

The Effects of La/Ni Doping on Magnetic and Optical Properties of BiFeO₃ Thin Films

Junxia Shen¹, Yuxiang Zhang^{1,2}, Ke Wang^{1,2}, Guanzhong Huo^{1,2}, Xiaoxia Su¹, Wenqian Tu¹, Qingying Ye^{1,2}, Shuiyuan Chen^{1,2*}, Zhigao Huang^{1,2}

¹College of Physics and Energy, Fujian Normal University, Fuzhou Fujian

²Fujian Provincial Key Laboratory of Quantum Manipulation and New Energy Materials, Fuzhou Fujian

Email: *sychen@fjnu.edu.cn

Received: May 9th, 2019; accepted: May 24th, 2019; published: May 31st, 2019

Abstract

In this paper, the effect of A-and B-site element doping on the physical properties of BiFeO₃ (shortened as BFO) was studied. The preparation and physical properties of Bi_{0.9}FeO₃ (BFO), Bi_{0.9}La_{0.1}FeO₃ (BLFO), Bi_{0.9}Ni_{0.1}O₃ (BFNO) thin films were studied in detail. The results show that, the BFO films with pure phase structure can be prepared by pulsed laser deposition (PLD) method. Doping with Ni and La elements can effectively improve the ferromagnetism of BFO systems and change the forbidden bandwidth of BFO systems, and therefore change the optical properties of the systems. Doping of La and Ni results in the increase of the open circuit voltage, so as to enhance the photovoltaic effect of BFO systems. This result indicates that element doping is beneficial to the absorption of visible light for the BFO systems, which can potentially improve the photoelectric conversion efficiency of the device.

Keywords

Bismuth Ferrite Thin Film, Doping, Magnetic Properties, Optic Properties, Pulsed Laser Deposition

La/Ni掺杂对BiFeO₃薄膜磁性及光学特性的影响研究

沈君霞¹, 张裕祥^{1,2}, 王可^{1,2}, 霍冠忠^{1,2}, 苏晓霞¹, 涂文倩¹, 叶晴莹^{1,2}, 陈水源^{1,2*}, 黄志高^{1,2}

¹福建师范大学物理与能源学院, 福建 福州

²福建省量子调控与新能源材料重点实验室, 福建 福州

Email: *sychen@fjnu.edu.cn

*通讯作者。

文章引用: 沈君霞, 张裕祥, 王可, 霍冠忠, 苏晓霞, 涂文倩, 叶晴莹, 陈水源, 黄志高. La/Ni 掺杂对 BiFeO₃ 薄膜磁性及光学特性的影响研究[J]. 凝聚态物理学进展, 2019, 8(2): 60-67. DOI: 10.12677/cmp.2019.82008

收稿日期：2019年5月9日；录用日期：2019年5月24日；发布日期：2019年5月31日

摘要

本论文研究A、B位元素掺杂对铁酸铋(BiFeO_3 , 简称BFO)物理性能的影响。具体开展 BiFeO_3 , $\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{FeO}_3$ (BLFO), $\text{Bi}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$ (BFNO)薄膜的制备及其物理特性的研究。实验结果表明：通过脉冲激光沉积方法可以制备纯相结构的BFO体系薄膜；Ni和La元素的掺杂均能有效提高BFO体系的铁磁性能，同时能改变BFO体系的禁带宽度，从而改变其光学特性，La、Ni掺杂使得BFO体系的开路电压增大，提高BFO体系的光伏效应，表明掺杂有利于BFO体系对可见光的吸收，从而有可能提高器件的光电转化效率。

关键词

铁酸铋薄膜，掺杂，磁性，光学特性，脉冲激光沉积

Copyright © 2019 by author(s) 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

