

# 掺杂对铁酸铋薄膜漏电流及铁电性的影响

谢元涛, 王凤起, 张弋泽, 蔡苇

(重庆科技学院 冶金与材料工程学院, 重庆 401331)

**摘要:** 铁酸铋是目前最为重要的室温单相多铁性材料, 其禁带宽度较小, 具有较大的剩余极化强度与较高的铁电居里温度, 在铁电随机存储器、光电器件等领域有着极佳的应用前景。但铁酸铋薄膜因  $\text{Bi}^{3+}$  挥发和  $\text{Fe}^{3+}$  的部分还原, 易产生较大漏电流而制约了其实际应用。对铁酸铋薄膜进行掺杂, 是改善其电性能的一种有效手段。围绕如何通过铁酸铋薄膜 A 位和 B 位掺杂来减少  $\text{Bi}^{3+}$  挥发和抑制  $\text{Fe}^{3+}$  还原, 从引入掺杂离子后发生的缺陷反应和微结构变化等方面, 对国内外近年来关于铁酸铋薄膜电性能掺杂改性的系列工作进行综述。阐述了 A 位镧系和碱土金属离子、B 位过渡金属离子、A/B 位离子共掺对铁酸铋薄膜微结构、漏电流及铁电性等方面的改性研究进展。对改性效果进行了比较, 并从缺陷反应、薄膜晶体结构和表面形貌等方面对改性机理进行了详细介绍。此外, 还提出了亟待解决的问题。

**关键词:** 铁酸铋; 掺杂; 漏电流; 铁电性

**中图分类号:** O484.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2018)01-0033-06

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.01.006

## Effects of Doping on Leakage Current and Ferroelectricity of Bismuth Ferrite Films

XIE Yuan-tao, WANG Feng-qi, ZHANG Yi-ze, CAI Wei

(School of Metallurgy and Materials Engineering, Chongqing University of Science and Technology, Chongqing 401331, China)

**ABSTRACT:** Bismuth ferrite is the most important single-phase multiferroic material at room temperature. Because of its small band gap, high remnant polarization and curie temperature, bismuth ferrite is widely used in such fields as ferroelectric random access memory and optoelectronic devices. However, strong leakage current will be produced in bismuth ferrite films due to volatilization of  $\text{Bi}^{3+}$  and partial reduction of  $\text{Fe}^{3+}$  in preparation process, which restricts its practical application. Doping is an effective method of improving electrical properties of bismuth ferrite films. Centering on the process of reducing volatilization of  $\text{Bi}^{3+}$  and inhibiting reduction of  $\text{Fe}^{3+}$  by doping at A-B site, recent studies on doping modification of the electrical properties at home abroad were reviewed by analyzing defect reactions and microstructure changes after doping. The modification research progress in effects of lanthanide and alkali metal ions at A-site, transition metal ions at B-site and co-doping at A-B sites on microstructure, leakage current and ferroelectricity was expounded. The modification effects were compared. Moreover, modification mechanism was explained in detail from the aspect of defect reactions, crystal structure and surface morphology. Finally,

收稿日期: 2017-07-05; 修订日期: 2017-10-10

Received: 2017-07-05; Revised: 2017-10-10

基金项目: 国家自然科学基金 (51402031, 61404018, 51372283); 重庆高校创新团队建设计划 (CXTDX201601032); 重庆市高校优秀人才支持计划 (2017-35); 重庆科技学院大学生科技创新训练计划 (201631)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (51402031, 61404018, 51372283), the Program for Innovation Teams in University of Chongqing (CXTDX201601032), the Excellent Talent Project of Colleges and Universities in Chongqing (2017-35) and the Students Innovation and Training Project of Chongqing University of Science and Technology (201631)

通讯作者: 蔡苇 (1979—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为压电和铁电薄膜材料。

Corresponding author: CAI Wei (1979—), Male, Ph. D., Professor, Research focus: piezoelectric and ferroelectric thin films.

some urgent questions to be solved were put forward.

**KEY WORDS:** bismuth ferrite; doping; leakage current; ferroelectricity

多铁性材料 (Multiferroics) 作为两种或多种基本铁性 (铁电性、铁磁性、铁弹性) 共存的多功能材料, 不但能应用于单一铁性材料领域, 更在新型磁-电传感器件、自旋电子器件、新型信息存储器件等领域展现出了巨大的应用前景。尤其是近年来, 随着低能耗、高存储密度、高读写速度电子功能器件需求的增加, 基于多铁材料磁电耦合效应的“电写磁读”技术由于具有速度快、功耗低、非易失性等优点, 受到了国内外的广泛关注<sup>[1]</sup>。

铁酸铋 ( $\text{BiFeO}_3$ , 简称 BFO) 是迄今为止发现的唯一一种在室温下铁电性和反铁磁性可共存的单相多铁性材料, 其因具有较高的铁电居里温度 ( $830\text{ }^\circ\text{C}$ )<sup>[2]</sup>、较大的剩余极化强度 ( $146\text{ }\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )<sup>[3]</sup>、相对较窄的带隙, 在铁电随机存储器、光电器件等领域有着极佳的应用前景<sup>[4-7]</sup>。与块体相比, BFO 薄膜因更易用于小型器件而受到关注。但是, BFO 薄膜在制备过程中, 由于  $\text{Bi}^{3+}$  的挥发和  $\text{Fe}^{3+}$  的变价<sup>[8]</sup>, 易形成氧空位, 从而导致较大的漏电流产生, 这在很大程度上制约了其实际应用。因此, 通过降低漏电流来改善 BFO 薄膜的电性能成为了重要的研究方向之一<sup>[9-12]</sup>。其中, 离子掺杂是一种改善 BFO 薄膜电性能的有效手段, 引入合适的杂质离子部分取代  $\text{Fe}^{3+}$  或  $\text{Bi}^{3+}$  可以有效抑制氧空位的形成, 从而减小漏电流, 使其铁电性增强。同时, 掺杂也可能会改变 BFO 薄膜的晶体结构和形貌, 达到增强铁电性的目的。为此, 本文综述了近年来国内外对 BFO 薄膜漏电流及铁电性掺杂改性的研究成果, 并提出了亟待解决的问题。

