

BiFeO_3 多铁薄膜掺杂改性研究进展

张玉, 雷天宇, 任红, 孙远洋, 蔡苇, 符春林

(重庆科技学院 冶金与材料工程学院, 重庆 401331)

摘要: 铁酸铋是目前发现的唯一的室温单相多铁性的材料,其禁带宽度较小,剩余极化强度较大,居里温度较高,在光电器件、自旋电子器件、铁电随机存储器、磁电存储单元等领域有着广阔的应用前景。但铁酸铋薄膜存在漏电流较大、磁电耦合性较弱等问题,制约了在实际中的应用。离子掺杂具有操作方便、易于实现薄膜的微结构及性能调控等优点,因而受到广泛关注。综述了国内外近年来关于铁酸铋薄膜电性能掺杂改性的相关工作,阐述了不同种类的掺杂,包括A位(三价镧系元素与二价碱金属元素)、B位(过渡金属元素等)以及AB位共掺杂,同时根据掺杂对铁酸铋薄膜的漏电流、铁电性以及介电性能的影响,对A位掺杂和B位掺杂中的元素进行了分类,系统总结了各类元素掺杂改性的效果及其机理。最后,提出了铁酸铋薄膜亟待解决的问题。

关键词: 铁酸铋; 薄膜; 漏电流; 铁电性; 掺杂改良

中图分类号: O484.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2015)05-0083-08

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2015.05.016

Research Progress in Doping Modification of the Bismuth Ferrite Thin Film

ZHANG Yu, LEI Tian-yu, REN Hong, SUN Yuan-yang, CAI Wei, FU Chun-lin

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

ABSTRACT: Bismuth ferrite is the only single phase multiferroic material at room temperature. It has broad application prospects in the fields of optoelectronic devices, spin electric devices, ferroelectric random access memories, magnetoelectric memory because of its narrow band gap, large remnant polarization and high ferroelectric Curie temperature. However, the practical application of bismuth ferrite thin films is largely limited due to high leakage current and weak magnetic coupling. Ion doping is the most popular method because of its simplicity, easy to adjust microstructure and properties. This paper reviewed the research progress in doping modification of the electrical properties of bismuth ferrite thin films in recent years and the different types of doping, including A-site (trivalent Lanthanides and divalent alkali ions), B-site (such as transition metals) and A-B sites co-doping. The ele-

收稿日期: 2014-12-30; 修订日期: 2015-03-14

Received: 2014-12-30; Revised: 2015-03-14

基金项目: 国家自然科学基金(51102288, 51372283); 重庆市教委科学技术研究项目(KJ131402); 重庆科技学院博士教授科研启动基金(CK2013B08); 重庆科技学院大学生科技创新训练计划项目(2014026)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China(51102288, 51372283), the Science and Technology Research Project of Chongqing Education Committee of Chongqing (KJ131402) and the Students Innovation and Training Project of Science and Technology of Chongqing University of Science and Technology (CK2013B08)

作者简介: 张玉(1992—),男,湖北人,学士,主要从事铁电薄膜材料研究。

Biography: ZHANG Yu(1979—), Male, from Hubei, Bachelor, Research focus: ferroelectric thin films.

通讯作者: 蔡苇(1979—),男,重庆人,博士,教授,主要从事铁电薄膜材料研究。

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

ments in A-site and B-site doping were clarified based on the effects of doping on the leakage current, ferroelectricity and remnant polarization of bismuth ferrite films. And the effects and mechanisms of various types of doping were systemically summarized. Finally, some urgent questions to be promptly solved were raised.

KEY WORDS: bismuth ferrite; thin film; leakage current; ferroelectricity; doping modification

多铁性材料是指在某一温度范围内同时存在铁电性(反铁电性)、铁磁性(反铁磁性)、铁弹性中两种或两种以上性质的多功能材料。铁酸铋(BiFeO_3 , 简称 BFO)是目前唯一在室温下同时存在铁电性与反铁磁性的单相多铁材料,因具有较高的居里温度和尼尔温度、较大的剩余极化强度($146 \mu\text{C}/\text{cm}^2$),在自旋电子器件、铁电随机存储器、光电器件、磁电存储单元和宽带磁场传感器等领域有着广阔的应用前景^[1-6]。与块材相比,BFO 薄膜具有更为优异的性能,是小型化器件的首选。但 BFO 薄膜尚存在一些问题:在薄膜制备过程中由于 Bi 元素的挥发以及 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} 而产生氧空位等缺陷,使其具有较大的漏电流^[7],这制约了它在实际中的运用。因此,如何制备出高性能的 BFO 薄膜成为国内外学者研究的重点。目前,常通过改善 BFO 薄膜的制备工艺和对其进行离子掺杂来实现其性能的优化。相比于前者,离子掺杂具有操作方便、易于实现薄膜的微结构及性能调控等优点,在高质量 BFO 基薄膜的制备中广泛应用。近年来,国内外学者已对 BFO 薄膜的掺杂改性开展了系列研究。本文综述了近几年 BFO 薄膜电性能掺杂改性所取得的成果,并提出了亟待解决的问题。

1 掺杂种类

对于钙钛矿 ABO_3 结构的 BFO 而言,根据掺杂的位置不同,可分为 A 位掺杂、B 位掺杂和 AB 位共掺。

1.1 A 位掺杂

A 位掺杂指的是取代 Bi^{3+} 的掺杂, Bi^{3+} 的离子半径和配位数分别为 0.108 nm 和 6,若掺杂离子的半径和电负性与 Bi^{3+} 相近,会更趋于占据 A 位。因此 A 位掺杂多选择离子半径与 Bi^{3+} 相近且比 Bi^{3+} 更稳定的镧系元素(La^{3+} ^[8,11-15], Eu^{3+} ^[15-16], Ho^{3+} ^[17], Gd^{3+} ^[32], Sm^{3+} ^[29,37], Tb^{3+} ^[19-20,34], Ce^{3+} ^[30-31], Nd^{3+} ^[46-48] 等)。A 位按掺杂元素的化合价大致分为两类:第一类为镧系等价掺杂元素,第二类为低价 Ca^{3+} , Sr^{3+} , Ba^{3+} 等碱金属^[21-24]。