磁电多铁材料具备磁有序和铁电有序共存、磁电耦合效应等丰富的物理化学特性，且被认为在信息存储技术、记忆传感器件、自旋电子器件及磁电传感器件中有重要的潜在应用价值而受到广泛的关注。其中，铁酸铋(BiFeO_3 , 简称 BFO)是到目前为止发现的室温条件下唯一一种集铁电性和反铁磁性于一身的多铁性材料，近十年来成为单相多功能多铁材料研究的热点[1] [2] [3] [4]。由于其具有较高的铁电体居里温度 T_C 、反铁磁奈尔温度 T_N 和较窄的禁带宽度，因此被认为是在光电器件、铁电随机存储器等领域中有很好应用前景的多铁材料之一[5] [6] [7] [8]。在多铁性材料中，除了其磁电耦合特性，由电子-电子相互作用主导的磁有序结构使得 BiFeO_3 具有比一般铁电体更小的带隙(如 BiFeO_3 中的为 2.6 eV~2.7 eV [9]，而一般铁电体如 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ 的带隙高于 3.4 eV)，基于这一点，多铁性材料有可能作为新型的太阳能电池材料，在光电转换及光传感应用中有很好的发展前景。但是，纯的 BFO 材料表现出较弱的铁电光伏效应，室温下弱的铁磁性和弱的磁电耦合效应。因此，探究其物理机制、有效提升其物理性能是推动其应用的重要前提。许多研究表明，元素替代或掺杂是改变铁酸铋的磁结构和电子能带结构的重要方法，可以有效改进其物理特性。在掺杂研究中，可以考虑 A 位掺杂，此类掺杂元素一般为镧系(La^{3+} 、 Tb^{3+} 、 Ce^{3+})和碱土金属 Ga、Ba 等；还可以考虑 B 位掺杂，这类掺杂一般离子的电负性和 Fe^{3+} 相近，元素的选择一般为过渡金属(Ni^{2+} 、 Mn^{4+} 、 Cr^{3+} 等)。基于以上分析，同时参考文献[10]和[11]的研究工作，开展 BFO 体系中的 A 位 La 掺杂和 B 位 Ni 掺杂，研究不同元素掺杂对 BFO 薄膜的磁、电以及光伏特性的影响。

2. 实验

本论文具体开展 $\text{Bi}_{0.9}\text{FeO}_3$ (BFO), $\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{FeO}_3$ (BLFO), $\text{Bi}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$ (BFNO)三类不同掺杂薄膜的制备及其物理特性的研究。

首先通过以下两个阶段制备得到以上三类薄膜样品：

阶段一：利用溶胶凝胶法(Sol-Gel)易于掺杂微量元素的特点，制备含物质的量为 0.01 mol 溶质的 BFO、

BLFO 和 BFNO 溶液, 经过一系列的过程(陈化、干燥、研磨、去有机物及再研磨)后形成 BFO、BLFO 和 BFNO 粉末(均未成相), 通过压靶机对上述三种粉末分别压靶, 制成底面直径为 30 mm、高为 5 mm 的三类圆片, 将圆片置于 650°C 的马弗炉中保温 10 min, 随后在空气中随炉冷却, 即可制备得到 BFO、BLFO 和 BFNO 靶材。

阶段二: 利用上述得到的靶材, 采用脉冲激光沉积法(PLD)在导电玻璃 FTO ($\text{SnO}_2\text{:F}$)衬底上分别制备 BFO 薄膜、BLFO 薄膜及 BFNO 薄膜。具体制备参数如下: 腔体真空度: 2.5×10^{-4} Pa; 衬底温度: 650°C; 氧压: 15 Pa; 激光参数: 激光波长: 248 nm; 激光能量 350 mJ、激光频率 4 Hz; 薄膜沉积时间 90 mins。

其次, 采用 X-射线衍射仪(型号为 MinFlex-II, $\text{CuK}\alpha$ 靶, 波长 $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$)测试薄膜样品的结构特性; 利用综合物性测试系统(PPMS)测试样品的磁特性; 通过半导体综合测试系统(含太阳光模拟器)测试薄膜样品的铁电光伏特性。