## 1 单一掺杂

BFO 具有典型的  $\text{ABO}_3$  钙钛矿结构。 $\text{Bi}^{3+}$  位于 A 位, 若掺杂离子的半径和电负性与  $\text{Bi}^{3+}$  相近, 会趋于占据 A 位, 称为 A 位掺杂。此类掺杂的元素主要有镧系 ( $\text{La}^{3+}$ <sup>[13-15]</sup>、 $\text{Ho}^{3+}$ <sup>[16-18]</sup>、 $\text{Ce}^{3+}$ <sup>[19-23]</sup>、 $\text{Tb}^{3+}$ <sup>[24,25]</sup>等) 和碱土金属 ( $\text{Ca}^{2+}$ <sup>[26,27]</sup>、 $\text{Sr}^{2+}$ <sup>[28]</sup>、 $\text{Ba}^{2+}$ <sup>[29]</sup>等)。 $\text{Fe}^{3+}$  位于 B 位, 若掺杂离子的半径和电负性与  $\text{Fe}^{3+}$  相近, 趋于占据 B 位, 称为 B 位掺杂。此类掺杂的元素主要为过渡金属元素 ( $\text{Mn}^{4+}$ <sup>[30-32]</sup>、 $\text{Cr}^{3+}$ <sup>[33,34]</sup>、 $\text{Al}^{3+}$ <sup>[3,35]</sup>、 $\text{W}^{6+}$ <sup>[36]</sup>、 $\text{Ni}^{2+}$ <sup>[37,38]</sup>等)。

### 1.1 A 位掺杂

$\text{Bi}^{3+}$  的易挥发性会导致 BFO 薄膜中氧八面体的稳定性降低, 使氧空位增加。对其进行 A 位掺杂的主要目的是抑制  $\text{Bi}^{3+}$  的挥发, 稳定氧八面体, 从而减

少氧空位的形成。

#### 1.1.1 镧系元素

镧系离子 ( $\text{La}^{3+}$ 、 $\text{Ho}^{3+}$ 、 $\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{Tb}^{3+}$ 等) 的引入可以有效减少因  $\text{Bi}^{3+}$  挥发所产生的氧空位, 从而达到降低 BFO 漏电流、增强铁电性的目的。相比于  $\text{BiFeO}_3$  薄膜,  $\text{Bi}_{0.9}\text{Ho}_{0.1}\text{FeO}_3$  的漏电流下降了 2 个数量级, 剩余极化强度可达  $80\text{ }\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 。这主要有两方面原因<sup>[17]</sup>: 一方面, 掺  $\text{Ho}^{3+}$  后的薄膜变为了四方相与斜方相共存的稳定结构; 另一方面,  $\text{Ho}^{3+}$  的引入使薄膜表面更为致密平整, 同时抑制了氧空位的产生。Raghavan 等人在掺  $\text{Ho}^{3+}$  的 BFO 薄膜中也得到了类似的结果<sup>[16]</sup>。研究表明,  $\text{La}^{3+}$  降低 BFO 漏电流的效果最好, 相比于  $\text{BiFeO}_3$  薄膜,  $\text{Bi}_{0.85}\text{La}_{0.15}\text{FeO}_3$  薄膜的漏电流可降低 5 个数量级<sup>[39]</sup>。Kim 等认为<sup>[14]</sup>  $\text{La}-\text{O}$  键的键能 ( $789.7\text{ kJ/mol}$ ) 高于  $\text{Bi}-\text{O}$  键 ( $337.3\text{ kJ/mol}$ ), 更稳定的  $\text{La}^{3+}$  的引入抑制了  $\text{Bi}^{3+}$  的挥发, 从而降低了氧空位浓度, 使漏电流减小, 提高了剩余极化强度。

