

A Review on Magnetic and Optical Properties of BiFeO₃ Films

Salamu Abidiguli, Iminniyaz Hoernisa*, Mamat Mamatrishat*, Ghupur Yassenjan, Ablat Abduleziz

School of Physics and Technology, Xinjiang University, Urumqi Xinjiang
Email: *1197865685@qq.com, *mmtrxt@xju.edu.cn

Received: Mar. 3rd, 2018; accepted: Mar. 22nd, 2018; published: Mar. 29th, 2018

Abstract

In this paper, we reviewed the research progress of magnetic and optical properties of BiFeO₃ thin films, and illustrated the different kinds of fabrication methods and the variety of doping conditions, as well as the impact of the A-site, B-site and AB-site co-doping and preparation conditions, techniques on the enhancing the magnetic properties and reducing the optical band gap of BiFeO₃ thin film. Research works indicate that, A site doping can suppress spin cycloid and increase the angle of spin orientation; as a result it enhances the magnetic property of BiFeO₃. In contrast, B site doping leads to structural transition and suppressing of spin cycloid, which enhances magnetic property of the film. For the optical property, A site doping can reduce the optical band gap as result of local states created in the energy gap which could enlarge the edge of the band gap. However, B site, and AB site co-doping lead to increment of the optical band gap which can be attributed as Fermi energy level increment in the conduction band. According to these results, the future research and development trend of the magnetic and optical properties of BiFeO₃ thin films are prospected.

Keywords

BiFeO₃ Thin Film, Magnetic Property, Optical Band Gap, Ion Doping

BiFeO₃薄膜磁性和光学特性研究综述

阿比迪古丽·萨拉木, 吾尔尼沙·依明尼亚孜*, 买买提热夏提·买买提*, 亚森江·吾甫尔, 阿布都艾则孜·阿布莱提

新疆大学物理科学与技术学院, 新疆 乌鲁木齐
Email: *1197865685@qq.com, *mmtrxt@xju.edu.cn

收稿日期: 2018年3月3日; 录用日期: 2018年3月22日; 发布日期: 2018年3月29日

*通讯作者。

文章引用: 阿比迪古丽·萨拉木, 吾尔尼沙·依明尼亚孜, 买买提热夏提·买买提, 亚森江·吾甫尔, 阿布都艾则孜·阿布莱提. BiFeO₃ 薄膜磁性和光学特性研究综述[J]. 材料科学, 2018, 8(3): 235-244. DOI: 10.12677/ms.2018.83025

摘要

本文综述了国内外对BiFeO₃薄膜磁性和光学特性方面的研究进展,阐述了不同种制备方法和掺杂的种类,以及A位、B位和AB位共掺杂和制备条件与工艺对BiFeO₃薄膜磁性和光学禁带宽度产生的影响。研究结果表明,A位掺杂可抑制螺旋磁结构且增大自旋倾斜角度,从而提高BiFeO₃薄膜的磁性。然而,B位掺杂,可畸变结构和抑制螺旋自旋结构,从而使薄膜磁性增强。对于光学性质而言,A位掺杂可增强能隙中局域态,增大了带隙中的导带边缘,最终导致禁带宽度的减小。反而,B位和AB共掺杂,导致费米能级进入导带中,从而引起光学禁带宽度的变大。依据这些结果文章最后展望了BiFeO₃薄膜磁性与光学特性方面今后的研究和发展趋势。

关键词

BiFeO₃薄膜, 磁性, 光学禁带宽度, 离子掺杂

Copyright © 2018 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

多铁性材料的概念最早是在1994年由瑞士日内瓦大学的Schmid教授提出的[1]。所谓的多铁性材料是指在铁电性,铁磁性和铁弹性这些性质中在某个温度范围内同时表现出两种或者两种以上性质的多功能材料。由于铁弹性一般伴随着铁电性而出现,通常忽略不提。因此,多铁性材料也称为磁电材料。这种材料具有磁场诱导产生铁电极化,电场诱导产生磁极化的性质,称为磁电效应[2]。研究一直很火的单相多铁性材料BiFeO₃(简称BFO),因结构参数有序而导致在室温下同时存在铁电有序和反铁磁有序的特性,其还拥有较大的铁电极化($Pr = 100 \mu\text{C}/\text{cm}^2$),较小的禁带宽度(2.3~2.7 eV) [3] [4] [5]以及较高的铁电居里温度($T_C = 1103 \text{ K}$)和反铁磁奈尔温度($T_N = 643 \text{ K}$) [6] [7]。这些特殊性质使其在高密度,低功耗,非挥发新型传感器,多态磁电存储器,自旋电子学和光电器件等方面有重要的应用前景[8] [9] [10] [11] [12]。目前还发现其具有较高的光催化性质,使其成为符合现在绿色清洁要求的新型材料[13]。有报道指出BFO薄膜比其块体具有更高的自发极化,有独特而优异的性能[14]。但是在制备BFO薄膜的过程中,部分Fe³⁺向Fe²⁺转变并且由于铋元素的熔点较低容易挥发,产生大量的氧空位,造成漏电流较大,降低了其光电转换效率以及剩余极化强度[15] [16] [17]。其次BFO薄膜本身具有的较低电阻率,较低的介电常数[7] [18]和室温下弱的磁性以及较少的光吸收率等性质使其实际应用受到极大的限制[19]。为此,国内外研究学者尝试使用不同的制备方法以及改善制备的工艺条件,工艺参数和进行各位离子掺杂等措施。各种方法都有其特殊之处。本文主要是对提高BiFeO₃薄膜弱的室温磁性以及减小其光学禁带宽度方面的研究现状进行了综述,并提出了即将要开展的研究工作。

2. BiFeO₃薄膜制备方法

BFO薄膜的制备方法主要分为物理沉积方法和化学沉积方法。物理沉积方法主要是指磁控溅射法,脉冲激光沉积法和分子束外延法等。化学沉积方法有:化学气相沉积法,金属有机物分解法,溶胶-凝胶法和水热法等。下面简单介绍这几种方法中使用的较广泛的3中制备方法。