3. 结果分析

3.1. XRD 结构分析

本实验使用 X 射线衍射仪定性分析上述的三种薄膜(BFO、BLFO 和 BFNO 薄膜)的晶体结构。图 1 给出了制备得到的三个薄膜样品的 XRD 图。为了更清楚地检索出薄膜样品的衍射峰及其结构, 图中也给出了 FTO 衬底的衍射特征峰。从图中可以看到, 除了 ABO_3 钙钛矿结构的衍射特征峰及 FTO 衬底特征峰以外, 在 X 射线探测灵敏度条件下, 我们没有检测到其它结构相的衍射峰, 表明通过 PLD 法可以制备得到纯相结构的(掺杂)BFO 薄膜。通过图中的局部放大图可以看出, A、B 位掺杂 BFO 的(101)、(012)和(110)的 XRD 峰相对于纯相的 BFO 的 XRD 衍射峰有所偏移, 这是由于几个元素的原子半径 r 有如下关系: $r(\text{La}^{3+}) > r(\text{Bi}^{3+})$, $r(\text{Ni}^{2+}) > r(\text{Fe}^{3+})$, 使得掺入 La 元素和 Ni 元素时导致 BFO 纯相的结构发生畸变, 离子半径增大使得晶胞体积也相应增大, 同时 $r(\text{La}^{3+}) - r(\text{Bi}^{3+}) > r(\text{Ni}^{2+}) - r(\text{Fe}^{3+})$ 导致了 BLFO 的 XRD 衍射峰的偏移量相对于 BFNO 的偏移量来得大。

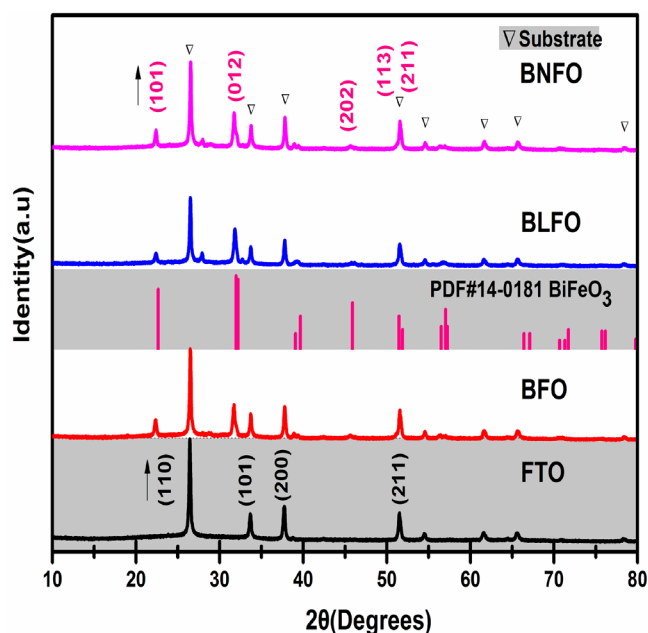


Figure 1. XRD patterns of the thin films prepared by PLD method

图 1. 采用 PLD 法制备得到的薄膜 XRD 图谱

3.2. 磁特性表征

通过测量三种薄膜样品分别在 5 K、300 K 温度下的 MT 曲线(外加磁场为 100 Oe)和 MH 曲线, 研究不同掺杂条件对 BFO 体系磁特性的影响。由图 2 可知在施加外磁场 100 Oe 的有场冷却(FC)条件下 BFO、BLFO、BFNO 三种薄膜的磁化强度随着温度呈现一致的变化趋势, 在测量温区, 样品均表现出铁磁性特征。随着温度的下降, 样品的磁化强度逐渐增大, 在低温区($T < 100$ K), 样品的磁性随温度下降而明显上升。

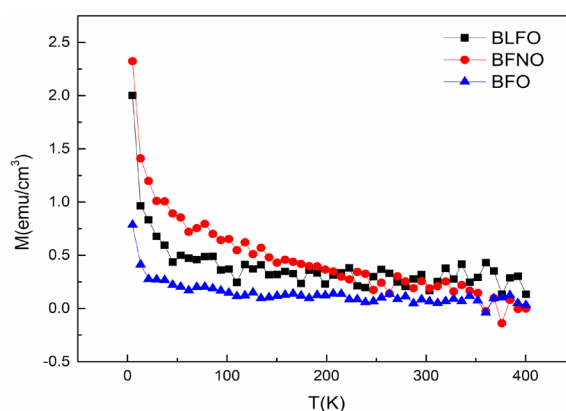


Figure 2. M-T curves of the three thin films under Field-cooling ($H = 100$ Oe)
图 2. 三种薄膜的有场冷却($H = 100$ Oe) M-T 曲线

