 kV 來觀察薄膜樣品的表面形貌。以及使用低掠角薄膜 X 光繞射儀(Bruker D8 DISCOVER)來分析樣品的相結構組成。

3. 結果與討論

3.1 退火時間的影響

圖 2 是在銅基板上使用旋轉塗佈法，機台轉速設定 4000rpm，並持續 20 秒，重複塗佈 9 次薄膜後，樣品在真空環境下 500°C 退火持溫不同時間(10 分鐘、30 分鐘、1 小

時) 之 XRD 繞射圖。在退火持溫 10 分鐘樣品的 XRD 繞射圖中, 22.49°、31.48°、32.13° 的繞射峰與鐵酸鈹(PDF#20-0169)的(101)、(012)、(110)晶面繞射峰的位置相符, 確認薄膜的相組成中存在鐵酸鈹。Xu 等人使用 XRD 分析不同溫度下退火的鐵酸鈹粉末[15], 該團隊研究發現在燒結粉末過程中, 在 400°C 便已經開始生成鐵酸鈹相。本研究中, 樣品在 500°C 下退火持溫 10 分鐘後, 薄膜中存在鐵酸鈹相的分析結果符合 Xu 等人研究。

在樣品經過持溫 10 分鐘退火後, 其 X 射線繞射(XRD)分析觀察到在 23.87°和 30.24° 的位置亦出現繞射峰。而這些繞射峰與泡鈹礦($\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, PDF#41-1488)的(013)和(110)晶面繞射峰的相符, 確認薄膜中存在泡鈹礦相。此 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 相在經過 30 分鐘和 1 小時退火的樣品中仍繼續存在。另外, 繞射圖中在 31.91°處還觀察到一顯著的繞射峰。此繞射峰與氧化鈹($\text{Bi}_2\text{O}_{2.75}$, PDF#27-0049)的(103)晶面繞射峰匹配, 確認薄膜中存在 $\text{Bi}_2\text{O}_{2.75}$ 氧化鈹相, 此相的其他繞射峰由於強度較低與背景值訊號相當。然而, 此氧化鈹相在經過 30 分鐘和 1 小時退火後的樣品中繞射峰並不明顯。這說明隨著退火持溫時間的增加, 氧化鈹($\text{Bi}_2\text{O}_{2.75}$)發生了相變化或轉化為其他相。此外, 對於經過 10 分鐘退火的樣品, 還觀察到在 36.2°和 42.26°處存在明顯的繞射峰。這些繞射峰可以對應到氧化亞銅(Cu_2O , PDF#05-0667) 和氧化亞鐵 (FeO , PDF#46-1312)。推測這些繞射峰可能是薄膜在加熱板上加熱過程中所生成的氧化亞銅與氧化亞鐵。根據 Hazen 和 Jeanloz[16]的研究, 氧化亞鐵在 500°C 時會轉變為 $\alpha\text{Fe}+\text{Fe}_3\text{O}_4$ 。

在經過 30 分鐘退火的樣品中, XRD 繞射分析顯示在 28.02°處出現了繞射峰。通過與富鈹相鐵酸鈹 ($\text{Bi}_{3.43}\text{Fe}_{0.57}\text{O}_6$, PDF#43-0184) 的(111)晶面繞射峰進行比對, 確認薄膜中存在富鈹相鐵酸鈹, 而此相的其他繞射峰可能由於強度較低掩藏於背景訊號。這種成分可能是鐵酸鈹薄膜在燒結過程中的中間產物。因為在經過 1 小時退火後的樣品中, 這繞射峰並不存在。最後, 對於經過 1 小時退火的樣品, XRD 繞射分析顯示在 31.91°處存在明顯的繞射峰。通過與四氧化三鐵 ($\text{Fe}+2\text{Fe}_2+3\text{O}_4$, PDF#19-0629) 的(311)晶面繞射峰進行比對, 確認薄膜中存在四氧化三鐵相, 而此四氧化三鐵相的其他繞射峰亦因強度較低被背景訊號掩蓋。

綜上所述, 在不同退火持溫時間的樣品中, 觀察到薄膜成分有著不同的相組成, 其中在真空環境下退火的樣品中, 出現高強度的氧化鈹雜相繞射峰, 這與 Simões 等人的研究[17]一致。該團隊的研究發現在氮氣環境下退火, 樣品中存在大量的氧化鈹二次相。各種不同退火持溫時間樣品的 XRD 繞射分析結果, 經鑑定後確認存在的相成分已整理於表 1 中。此外, 在圖 2 中顯示, 隨著退火持溫時間的增加, 鐵酸鈹(101)、(012)和(110)晶面的繞射峰值強度也隨之增加。同時, 經過 1 小時退火的樣品, 在 39.50°和 57.01°位置屬於鐵酸鈹的(021)和(122)晶面繞射峰也更清楚明顯。因此, 使用銅基板在真空環境下以 500°C 退火 1 小時, 可得到結晶性較好的鐵酸鈹薄膜。