2.1. 磁控溅射法

磁控溅射技术可制备超硬膜, 超导薄膜, 磁性薄膜, 光学薄膜以及各种具有特殊功能的薄膜等, 有非常广泛的应用。磁控溅射法用磁场来束缚电子, 延长其运动轨迹, 以提高电子对气体的电离效率。图 1 为磁控溅射法基本原理平面示意图[20]。该方法具有: 1) 容易获得大面积薄膜; 2) 低能溅射, 沉积温度低, 易于集成, 工艺兼容; 3) 制备的薄膜结晶性好, 可获得外延单晶膜等优点。可以通过优化磁控溅射的工艺参数来获得更高质量的 BFO 薄膜。Zheng [21]等人用磁控溅射法制备出了剩余极化强度为 $72 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, 漏电流约为 $10^{-5} \text{ A}/\text{cm}^2$, 矫顽电场为 $386 \text{ kV}/\text{cm}$ 的较高质量的 BFO 薄膜。但是, 该方法具有设备昂贵, 溅射过程中各组分的挥发性差别大, 膜和靶材的成分有偏差等缺点。

2.2. 脉冲激光沉积法

脉冲激光沉积法(Pulsed Laser Deposition, PLD)是用高功率脉冲激光束聚焦照射靶材料表面, 使待沉积材料汽化, 电离, 产生高温高压等离子体, 沉积在衬底上形成薄膜。其优点有: 1) 薄膜各组分易于控制; 2) 沉积速率较快; 3) 薄膜和靶材的化学计量较一致; 4) 制备单晶膜等。Wang J [22]等用该方法制备了 BFO 薄膜, 室温下, BFO 薄膜的剩余极化为 $55 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, 饱和磁化强度为 $150 \text{ emu}/\text{cm}^3$, 压电常数为 $70 \text{ pm}/\text{V}$, 表明了其具有优异的铁电性能, 铁磁性能和压电性能。该方法的缺点是: 1) 较难制备大面积薄膜; 2) 膜均匀性不太好; 3) 设备昂贵。

2.3. 溶胶 - 凝胶法

溶胶 - 凝胶法制备 BFO 薄膜就是先把需要的化合物在合适的溶剂中溶解并加少量的添加剂, 陈化形成均匀的溶胶, 再用匀胶机把胶体均匀的旋涂在基片上, 经过水解, 聚合反应形成凝胶, 然后进行预热和退火处理得到所需厚度的薄膜。是目前用的较多也是较为简单的方法。优点: 1) 成本低, 操作简单; 2) 化学计量比易于控制, 进行掺杂容易; 3) 能大面积做薄膜。缺点是: 1) 膜均匀性差; 2) 不好制备外延膜和单晶膜。

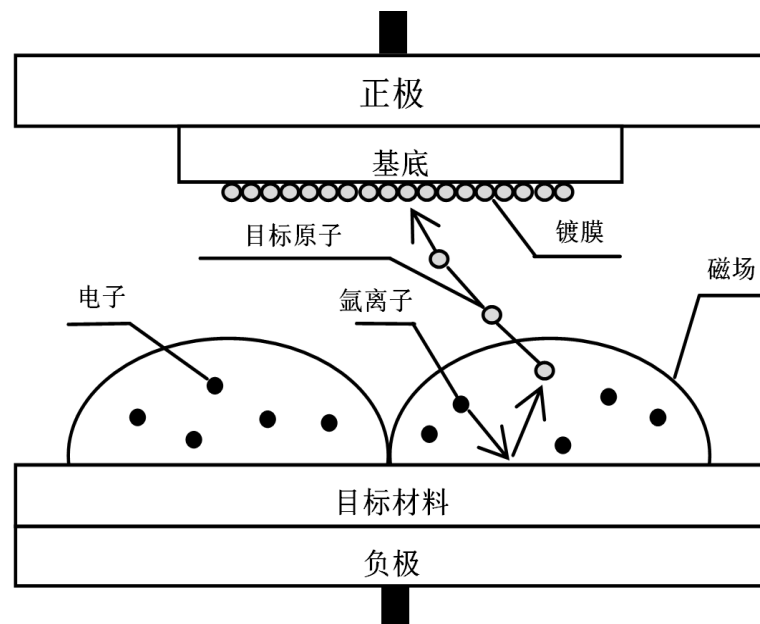


Figure 1. The schematic diagram of magnetron sputtering principle [20]

图 1. 磁控溅射原理平面图[20]

3. BiFeO₃ 薄膜磁性的研究

对于结构参数有序的钙钛矿结构的 BFO 来说, 根据掺杂的位置不同, 可以分为 A 位掺杂, B 位掺杂和 AB 位共掺。A 位掺杂指的是取代三价 Bi 离子, 目前对 BFO 进行 A 位掺杂的研究主要是代替稀土掺杂元素如 La, Nd, Eu, Gd 等。因为稀土元素与 Bi 的化合价相同, 且离子半径相近, 这样就能比较容易取代 Bi 离子, 抑制 Bi 的挥发, 减少氧空位的产生, 从而减少漏电流[8]。同时, A 位掺杂元素通过破坏 BFO 薄膜的空间调制的螺旋型自旋结构来增强其室温磁性。占据 B 位的掺杂一般用与三价铁化合价相同的磁性离子如 Mn, Cr 等。主要是通过抑制铁价态的波动来减少漏电流以及增强磁性[8]。因为 A, B 位单掺有时候会存在一定的缺陷, 所以用 AB 位共掺得到更好的改性效果。

随着各种制备技术的完善与衬底的改善, BFO 薄膜中存在的大的漏电流也基本解决, 然而 BFO 薄膜在室温下弱的磁性到目前还没得到较大的改善, 还没达到商业应用的要求[14]。刚开始各学者认为 BFO 是简单的 G 型反铁磁结构, 相邻的两个(111)面内的磁矩排列是反平行的, 如图 2(a)所示[2], 构成反铁磁耦合。但是由于 Dzyaloshinskii-Moriya(DM)效应[23] [24]使反铁磁子晶格会发生倾斜, 从而产生了弱铁磁性, 如图 2(b)所示[2]。后来 Sosnowska [25] [26]等发现: BFO 并非是简单的 G 型反铁磁结构, 而是呈现一种空间调制的螺旋磁结构, 其周期约为 62 nm。这种结构使得各离子的磁矩相抵消, 宏观上也只表现出非常弱的室温磁性。要是能合成出结构尺寸小于此值的薄膜就能使 BFO 薄膜的磁性进一步增大。就此问题, 国内外不少研究小组尝试着改善制备方法与工艺以及进行离子掺杂等, 发现进行离子掺杂可以得到较好的效果。