虽然镧系离子的引入会改善 BFO 薄膜的电性能, 但是漏电流和剩余极化强度随掺杂量的变化并非单调的。如掺  $\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Tb}^{3+}$  的 BFO 薄膜, 随掺杂量的增加, 其漏电流先减小后增大, 而剩余极化强度则是先增大后减小, 但掺杂后薄膜的电性能均优于 BFO 薄膜<sup>[19-24]</sup>。刘红日等在研究  $\text{Bi}_{1-x}\text{Ce}_x\text{FeO}_3$  ( $x=0.0$ 、 $0.05$ 、 $0.10$ 、 $0.15$ ) 薄膜时发现:  $x=0.05$  时, 薄膜的漏电流和介电损耗最小, 而剩余极化强度最大<sup>[20]</sup>。唐明华<sup>[19]</sup>、赵兴中<sup>[21]</sup>、李润伟<sup>[22]</sup>等人均发现了类似现象, 他们认为: 一方面, 掺  $\text{Ce}^{3+}$  后的 BFO 薄膜相结构发生了变化, 由三方相转变为四方/斜方相共存; 另一方面, 更稳定的  $\text{Ce}^{3+}$  部分替代了  $\text{Bi}^{3+}$ , 抑制了氧空位产生, 且掺  $\text{Ce}^{3+}$  后的薄膜更加致密, 从而降低了漏电流密度。当掺杂量超过临界值 (如掺  $\text{Ce}^{3+}$  时,  $x=0.05$ ) 后, 漏电流有一定程度增加, 铁电性有所减弱, 但仍优于 BFO (如  $\text{Bi}_{0.94}\text{Ce}_{0.06}\text{FeO}_3$  漏电流比未掺杂时下降了约 2 个数量级, 剩余极化强度为  $73\text{ }\mu\text{C}/\text{cm}^2$ , 而 BFO 为  $23.2\text{ }\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )<sup>[19]</sup>。 $\text{Bi}_{1-x}\text{Eu}_x\text{FeO}_3$  ( $x=0$ 、 $0.05$ 、 $0.1$ 、 $0.15$ 、 $0.2$ 、 $0.3$ ) 薄膜中,  $x=0.1$  时的漏电流最小 (电场强度为  $150\text{ kV}/\text{cm}$  时, 漏电流为  $2.6\times 10^{-4}\text{ A}/\text{cm}^2$ ), 比 BFO 薄膜降低了 2 个数量级<sup>[40,41]</sup>。谈国强等研究  $\text{Bi}_{1-x}\text{Tb}_x\text{FeO}_3$  ( $x=0$ 、 $0.08$ 、 $0.11$ 、 $0.15$ ) 薄膜时发现,  $\text{Tb}^{3+}$  的引入使 BFO 薄膜的晶粒尺寸减小, 致密度提高, 且能有效降低氧空位浓度。当  $x=0.11$  时, 薄膜的漏电流密度最小, 如图 1 所示<sup>[25]</sup>。

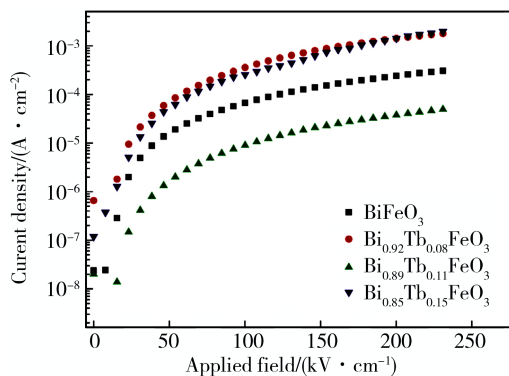
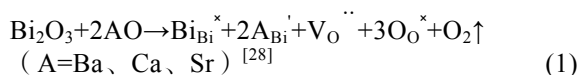


图 1  $\text{Bi}_{1-x}\text{Tb}_x\text{FeO}_3$  薄膜的  $J$ - $E$  曲线  
Fig.1  $J$ - $E$  curves of  $\text{Bi}_{1-x}\text{Tb}_x\text{FeO}_3$  films

### 1.1.2 碱土元素

在 BFO 薄膜 A 位引入  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Sr}^{2+}$ 、 $\text{Ba}^{2+}$  等可降低其漏电流, 从而增强铁电性。但其改性效果与掺杂量紧密相关, 当掺杂量超过一定量后会使薄膜漏电流增加。这是因为掺入碱土离子 ( $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Sr}^{2+}$ 、 $\text{Ba}^{2+}$ ) 后, 会发生如下两个缺陷化学反应:



其中, 缺陷反应(1)会使氧空位浓度增大, 但当碱土金属阳离子部分取代易挥发的  $\text{Bi}^{3+}$ , 会抑制缺陷反应(2)的发生, 从而达到减少氧空位的目的。Siadou 等人研究单掺  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Sr}^{2+}$ 、 $\text{Ba}^{2+}$  的 BFO 薄膜时, 发现掺杂离子的引入使 BFO 薄膜漏电流密度减小、剩余极化强度增大。他们认为这是氧空位浓度减小导致的[29], 即更稳定的碱土金属离子抑制缺陷反应(2)的作用占了主导。但 Vagadia 等却发现  $\text{Bi}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{FeO}_3$  薄膜的漏电流高于 BFO[42], 认为是由于引入  $\text{Ba}^{2+}$  发生的缺陷化学反应(1)占主导作用, 使其氧空位数量增加所致。

### 1.2 B 位掺杂

$\text{Mn}^{4+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{W}^{6+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$  等过渡族金属离子, 与  $\text{Fe}^{3+}$  的半径和电负性相近, 掺入后占据 B 位可抑制 Fe 价态波动。B 位掺杂一般可达到降低漏电流、增强铁电性的目的[43]。李锦等人发现[37]相较于 BFO 薄膜, 掺入一定量的  $\text{Ni}^{2+}$  后, 剩余极化强度由未掺杂时的  $0.0103 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  提高到了  $0.4006 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ , 矫顽场强从未掺杂时的  $148.1 \text{ kV}/\text{cm}$  降低到  $33.6 \text{ kV}/\text{cm}$ 。在较高电场 (大于  $80 \text{ kV}/\text{cm}$ ) 下, 漏电流下降了 1 个数量级。他们认为  $\text{Ni}^{2+}$  的引入一方面促使 BFO 从三方相转变到了四方相, 另一方面为了维持电荷的平衡,  $\text{Ni}^{2+}$  会抑制  $\text{Fe}^{3+}$  向  $\text{Fe}^{2+}$  转化, 从而降低了氧空位浓度。