1.2 B 位掺杂

B 位掺杂指的是取代 Fe^{3+} 的掺杂,若掺杂离子的

离子半径和电负性接近 Fe^{3+} ,则更趋于占据 B 位。B 位掺杂主要是通过抑制铁价态的波动和增强极化反转机制来改善铁电性能。按掺杂元素的价态可分为两类:第一类是不等价掺杂,用高价阳离子(施主)或低价(受主)掺杂,常用的有 $\text{Mn}^{4+/2+}$ ^[25,35,38-39], Ru^{4+} ^[26], W^{6+} ^[27], Ti^{4+} ^[56], Zn^{2+} ^[54-55], $\text{Co}^{4+/2+}$ ^[40-41], Nb^{5+} ^[51] 等;第二类是同价阳离子掺杂,常用的元素有 Cr^{3+} ^[52-53], Al^{3+} ^[43], Sc^{3+} ^[50] 等。

1.3 AB 位共掺

由于 A, B 位单掺均存在一定的缺陷,因此有时采用 A 位与 B 位共掺杂能取得比 A 位或 B 位单掺更好的改性效果^[43,47]。

2 掺杂对电性能的影响

由于铁酸铋制备中热力学稳定性和物相转变过程等因素影响,制备的 BFO 薄膜易出现漏电流较大的问题,在室温下难以测得饱和的电滞回线或者极化强度很低^[8],这严重影响其实际应用。

2.1 漏电流

理想的 BFO 薄膜应该是绝缘的。但实际上在外加直流电场下薄膜中总存在一定的电流,这种由氧空位在外加电场下的定向移动所产生的电流就是漏电流,漏电流的存在会严重影响薄膜的性能。BFO 薄膜在热处理过程中会因为 Bi^{3+} 的挥发以及铁离子价态的波动而产生较多的氧空位,因此对薄膜施加电场时会产生较大的漏电流,这是制约 BFO 薄膜发展的首要问题。Yang^[9], Gary^[10] 等通过研究发现: BiFeO_3 薄膜材料中漏电流的形成机制主要是空间电荷机制和欧姆导电机理,受到温度和外加偏压电场的影响。薄膜自身的晶体结构、电畴结构、氧空位浓度、表面形貌等都会影响漏电流的大小。通常来说,氧空位越少、表面越平整、电畴畴壁越少则漏电流越小。根据元素掺杂后对这些因素的影响可以大致分为两类。

第一类,影响薄膜的氧空位浓度与表面形貌(A 位 La^{3+} ^[11-14], Eu^{3+} ^[15-16], Ho^{3+} ^[17-18], Tb^{3+} ^[19-20]; B 位 Mn^{4+} ^[25], Ru^{4+} ^[26], W^{6+} ^[27])。A 位镧系掺杂是 BFO 薄

膜中最重要的一类掺杂形式,La³⁺ 又是其中最常用的掺杂元素。Yan^[11] 等在研究 Bi_{0.85}La_{0.15}FeO₃ (BLFO) 薄膜时发现,掺 La³⁺ 后,BFO 薄膜的漏电流密度比未掺杂时下降了约 5 个数量级(如图 1 所示),下降幅度较为显著。他认为 La³⁺ 一方面可以抑制 Fe³⁺ 转变为 Fe²⁺,减少杂相使薄膜中氧空位减少,另一方面使薄膜更致密从而引起畴壁的密度减小(畴壁的导电性远高于电畴),漏电流密度降低。Kim^[12] 等也发现了类似的现象,认为这是由于 La—O 键(789.7 kJ/mol)比 Bi—O 键(337.3 kJ/mol) 更强,既抑制了 Bi³⁺ 的挥发减少了氧空位,又使晶格发生畸变,平衡结构偏移,改善了极化反转引起的。Singh^[13] 等对 La³⁺ 掺杂的 Bi_{1-x}La_xFeO₃ (x=0,0.05,0.1,0.2) 薄膜进行了研究,发现掺 La³⁺ 后 BFO 薄膜的漏电流密度随 La³⁺ 掺杂量的增加而减小,从未掺杂时的 1.5×10⁻⁴ A/cm² 逐渐减小到 1.3×10⁻⁵,1×10⁻⁶,5×10⁻⁷ A/cm²。Simões^[14] 等也得到了相同的结果。以上结果表明掺 La³⁺ 后既能影响薄膜的氧空位浓度与表面形貌,又能影响晶体结构和电畴结构。因此掺 La³⁺ 通常能取得较好的效果,且在一定掺杂范围内,改性效果同掺杂量成正比。

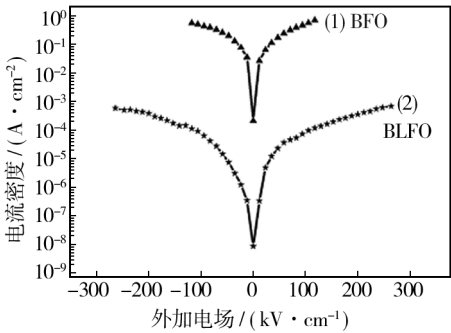


图 1 室温下 BLFO 和 BFO 薄膜的漏电流密度^[8]
Fig. 1 Leakage current density of BLFO and BFO thin films at room temperature^[8]