进行 A 位掺杂: Lee [27]等在研究 La 掺杂的 BFO 时发现, 随着 La 的掺入 BFO 薄膜室温下弱磁性逐渐地变大, 饱和磁化强度从 2.5 emu/cm³ 增加到了 3.2 emu/cm³, 但比 Lazenka [28]等得到的 Bi_{0.5}La_{0.5}FeO₃ 薄膜的饱和磁化强度(7 emu/cm³)小。Lee 等将 BFO 材料宏观磁性的增加归因于 Fe²⁺ 的形成, 螺旋形自旋结构的抑制和倾斜角度的增加。Anthonyraj [29]和 Zhai [30]等分别在研究 Sm 和 Tb 掺杂的 Bi_{1-x}Sm_xFeO₃ 薄膜和 Bi_{1-x}Tb_xFeO₃ 薄膜时也发现薄膜的饱和磁化强度随着掺杂元素含量的增加而增加, 同时得到了增加的剩余极化强度。对此 Anthonyraj 等解释为薄膜中减小的杂项和增强了的结晶度使得剩余极化强度也一起增加。崔金玉[31]等的 Bi_{0.9}Ce_{0.1}FeO₃ 薄膜得到的饱和磁化强度为 3.4 emu/cm³。Li [32]等通过制备 Eu

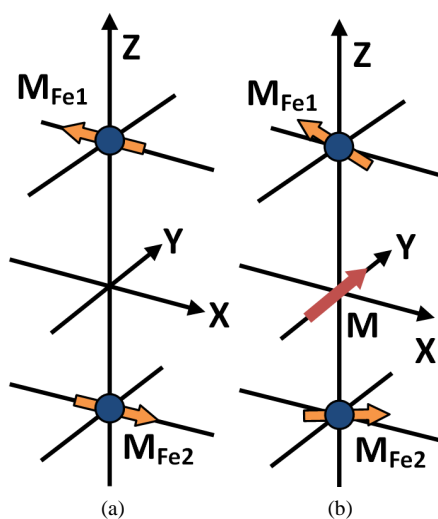


Figure 2. Magnetic origin of BiFeO₃; (a) Without DM effect; (b) With DM effect [2]

图 2. BiFeO₃ 的磁性起源; (a) 不考虑 DM 效应; (b) 考虑 DM 效应[2]

掺杂的 BFO 薄膜,使饱和磁化强度从未掺杂的 1.4 emu/cm^3 增加到了 2.5 emu/cm^3 。而用同样的掺杂元素, Fu [33]等采用溶胶-凝胶法(Sol-gel)在 Pt/Ti/SiO₂/Si 衬底上制备的 Bi_{0.85}Eu_{0.15}FeO₃ 薄膜在测试频率为 1 MHz 时,测出其介电常数和饱和磁化强度分别为 80 和 26.2 emu/cm^3 。这比在同样的制备方法下 Gao [34]等得到的纯的 BFO 薄膜的饱和磁化强度(约为 15 emu/cm^3)大。这可能是 Eu³⁺取代 Bi³⁺引起了晶体结构的畸变,抑制螺旋磁结构,且薄膜中的氧空位会增大自旋倾斜角度,从而提高薄膜的磁性。通过 Nd 掺杂 Yuan [35]等得到的 BFO 薄膜的饱和磁化强度值为 9.5 emu/cm^3 。同样用溶胶-凝胶法和相同的衬底郭冬云[36]等制备出来的 Bi_{0.85}Nd_{0.15}FeO₃ 薄膜的饱和磁化强度增加到了 44.8 emu/cm^3 。

进行 B 位离子掺杂:作为磁性离子,用(Mn³⁺, Cr³⁺, Co³⁺)等元素替代 B 位上的 Fe³⁺离子使得薄膜的磁性进一步的增强。赵小群[37]等得到的 Mn 离子掺杂的薄膜的饱和磁化强度(M_s)约为 20.2 emu/cm^3 , 矫顽场 H_c 约为 100 Oe, 饱和磁化强度和矫顽场与 Bi_{0.9}La_{0.1}Fe_{0.95}Mn_{0.05}O₃ 薄膜的类似[38]。Liu [39]等在研究 Zn 掺杂的 BiFe_{1-x}Zn_xO₃(x = 0, 0.03, 0.06, 0.09)薄膜时得到未掺杂和不同掺杂含量的薄膜的饱和磁化强度分别为 0.25, 1.22, 1.56 和 2.87 emu/cm^3 。M_s 随着 Zn 含量的增加而增加的,一直增加的磁性可能是 Zn 掺杂带来更多的结构畸变和抑制的螺旋自旋结构。但是 Sharma [40]等在研究 Cr 掺杂的薄膜时发现,掺杂薄膜的 M_s 是随着掺杂含量的增加先是增大后减小的。他们得到的 M_s 分别为 26, 28, 60 和 39 emu/cm^3 。他们分析磁性先增强的原因可能是 Fe³⁺离子的 e_g 电子和 Cr³⁺离子的 t_{2g} 电子之间的铁磁相互作用使得磁性猛增[41], 而后面又减小是因为掺杂含量太高会影响薄膜的纯度以及结晶度的原因。图 3 是刘开通[42]等得到的纯相和 Ni 掺杂的 BFO 薄膜的磁滞回线,与纯相薄膜相比 Ni 掺杂薄膜有较大的磁化强度。从插图中可看出未掺杂 BFO 薄膜的剩余磁矩约为 0.05 emu/cm^3 。而 Ni 掺杂 BFO 薄膜的剩余磁矩约为 0.4 emu/cm^3 , 是未掺杂的 8 倍左右。同样是刘开通[43]小组在研究 Mn 和 Ni 掺杂的薄膜时发现这样的结果: BFO, Mn 掺杂的 BFO 薄膜(BFMO), Ni 掺杂的 BFO 薄膜(BFNO)和 Mn, Ni 共掺杂的 BFO 薄膜(BFMNO)薄膜的剩余磁化强度和矫顽场分别为: 0.06 emu/cm^3 和 20 Oe, 2.5 emu/cm^3 和 130 Oe, 0.4 emu/cm^3 和 18 Oe, 0.5 emu/cm^3 和 23 Oe。这些掺杂当中 Mn 单掺杂的磁性最好,这可能是其本身具有的磁性的贡献[2]。掺杂的 BFO 薄膜比未掺杂的 BFO 薄膜的磁性大的原因也可能是由于 Mn³⁺和 Ni²⁺离子比 Fe³⁺的离子半径大,因此改变了原来晶体结构的晶格常数,形成了均一的自旋结构,使得潜在的磁性被释放出来,从而产生较