图 3 给出了三种薄膜在温度 5 K 图 3(a)和 300 K 图 3(b)范围下的 M-H 曲线, 从图中可以看到, La 掺杂的铁酸铋和 Ni 掺杂的铁酸铋在同一温度下的磁化强度相对于纯相 BFO 都提高了, 表明进行 A 位掺杂或 B 位掺杂 BiFeO_3 相对于纯相的 BFO 都具有较强的室温铁磁性。我们知道, 分别比 Bi^{3+} 、 Fe^{3+} 离子半径大的 La^{3+} 离子、 Ni^{2+} 离子进入晶格之后, 会引起原子的移位, 使得阳离子偏离原来的位置对称中心, 原来的铁氧键的角度发生了变化, 从而导致了 Fe^{3+} 离子的自旋方向发生变化, 有效破坏纯相 BFO 中 Fe 离子的自旋螺旋结构。也就是说, 由于 A 位离子的掺杂使 BFO 的结构发生畸变, 破坏原有的螺旋式自旋磁结构[1] [3], 从而提升其宏观磁性。随着掺入的元素不同, 明显看到其饱和磁矩相对于纯 BFO 薄膜的磁矩是增大的, 其中 BFNO 薄膜显示了具有更好的室温铁磁性[2] [12], 饱和磁矩是 BFO 薄膜饱和磁矩的 10 倍左右。上述实验结果表明 Ni 和 La 掺杂可以提高 BFO 的铁磁性能。

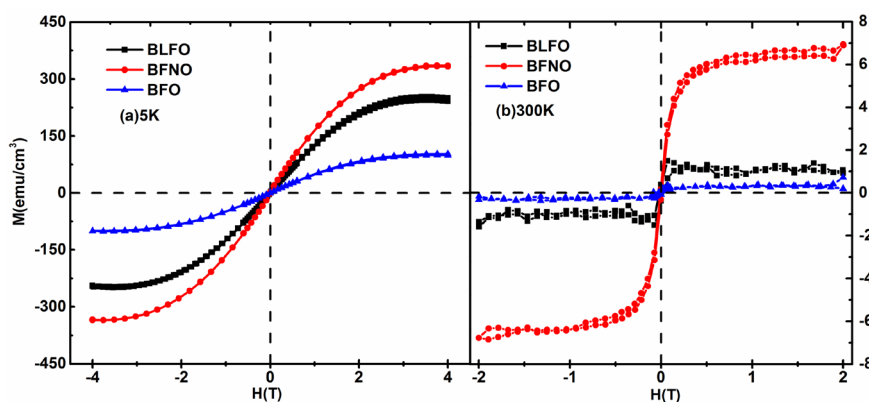


Figure 3. M-H curves of the three thin films with different temperatures. (a) 5 K. (b) 300 K
图 3. 三种薄膜不同温度下的 M-H 曲线。(a) 5 K。(b) 300 K

3.3. 光学性能表征

BFO 体系是一类铁电体材料，人们在这类材料中发现了有别于一般半导体体系(如硅基、GaAs 等)中的光伏效应，称为铁电光伏效应[13]。A 位、B 位的掺杂将会改变样品的能带结构，从而引起其铁电特性、光学性能的变化。BFO 材料是直接带隙半导体，其禁带宽度在 2.1 eV~2.7 eV 范围内[12] [14]。元素掺杂将改变其禁带宽度，因此，我们采用紫外-可见分光光度计测试 BFO、BLFO 和 BFNO 薄膜的透射率 T (%)随入射波长 λ (nm)的变化曲线，如图 4(a)所示。可以看到，样品对于不同波长的光有不同的吸收率。