易变价的 B 位掺杂离子 ( $\text{Mn}^{2+/3+/4+}$ 、 $\text{Cr}^{3+/6+}$ ) 的变价效应对 BFO 薄膜电性能的改善有非常重要的作用。Mn 存在 +2、+3、+4 三种价态,  $\text{Mn}^{4+}$  在抑制 BFO

中铁价态的波动方面效果最佳。 $\text{BiFe}_{0.96}\text{Mn}_{0.04}\text{O}_3$  薄膜中的  $\text{Mn}^{4+}$  能有效抑制  $\text{Fe}^{3+}$  向  $\text{Fe}^{2+}$  转变, 从而减少氧空位的产生, 使漏电流降低了 2 个数量级。这主要是因为发生了氧化还原反应[29]:  $2\text{Fe}^{2+} + \text{Mn}^{4+} = 2\text{Fe}^{3+} + \text{Mn}^{2+}$ 。訾玉宝等人在  $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$  ( $x=0, 0.02, 0.05$ ) 薄膜中发现[31] $\text{Mn}^{4+}$  掺杂减少了薄膜中的  $\text{Fe}^{2+}$ , 尤其是  $x=0.05$  时, XPS 结果表明掺  $\text{Mn}^{4+}$  后的薄膜中  $\text{Fe}^{2+}$  含量只有未掺杂 BFO 薄膜的三分之一。这使在室温下所测量的其铁电性能发生了明显改善。Gupta 等在研究  $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$  ( $x<0.05$ ) 薄膜时, 也得到了相似的结果[32], 如图 2 所示。谈国强等人发现[44] $\text{Cr}^{6+}$  掺杂后,  $\text{BiFe}_{0.97}\text{Cr}_{0.03}\text{O}_3$  薄膜中出现了  $\text{Cr}^{6+}$  显著减少的现象, 且  $\text{Cr}^{6+}:\text{Cr}^{3+}=1:4$ 。这主要是因为发生了缺陷反应 (3), 导致大量电子的生成, 抑制了如 (4) 式反应的进行, 从而导致氧空位数量减少, 薄膜的漏电流降低了 2 个数量级, 剩余极化强度提高了约 20 倍。

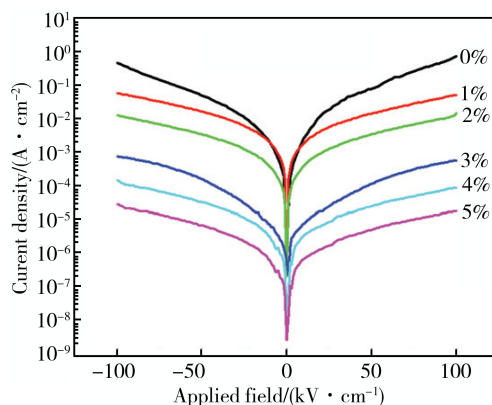
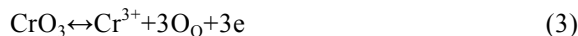


图 2  $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$  薄膜  $J$ - $E$  曲线  
Fig.2  $J$ - $E$  curves of  $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$  films

上述杂质离子掺入后, 可以达到降低漏电流、提高剩余极化强度的目的。不过仍有一部分离子掺杂, 虽可减小漏电流, 但同时使铁电性也有所减弱, 如  $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{W}^{6+}$  等。 $\text{BiFe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$  ( $x=0, 0.05, 0.1$ ) 薄膜的漏电流随  $\text{Al}^{3+}$  含量的增加而降低, 在  $x=0.1$  时, 漏电流达到最低 (比未掺杂时薄膜的漏电流下降了约 3 个数量级)。这主要有两方面原因: 一是稳定的  $\text{Al}^{3+}$  替代了部分  $\text{Fe}^{3+}$ , 一定程度上抑制了  $\text{Fe}^{2+}$  的产生, 减少了氧空位; 二是  $\text{Al}^{3+}$  的引入使晶粒尺寸减小, 薄膜更加致密。但值得注意的是, 漏电流减小的同时其铁电性也发生了降低, 如图 3 所示[3]。掺  $\text{W}^{6+}$  后具有相似的结果,  $\text{BiFe}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_3$  ( $x=0.005, 0.01, 0.02$ ) 薄膜的漏电流比未掺杂时下降了 2 个数量级, 电滞回线对称性得到了提高, 但是剩余极化强度却发生了降低[36]。漏电流降低的同时, 剩余极化强度也降低的原因尚不清楚, 学者们认为可能是掺杂使铁电居里温度降低所致。