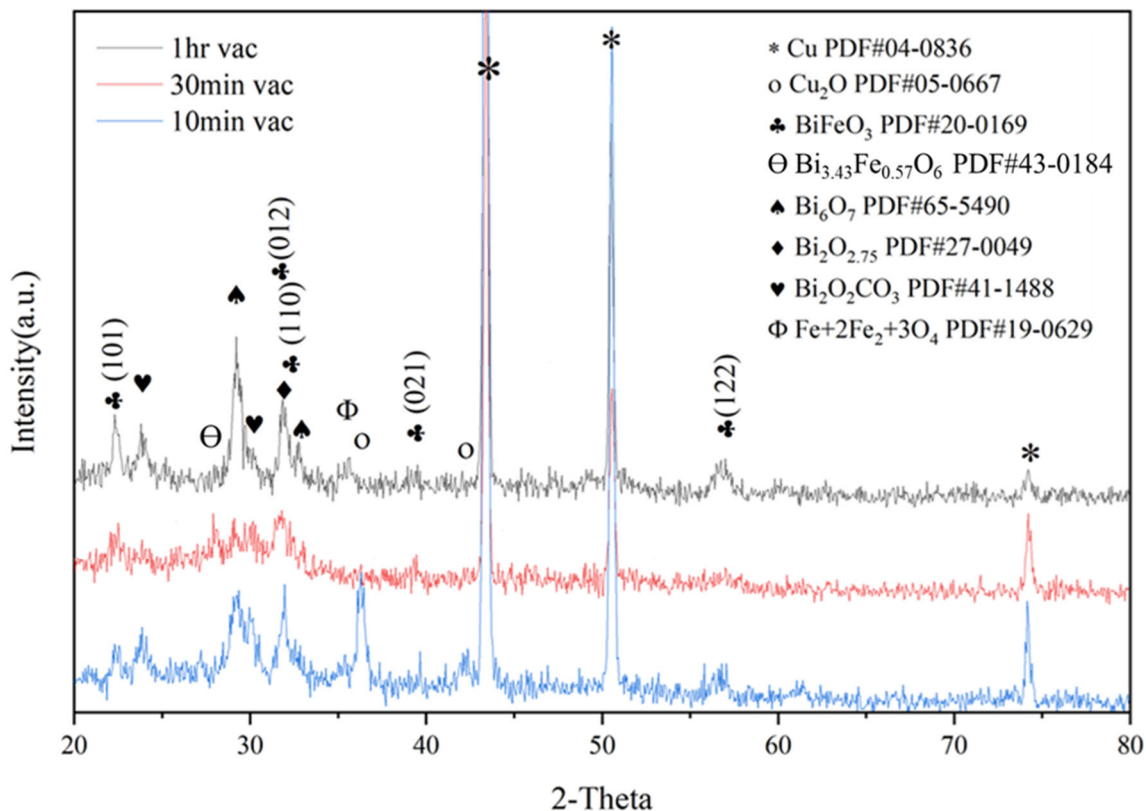


圖 2 銅基板上塗佈 9 層薄膜，樣品在真空環境下 500°C 退火持溫不同時間(10 分鐘、30 分鐘、1 小時)之 XRD 繞射圖

表 1 退火持溫不同時間(10 分鐘、30 分鐘、1 小時)樣品的 XRD 繞射數據，鑑定後存在的相組成

	鑑定後確認存在的相組成
持溫 10 分鐘	Cu、Cu ₂ O、BiFeO ₃ 、Bi ₆ O ₇ 、Bi ₂ O _{2.75} 、Bi ₂ O ₂ CO ₃
持溫 30 分鐘	Cu、BiFeO ₃ 、Bi ₆ O ₇ 、Bi _{3.43} Fe _{0.57} O ₆ 、Bi ₂ O ₂ CO ₃
持溫 1 小時	Cu、BiFeO ₃ 、Bi ₆ O ₇ 、Bi ₂ O ₂ CO ₃ 、Fe+2Fe ₂ +3O ₄

3.2 旋轉塗佈轉速的影響

根據前節退火持溫時間的研究結果可知，退火時間為 1 小時可獲得結晶性較佳的鐵酸鈹薄膜。因此本小節選擇在 500°C 持溫 1 小時的退火製程，探討大氣環境下使用不同旋轉塗佈轉速來塗佈薄膜，其轉速對薄膜表面形貌和相組成的影響。

圖 3 為在鋁基板上以不同旋轉塗佈速率(2000rpm、3000rpm、4000rpm)持續 30 秒塗佈 5 層薄膜樣品的 XRD 繞射圖。透過鑑定 XRD 分析數據中的繞射峰(位於 22.49°、31.48°、32.13°和 39.50°)與鐵酸鈹(PDF#20-0169)中的(101)、(012)、(110)和(021)晶面繞射峰位置相符，確定薄膜中存在鐵酸鈹相。值得注意的是，以 4000rpm 速率塗佈的樣品其鐵酸鈹相具有較低的繞射峰強度。這可能是因為旋轉塗佈的轉速較高，導致薄膜厚度

較薄。在鋁基板上塗佈薄膜的樣品在大氣環境下退火時，並未產生可被 XRD 分析儀探測到的氧化鋁繞射訊號。可能是因為鋁基板表面生成了厚度薄且致密的氧化鋁層，該層可以保護下面的鋁基板免受進一步氧化。最終，從圖 3 的結果中可以得出使用鋁基板進行薄膜塗佈並在大氣環境下退火時，薄膜的主要相成分為鐵酸鈹相。