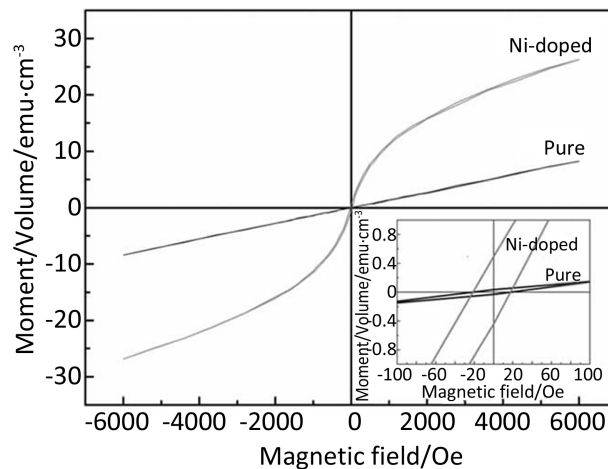


Figure 3. Magnetic hysteresis loops of the pure and Ni-doped BiFeO₃ samples, inset shows the amplification of the center region [42]

图 3. 纯相和镍掺杂铁酸铋薄膜的磁滞回线图, 插图为中心区域的放大图[42]

强的磁矩。根据相同的思路, Wang [44]等在 B 位上进行 Mn 和 Mg 共掺杂, 也发现掺杂薄膜的磁性比未掺杂薄膜的有一定程度的增强。

从前面的研究分析中总结出, 离子掺杂对薄膜磁性的影响原因可归结为: 1) A 位稀土离子掺杂的影响: 可能是掺杂离子取代 Bi^{3+} 引起了晶体结构的畸变, 又可能是 Fe^{2+} 的形成。这两个原因都会抑制螺旋磁结构, 增大自旋倾斜角度, 从而提高薄膜的磁性。2) B 位磁性离子掺杂的影响: 离子本身具有的磁性的贡献, 也可能是 Fe^{3+} 离子的 e_g 电子和磁性掺杂离子的 t_{2g} 电子之间的铁磁相互作用使得薄膜磁性增强。3) B 位非磁性离子掺杂的影响: 可能是这种离子掺杂跟 A 位稀土离子掺杂一样带来更多的结构畸变和抑制螺旋自旋结构, 从而使薄膜磁性增强。

4. BiFeO_3 薄膜光学特性研究

对于光电子器件而言, 光学禁带宽度是至关重要的, 它决定了器件的光学和电学性能。虽然 BFO 薄膜本身具有较窄的禁带宽度, 但是为了提高光电转换效率使其在太阳能电池领域和光催化剂领域具有更广泛的应用, 需要进一步减小其禁带宽度, 这也是目前研究者们探讨的热点之一。

各位离子掺杂对于薄膜的光学禁带宽度的影响较大。对于 A 位离子掺杂: 谢益骏[45]等在研究 La^{3+} 掺杂 BFO 薄膜时得到 La^{3+} 掺杂量为 10% 时, 禁带宽度为 2.71 eV, 比未掺杂时有所减小, 但是随着 La^{3+} 掺杂量的增加, BFO 薄膜的禁带宽度增加到了 2.76 eV。这是由于 La^{3+} 的离子半径小于 Bi^{3+} 的离子半径, 所以掺入一定量的 La^{3+} 后, La^{3+} 取代 Bi^{3+} 会使 BFO 的晶格常数变小, 而晶格常数变小会导致其禁带宽度变大[46]。然而 Anthonyraj [29]等得到了相反的结果, 他们制备了掺杂含量分别为 0.05 和 0.1 的 $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ 薄膜, 禁带宽度分别为 2.1 eV, 2.01 eV。这个结果跟未掺杂薄膜的禁带宽度(2.03 eV)相比呈现先增大后减小的趋势。Bonifacas [47]等制备的 Nd 掺杂的 BFO 薄膜的禁带宽度是 2.62 eV, 比崔金玉[31]等制备的 $\text{Bi}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{FeO}_3$ 薄膜的禁带宽度(2.18 eV)明显大很多。但是相比 Zhai [30]等用溶胶-凝胶法制备的 Tb 掺杂的 BFO 薄膜的禁带宽度值(2.68 eV)要小些。他们得到 Tb 掺杂的 BFO 薄膜的禁带宽度是随着掺杂含量的增加而减小的, 遵循 $E_g = (2.74 - 0.83x)$ 的函数规律。在 BFO 薄膜中 Tb 的掺杂会导致 Bi 原子的 6p 态, O 原子的 2p 态和 Fe 原子的 3d 态转移到费米能级, 在 BFO 的能隙中增强局域态, 也因此增大了带隙中的导带边缘, 最终导致禁带宽度的减小。