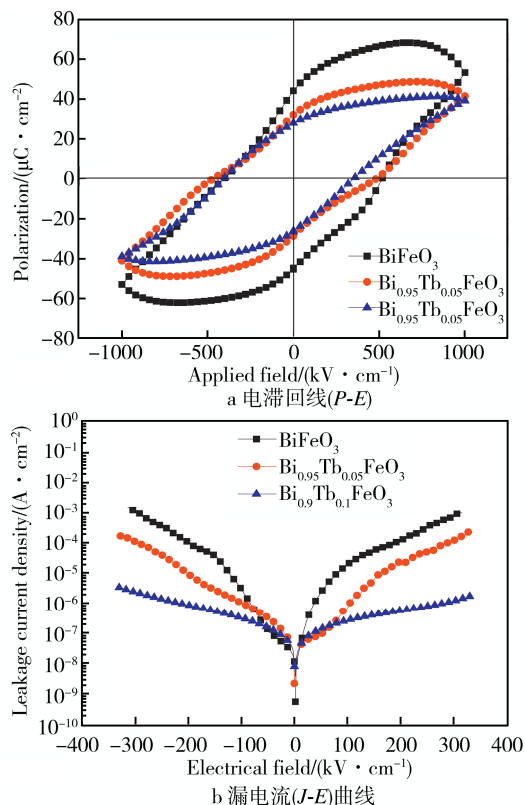


图3 室温下  $\text{BiFe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$  薄膜的电滞回线( $P-E$ )与漏电流( $J-E$ )曲线

Fig.3 Ferroelectric hysteresis loops ( $P-E$ ) (a) and leakage current density curves ( $J-E$ ) (b) of  $\text{BiFe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$  films measured at room temperature

## 2 多元素共掺

A 位离子掺杂可以抑制  $\text{Bi}^{3+}$  挥发, B 位离子掺杂可以抑制铁离子价态波动, 这两种方法理论上都可以达到减少氧空位产生, 改善电性能的目的。但从上述讨论结果中看出, 单一掺杂存在一定的缺陷, 比如  $\text{Al}^{3+}$  或  $\text{W}^{6+}$  掺杂后, 虽然使漏电流减小了, 但也降低了材料的剩余极化强度, 与掺杂改性的目的相悖。采用 A/B 位共掺, 有望综合 2 种及以上离子的优点, 达到改善 BFO 薄膜电性能的目的<sup>[43,45,46]</sup>, 产生优于单一掺杂的改性效果<sup>[47]</sup>。

目前, 主要采用的是 A 位镧系金属与 B 位过渡金属共掺为主。Takeshi 等人研究  $\text{Nd}^{3+}$ 、 $\text{Mn}^{4+}$  共掺 BFO 薄膜时, 发现<sup>[47]</sup>  $(\text{Bi}_{1.0}\text{Nd}_{0.05})(\text{Fe}_{0.97}\text{Mn}_{0.03})\text{O}_3$  薄膜的漏电流比 BFO 下降了 2 个数量级, 且低于  $\text{Nd}^{3+}$ 、 $\text{Mn}^{4+}$  单一掺杂的 BFO 薄膜漏电流密度。他们认为  $\text{Nd}^{3+}$  的引入使薄膜更加致密、平整是漏电流降低的主要原因, 同时  $\text{Mn}^{4+}$  的引入减少了  $\text{Fe}^{2+}$  的数量, 降低了氧空位浓度, 从而减少了漏电流。采用  $\text{Dy}^{3+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  共掺 BFO 薄膜时<sup>[48]</sup>, BFO 薄膜漏电流密度下降了 3 个数量级, 剩余极化强度提高, 原因是  $\text{Dy}-\text{O}$  键能 (615 kJ/mol) 比  $\text{Bi}-\text{O}$  (337.2 kJ/mol) 更高, 掺入更稳定

的  $\text{Dy}^{3+}$  抑制了  $\text{Bi}^{3+}$  的挥发。此外, 掺杂后形成的复合缺陷  $[(\text{Zn}^{2+}\text{Fe}^{3+})'-(\text{V}''_{\text{O}^{2-}})]$  之间的静电引力较大, 不易被外加电场破坏。因此, 氧空位被束缚难以移动, 从而降低了漏电流密度。 $\text{Ho}^{3+}$  与  $\text{Ti}^{3+}$ <sup>[18]</sup>、 $\text{Pr}^{3+}$  与  $\text{Ni}^{2+}$ <sup>[49]</sup>、 $\text{Ca}^{3+}$  与  $\text{Mn}^{4+}$ <sup>[50]</sup> 共掺都可达到改善薄膜电性能的目的, 其影响机制与上述情况类似。

Do 等研究了 A 位 ( $\text{A}=\text{La}^{3+}$ 、 $\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{Gd}^{3+}$ ) 分别与  $\text{Co}^{3+}$  共掺的 BFO 薄膜, 他们发现<sup>[13]</sup>  $\text{La}^{3+}$  与  $\text{Co}^{3+}$  共掺时的漏电流密度最小, 比未掺杂时下降了 2 个数量级。Do 认为  $\text{La}-\text{O}$  键能比  $\text{Eu}-\text{O}$  和  $\text{Gd}-\text{O}$  都要高, 抑制了  $\text{Bi}^{3+}$  的挥发, 减少了氧空位, 从而使漏电流降低。而在  $\text{La}^{3+}$ 、 $\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{Gd}^{3+}$  中,  $\text{Gd}^{3+}$  半径 (0.0938 nm) 与  $\text{Bi}^{3+}$  半径 (0.103 nm) 相差最大, 与  $\text{Co}^{3+}$  共掺会使 BFO 薄膜产生较大的晶格畸变, 因而有着更大的剩余极化强度 ( $2P_r=70 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ )。  $\text{Bi}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{FeO}_3$  薄膜电性能可以通过 B 位 ( $\text{B}=\text{Mn}^{4+}$ 、 $\text{Co}^{3+}$ 、 $\text{Ni}^{3+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Ti}^{3+}$ ) 掺杂来调节<sup>[51]</sup>: 当  $\text{B}=\text{Cr}^{3+}$  时, 剩余极化强度最大 ( $2P_r=89.5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ); 当  $\text{B}=\text{Mn}^{4+}$  时, 薄膜漏电流密度最低, 比 BFO 薄膜的漏电流密度下降了 2 个数量级。学者认为  $\text{Eu}^{3+}$  可以增大薄膜的致密度,  $\text{Mn}^{2+}$  可以稳定钙钛矿结构, 抑制  $\text{Bi}^{3+}$  挥发, 两者共同作用使氧空位数量显著减少, 从而降低了漏电流密度。对比以上两种情况, 发现 A 位掺  $\text{Gd}^{3+}$  或 B 位掺  $\text{Cr}^{3+}$  时, 薄膜剩余极化强度提高。Kim 等人则通过  $\text{Gd}^{3+}$  和  $\text{Cr}^{3+}$  共掺制备了  $(\text{Bi}_{0.9}\text{Gd}_{0.1})(\text{Fe}_{0.975}\text{Cr}_{0.025})\text{O}_3$  薄膜, 其剩余极化强度  $2P_r=136 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ <sup>[52]</sup>。