Eu, Ho, Tb 等掺杂元素能够影响薄膜的氧空位浓度和表面形貌。Hu^[15] 等研究了 Bi_{1-x}Eu_xFeO₃ (x=0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.30) 薄膜,发现:掺 Eu³⁺ 后薄膜的晶粒尺寸增大,当 x<0.10 时,薄膜的漏电流密度逐渐减小;当 x=0.10 时有最小值,比未掺杂时下降了 2 个数量级。Hu 等认为这是因为 Eu³⁺ 不仅能增大薄膜致密度,还能抑制杂相产生并减少氧空位,从而使薄膜漏电流降低,铁电性增强。Liu^[16] 等也得到了类似的结果。Park^[17], Raghavan^[18] 研究 Bi_{0.9}Ho_{0.1}FeO₃ 薄膜时发现,掺 Ho³⁺ 后 Bi_{0.9}Ho_{0.1}FeO₃ 薄膜的漏电流比未掺杂时下降了 2 个数量级,认为这是掺 Ho 后薄膜更加致

密、表面形貌更加平滑所致。Dong^[19-20] 等对 Bi_{1-x}Tb_xFeO₃ (x=0, 0.08, 0.11, 0.15) 薄膜进行了研究,发现:Tb³⁺ 掺杂使薄膜晶粒尺寸变小,孔洞减少,致密度提高,且能有效降低氧空位浓度。当 x=0.11 时,薄膜漏电流密度最小,比纯相 BFO 降低了 2 个数量级。综合以上结果:Eu, Ho, Tb 等元素在掺量为 0.1~0.11 (摩尔比) 时可能有较好的改性效果。

此外,Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺ 等碱金属阳离子作为 A 位受主掺杂也能够一定程度上降低薄膜的漏电流密度。这些受主元素掺杂后虽会发生如下缺陷反应: Bi₂O₃+2AO→Bi_{Bi}^x+2A_{Bi}[']+V_O[·]+3O_O^x+O₂↑ (A=Ba, Ca, Sr)^[21],但同时也抑制了 Bi³⁺ 的挥发,因此薄膜的氧空位浓度可能增加也可能减少。Siadou^[22] 等研究了 BFAO 薄膜(A=Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺),发现掺杂后薄膜的漏电流密度减小。他认为这是氧空位浓度减少所致,而 Vagadia^[23], Singh^[24] 等则发现掺 Ba²⁺ 后薄膜中的氧空位增加。从众多报道中看,这些元素对漏电流密度的改良效果总体上不如镧系元素,因此多用于改善 BFO 薄膜的铁磁性。

Mn 是一种常用的 B 位掺杂元素。掺 Mn 可使 BFO 薄膜具有较高的击穿场强,但 Mn 掺杂过程中容易出现+2, +3, +4 的变价,不同价态的 Mn 离子所起的作用也不同。(Fe_{Fe3+}²⁺)'-V_O[·] 等复合缺陷是 BFO 薄膜漏电流产生的原因之一^[21],因而施主掺杂能在一定程度上吸收这种正价缺陷,从而降低漏电流密度。Mn⁴⁺ 能够有效抑制铁价态的波动,减少氧空位。訾玉宝等^[25] 研究 BiFe_{1-x}Mn_xO₃ 薄膜(x=0.02, 0.05) 时发现:在 x=0.05 时,薄膜中 Fe²⁺ 仅为纯 BFO 薄膜的三分之一,这说明氧空位减少从而使漏电流有较大幅度降低。Yan^[26] 等制备出了掺 5% Ru⁴⁺ 的 BFO 薄膜发现,掺 Ru⁴⁺ 后薄膜漏电流比纯 BFO 薄膜下降了 2 个数量级,这是掺 Ru⁴⁺ 后发生了如下缺陷反应,使得氧空位减少,薄膜更加致密所致。Cheng^[27] 等研究了 W⁶⁺ 掺杂的 BiFe_{1-x}W_xO₃ (x=0.005, 0.01, 0.02) 薄膜时,发现 W⁶⁺ 可以减小薄膜的漏电流密度,当 x=0.01 时漏电流密度最低,比未掺杂时下降了 2 个数量级。他们认为(W_{Fe3+}⁶⁺)'-V_O[·] 可以有效地减少(Fe_{Fe3+}²⁺)'-V_O[·] 等复合缺陷,从而降低漏电流密度。Zhang 等^[28] 在研究 BiFe_{1-x}Al_xO₃ 薄膜(x=0, 0.05, 0.1) 时,发现随 Al³⁺ 增多,薄膜的漏电流逐渐降低,当 x=0.1 时漏电流密度最低,比未掺杂薄膜(在 260 kV/cm 的电场下为 3.97×10⁻⁴ A/cm²) 下降了 3 个数量级。他们认为 Al³⁺ 掺杂后不仅抑制了 Fe³⁺ 价态的波动,减少了氧空位