B 位离子掺杂的影响: B 位掺杂元素一般有(Mn, Mg, Cr, Ni, Zn 等)。Liu [39]等在研究 $\text{BiFe}_{1-x}\text{ZnO}_3$ ($x = 0, 0.03, 0.06, 0.09$)薄膜的光学特性时得到其禁带宽度分别为 2.6 eV, 2.63 eV, 2.65 eV 和 2.68 eV。禁带宽度随掺杂含量的增加而增加。这个结果可能是由费米能级进入导带, 使本征吸收边向高能方向移动引起的。Sharma [40]等也发现了类似的现象, 他们用 PLD 制备的 Cr 掺杂的薄膜的禁带宽度也是随着掺杂含量的增加而增加的。结果他们归因为 BiCrO_3 杂相的形成, 掺杂降低了结晶度从而使得薄膜的禁带宽度得到提升。Liu [43]等也得到了类似的结果, 他们分别制备了未掺杂的 BFO 薄膜, Mn 和 Ni 的 B 位单掺杂 BFMNO, BFNO 薄膜以及 Mn, Ni 共掺杂的 BFMNO 薄膜。得到的禁带宽度分别为 2.18 eV, 2.22 eV, 2.3 eV, 2.32 eV。这个结果与 Gao [48]等的报道是一致的。禁带宽度变宽的原因可能有两种: 一种是, 晶格常数的变小。另一种原因是在材料中载流子浓度的减小。而 Wang [44]等的结果是随着掺杂含量的增加禁带宽度先减小后增大。他们在 Si 衬底上制备了 Mn 和 Mg 掺杂的 $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Mn}_{0.04}\text{O}_3$ 薄膜。在对光学禁带宽度 E_g 结构的基本分析中, 带到带的转移是从价带顶到导带底的。 Mn^{4+} 离子掺杂可能会增大价带中的态密度, 并且也可能在禁带宽度中造成态密度, 导致禁带宽度的一点变小。随着 Mn^{2+} 掺杂含量的增加不同程度的晶格畸变会引起化学压力的改变, 也进一步的影响禁带宽度, 使其变大。

AB 位共掺杂的影响: 崔金玉[31]等在研究 Ce 和 Ni 共掺杂 $x\text{BCFNO}$ ($x = 0, 0.03, 0.05, 0.07$)薄膜时发现, 掺杂后 BFO 薄膜的光学禁带宽度跟未掺杂(2.18 eV)相比先减小后增大, 当 $x = 0.03$ 时禁带宽度具有

最小值为 2.14 eV。这个值比 Clark [49] 等得到的 BFO 薄膜的光学禁带宽度 2.8 eV 小很多。Zhou [50] 等制备的 $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_3$ ($x = 0, 0.03, 0.06$) 薄膜的禁带宽度分别为 2.62, 2.65 和 2.67 eV。从这个结果可看出 Sm 掺杂的加入会增大其禁带宽度。根据 Burstein-Moss 效应, 在 BFMO 薄膜中取代了 Bi 离子的掺杂 Sm 离子因为泡利不相容原理会导致费米能级进入导带中, 从而引起吸收边向更高能转移和光学禁带宽度的变大。这个结论也与 Kuang [51] 等制备的 Y 和 Co 共掺杂 BYFC 薄膜的分析结果类似, 他们得的禁带宽度也是逐渐增加的。Y 和 Co 的掺入不会减小光学禁带宽度的, 所以在 BFO 薄膜的光学特性以及光催化性能上应用中不建议用这些元素掺杂。

Lin [52] 等在研究退火温度对 BFO 薄膜性能的影响时, 发现在 550°C, 600°C 和 650°C 退火薄膜的禁带宽度分别为 2.453 eV, 2.306 eV 和 2.312 eV。在退火温度为 600°C 和 650°C 薄膜的禁带宽度都比 550°C 的小, 原因可能是结晶度随着退火温度的增大而增大所影响的。退火温度 650°C 的禁带宽度又比 600°C 的大, 这可能是因为退火温度太高形成的杂质 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 的影响。而张虎 [20] 等用溶胶-凝胶法制备的未掺杂的 BFO 薄膜在 500°C 和 600°C 退火下得到的禁带宽度分别为 2.75 eV, 2.71 eV。他们认为, 随着退火温度的增大, 光学禁带宽度的减小是因为晶粒尺寸增大会引起晶界势垒的降低, 又或者是结晶度提高的原因。这一结果跟王成艳 [53] 等制备的多孔 BFO 薄膜在不同退火温度下得到的禁带宽度又不大相同。他们在退火温度 450°C, 500°C, 550°C 和 600°C 下计算出来的禁带宽度分别为 2.31 eV, 2.50 eV, 2.51 eV 和 2.6 eV。显而易见, 禁带宽度随着退火温度的升高而逐渐增大, 这可能是源于薄膜的孔隙造成其吸收率的增大。

Xu [54] 等在研究用溶胶-凝胶法制备的 Bi 过量的 BiFeO_3 薄膜时发现, 薄膜的禁带宽度随着 Bi 含量的增加先增大后减小。Bi 过量 10% 时具有最小的禁带宽度 2.31 eV。他们得出来禁带宽度的变化与晶粒尺寸相关, 不同所造成的晶界势垒高度不同而引起的, 晶粒尺寸越大, BFO 薄膜的禁带宽度越小。

在合成高表面区的未掺杂 BFO 薄膜并且进一步研究其光催化行为的时候 Xiang [55] 等测得薄膜的光学禁带宽度为 2.5 eV。这是个比较好的结果并且与之前报道的结果也较为一致。同样是在研究未掺杂 BFO 薄膜的光催化性能, Xu [13] 等在 Pt/Ti/SiO₂/Si, ITO 和 FTO 衬底上制备的薄膜的光学禁带宽度分别为 2.02 eV, 2.61 eV, 2.67 eV。由此表明了衬底的选择对薄膜禁带宽度的重要性。在改善制备条件的情况下用 Pt/Ti/SiO₂/Si 电极作为衬底会使薄膜的光学性能变的更好。