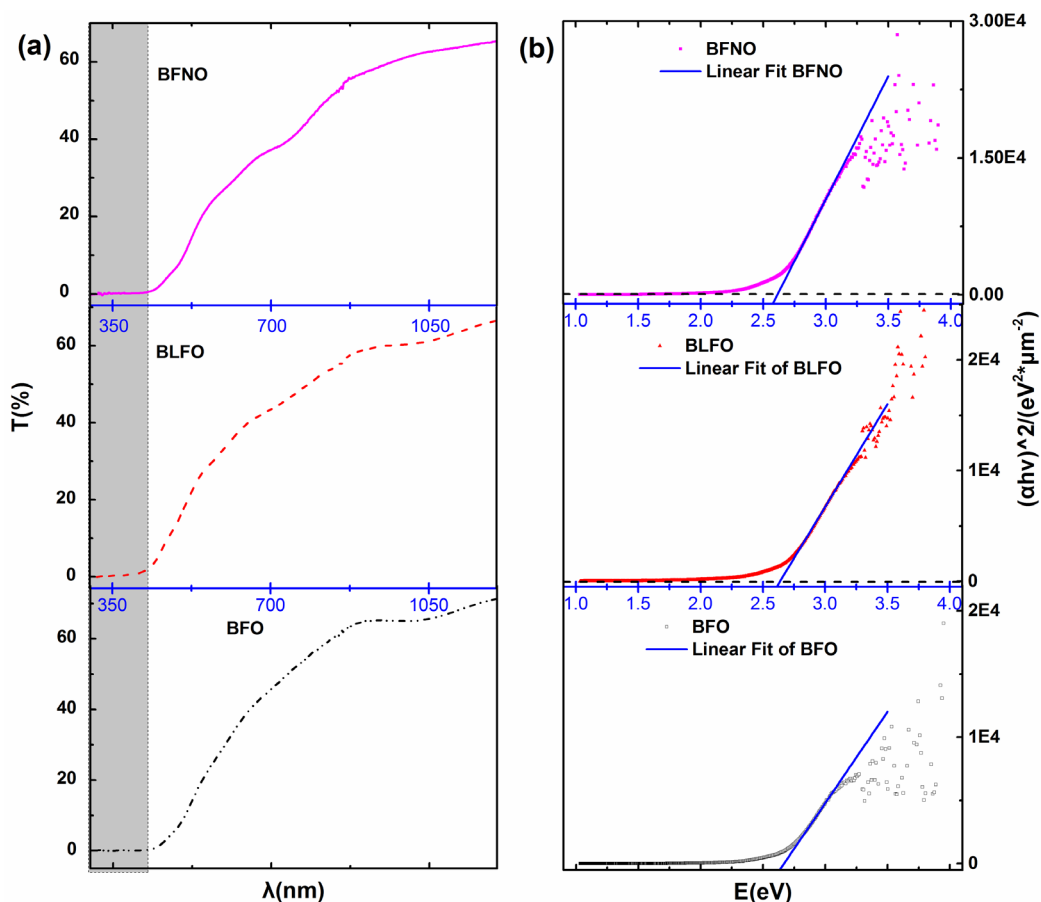


Figure 4. (a) The dependence of transmission (T) on wavelength (λ) of incident light for the three thin films; (b) The dependence of $(\alpha h\nu)^2$ on photon energy (eV) for the three thin films

图 4. (a) 三类薄膜对应的透射率(T)随入射波长(λ)变化曲线, (b) 三类薄膜中 $(\alpha h\nu)^2$ 随光子能量 E (eV)的变化关系

我们根据 Tauc 方程[15],

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n \quad (1)$$

其中 α 为吸收系数, 其值 $\alpha = -1/d \ln(T/100)$ (d 为薄膜的厚度, $T\%$ 为仪器所测试的透射率); $h\nu$ 是入射波长 λ (nm) 对应的光子能量; A 是一常数; E_g 是薄膜材料的能隙; n 可取 1/2 或 2, 其数值取决于材料半导体的类型, 可以做如下区分: $n = 1/2$ (直接带隙半导体); $n = 2$ (间接带隙半导体), 可以做出对应的吸收系数随能量的变化曲线。如图 4(b)所示。我们可以根据图 4(b)做线性拟合, 得到三种薄膜样品的禁带宽度, 其结果如表 1 所示:

Table 1. Forbidden bandwidth (Band gap) of the three thin films
表 1. 三种薄膜样品的禁带宽度(能隙)

| Description | BFO | BFNO | BLFO |
|---------------|------|------|------|
| Band Gap (eV) | 2.68 | 2.61 | 2.64 |