(V_0),还使得薄膜的晶粒尺寸减小,薄膜更加致密,从而减小了漏电流。

第二类,影响晶体结构和电畴结构(A位 Sm^{3+} [29,37], Ce^{3+} [27–28], Nd^{3+} [29–31], Gd^{3+} [17]等)引起漏电流密度变化。 Sm^{3+} 的引入可对BFO薄膜的晶相、Fe离子价态的波动及晶粒尺寸均产生影响。Xu^[29]等研究了 $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ ($x=0,0.03,0.06,0.09,0.12$)薄膜,发现薄膜的漏电流密度随Sm掺量增加不呈单调变化(如图2所示),当 $x=0.06$ 时,漏电流最低;当 $x=0.09$ 时,漏电流密度反而比未掺杂时大。Xu等认为,当 $x=0.09$ 时晶体结构出现了多相共存的准同型相界,杂相增多,从而引起漏电流密度增大。Wang^[30]等人在BFO薄膜中掺 Ce^{3+} 形成 $\text{Bi}_{1-x}\text{Ce}_x\text{FeO}_3$ ($x=0,0.05,0.1,0.15$)时,发现: Ce^{3+} 能减小BFO薄膜的晶粒尺寸,增加晶界从而减小漏电流密度。在 $x=0.05\sim 0.15$ 的薄膜中漏电流密度都比未掺杂时低,且 Ce^{3+} 能在 $-300\sim 300\text{ kV/cm}$ 整个电场强度范围内减小薄膜的漏电流密度。当 $x=0.05$ 时,漏电流密度最低,比未掺杂时(在 150 kV/cm 电场下为 $2\times 10^{-6}\text{ A/cm}^2$)下降了2个数量级。但当Ce继续增多时,漏电流密度反而开始增加。Quan等^[31]也发现了类似的现象。 Gd^{3+} 也能细化晶粒,使薄膜更致密。Hu^[32]等研究了掺 Gd^{3+} 的 $\text{Bi}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_3$ ($x=0,0.03,0.05,0.07,0.10,0.15$)薄膜的电性能,发现随掺杂量的增加,晶粒不断变小(如图3所示)。漏电流密度也有所减小但不呈单调变化,在 $x=0.05$ 时,有最小的漏电流密度,比未掺杂的薄膜下降了2个数量级。

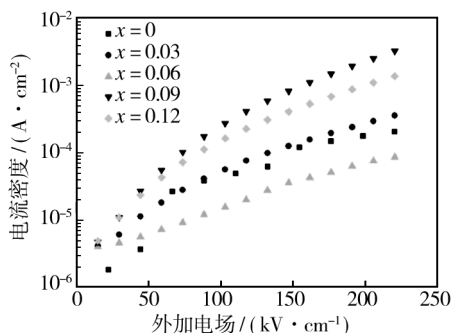


图2 室温下测得的 $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ 薄膜的漏电流密度^[18]

Fig.2 Leakage current density of $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ thin film at room temperature^[18]

2.2 铁电性

铁电体具有自发极化的特性,常用剩余极化强度(P_r)以及矫完场强(E_c)来表征其性能。但BFO薄膜由于自身的低介电常数和低电阻率的影响,使其难以

测得饱和的电滞回线或者极化强度很低。研究发现,BFO薄膜的晶体结构、漏电流密度等都会影响其铁电性能。因此可以通过元素掺杂改善BFO薄膜的铁电性。

1) 减小漏电流密度(A位常用的元素有 La^{3+} [33], Eu^{3+} [15–16], Nd^{3+} , Tb^{3+} [19–20,27], Ho^{3+} [18]等)。Yan^[33]等人在研究 La^{3+} 掺杂对BFO薄膜性能的影响时发现, $\text{Bi}_{0.85}\text{La}_{0.15}\text{FeO}_3$ 的剩余极化强度从未掺杂时的 $66\text{ }\mu\text{C/cm}^2$ 提高到了 $102\text{ }\mu\text{C/cm}^2$,矫顽场强由 700 kV/cm 下降到 380 kV/cm 。这得益于漏电流的减小以及 La^{3+} 引起的晶格畸变,Kim等^[12]也得到了类似的结果。但Simões^[14]与Singh等^[13]却发现:掺 La^{3+} 后的BFO薄膜的漏电流虽然有所降低,但薄膜的剩余极化强度却没有增加,反而减小。Singh等认为可能是掺 La^{3+} 后使BFO薄膜居里温度降低所致。Hu^[15]等通过研究Eu掺杂的 $\text{Bi}_{1-x}\text{Eu}_x\text{FeO}_3$ 薄膜发现,当 $x=0.1$ 时薄膜的漏电流密度最低,此时剩余极化强度也最大,为 $76\text{ }\mu\text{C/cm}^2$ 。Liu^[14]也得到了类似的结果。Park^[17]等人在研究Ho掺杂的 $\text{Bi}_{0.9}\text{Ho}_{0.1}\text{FeO}_3$ 薄膜时发现,掺 Ho^{3+} 后薄膜的漏电流减小,剩余极化强度提高到 $80\text{ }\mu\text{C/cm}^2$,他们认为这是更平滑的表面形貌和具有应力的四方结构(面外晶格常数与面内晶格常数的比值达1.04)所致。但Raghavan等^[18]却发现相反的现象: $\text{Bi}_{0.9}\text{Ho}_{0.1}\text{FeO}_3$ 漏电流虽比未掺杂时下降了2个数量级,但其铁电性并未得到明显改善。Dong等^[19–20]在BFO薄膜中掺Tb时发现,掺杂后薄膜的剩余极化强度随漏电流的减小而增大。但Chen等^[34]却发现了不同的现象,薄膜的漏电流随 Tb^{3+} 掺量增加而降低(如图3所示),但剩余极化强度却减小了。

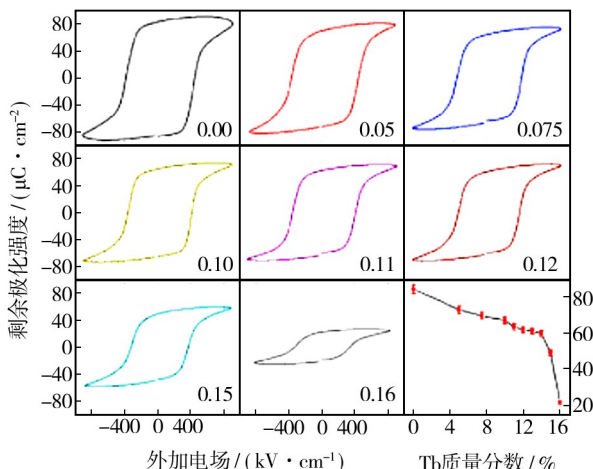


图3 室温下测得 $\text{Bi}_{1-x}\text{Tb}_x\text{FeO}_3$ 薄膜的室温电滞回线^[22]