综上, A 位和 B 位掺杂元素对铁酸铋薄膜饱和磁化强度和光学禁带宽度的影响见图 4。从图中可以

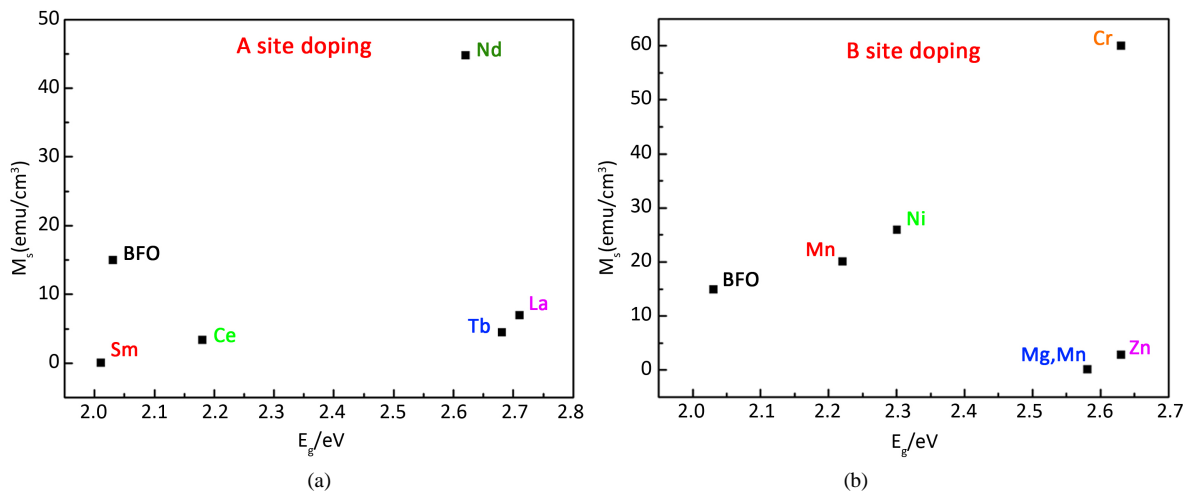


Figure 4. (a) A site doping elements effects on the value of M_s and E_g ; (b) B site doping elements effects on the value of M_s and E_g
图 4. (a) A 位掺杂元素对 M_s 和 E_g 值的影响; (b) B 位掺杂元素对 M_s 和 E_g 值的影响

看出, A 位掺杂元素中 Nd 元素对于铁酸铋薄膜的磁性影响较大, 但其禁带宽度较宽。B 位掺杂中磁性离子 Cr 对薄膜磁性的提高效果为较好, 但是综合考虑磁性和禁带宽度, Ni 元素是较理想的选择。

5. 结论与展望

单相多铁性材料 BiFeO_3 因拥有较大的铁电极化, 较小的禁带宽度以及较高的铁电居里温度和反铁磁奈尔温度, 使其在新型传感器, 多态磁电存储器, 自旋电子学和太阳能电池等领域具有重要的应用前景。通过学者们不断的研究, BFO 薄膜的制备技术和工艺条件逐渐成熟完善, 合成出了与其他物质结合的双层铁电薄膜及复合薄膜, 研究了其铁电性并获得了较好的成果。但是铁酸铋在室温下的弱磁性还没得到较大的突破, 新发现的其在太阳能电池和在可见光区作为光催化剂应用方面的研究有待进一步进行与改善。研究显示, 进行离子掺杂, 可引起晶体结构的畸变, 抑制螺旋磁结构, 从而提高薄膜的磁性。对于光学性质而言, A 位掺杂可增强能隙中局域态, 增大了带隙中的导带边缘, 最终导致禁带宽度的减小。进一步增强光电转换效率以及光催化效率。

总之, 今后对铁酸铋薄膜磁性的提高以及光学禁带宽度的减小进行的研究工作将集中在: 1) 根据 BFO 薄膜离子掺杂研究报道, 目前采用的掺杂元素较多, 但是不同制备技术, 不同的元素替代掺杂, 其结果差异较大, 因此未来需要进行全面系统深入的研究, 总结出规律。2) 从铁酸铋特殊的磁性结构出发, 采用更适合的制备条件和离子掺杂技术增强其磁性; 3) 改善工艺条件以及采用离子掺杂技术进一步减小其光学禁带宽度并提高光催化性能; 4) 增加 BFO 薄膜的光吸收率, 电导率和光生载流子的浓度, 为做出光电效率更佳的新型器件打好基础。

基金项目

国家自然科学基金项目(61366001, 11365022)及新疆维吾尔自治区研究生科研创新项目(XJGRI2016008)支持。

参考文献

- [1] Schmid, H. (1994) Multi-Ferroic Magnetoelectrics. *Ferroelectrics*, **162**, 317-338. <https://doi.org/10.1080/00150199408245120>
- [2] 张静. Er, La 掺杂对 BiFeO_3 薄膜的结构和磁性的影响[D]: [硕士学位论文]. 吉林: 吉林师范大学, 2014.
- [3] Ling, F., Liu, L.M., Chen, X.B., et al. (2015) Research Progress on the Doping Modification of BiFeO_3 Films and Its Photovoltaic Effect. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, **34**, 262-268.
- [4] Jalaja, M.A. and Dutta, S. (2015) Ferroelectrics and Multiferroics for Next Generation Photovoltaics. *Advanced Materials Letters*, **6**, 568-584. <https://doi.org/10.5185/amlett.2015.5878>
- [5] Zhang, Q.L. and Zhu, Z.Y. (2012) Application of BiFeO_3 Thin Films in Photovoltaic Cells. *Chinese Battery Industry*, **17**, 60-63.
- [6] Wang, C.J., Zhang, F.Q., Guo, X.D., et al. (2015) Effect of Annealing Temperature on Structure and Properties of BiFeO_3 Thin Films. *Rare Metal Materials and Engineering*, **44**, 13-15.
- [7] Gao, C.H., Yang, J., Meng, X.J., et al. (2012) The Effect of Nd Doping on Microstructure and Electric Properties of BiFeO_3 Thin Films. *Journal of Infrared and Millimeter Waves*, **31**, 21-25. <https://doi.org/10.3724/SP.J.1010.2012.00021>
- [8] 雷天宇, 孙远洋, 任红, 等. 铁酸铋薄膜的溶胶-凝胶法制备及电性能研究进展[J]. 表面技术, 2014, 43(3): 129-136.
- [9] Wang, T.T., Deng, H.M., Meng, X.K., et al. (2017) Tunable Polarization and Magnetization at Room-Temperature in Narrow Band Gap Aurivillius $\text{Bi}_6\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_{x/2}\text{Ni}_{2/x}\text{Ti}_3\text{O}_{18}$. *Ceramic International*, **43**, 8792-8799. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.04.010>
- [10] Yan, J., Hu, G.D. and Jiang, X.M. (2017) Effect of Aging on Fatigue Properties in Imprinted BiFeO_3 Film. *Mater Electron*, **28**, 10400-10405. <https://doi.org/10.1007/s10854-017-6810-0>