上述实验及计算结果表明, 进行 A 位、B 位的掺杂可以降低纯相 BFO 的禁带宽度, Ni^{2+} 掺杂降低禁带宽度尤为明显。然而禁带宽度越小, 需要的光子能量低, 那么对应的光波长就变长。因此掺杂 BFO 对光的吸收出现了红移现象, 如图 5 所示。因此, 掺杂可以促进 BFO 对可见光范围内的吸收, 掺 Ni^{2+} 的 BFO 的吸收系数相对于 BFO 最大增大了 $\Delta\alpha_1 = 12.5 \text{ cm}^{-1}$, 最小增大了 $\Delta\alpha_3 = 3.91 \text{ cm}^{-1}$, 掺 La^{3+} 的 BFO 的吸收系数相对于 BFO 最大增大了 $\Delta\alpha_2 = 5 \text{ cm}^{-1}$, 最小也增大了 $\Delta\alpha_3 = 3.91 \text{ cm}^{-1}$, 表明掺杂有利于样品对可见光的吸收, 从而有可能提高器件的光电转化效率。

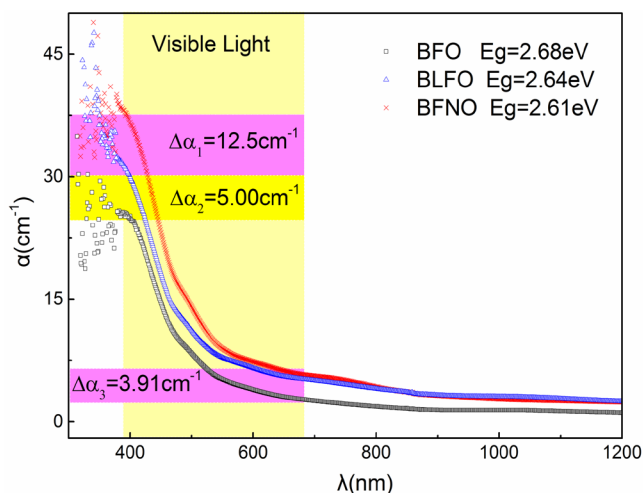


Figure 5. The dependence of absorption coefficient (α) on wavelength (λ) for the three thin films
图 5. 三种薄膜的吸收系数 $\alpha \text{ (cm}^{-1}\text{)}$ 随波长 $\lambda \text{ (nm)}$ 的变化关系

3.4. I-V 特性

我们对 BFO、BLFO、BFNO 三种薄膜样品分别进行了在无光照和有光照下的伏安特性测试。图 6(a) 是三种薄膜在光场和暗场下的 I-V 的对比曲线图, 经对比可以发现, BFO、BLFO 和 BFNO 薄膜在光场下都具有明显的光响应特性。为了对比不同样品对光的响应, 我们给出了光场条件下三个样品的 I-V 曲线, 如图 6(b) 所示。从图中可以看到, 当掺杂 10% 的 La 时, BFO 薄膜的开路电压从未掺杂的 0.150 mV 增大到 0.179 mV, 而其短路电流密度也从 $31.83 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 增大到 $40.25 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, 说明加入 La 能够提高 BFO 薄膜的光伏效应, 这也和陈浏仿等人[16] [17] 的研究一致。当掺杂 10% 的 Ni 时, BFO 薄膜的开路电压从未掺杂的 0.150 mV 增大到 0.186 mV, 其短路电流密度也从 $31.83 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 增大到 $35.83 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, 这也说明在 BFO 中掺杂 Ni 元素后能够提高其薄膜的光伏效应(具体数据参见表 2)。这可能是由于掺杂能够减少氧空位的缺陷浓度, 减少漏电流的产生, 从而使薄膜样品中具有更大的载流子浓度。上述实验结果表明, La 或者 Ni 元素掺杂不但可以提高 BFO 薄膜的开路电压, 而且可以提高其短路电流和短路电流密度。这使得掺杂的 BFO 薄膜的光伏效应更为明显, 这一结果与我们前面得到的掺杂 La 和 Ni 的 BFO 的能隙宽度减少, 促进了光电子的吸收的结论是一致的。