Fig.3 Room temperature hysteresis loops of $\text{Bi}_{1-x}\text{Tb}_x\text{FeO}_3$ thin films^[22]

B 位掺杂常用 Mn^{4+} [32—35], Ru^{4+} [36], Al^{3+} [28]。Liu 等 [35] 制备了 Mn^{4+} 掺杂的 BFO 薄膜,发现掺杂后薄膜中 Fe^{2+} 量明显降低,从而使得漏电流密度减小,剩余极化强度有显著提高,并且得到了饱和的电滞回线。他们认为这是由于 Mn^{4+} 能有效抑制 Fe 价态的波动,成为了主要空穴受体所致。Yan 等 [26] 在研究掺 Ru^{4+} 的 $\text{Bi}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{FeO}_3$ 薄膜时发现,随着漏电流减小,剩余极化强度增大到 $99\text{ }\mu\text{C}/\text{cm}^2$,较纯 BFO 薄膜 ($64\text{ }\mu\text{C}/\text{cm}^2$) 有一定提高,Zhang 等 [28] 研究 $\text{BiFe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ 薄膜时也发现了类似的结果。但 Cheng 等 [27] 研究 W^{6+} 掺杂的 $\text{BiFe}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_3$ ($x=0.005, 0.01, 0.02$) 薄膜时发现:掺 W^{6+} 后,漏电流比未掺杂时下降了 2 个数量级,薄膜的电滞回线对称性得倒提高,但剩余极化强度却反而减小,Cheng 等认为这可能是薄膜的居里温度降低所致。

2) 引起晶格畸变 (A 位有 Sm^{3+} [37], B 位有 Mn^{2+} [38—39])。引入 Sm 能使 BFO 薄膜的晶体结构发生畸变,使得自发极化增强。随着 Sm 掺入量的增加,晶格结构逐渐从菱方相朝着正交相转变,在相与相的交界处结构活性得以变大 [36]。Singh 等 [37] 在对 BFO 薄膜掺 Sm^{3+} 时发现,当 Sm^{3+} 的摩尔分数为 7.5% 时,薄膜具有较高的剩余极化强度 ($75\text{ }\mu\text{C}/\text{cm}^2$) 和较低的矫顽场强 ($300\text{ kV}/\text{cm}$),而且抗疲劳性也有一定提高。Xu 等 [29] 也研究了 $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ ($x=0, 0.03, 0.06, 0.09, 0.12$) 薄膜,薄膜的漏电流随 Sm^{3+} 量增加不呈单调变化 (如图 2 所示),当 $x=0.06$ 时漏电流最低;当 $x=0.09$ 时,剩余极化强度最大 ($70\text{ }\mu\text{C}/\text{cm}^2$),比未掺杂时 ($1.5\text{ }\mu\text{C}/\text{cm}^2$) 有明显提高,但此时其漏电流较大。他们认为,当 $x=0.09$ 时晶体结构出现了菱方相到正交相共存的准同型相界,这不仅会改变 $\text{Bi}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$ 与氧八面体的空间距离,还会改变长程铁电秩序,从而充分释放薄膜的铁电性。但 Sm^{3+} 量较大时,薄膜中将产生更多的杂相,这导致漏电流有一定程度增加。Huang [38], Gupta [39] 研究了掺 Mn^{2+} 的 BFO 薄膜发现,薄膜铁电性的有所提高。Huang 等认为 Mn^{2+} 与 Mn^{4+} 不同,掺 Mn^{2+} 会使薄膜中的晶体发生 Jahn-Teller 畸变,此时薄膜中出现了菱方相向四方相的转变,增强了自发极化从而提高了铁电性。

综上,各常用掺杂元素对铁酸铋薄膜剩余极化强度、漏电流密度以及晶粒尺寸的影响见表 1。从表中可以看出, La^{3+} 与 Mn^{4+} 的掺杂改性效果较为明显,其他大部分元素对 BFO 薄膜漏电流的改良效果在 1~3 个数量级之间。 La^{3+} [11—12], Eu^{3+} [15—16], Tb^{3+} [19—20],

Ho^{3+} [17] 等掺杂后一般会使薄膜的晶粒尺寸增大,同时得到较好的改性效果。而对 La^{3+} [13], Al^{3+} [28], W^{6+} [27] 等出现的漏电流密度减小剩余极化强度也减小的反常情况,其原因目前尚无定论。普遍认为是掺杂后薄膜的居里温度降低,导致其在较低的温度下便丧失铁电性所致。

表 1 掺杂对铁酸铋薄膜电性能的影响

Tab. 1 Effects of doping on the electric properties of bismuth ferrite thin films

掺杂种类	掺杂元素	摩尔分数/%	较未掺杂时剩余极化强度增量/ ($\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$)	较未掺杂时漏电流数量级增量	晶粒尺寸
A 位	La^{3+} [11—13]	15 [11]	25.5	-5	增大
		20 [12]	23	-2	增大
		20 [13]	-44	-2	减小
	Eu^{3+} [15—16]	10 [15]	14	-2	增大
		10 [16]	11.5	-2	增大
	Tb^{3+} [19—20]	11 [19]	87.6	-2	增大
	Sm^{3+} [29]	6 [29]	-0.8	-1	减小
		9 [29]	68.5	1	减小
	Mn^{4+} [25,35]	5 [25]	13	-4	增大
		5 [35]	103.86	-2	增大
B 位	Ru^{4+} [26]	5 [26]	35	-2	增大
	Ti^{4+} [56]	2 [56]	38.2	-1	减小
	Al^{3+} [28]	10 [28]	-19	-3	减小