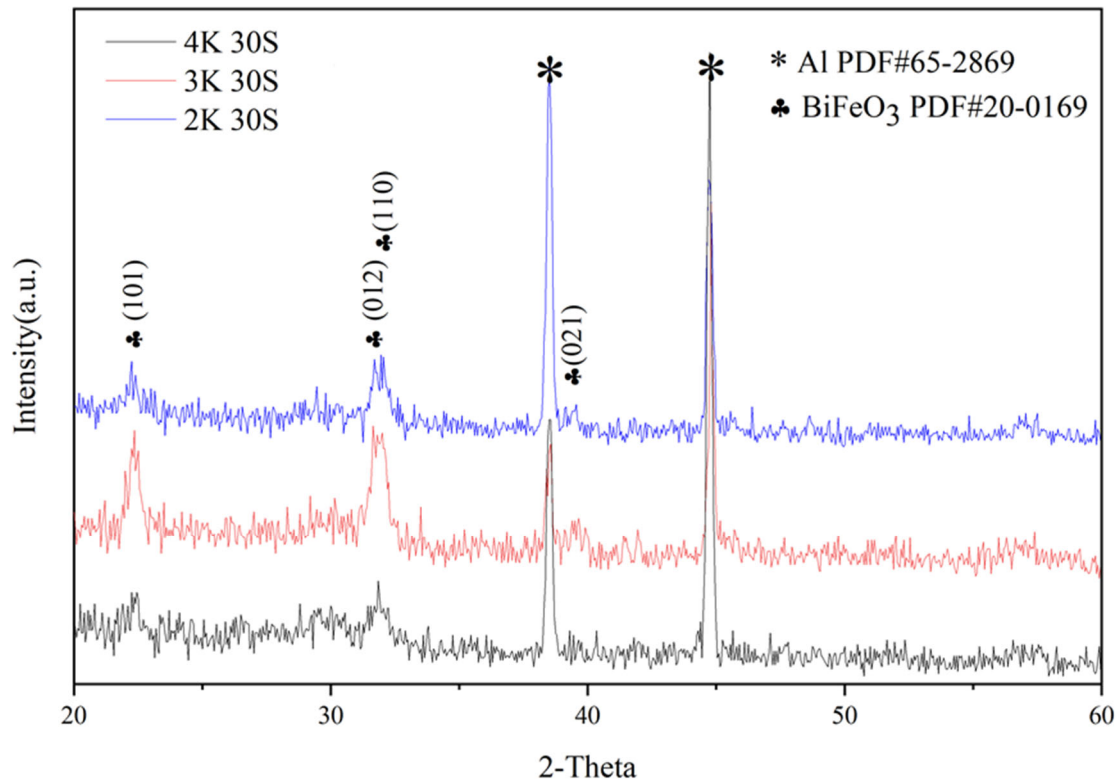


圖 3 在鋁基板上以不同旋轉塗佈速率(2000rpm、3000rpm、4000rpm)持續 30 秒塗佈 5 層薄膜樣品的 XRD 繞射圖

圖 4 呈現了圖 3 樣品的掃描電子顯微鏡 (SEM) 表面觀察圖。透過 SEM 可以觀察到以 4000rpm 轉速旋轉塗佈的樣品，薄膜表面呈現出相當平坦且緻密的特徵，並且沒有明顯的裂紋或較大的孔洞，如圖 4(c)所示。圖 4(a)顯示了以 2000rpm 轉速旋轉塗佈的樣品，相較於 4000rpm 轉速的樣品，此低轉速樣品的薄膜表面出現較大的起伏，並存在明顯的孔洞和縫隙。圖 4(b)是以 3000rpm 轉速旋轉塗佈的樣品，呈現出其薄膜由不同大小的顆粒組成，同時存在大量的縫隙和孔洞。根據 Abramov 等人的研究[18]，發現漏電流與薄膜表面形貌中的孔隙位置密切相關。因此，可推測以 4000rpm 轉速旋轉塗佈的樣品薄膜具有更佳的品質。

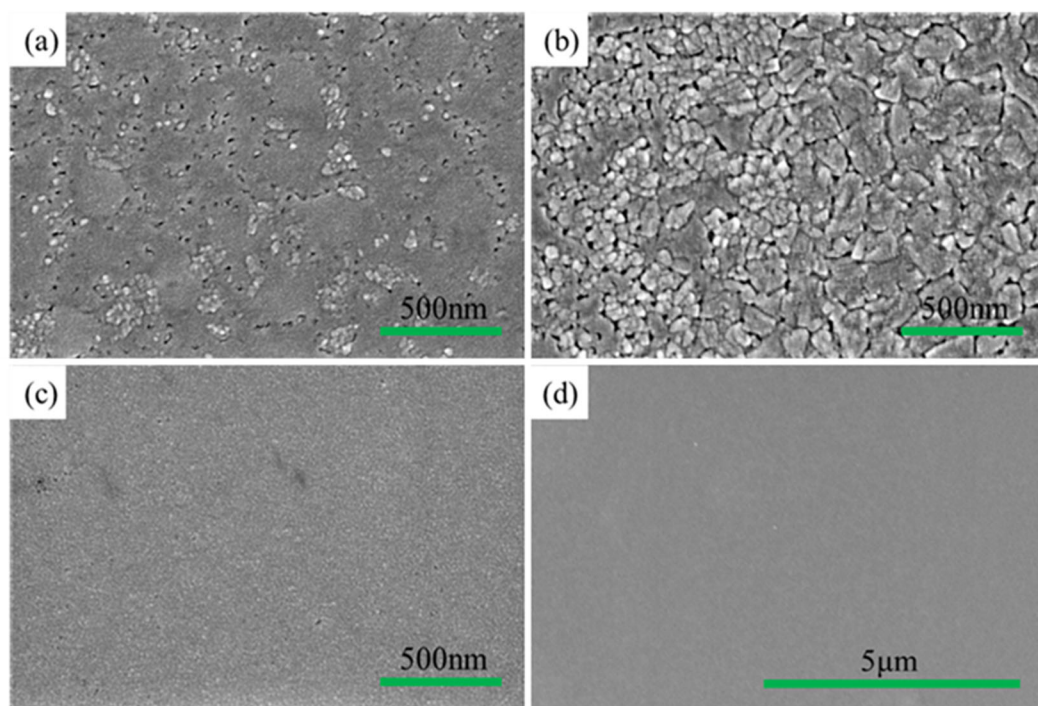


圖 4 在鋁基板上以不同旋轉塗佈速率(2000rpm、3000rpm、4000rpm)持續 30 秒塗佈 5 層薄膜樣品的 SEM 表面形貌觀察圖，(a)2000rpm、(b)3000rpm、(c)4000rpm、(d) 4000rpm 為較低倍率之表面形貌觀察圖