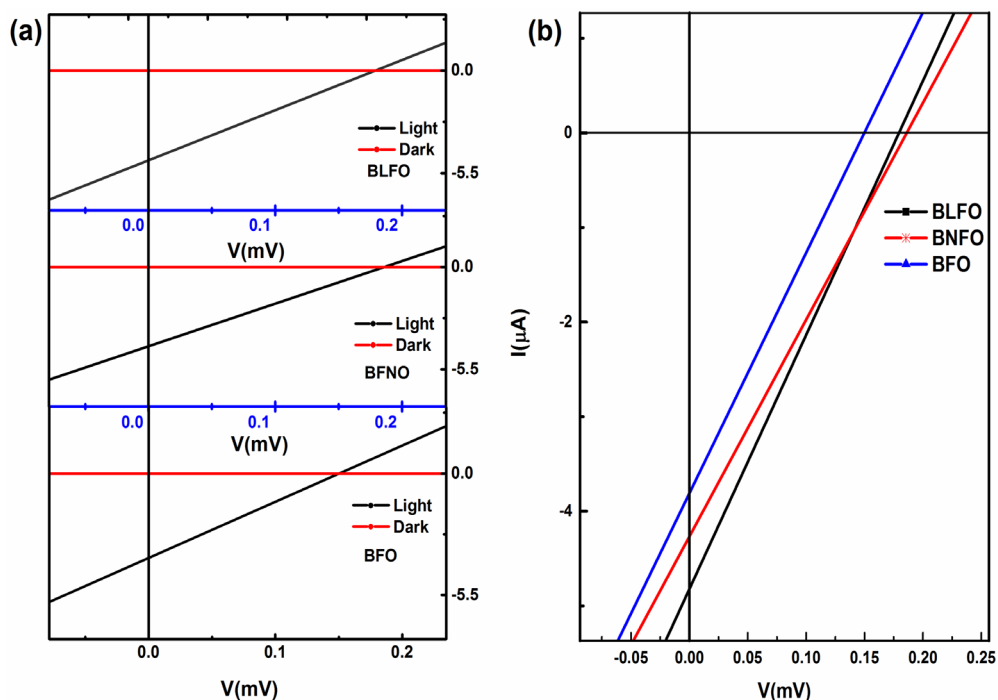


Figure 6. (a) I-V curves with dark and light conditions for the three thin films. (b) The comparison of I-V curves with light conditions for the three thin films

图 6. (a) 三种薄膜在光场和暗场下的 I-V 曲线。(b) 三种薄膜在光场下的 I-V 曲线对比图

Table 2. Photovoltaic parameters of three thin films under light condition

表 2. 三种薄膜在光照下的光伏特性的参量

| | Isc (μA) | Voc (mV) | J (μA/cm ²) |
|------|----------|----------|-------------------------|
| BFO | 3.82 | 0.150 | 31.83 |
| BLFO | 4.83 | 0.179 | 40.25 |
| BNFO | 4.30 | 0.186 | 35.83 |

4. 结论

本文利用脉冲激光沉积法制备了掺杂不同元素的 BFO 薄膜，研究掺杂对多铁 BFO 材料结构、磁性及光学特性的影响。结果表明：

- 1) 通过脉冲激光沉积法制备纯相结构的 BFO、BLFO、BNFO 薄膜，薄膜样品均匀性和致密性好；
- 2) 三种薄膜的磁化强度随着温度呈现一致的变化趋势。随着掺入的元素不同，明显看到其磁矩相对于纯 BFO 薄膜的磁矩是增大的，其中 BNFO 薄膜显示了更好的室温铁磁性；
- 3) 光学特性测试结果表明，进行 A 位、B 位的掺杂可以降低 BFO 的禁带宽度，Ni²⁺掺杂导致禁带宽度的降低尤为明显，因此掺杂 BFO 对光的吸收出现了红移现象。此外，La、Ni 掺杂使得 BFO 体系的开路电压增大，提高 BFO 体系的光伏效应。这些结果表明掺杂有利于样品对可见光的吸收，从而有可能提高器件的光电转化效率。

基金项目

本论文得到国家自然科学基金(11004031)、福建省自然科学基金(2016J01007)、福建省教育厅重点项目(JA15100)以及福建省大学生创新创业训练计划项目(201810394059)的资助。