- [11] Laughlin, R.P., Currie, D.A., Contreras-Guerro, R., *et al.* (2013) Magnetic and Structural Properties of BiFeO₃ Thin Films Grown Epitaxially on SrTiO₃/Si Substrates. *Applied Physics*, **113**, 9191-9193. <https://doi.org/10.1063/1.4796150>
- [12] Heron, J.T., Schlom, D.G., Ramesh, R., *et al.* (2014) Electric Field Control of Magnetism using BiFeO₃-Based Hetero Structures. *Applied Physics Reviews*, **1**, 3031-3038. <https://doi.org/10.1063/1.4870957>
- [13] Xu, H.M., Wang, H.C.H., Shen, Y., *et al.* (2014) Photocatalytic and Magnetic Behaviors of BiFeO₃ Thin Films Deposited on Different Substrates. *Journal of Applied Physics*, **116**, 1743071-1743075. <https://doi.org/10.1063/1.4901066>
- [14] 张琼, 苗鸿雁, 谈国强. BiFeO₃ 薄膜的研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2007, 26(1): 118-121.
- [15] Zhang, D.H., Peng, S.H., Wu, X., *et al.* (2013) Structural and Electrical Properties of Sol-Gel Derived Al-Doped Bismuth Ferrite Thin Films. *Ceramics International*, **39**, S461-S464. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.10.114>
- [16] Qi, X.D., Dho, J. and Tomov, R. (2005) Greatly Reduced Leakage Current and Conduction Mechanism in Alivalent-Ion-Doped BiFeO₃. *Journal of Applied Physica*, **86**, 0629031-0629033.
- [17] Cheng, Z., Chen, B., Xiao, X.J., *et al.* (2011) Local Leakage Current Behaviors of BiFeO₃. *Chinese Physics B*, **20**, Article ID: 117701. <https://doi.org/10.1088/1674-1056/20/11/117701>
- [18] Cheng, M., Tan, G.Q., Ren, H.J., *et al.* (2012) Preparation and Electric Properties of BiFeO₃ Film by Sol-Gel Process. *Rare Metal Materials and Engineering*, **41**, 519-522.
- [19] Anju, A.A., Praveen, A., *et al.* (2017) Crystal Symmetry and Magnetism in Ti Substituted Bi_{0.8}Ba_{0.2}FeO₃ Ceramic. *Ceramic International*, **43**, 7408-7414. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.02.143>
- [20] 张虎. BiFeO₃ 薄膜的溶胶凝胶法制备及其光学性质的研究[D]: [硕士学位论文]. 上海: 上海师范大学, 2012.
- [21] Zheng, R.Y., Gao, X.S., Zhou, Z.H., *et al.* (2007) Multiferroic BiFeO₃ Thin Films Deposited on SrRuO₃ Buffer Layer by RF Sputtering. *Applied Physics*, **101**, 0541041-0541045. <https://doi.org/10.1063/1.2437163>
- [22] Wang, J., Neaton, J.B., Zheng, H., *et al.* (2003) Epitaxial BiFeO₃ Multiferroic Thin Film Hetero Structures. *Science*, **34**, 1719-1722. <https://doi.org/10.1126/science.1080615>
- [23] Reddy, V.R., Kothari, D., Gupta, A., *et al.* (2009) Study of Weak Ferromagnetism in Polycrystalline Multiferroic Eu Doped Bismuth Ferrite. *Applied Physics Letters*, **94**, 0825051-0825053. <https://doi.org/10.1063/1.3089577>
- [24] Sergienko, I.A. and Dagotto, E. (2006) Role of the Dzyaloshinskii-Moriya Interaction in Multiferroic Perovskites. *Physical Review B*, **73**, 0944341-0944345. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.094434>
- [25] Sosnowska, I., Loewenhaupt, M., David, W., *et al.* (1992) Investigation of the Unusual Magnetic Spiral Arrangement in BiFeO₃. *Physica B*, **180-181**, 117-118. [https://doi.org/10.1016/0921-4526\(92\)90678-L](https://doi.org/10.1016/0921-4526(92)90678-L)
- [26] Fischer, P., Poiomska, M., Sosnowska, I., *et al.* (1980) Temperature Dependence of the Crystal and Magnetic Structures of BiFeO₃. *Journal of Physics C*, **13**, 1931-1940. <https://doi.org/10.1088/0022-3719/13/10/012>
- [27] Lee, Y.H., Wu, J.M. and Lai, C.H.H. (2006) Influence of La Doping in Multiferroic Properties of BiFeO₃ Thin Films. *Applied Physics Letters*, **88**, 0429031-0429033. <https://doi.org/10.1063/1.2167793>
- [28] Lazenka, V.V., Ravinski, A.F., Makoed, I.I., *et al.* (2012) Weak Ferromagnetism in La-Doped BiFeO₃ Multiferroic Thin Films. *Applied Physics Reviews*, **111**, 1239161-1239164. <https://doi.org/10.1063/1.4730896>
- [29] Anthonyraj, C., Muneeswaran, M., Gokul Raj, S., *et al.* (2015) Effect of Samarium Doping on the Structural, Optical and Magnetic Properties of Sol-Gel Processed BiFeO₃ Thin Films. *Mater Electron*, **26**, 49-58. <https://doi.org/10.1007/s10854-014-2361-9>
- [30] Zhai, X.Z., Deng, H.M., Yang, P.X., *et al.* (2015) Effect of Tb-Doping on Structural, Magnetic and Optical Properties of BiFeO₃ Films Prepared by Chemical Solution Deposition. *Materials Letters*, **158**, 266-268. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.05.164>
- [31] 崔金玉, 杨平雄, 褚君浩. Ce 和 Ni 共掺杂 BiFeO₃ 薄膜的光学和铁磁性能 [J]. 红外与毫米波学报, 2016, 35(3): 322-325.
- [32] Li, M., Hu, Z., Pei, L., *et al.* (2010) Multiferroic Properties of Rare-Earth Eu and Nd Doped BiFeO₃ Thin Films. *Ferroelectrics*, **410**, 3-10. <https://doi.org/10.1080/00150193.2010.486252>
- [33] Fu, C.J., Huang, Z.X., Li, J., *et al.* (2010) Preparation and Multiferroic Properties of Bi_{0.85}Eu_{0.15}FeO₃ Thin Films Prepared by Sol-Gel Method. *Material Review*, **24**, 17-19.
- [34] Gao, F., Cai, C., Wang, Y., *et al.* (2006) Preparation of La-Doped BiFeO₃ Thin Films with Fe²⁺ Ions on Si Substrates. *Applied Physics*, **99**, 0941051-0941054. <https://doi.org/10.1063/1.2195368>
- [35] Yuan, G.L., Siu Wing, O., Chan, H.L.W., *et al.* (2007) Reduced Ferroelectric Coercivity in Multiferroic Bi_{0.825}Nd_{0.175}FeO₃ Thin Film. *Applied Physics*, **101**, 0241061-0241064. <https://doi.org/10.1063/1.2423228>
- [36] 郭冬云, 李超, 王传彬, 等. Sol-gel 法制备 Bi_{0.85}Nd_{0.15}FeO₃ 多铁性薄膜[J]. 物理学报, 2010, 59(8): 5772-5775.
- [37] 赵小群. 掺锰 BiFeO₃ 外延薄膜的电, 磁性能研究[D]: [硕士学位论文]. 上海: 中国科学院大学, 2013.