3.3 薄膜層數的影響

圖 5 為鋁基板上塗佈不同層數(5 層、7 層、9 層)鐵酸鉍薄膜，大氣環境下以 500°C 持溫 1 小時退火樣品的 XRD 繞射圖。比對 XRD 分析數據中，在 22.49°、31.48°和 32.13°處的繞射峰位置與鐵酸鉍(PDF#20-0169)的(101)、(012)和(110)晶面繞射峰位置，確定薄膜中存在鐵酸鉍相。同時發現隨著薄膜厚度的增加，鐵酸鉍相的繞射峰強度也增加。此外，在 9 層薄膜的 XRD 分析數據中，在 39.50°、47.06°、51.37°和 57.01°處的繞射峰與鐵酸鉍(PDF#20-0169)的(021)、(202)、(113)和(122)晶面繞射峰位置相符，確認這 4 個繞射峰來自鐵酸鉍相。

不同層數樣品的 XRD 分析數據還顯示，在 30.13°處存在一個繞射峰。通過比對該峰與氧化鉍 (Bi_2O_3 , PDF#51-1161) 的(101)繞射峰位置相符，確認不同層數樣品的薄膜中都存在這種結構之氧化鉍相。此外，7 層薄膜的 XRD 分析數據顯示在 29.38°處存在一個繞射峰，該峰與氧化鉍 (Bi_2O_3 , PDF#65-3319) 的(111)繞射峰位置相符，確認不同薄膜層數中還存在另一種結構之氧化鉍相，此相其他繞射峰由於強度較低而未能清楚觀察到。在鋁基板大氣環境下退火之鐵酸鉍薄膜樣品 XRD 數據中，氧化鉍的雜相可能源於過剩的鉍原子。不過，也可能是由於薄膜的熱處理過程設計不當所導致。根據 Abramov 等人的研究[18]，發現當薄膜的熱處理過程設計不當時，薄膜的相組成可能會出現具有較高強度的雜相繞射峰。表 2 總結了不同厚度薄膜的 XRD 繞射分析，薄膜中可能存在的相組成。

圖 6 為使用鋁基板，不同層數(5 層、7 層、9 層)鐵酸鈹薄膜，大氣環境下以 500°C 持溫 1 小時退火樣品的 SEM 表面形貌觀察圖。從圖 6 的分析結果中可以觀察到 5 層、7 層和 9 層薄膜的表面形貌，都呈現出緻密且平滑的多晶薄膜，並且薄膜表面沒有明顯的裂紋或較大的孔洞，樣品的薄膜都由平均直徑約 20nm 的顆粒組成。