2.3 介电性

介电性是电介质最基本的物理性质。包括介电常数 (ϵ_r)、介电损耗 ($\tan \delta$) 和电导等性能。介电常数越大的电介质电容也越大,这有利于器件的小型化。但纯的 BFO 薄膜一般都有介电损耗都较大、介电常数较低的问题。研究人员发现可以通过掺杂来改变薄膜中缺陷的浓度、晶粒尺寸、晶体结构等,来提高介电性能。常用的元素主要是 A 位的 Gd, La, Eu, Sm 等。Hu 等 [32] 制备了掺 Gd 的 $\text{Bi}_{1-x}\text{Gd}_x\text{FeO}_3$ 薄膜发现,在 BFO 中引入 Gd 会产生电子补偿和空位补偿两种机制,从而抑制氧空位的产生。Gd 能够增大薄膜的介电常数并降低介电损耗。当 Gd 的摩尔分数为 5% 时,薄膜的介电常数最大,具有良好的介频性 (电场频率的增加会使介电损耗和介电常数减小。)

La^{3+} 可以增大晶粒尺寸致密度,改善表面形貌 [33]。Yan [33] 等研究掺 La 对 BFO 薄膜的影响时发现,掺入摩尔分数为 5% 的 La 后,薄膜的介电常数 (ϵ_r) 在 1 kHz 下由 190 增加到 290,介电损耗 ($\tan \delta$) 也有所降低 (如图 4 所示)。他们认为更大的晶粒尺

寸以及更少的缺陷造成的。Simões^[14] 等也发现了类似的情况。

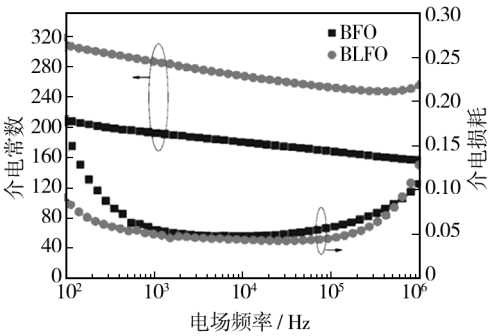


图 4 室温下测得的 BFO 与 BLFO 薄膜的介电性能^[33]
Fig. 4 Measurement of dielectric properties of the BFO and BLFO thin film at room temperature^[33]

Xu 等^[29]研究了 Sm 的不同掺量对 Bi_{1-x}Sm_xFeO₃ 薄膜电性能的影响,发现随 Sm 掺量的增加,薄膜的介电常数与介电损耗的变化并不一致,在 1 MHz 的电场下介电常数分别为 95,130,80,185,150。当 $x=0.09$ 时,介电常数取得最大值。Xu 等认为这是薄膜中出现准同型相界所致。而介电损耗在 $x=0.06$ 时取得最小值,在 $x=0.09$ 时最大,这可能是由于多相共存引起漏电流密度增大,高的漏电流密度导致了高的介电损耗。

综上所述,通过元素掺杂可以影响铁酸铋薄膜的氧空位、晶体结构、电畴结构等因素来改善薄膜电性能的不同方面,见表 2。

表 2 改善铁酸铋薄膜电性能的主要因素及其掺杂元素
Tab.2 The main factors to improve electric properties of bismuth ferrite thin films and the doping elements

电性能	影响因素	掺杂种类及元素
漏电流	氧空位和表面形貌	A 位 La ³⁺ , Eu ³⁺ , Ho ³⁺ , Tb ³⁺ 等; B 位 Mn ⁴⁺ , Ru ⁴⁺ , W ⁶⁺ 等
	晶体结构和电畴结构	A 位 La ³⁺ , Sm ³⁺ , Ce ³⁺ , Nd ³⁺ , Gd ³⁺ 等
铁电性	影响漏电流	A 位 La ³⁺ , Eu ³⁺ , Nd ³⁺ , Tb ³⁺ , Sm ³⁺ , Ho ³⁺ 等; B 位 Mn ⁴⁺ , Ru ⁴⁺ , Al ³⁺ 等
	引起晶格畸变	A 位 Sm ³⁺ 等; B 位 Mn ²⁺ , Co ²⁺ , Cr ²⁺ 等
介电性	氧空位	A 位 Gd ³⁺ , Eu ³⁺ 等
	晶粒尺寸	A 位 La ³⁺ 等
	晶体结构	A 位 Sm ³⁺ 等

2.4 AB 位共掺

从掺杂实验中可以看出,A,B 位单掺杂存在各自

的缺陷,所以有时采用 A 位与 B 位共同掺杂能取得更好的改性效果^[40-45]。一方面 A 位元素掺杂可以减少 Bi³⁺挥发产生的氧空位;另一方面 B 位元素可以抑制铁价态的波动^[49]。