## 3 结论与展望

铁酸铋薄膜存在较大的漏电流, 很大程度上制约了其实际应用。为了解决这类问题, 国内外学者对铁酸铋薄膜进行了掺杂改性研究, 取得了一系列的成果, 但仍有大量工作需要开展:

- 1) 掺杂后的改性机理应进一步从缺陷化学反应的角度进行明确。
- 2) 影响掺杂改性效果的因素较多, 如何通过对各因素进行电性能优化是需要进一步研究的重点。

### 参考文献:

- [1] 姚携菲, 张金星. 磁电多铁性材料的宠儿: 铁酸铋 ( $\text{BiFeO}_3$ ) 研究进展的十年回顾[J]. 物理, 2014, 43(4): 227-235.  
YAO X F, ZHANG J X. Decade of Advances in the Most Desired Magnetoelectric Multiferroic Material- $\text{BiFeO}_3$ [J]. Physics, 2014, 43(4): 227-235.
- [2] HUANG F, WANG Z, LU X, et al. Peculiar Magnetism of  $\text{BiFeO}_3$  Nanoparticles with Size Approaching the Period of the Spiral Spin Structure[J]. Scientific Re-

- ports, 2013, 3: 2907.
- [3] ZHANG D, SHI P, WU X, et al. Structural and Electrical Properties of Sol-Gel-derived Al-doped Bismuth Ferrite Thin Films[J]. *Ceramics International*, 2013, 39 (39): S461-S464.
  - [4] JO S H, LEE S G, LEE S H. Structural and Pyroelectric Properties of Sol-Gel Derived Multiferroic BFO Thin Films[J]. *Materials Research Bulletin*, 2012, 47(2): 409-412.
  - [5] 张玉, 雷天宇, 任红, 等. BiFeO<sub>3</sub> 多铁薄膜掺杂改性研究进展[J]. *表面技术*, 2015, 44(5): 83-90.  
ZHANG Y, LEI T Y, REN H, et al. Research Progress in Doping Modification of the Bismuth Ferrite Thin Film[J]. *Surface Technology*, 2015, 44(5): 83-89.
  - [6] BALKE N, WINCHESTER B, REN W, et al. Enhanced Electric Conductivity at Ferroelectric Vortex Cores in BiFeO<sub>3</sub>[J]. *Nature Physics*, 2012, 8(1): 81-88.
  - [7] BHATNAGAR A, ROY C A, HEON K Y, et al. Role of Domain Walls in the Abnormal Photovoltaic Effect in BiFeO<sub>3</sub>[J]. *Nature Communications*, 2013, 4: 2835.
  - [8] CHENG C P, JIANG B, TANG M H, et al. Influence of Pyrolysis Temperature on Ferroelectric Properties of La and Mn Co-doped BiFeO<sub>3</sub> Thin Films[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2012, 22(9): 2153-2157.
  - [9] WANG J, NEATON J B, ZHENG H, et al. Epitaxial BiFeO<sub>3</sub> Multiferroic Thin Film Heterostructures[J]. *Science*, 2003, 299(5613): 1719-1722.
  - [10] EERENSTEIN W, MATHUR N D, SCOTT J F. Multiferroic and Magnetoelectric Materials[J]. *Nature*, 2006, 442(7104): 759-765.
  - [11] HUR N, PARK S, SHARMA P A, et al. Electric Polarization Reversal and Memory in a Multiferroic Material Induced by Magnetic Fields[J]. *Nature*, 2004, 429(6990): 392-395.
  - [12] YANG H, WANG Y Q, WANG H, et al. Oxygen Concentration and Its Effect on the Leakage Current in BiFeO<sub>3</sub> Thin Films[J]. *Applied Physics Letters*, 2010, 96: 012909.
  - [13] DO D, JIN W K, SANG S K, et al. Electrical Properties in Lanthanides Substituted (Bi<sub>0.9</sub>A<sub>0.1</sub>)(Fe<sub>0.975</sub>Co<sub>0.025</sub>)O<sub>3-δ</sub> (A=La, Eu, Gd) Thin Films[J]. *Journal of the Korean Physical Society*, 2012, 61(9): 1409-1412.
  - [14] KIM W H, SON Y J. The Effects of La Substitution on Ferroelectric Domain Structure and Multiferroic Properties of Epitaxially Grown BiFeO<sub>3</sub> Thin Films[J]. *Applied Physics Letters*, 2013, 103: 132907.
  - [15] SINGH S K, MARUYAMA K, ISHIWARA H. The Influence of La-substitution on the Micro-structure and Ferroelectric Properties of Chemical-solution-deposited BiFeO<sub>3</sub> Thin Films[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2007, 40(9): 2705-2709.