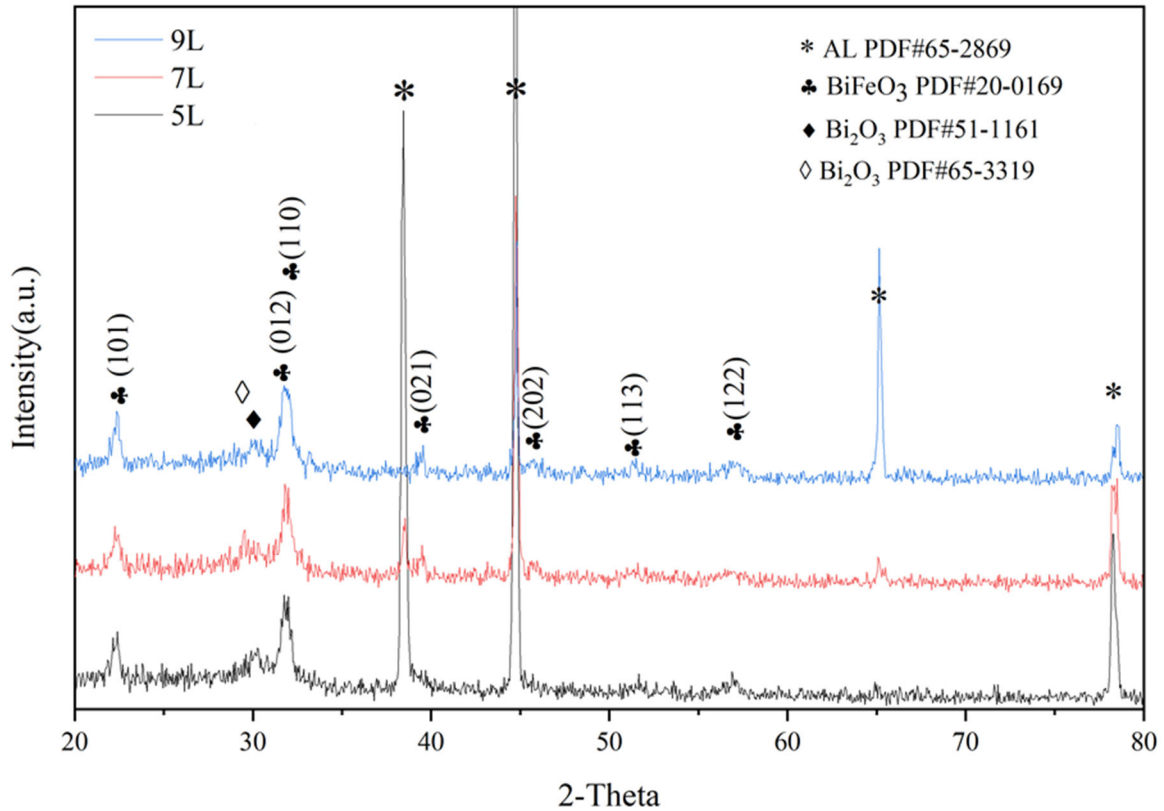


圖 5 使用鋁基板，不同層數(5 層、7 層、9 層)的鐵酸鈹薄膜，大氣環境下以 500°C 持溫 1 小時退火樣品的 XRD 繞射圖

表 2 不同薄膜層數樣品的 XRD 繞射圖，經鑑定後確認存在的相組成

	鑑定後確認存在的相組成
5 層薄膜	Al、BiFeO ₃ 、Bi ₂ O ₃ (PDF#51-1161)
7 層薄膜	Al、BiFeO ₃ 、Bi ₂ O ₃ (PDF#51-1161)、Bi ₂ O ₃ (PDF#65-3319)
9 層薄膜	Al、BiFeO ₃ 、Bi ₂ O ₃ (PDF#51-1161)

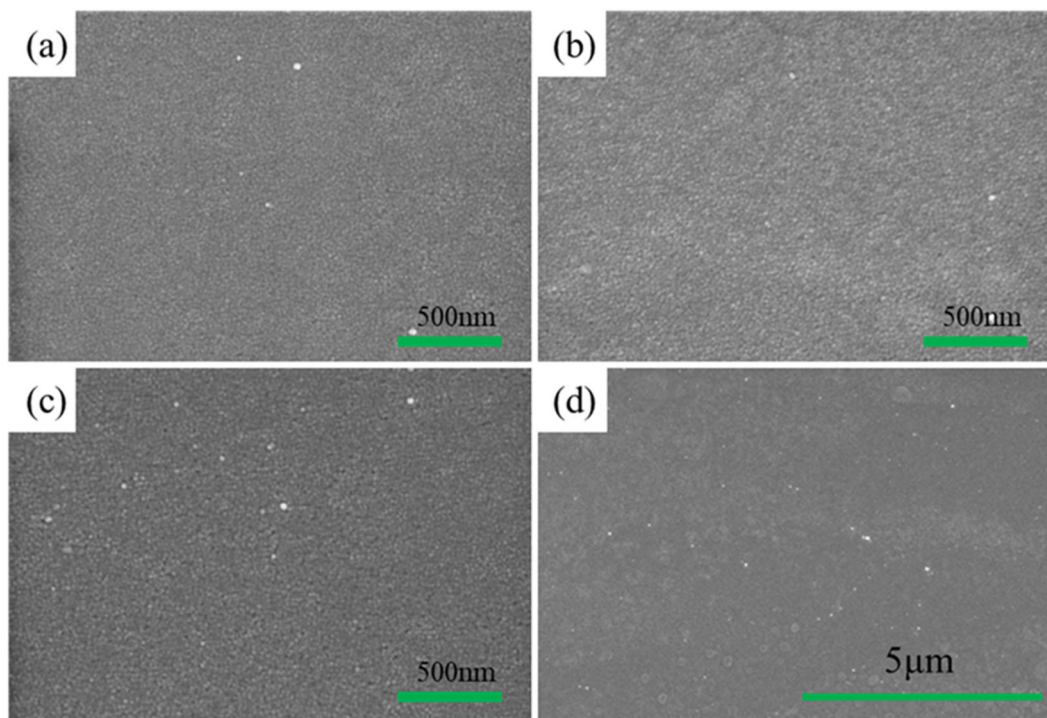


圖 6 使用鋁基板，不同層數(5 層、7 層、9 層)的鐵酸鉍薄膜，大氣環境下以 500°C 持溫 1 小時退火樣品的 SEM 表面形貌觀察圖，(a)5 層、(b)7 層、(c)9 層、(d)9 層鐵酸鉍薄膜之較低倍率表面形貌觀察圖

3.4 基板與退火環境對薄膜影響之分析

本節探討不同基板(銅片和鋁片)的 5 層鐵酸鉍薄膜，並使用 500°C 持溫 1 小時的退火條件，在不同的氣氛(真空和大氣)下進行退火製程。研究的目的是比較基板和退火氣氛對薄膜的相組成和表面形貌的影響。圖 7 為使用銅基板塗佈 5 層薄膜，樣品在不同環境(真空、大氣)退火 500°C 持溫 1 小時的 XRD 繞射圖。在大氣環境下退火樣品的 XRD 分析數據顯示，在 32.89°、35.58°、38.81°、48.71°和 66.22°處存在繞射峰，比對這些繞射峰位置與氧化銅(CuO, PDF#48-1548)的($\bar{1}$ 10)、(002)、(111)、(20 $\bar{2}$)和(31 $\bar{1}$)晶面繞射峰位置，確認樣品中存在氧化銅相。同時，繞射圖在 29.55°、36.41°、42.29°、61.34°處也存在繞射峰，這些繞射峰與氧化亞銅(Cu₂O, PDF#05-0667)的(110)、(111)、(200)、(220)和(311)晶面繞射峰位置相符，進一步確認薄膜中存在氧化亞銅相。由上述分析可以得知，在退火過程中生成了大量的銅氧化物。在 XRD 繞射數據中並沒有鐵酸鉍相或其他二次相繞射峰，可能原因是退火過程中生成的大量氧化銅，導致樣品在 XRD 繞射儀分析中，少量的其他相繞射訊號被埋沒於背景訊號中。