La³⁺,Eu³⁺等取代 A 位掺杂可以增大薄膜的致密度,减少缺陷,同时还能减少 Bi³⁺挥发产生的氧空位 (V_o)^[8-10,13-14];Co³⁺进行 B 位取代能减少铁价态波动带来的缺陷^[40-41]。Do^[40]等在研究 La³⁺,Eu³⁺,Gd³⁺分别与 Co³⁺共掺的 BAFCo (A=La, Eu, Gd) 薄膜时发现这几种元素共掺都能减小薄膜的漏电流密度。其中,La³⁺与 Co³⁺共掺时漏电流最小(100 kV/cm 电场下为 1.4×10^{-5} A/cm²),比未掺杂时下降了 2 个数量级;Gd³⁺与 Co³⁺共掺时剩余极化强度最大为 35 μ C/cm²,较纯 BFO 薄膜(16.5 μ C/cm²)有一定提高。他们认为 La³⁺与 Co³⁺共掺时漏电流最小是因为 La—O 的键强(799 kJ/mol)比 Eu—O(557 kJ/mol)和 Gd—O(716 kJ/mol)更大,有效抑制了 Bi³⁺的挥发,从而大量减少氧空位所致;而 Gd³⁺与 Co³⁺共掺较 La³⁺与 Co³⁺共掺薄膜有更大的晶格畸变,因而有更大的剩余极化强度。Raghavan 等^[41]研究 Bi_{0.9}Eu_{0.1}Fe_{0.975}TM_{0.025}O₃ (TM = Mn,Co,Ni,Cu,Cr,Ti) 薄膜时发现,掺杂后这些薄膜的漏电流密度都有所降低降低,在相同的条件下 Eu³⁺和 Mn²⁺共掺杂时薄膜的漏电流密度最低(400 kV/cm 电场下达 8.3×10^{-5} A/cm²),较纯 BFO 薄膜(1.15×10^{-2} A/cm²)下降了 2 个数量级。他们认为掺 Eu³⁺能增大薄膜致密度,而 Mn²⁺又能够稳定钙钛矿结构,抑制 Bi³⁺的挥发,这两者共同作用使氧空位显著减少^[43-45],从而降低漏电流密度。

3 结语

BiFeO₃ 自从被发现以来,因其在室温下能表现出多铁性而受到国内外学者的广泛关注。国内外学者对 BiFeO₃ 薄膜的制备工艺及性能进行了研究并取得了一些成果,一些高质量的 BiFeO₃ 薄膜被相继制备出来。但要在实际运用中取得重大突破,还有大量研究亟待开展:

- 1) 较大的漏电流密度限制了 BiFeO₃ 薄膜的实际运用,如何优化制备工艺,降低漏电流密度仍是今后研究的重点问题。
- 2) 对掺杂引起的 BiFeO₃ 的相变进行研究,从相变的角度解释薄膜宏观性能上的一些问题。
- 3) 对 BiFeO₃ 薄膜的定向生长、带电缺陷扩散机