- [38] Wu, J.G. and Wang, J. (2009) Effects of SrRuO₃ Buffer Layer Thickness on Multiferroic (Bi_{0.90}La_{0.10})(Fe_{0.95}Mn_{0.05})O₃ Thin Films. *Applied Physics*, **106**, 0541151-0541155. <https://doi.org/10.1063/1.3213335>
- [39] Liu, J., Deng, H.M., Zhai, X.Z., et al. (2014) Influence of Zn Doping on Structural, Optical and Magnetic Properties of BiFeO₃ Films Fabricated by Sol-Gel Technique. *Material Letters*, **133**, 49-52. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.06.142>
- [40] Sharma, Y., Martinez, R., Agarwal, R., et al. (2016) Studies on Structural, Optical, Magnetic and Resistive Switching Properties of Doped BiFe_{1-x}Cr_xO₃ Thin Films. *Applied Physics*, **120**, 101-106. <https://doi.org/10.1063/1.4967993>
- [41] Baetting, P., Ederer, C., Spaldin, N.A., et al. (2015) First Principles Study of the Multiferroics BiFeO₃, Bi₂FeCrO₆, and BiCrO₃: Structure, Polarization, and Magnetic Ordering Temperature. *Physical Review B*, **72**, 2141051-2141058.
- [42] 刘开通, 李锦, 王磊, 等. 镍掺杂铁酸铋薄膜的电磁性能研究[J]. 人工晶体学报, 2013, 42(9): 1842-1847.
- [43] Liu, K.T., Li, J., Xu, J.B., et al. (2017) Study on Dielectric, Optic and Magnetic Properties of Manganese and Nickel Co-Doped Bismuth Ferrite Thin Film. *Mater Electron*, **28**, 5609-5614. <https://doi.org/10.1007/s10854-016-6229-z>
- [44] Wang, T.T., Deng, H.M., Cao, H.Y., et al. (2017) Structural, Optical and Magnetic Modulation in Mn and Mg Co-Doped BiFeO₃ Films Grown on Si Substrates. *Materials Letters*, **199**, 116-119. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.04.068>
- [45] 谢益骏, 郭益平, 董文, 等. 掺镧 BiFeO₃ 薄膜的制备及光伏特性研究[J]. 无机材料学报, 2013, 28(4): 436-440.
- [46] Yan, F., Zhu, T.J., Lai, M.O., et al. (2010) Enhanced Multiferroic Properties and Domain Structure of La-Doped BiFeO₃ Thin Films. *Scripta Materialia*, **63**, 780-783. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2010.06.013>
- [47] Bonifacas, V., Jelena, D., Antanas, K.O., et al. (2009) Optical and Electrical Properties of Nd-Doped BiFeO₃ Thin Films and Heterostructures. *Physica Status Solidi (C)*, **12**, 2746-2749.
- [48] Gao, F., Chen, X., Yin, K. and Ren, S.Z. (2007) Visible-Light Photocatalytic Properties of Weak Magnetic BiFeO₃ Nanoparticles. *Advanced Materials*, **19**, 2989-2992. <https://doi.org/10.1002/adma.200602377>
- [49] Clark, S.J. and Robertson, J. (2007) Band Gap and Schottky Barrier Heights of Multiferroic BiFeO₃. *Applied Physics Letters*, **90**, 132903-132906. <https://doi.org/10.1063/1.2716868>
- [50] Zhou, W.L., Deng, H.M., He, J., et al. (2015) Effect of Sm and Mn Co-Doped on Structural and Optical Properties of BiFeO₃ Thin Films Prepared by Sol-Gel Technique. *Materials Science*, **815**, 149-153.
- [51] Kuang, D.H., Tang, P., Wu, X.H., et al. (2016) Structural, Optical and Magnetic Studies of (Y, Co) Co-Substituted BiFeO₃ Thin Films. *Journal of Alloys and Compounds*, **8388**, 303501-303504. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.02.081>
- [52] Lin, Z.B., Cai, W., Jiang, W.H., et al. (2013) Effect of Annealing Temperature on Microstructure, Optical, Ferroelectric and Photovoltaic Properties of BiFeO₃ Thin Films Prepared by Sol-Gel Method. *Ceramics International*, **39**, 8729-8736. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.04.058>
- [53] 王成艳, 刘兴云, 周勇, 等. 多孔 BiFeO₃ 薄膜的光伏效应研究[J]. 人工晶体学报, 2014, 43(10): 2738-2742.
- [54] Xu, F.L., Zhao, P.J., Zhang, J.Q. and Xiong, X.X. (2015) Effect of Excess Bismuth Contents on Band Gap and Photovoltaic Property of BiFeO₃ Thin Films. *New Chemical Materials*, **43**, 119-121.
- [55] Xiang, X., Yuan, H.L., Pai, L., et al. (2011) Synthesis and Photocatalytic Behaviors of High Surface Area BiFeO₃ Thin Films. *American Ceramic Society*, **94**, 2296-2299. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2011.04653.x>

知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2160-7613, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: ms@hanspub.org