在圖 7 中，真空環境下退火的樣品在 29.22°和 32.65°處存在繞射峰，這兩個繞射峰的位置與氧化鉍(Bi₆O₇, PDF#65-5490)的(107)和(109)晶面繞射峰位置相符，進一步確認薄膜中存在氧化鉍相。值得注意的是，當樣品在真空環境下退火時，XRD 繞射圖中出現高強度的氧化鉍雜相繞射峰。Simões[17]團隊研究發現在不同環境下退火樣品的相組

成不同，氮氣環境下退火的樣品在 XRD 繞射圖中存在多種的氧化鈹二次相繞射峰，而大氣環境下退火則具有純鐵酸鈹相，與本研究結果的觀察符合。

此外，在真空環境下退火的樣品的 XRD 繞射圖中，觀察到在 23.87° 和 30.24° 處存在繞射峰，比對泡鈹礦($\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, PDF#41-1488)的(013)和(110)晶面繞射峰，確認薄膜中存在泡鈹礦相。而在 31.91° 處存在一個明顯的繞射峰，與四氧化三鐵($\text{Fe}+2\text{Fe}_2+3\text{O}_4$, PDF#19-0629)的(311)晶面繞射峰相符，確認薄膜中存在四氧化三鐵相。儘管其他繞射峰的強度較低淹沒於背景訊號，本小節中樣品的製程參數與圖 2 中退火持溫 1 小時的樣品相似，因此可以確認薄膜中存在相同的相組成。

圖 8(a)為銅基板塗佈 5 層薄膜，樣品在大氣環境 500°C 持溫 1 小時的退火 SEM 表面形貌觀察圖。此樣品的薄膜表面起伏較大，有大小可顆粒狀晶粒且表面存在大量細微裂紋和孔洞。圖 8 (b)為銅基板塗佈 5 層薄膜，樣品在真空環境 500°C 持溫 1 小時的退火 SEM 表面形貌觀察圖。此樣品的薄膜由小顆粒多晶薄膜所組成，同時薄膜表面存在微小孔洞。