参考文献

- [1] Wang, J., Neaton, J.B., Zheng, H., Nagarajan, V., Ogale, S.B., Liu, B., Viehland, D., Vaithyanathan, V., Schlom, D.G., Waghmare, U.V., Spaldin, N.A., Rabe, K.M., Wuttig, M. and Ramesh, R. (2003) Epitaxial BiFeO₃ Multiferroic Thin Film Heterostructures. *Science*, **299**, 1719-1722. <https://doi.org/10.1126/science.1080615>
- [2] Fiebig, M. (2005) Revival of the Magnetoelectric Effect. *Journal of Physics D: Applied Physics*, **38**, R123-R152. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/38/8/R01>
- [3] Spaldin, N.A., Cheong, S.W. and Ramesh, R. (2010) Multiferroics: Past, Present, and Future. *Physics Today*, **63**, 38. <https://doi.org/10.1063/1.3502547>
- [4] Kimura, T. (2012) Magnetoelectric Hexaferrites. *Annual Review of Condensed Matter Physics*, **3**, 93-110. <https://doi.org/10.1146/annurev-conmatphys-020911-125101>
- [5] Teague, J.R., Gerson, R. and James, W.J. (1970) Dielectric Hysteresis in Single Crystal BiFeO₃. *Solid State Communications*, **8**, 1073-1074. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(70\)90262-0](https://doi.org/10.1016/0038-1098(70)90262-0)
- [6] Yun, K.Y., Noda, M., Okuyama, M., Saeki, H., Tabata, H. and Saito, K. (2004) Structural and Multiferroic Properties of BiFeO₃ Thin Films at Room Temperature. *Journal of Applied Physics*, **96**, 3399-3403. <https://doi.org/10.1063/1.1775045>
- [7] Holcomb, M.B., Martin, L.W., Scholl, A., He, Q., Yu, P., Yang, C.-H., Yang, S.Y., Glans, P.-A., Valvidares, M., Huijben, M., Kortright, J.B., Guo, J., Chu, Y.-H. and Ramesh, R. (2010) Probing the Evolution of Antiferromagnetism in Multiferroics. *Physical Review B*, **81**, Article ID: 134406. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.134406>
- [8] Ramazanoglu, M., Ratcliff II, W., Yi, H.T., Sirenko, A.A., Cheong, S.W. and Kiryukhin, V. (2011) Giant Effect of Uniaxial Pressure on Magnetic Domain Populations in Multiferroic Bismuth Ferrite. *Physical Review Letters*, **107**, Article ID: 067203. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.107.067203>
- [9] Eerenstein, W., Mathur, N.D. and Scott, J.F. (2006) Multiferroic and Magnetoelectric Materials. *Nature*, **442**, 759-765. <https://doi.org/10.1038/nature05023>
- [10] Yan, F., Zhao, G. and Song, N. (2013) Sol-Gel Preparation of La-Doped Bismuth Ferrite Thin Film and Its Low-Temperature Ferromagnetic and Ferroelectric Properties. *Journal of Rare Earths*, **31**, 60-64. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(12\)60235-X](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(12)60235-X)
- [11] 刘开通, 李锦, 王磊, 简基康, 徐方龙, 孙言飞. 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.
- [12] Dong, G., Tan, G., Liu, W., Xia, A. and Ren, H. (2014) Crystal Structure and Highly Enhanced Ferroelectric Properties of (Tb, Cr) Co-Doped BiFeO₃ Thin Films Fabricated by a Sol-Gel Method. *Ceramics International*, **40**, 1919-1925. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.07.099>
- [13] Fridkin, V.M. (2001) Bulk Photovoltaic Effect in Noncentrosymmetric Crystals. *Crystallography Reports*, **46**, 654-658. <https://doi.org/10.1134/1.1387133>
- [14] 黄东骥. 铁酸铋薄膜的合成及光伏效应研究[D]: [硕士学位论文]. 上海: 华东师范大学, 2011.
- [15] 徐加焕, 苟超, 祝志超, 向军. 镧掺杂铁酸铋的合成与结构表征[J]. 江苏科技大学学报(自然科学版), 2018, 32(6): 903-907.
- [16] 陈浏仿. 铁酸铋铁电畴演变和光电性能研究[D]: [硕士学位论文]. 南京: 南京理工大学, 2016.
- [17] 周浩, 高荣礼, 符春林. 铁酸铋薄膜光伏效应研究进展[J]. 表面技术, 2016, 45(7): 128-135.

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：2326-3512，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：cmp@hanspub.org