  - [16] RAGHAVAN C M, KIM J W, KIM H J, et al. Preparation and Properties of Rare Earth (Eu, Tb, Ho) and Transition Metal (Co) Co-doped BiFeO<sub>3</sub> Thin Films[J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2012, 64 (1): 178-183.
  - [17] PARK C S, SHON Y, YOON I T, et al. Multiferroic Characteristics of the Strained Epitaxial Bi<sub>0.9</sub>Ho<sub>0.1</sub>FeO<sub>3</sub> Thin Film[J]. *Current Applied Physics*, 2013, 13(2): 386-389.
  - [18] RAGHAVAN C M, JIN W K, SANG S K. Effects of Ho and Ti Doping on Structural and Electrical Properties of BiFeO<sub>3</sub> Thin Films[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2014, 97(1): 235-240.
  - [19] ZENG J, TANG Z H, TANG M H, et al. Enhanced Ferroelectric, Dielectric and Leakage Properties in Ce and Ti Co-doping BiFeO<sub>3</sub> Thin Films[J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2014, 72(3): 587-592.
  - [20] WANG X, LIU H, YAN B. Enhanced Ferroelectric Properties of Ce-substituted BiFeO<sub>3</sub> Thin Films Prepared by Sol-Gel Process[J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2008, 47(2): 124-127.
  - [21] QUAN Z, HU H, XU S, et al. Surface Chemical Bonding States and Ferroelectricity of Ce-doped BiFeO<sub>3</sub> Thin Films Prepared by Sol-Gel Process[J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2008, 48 (3): 261-266.
  - [22] ZHU X, ZHUGE F, LI M, et al. Microstructure Dependence of Leakage and Resistive Switching Behaviours in Ce-doped BiFeO<sub>3</sub> Thin Films[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2011, 44(41): 415104.
  - [23] BAI A, ZHAO S, CHEN J. Improved Ferroelectric and Leakage Properties of Ce Doped in BiFeO<sub>3</sub> Thin Films[J]. *Journal of Nanomaterials*, 2014, 2014(5): 1-7.
  - [24] DONG G, TAN G, LIU W, et al. Crystal Structure and Highly Enhanced Ferroelectric Properties of (Tb, Cr) Co-doped BiFeO<sub>3</sub> Thin Films Fabricated by a Sol-Gel Method[J]. *Ceramics International*, 2014, 40(1): 1919-1925.
  - [25] DONG G, TAN G, LIU W, et al. Effect of Tb Doping on Structural and Electrical Properties of BiFeO<sub>3</sub> Thin Films Prepared by Sol-Gel Technique[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2014, 30(4): 365-370.
  - [26] TU C S, HUNG C M, XU Z R, et al. Calcium-doping Effects on Photovoltaic Response and Structure in Multiferroic BiFeO<sub>3</sub> Ceramics[J]. *Journal of Applied Physics*, 2013, 114(12): 124105.
  - [27] COSTA L V, DEUS R C, FOSCHINI C R, et al. Experimental Evidence of Enhanced Ferroelectricity in Ca Doped BiFeO<sub>3</sub>[J]. *Materials Chemistry & Physics*, 2014, 144(3): 476-483.
  - [28] OSTOS C, RAYMOND O, SUAREZ-ALMODOVAR N, et al. Highly Textured Sr, Nb Co-doped BiFeO<sub>3</sub> Thin Films Grown on SrRuO<sub>3</sub>/Si Substrates by RF-sputtering[J]. *Journal of Applied Physics*, 2011, 110(2): 024114.
  - [29] SIADOU N, PANAGIOTOPOULOS I, KOURKOU-MELIS N, et al. Electric and Magnetic Properties of Sputter Deposited BiFeO<sub>3</sub> Films[J]. *Advances in Mate-*