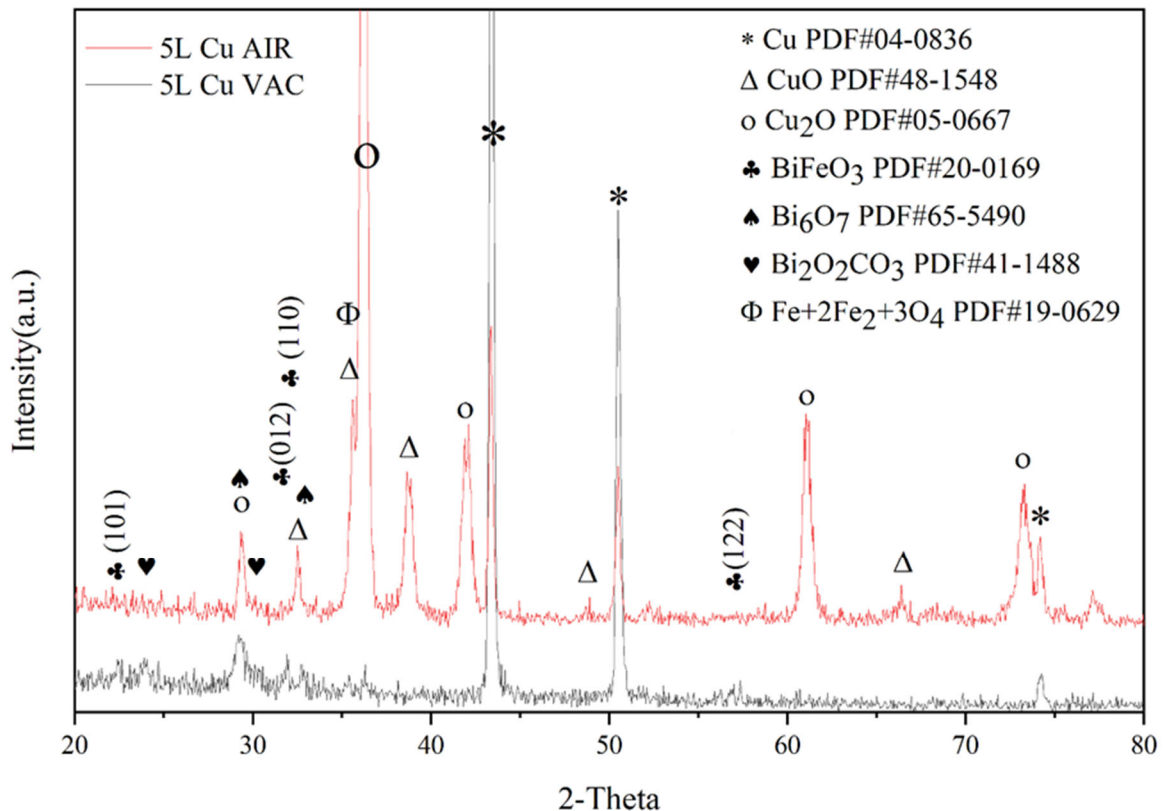


圖 7 使用銅基板塗佈 5 層薄膜，樣品在不同環境(真空、大氣)退火 500°C 持溫 1 小時的 XRD 繞射圖

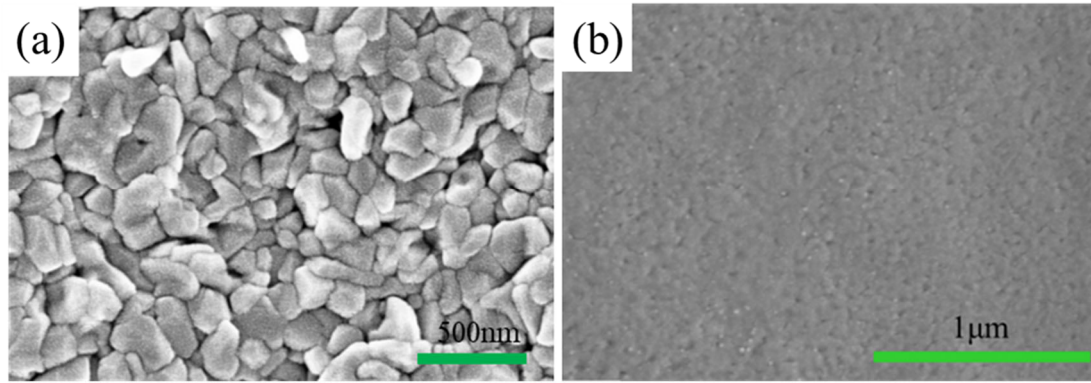


圖 8 使用銅基板塗佈 5 層薄膜，樣品在不同環境(真空、大氣)退火 500°C 持溫 1 小時的 SEM 表面形貌觀察圖，(a)大氣環境退火、(b)真空環境退火

圖 9 為使用鋁基板塗佈 5 層薄膜，樣品在不同環境(真空、大氣)退火 500°C 持溫 1 小時的 XRD 繞射圖。鋁基板在大氣環境下退火的 XRD 數據與前述圖 5 中的數據相同。在真空環境下退火的 XRD 繞射分析數據中，在 22.49°、31.48°和 32.13°處的繞射峰位置與鐵酸鈹 PDF#20-0169 中的(101)、(012)、(110)晶面繞射峰位置進行比對後，確認薄膜中存在鐵酸鈹相。同時，在真空環境下退火的 XRD 繞射分析數據中，僅確認存在鋁和鐵酸鈹兩種相組成，與在大氣環境下退火相比，鐵酸鈹相的繞射峰高度顯著降低。

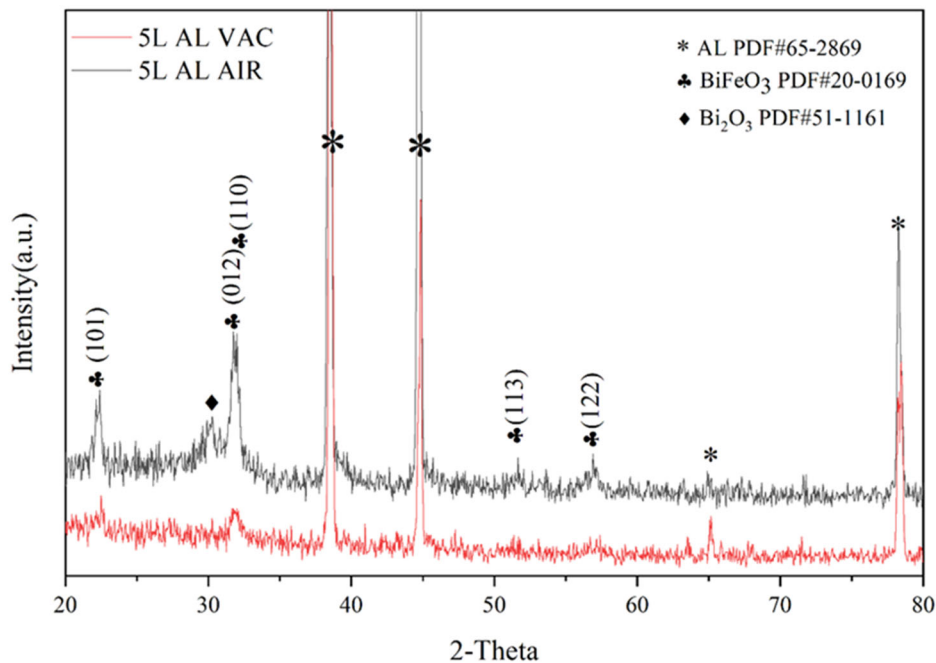


圖 9 使用鋁基板塗佈 5 層薄膜，樣品在不同環境(真空、大氣)退火 500°C 持溫 1 小時的 XRD 繞射圖

圖 10 為使用鋁基板塗佈 5 層薄膜，樣品在真空環境退火 500°C 持溫 1 小時的 SEM 表面形貌觀察圖。從圖 10 可以觀察到，在真空環境下退火的樣品表面存在大量的孔洞。根據 Abramov 等人[18]的研究說明漏電流直接與薄膜表面的孔洞有關聯，這意味著相對於在大氣環境下退火而言，真空環境下退火的樣品薄膜品質可能相對較差。

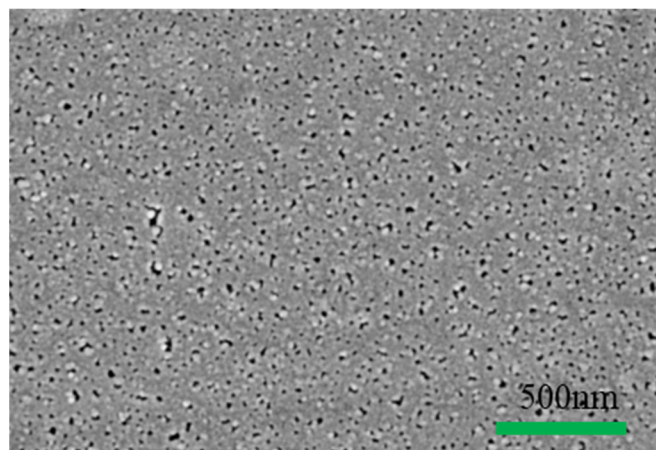


圖 10 使用鋁基板塗佈 5 層薄膜，樣品在真空環境退火 500°C 持溫 1 小時的 SEM 表面形貌觀察圖

4. 結論

本研究的主要目標是運用成本較低，且設備易於操作的溶膠凝膠法製程，在銅基板和鋁基板上分別製備鐵酸鋇薄膜。本研究發現選擇銅基板塗佈鐵酸鋇薄膜，在真空環境下進行退火，產生了大量的氧化鋇二次相。藉由改變退火持溫時間，鐵酸鋇相的 X 繞射峰強度隨持溫時間的增加而增強。在銅基板上塗佈薄膜樣品在大氣環境中進行退火，經由 X 繞射分析後發現存在大量銅氧化物繞射峰。當在鋁基板塗佈 5 層薄膜時，經大氣環境中進行 500°C 持溫 1 小時的退火，發現轉速為 4000rpm 的樣品具有最佳的表面形貌，而大氣環境的退火樣品則未觀察到氧化鋁的繞射峰，並隨著薄膜層數的增加，鐵酸鋇相的 X 繞射峰強度也增加。在相同製程條件下製備不同薄膜層數的樣品，其薄膜表面皆無明顯起伏，且薄膜由緊密的顆粒所組成。最後，鋁基板在真空環境退火時，鐵酸鋇相的 X 繞射峰強度較低，並且經鑑定後確認僅存在鋁基板和鐵酸鋇相的 X 繞射峰，以及薄膜表面存在明顯的縫隙和孔洞。

參考文獻

- [1] Wang, N., Luo, X., Han, L., Zhang, Z., Zhang, R., Olin, H., and Yang, Y., "Structure, performance, and application of BiFeO₃ nanomaterials," *Nano-micro letters*, vol.12, Issue:1, 2020.
- [2] Heron, J. T., Schlom, D. G., and Ramesh, R., "Electric field control of magnetism using

- BiFeO₃-based heterostructures," *Applied Physics Reviews*, vol.1, Issue:2, 2014.
- [3] Kubel, F., and Schmid, H., "Structure of a ferroelectric and ferroelastic monodomain crystal of the perovskite BiFeO₃," *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, vol.46., Issue:6, pp.698-702, 1990
- [4] Zhao, T., et al., "Electrical control of antiferromagnetic domains in multiferroic BiFeO₃ films at room temperature," *Nature materials*, vol.5, Issue:10, pp.823-829, 2006.
- [5] Lam, S. M., Sin, J. C., and Mohamed, A. R., "A newly emerging visible light-responsive BiFeO₃ perovskite for photocatalytic applications: A mini review," *Materials Research Bulletin*, vol.90, pp.15-30, 2017.
- [6] Zhou, T., et al., "Strategies for enhancing performance of perovskite bismuth ferrite photocatalysts (BiFeO₃): A comprehensive review," *Chemosphere*, vol.339, pp.139678, 2023.
- [7] Xu, H.-M., et al., "Photocatalytic and magnetic behaviors of BiFeO₃ thin films deposited on different substrates," *Journal of Applied Physics*, vol.116, Issue:17, 2014.
- [8] Choi, T., et al., "Switchable ferroelectric diode and photovoltaic effect in BiFeO₃," *Science*, vol.324, Issue:5923, pp.63-66, 2009.
- [9] Smolensky, G.A., Isupov, V.A., and Agronovskaya, A.I., "NEW FERROELECTRICS OF COMPLEX COMPOSITION OF THE TYPE A₂₂+(BI₃+BII₅)O-6 .1.," *Soviet physics, Solid state*, vol.1, Issue:1, pp.150-151, 1959.
- [10] Wang, J. B. N. J., et al., "Epitaxial BiFeO₃ multiferroic thin film heterostructures," *Science*, vol. 299, Issue:5613, pp.1719-1722, 2003.
- [11] Zhu, H., Ma, H., and Zhao, Y., "In-situ growth of high-quality epitaxial BiFeO₃ thin film via off-axis RF magnetron sputtering," *Vacuum*, vol. 157, pp.428-432, 2018.
- [12] Micard, Q., Condorelli, G. G., and Malandrino, G., "Piezoelectric BiFeO₃ thin films: Optimization of MOCVD process on Si," *Nanomaterials*, vol. 10, Issue:4, 630, 2020.
- [13] Zhang, Q., Valanoor, N., and Standard, O., "Epitaxial (001) BiFeO₃ thin-films with excellent ferroelectric properties by chemical solution deposition-the role of gelation," *Journal of Materials Chemistry C*, vol.3, Issue:3, pp.582-595, 2015.
- [14] Chilibon, I., and Marat-Mendes, J. N., "Ferroelectric ceramics by sol-gel methods and applications: a review," *Journal of sol-gel science and technology*, vol.64, Issue:3, pp.571-611, 2012.
- [15] Xu, J.-H., Ke, H., Jia, D.-C., Wang, W., and Zhou, Y., "Low-temperature synthesis of BiFeO₃ nanopowders via a sol-gel method," *Journal of Alloys and Compounds*, vol.472, Issue:1-2, pp.473-477, 2009.
- [16] Hazen, R. M., and Jeanloz, R., "Wüstite (Fe_{1-x} O): A review of its defect structure and physical properties," *Reviews of Geophysics*, vol.22, Issue:1, pp.37-46, 1984.
- [17] Simões, A. Z., Riccardi, C. S., Dos Santos, M. L., Garcia, F. G., Longo, E., and Varela, J. A., "Effect of annealing atmosphere on phase formation and electrical characteristics of

bismuth ferrite thin films," *Materials Research Bulletin*, vol.44, Issue:8, pp.1747-1752, 2009.

- [18] Abramov, A., et al., "Chemical solution deposition of BiFeO₃ films with layer-by-layer control of the coverage and composition," *Coatings*, vol.10, Issue:5, 438., 2020.