- rials Science & Engineering, 2013, 2013(4): 1-6.
- [30] LIU W, TAN G, DONG G, et al. Structure Transition and Multiferroic Properties of Mn-doped BiFeO<sub>3</sub> Thin Films[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2014, 25(2): 723-729.
- [31] 訾玉宝, 焦兴利, 王海峰, 等. Mn 掺杂对多铁性 BiFeO<sub>3</sub> 薄膜铁电性能以及漏电流的影响[J]. 低温物理学报, 2009, 31(4): 280-285.
- ZI Y B, JIAO X L, WANG H F, et al. Effects of Mn-doping on the Ferroelectric and Leakage Properties of Multiferroic BiFe<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>3</sub> Thin Films[J]. Chinese Journal of Low Temperature Physics, 2009, 31(4): 280-285.
- [32] GUPTA S, TOMAR M, GUPTA V. Raman Spectroscopy of Nanocrystalline Mn-doped BiFeO<sub>3</sub> Thin Films [J]. Journal of Experimental Nanoscience, 2012, 8(3): 261-266.
- [33] JUAN P C, WANG J L, HSIEH T Y, et al. The Physical and Electrical Characterizations of Cr-doped BiFeO<sub>3</sub> Ferroelectric Thin Films for Nonvolatile Memory Applications[J]. Microelectronic Engineering, 2015, 138: 86-90.
- [34] DENG H, DENG H, YANG P, et al. Effect of Cr Doping on the Structure Optical and Magnetic Properties of Multiferroic BiFeO<sub>3</sub> Thin Films[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2012, 23(6): 1215-1218.
- [35] DONG W, GUO Y, GUO B, et al. Photovoltaic Properties of BiFeO<sub>3</sub> Thin Film Capacitors by Using Al-doped Zinc Oxide as Top Electrode[J]. Materials Letters, 2013, 91: 359-361.
- [36] CHENG L, HU G, JIANG B, et al. Enhanced Piezoelectric Properties of Epitaxial W-doped BiFeO<sub>3</sub> Thin Films[J]. Applied Physics Express, 2010, 3(10): 101501.
- [37] 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.
- LIU K T, LI J, WANG L, et al. Study on Electric and Magnetic Properties of Ni-doped BiFeO<sub>3</sub> Films[J]. Journal of Synthetic Crystals, 2013, 42(9): 1842-1847.
- [38] NAGANUMA H, MIURA J, OKAMURA S. Ferroelectric, Electrical and Magnetic Properties of Cr, Mn, Co, Ni, Cu Added Polycrystalline BiFeO<sub>3</sub> Films[J]. Applied Physics Letters, 2008, 93(5): 052901.
- [39] YAN F, ZHAO G, SONG N. Sol-Gel Preparation of La-doped Bismuth Ferrite Thin Film and Its Low-temperature Ferromagnetic and Ferroelectric Properties[J]. Journal of Rare Earths, 2013, 31(1): 60-64.
- [40] HU Z, LI M, LIU J, et al. Structural Transition and Multiferroic Properties of Eu-doped BiFeO<sub>3</sub> Thin Films[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2010, 93(9): 2743-2747.
- [41] LIU H, LIU T, WANG X. Study on the Ferroelectricity of Eu Substituted BiFeO<sub>3</sub> Films[J]. Solid State Communications, 2009, 149(43): 1958-1961.
- [42] VAGADIA M, RAVALLIA A, SOLANKI P S, et al. Improvement in Resistive Switching of Ba-doped BiFeO<sub>3</sub> Films[J]. Applied Physics Letters, 2013, 103(3): 033504.
- [43] 徐悦, 张泽宇, 金钻明, 等. La, Nb 共掺杂 BiFeO<sub>3</sub> 薄膜中的光致应变效应及应力调控[J]. 物理学报, 2014, 63(11): 117801.
- XU Y, ZHANG Z Y, JIN Z M, et al. Transient Photostriction and Strain Modulation in La, Nb-codoped BiFeO<sub>3</sub> Thin Films[J]. Acta Physica Sinica, 2014, 63(11): 117801.
- [44] YIN L, LIU W, TAN G, et al. Two-phase Coexistence and Multiferroic Properties of Cr-doped BiFeO<sub>3</sub> Thin Films[J]. Journal of Superconductivity and Novel Magnetism, 2014, 27(12): 2765-2772.
- [45] KIM Y J, JIN W K, KIM H J, et al. Enhancement of the Electrical Properties of (Eu, Zn) Co-doped BiFeO<sub>3</sub> Thin Films Prepared by Using Chemical Solution Deposition[J]. Journal of the Korean Physical Society, 2013, 62(7): 1019-1023.
- [46] KIM J W, RAGHAVAN C M, KIM H J, et al. Electrical Properties of Dy, Mn Co-doped BiFeO<sub>3</sub> Thin Films Prepared by Using Chemical Solution Deposition[J]. Journal of the Korean Physical Society, 2012, 61(6): 903-907.
- [47] KAWAE T, TSUDA H, MORIMOTO A. Reduced Leakage Current and Ferroelectric Properties in Nd and Mn Co-doped BiFeO<sub>3</sub> Thin Films[J]. Applied Physics Express, 2008, 1(5): 051601.
- [48] RAGHAVAN C M, KIM J W, KIM S S. Effects of (Dy, Zn) Co-doping on Structural and Electrical Properties of BiFeO<sub>3</sub> Thin Films[J]. Ceramics International, 2014, 40(1): 2281-2286.
- [49] KUANG D, TANG P, YANG S, et al. Effects of Pr and Ni Co-substitution on the Structural and Ferroelectric Properties of BiFeO<sub>3</sub> Thin Films Prepared by a Sol-Gel Method[J]. Ferroelectrics, 2015, 488(1): 97-103.
- [50] HUANGJ Z, SHENY, LI M, et al. Structural Transitions and Enhanced Ferroelectricity in Ca and Mn Co-doped BiFeO<sub>3</sub> Thin Films[J]. Journal of Applied Physics, 2011, 110(9): 094106.
- [51] RAGHAVAN C M, DO D, JIN W K, et al. Effects of Transition Metal Ion Doping on Structure and Electrical Properties of Bi<sub>0.9</sub>Eu<sub>0.1</sub>FeO<sub>3</sub> Thin Films[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2012, 95(6): 1933-1938.
- [52] KIM J W, KIM S S, KIM H J, et al. Enhancement of Ferroelectricity in Gadolinium (Gd) and Transition Metal (Ni, Co, Cr) Co-doped BiFeO<sub>3</sub> Thin Films Via a Chemical Solution Deposition Technique[J]. Journal of Electroceramics, 2013, 30: 13-18.