制以及微区电性能进行深入的研究,尤其是薄膜的电畴对其宏观性能的影响。

参考文献

- [1] JO S H, LEE S G, LEE W, et al. Structural and Pyroelectric Properties of Sol-gel Derived Multiferroic BFO Thin Films [J]. Materials Research Bulletin, 2012(47): 409—412.
- [2] BALKE N, WINCHESTER B J, REN W, et al. Enhanced Electric Conductivity at Ferroelectric Vortex Cores in BiFeO₃ [J]. Nature Physics, 2012(8): 81—88.
- [3] BHATNAGAR A, CHAUDHURI A R, KIM Y H. Role of Domain Walls in the Abnormal Photovoltaic Effect in BiFeO₃ [J]. Nature Communications, 2013(4): 2835.
- [4] EERENSTEIN W, MATHUR N D, SCOTT J F. Multiferroic and Magnetoelectric Materials [J]. Nature, 2006, 442: 759—765.
- [5] HUANG F Z, WANG Z J, LU X M, et al. Peculiar Magnetism of BiFeO₃ Nanoparticles with Size Approaching the Period of the Spiral Spin Structure [J]. Science Reports, 2013(3): 2907.
- [6] WANG J, NEATON J B, ZHENG H, et al. Epitaxial BiFeO₃ Multiferroic Thin Film Heterostructures [J]. Science, 2003, 299(5613): 1719—1722.
- [7] CHENG C P, JIANG B, TANG M H, et al. Influence of Pyrolysis Temperature on Ferroelectric Properties of La and Mn Co-doped BiFeO₃ Thin Films [J]. Transactions of Non-ferrous Metals Society of China, 2012(22): 2153—2157.
- [8] YAN F X, ZHAO G Y, SONG N, et al. In Situ Synthesis and Characterization of Fine-patterned La and Mn Co-doped BiFeO₃ Film [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2013, 570(5): 19—22.
- [9] YANG H, WANG Y Q, JIA Q X. Oxygen Concentration and Its Effect on the Leakage Current in BiFeO₃ Thin Films [J]. Applied Physics Letters, 2010, 96(1): 12909—12912.
- [10] GARY W P, LANE W M, YING H C, et al. Leakage Mechanisms in BiFeO₃ Thin Film [J]. Applied Physics Letters, 2007, 90(7): 72902—72905.
- [11] YAN F X, ZHAO G Y, 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.
- [12] KIM W H, SON J Y. The Effects of La Substitution on Ferroelectric Domain Structure and Multiferroic Properties of Epitaxially Grown BiFeO₃ Thin Films [J]. Applied Physics Letters, 2013, 103(13): 2907—2911.
- [13] SINGH S K, MARUYAMA K, ISHIWARA H. The Influence of La-substitution on the Micro-structure and Ferroelectric Properties of Chemical-solution-deposited BiFeO₃ Thin Films [J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2007, 40(9): 2705—2709.
- [14] SIMÕES A Z, CAVALCANTE L S, RICCARDI C S, et al. Improvement of Fatigue Resistance on La Modified BiFeO₃ Thin Films [J]. Current Applied Physics, 2009, 9(2): 520—523.
- [15] HU Z, LI M, LIU J, et al. Structural Transition and Multiferroic Properties of Eu-doped BiFeO₃ Thin Films [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2010, 93(9): 2743—2747.
- [16] LIU H R, LIU T K, WANG X Z. Study on The Ferroelectricity of Eu Substituted Films [J]. Solid State Communications, 2009, 149(43): 1958—1961.
- [17] PARK C S, SHON Y, YOON I T, et al. Multiferroic Characteristics of the Strained Epitaxial Bi_{0.9}Ho_{0.1}FeO₃ Thin Film [J]. Current Applied Physics, 2013, 13(2): 386—389.
- [18] RAGHAVAN C M, KIM J W, KIM S S. Effects of Ho and Ti Doping on Structural and Electrical Properties of BiFeO₃ Thin Films [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2014, 97(1): 235—240.
- [19] DONG G, TAN G, LIU W, et al. Crystal Structure and Highly Enhanced Ferroelectric Properties of (Tb, Cr) co-doped BiFeO₃ Thin Films Fabricated by a Sol-gel Method [J]. Ceramics International, 2014, 40(1): 1919—1925.
- [20] DONG G H, TAN G Q, LIU W L, et al. Effect of Tb Doping on Structural and Electrical Properties of BiFeO₃ Thin Films Prepared By Sol-gel Technique [J]. Journal of Materials Science and Technology, 2014, 4(30): 365—370.
- [21] OSTOS C, RAYMOND O, SUAREZ-ALMODOVAR N, et al. Highly Textured Sr, Nb co-doped BiFeO₃ Thin Films Grown on Sr/Si Substrates By Rf-sputtering [J]. Journal of Applied Physics, 2011, 110(2): 4114—4121.
- [22] SIADOU N, PANAGIOTOPOULOS I, KOURKOUMELIS N, et al. Electric and Magnetic Properties of Sputter Deposited BiFeO₃ Films [J]. Advances in Materials Science and Engineering, 2013(2013): 1—6.
- [23] VAGADIA M, RAVALLIA A, SOLANKI P S, et al. Improvement in Resistive Switching of Ba-doped BiFeO₃ Films [J]. Applied Physics Letters, 2013, 103(3): 3504—3509.
- [24] SINGH P, JUNG J H. Effect of Oxygen Annealing on Magnetic, Electric and Magnetodielectric Properties of Ba-Doped BiFeO₃ [J]. Physica B: Condensed Matter, 2010, 405(4): 1086—1089.
- [45] 訾玉宝, 焦兴利, 王海峰, 等. Mn 掺杂对多铁性 BiFeO₃ 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 Yu-bao, JIAO Xing-li, WANG Hai-feng, et al. Effects of Mn-doping on the Ferroelectric and Leakage Properties of Multiferroic $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ Thin Films [J]. Chinese Journal of Low Temperature Physics, 2009, 31(4):280—285.
- [26] YAN F, LAI M O, LU L, et al. Enhanced Multiferroic Properties and Valence Effect of Ru-doped BiFeO_3 Thin Films [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2010, 114(15):6994—6998.
- [27] CHENG L, HU G D, JIANG B, et al. Enhanced Piezoelectric Properties of Epitaxial W-doped BiFeO_3 Thin Films [J]. Applied physics express, 2010, 3(10):1501—1504.
- [28] ZHANG D H, SHI P, WU X Q, et al. Structural and Electrical Properties of Sol-gel-derived Al-doped Bismuth Ferrite Thin Films [J]. Ceramics International, 2013, 39(1):461—464.
- [29] XUE X, TAN G Q, REN H J, et al. Structural, Electric and Multiferroic Properties of Sm-doped BiFeO_3 Thin Films Prepared by the Sol-gel Process [J]. Ceramics International, 2013, 39(6):6223—6228.
- [30] WANG X, LIU H, YAN B. Enhanced Ferroelectric Properties of Ce-substituted BiFeO_3 Thin Films on La/Si Substrates Prepared by Sol-gel Process [J]. Journal of The European Ceramic Society, 2009, 29(6):1183—1187.
- [31] QUAN Z, HU H, XU S, et al. Surface Chemical Bonding States and Ferroelectricity of Ce-doped BiFeO_3 Thin Films Prepared by Sol-gel Process [J]. Journal of Sol-gel Science and Technology, 2008, 48(3):261—266.
- [32] HU G D, CHENG X, WU W B, et al. Effects of Gd Substitution on Structure and Ferroelectric Properties of BiFeO_3 Thin Films Prepared using Metal Organic Decomposition [J]. Applied Physics Letters, 2007, 91(23):2909—2912.
- [33] YAN F, ZHU T J, LAI M O, et al. Enhanced Multiferroic Properties and Domain Structure of La-doped BiFeO_3 Thin Films [J]. Scripta Materialia 2010, 63(7):780—783.
- [34] CHEN X M, HU G D, WU W B, et al. Large Piezoelectric Coefficient in Tb-doped BiFeO_3 Films [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2010, 93(4):948—950.
- [35] LIU W, TAN G, DONG G, et al. Structure Transition and Multiferroic Properties of Mn-doped BiFeO_3 Thin Films [J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2014, 25(2):723—729.
- [36] KAN D, LONG C J, STEINMETZ C, et al. Combinatorial Search of Structural Transitions Systematic Investigation of Morphotropic Phase Boundaries in Chemically Substituted BiFeO_3 [J]. Journal of Materials Research, 2012, 27(21):2691—2704.
- [37] SINGH S K. Structural and Electrical Properties of Sm-substituted BiFeO_3 Thin Films Prepared by Chemical Solution Deposition [J]. Thin Solid Films, 2013, 527(1):126—132.
- [38] HUANG J Z, SHEN Y, LI M, et al. Structural Transitions and Enhanced Ferroelectricity in Ca and Mn co-doped BiFeO_3 Thin Films [J]. Journal of Applied Physics, 2011, 110(9):4106—4112.
- [39] GUPTA S, TOMAR M, GUPTA V. Study on Mn-induced Jahn-teller Distortion in BiFeO_3 Thin Films [J]. Journal of Materials Science, 2014, 49:5997—6006.
- [40] DO D, KIM J W, KIM S S, et al. Electrical Properties in Lanthanides Substituted $(\text{Bi}_{0.9}\text{A}_{0.1})(\text{Fe}_{0.975}\text{Co}_{0.025})\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{A}=\text{La}, \text{Eu}, \text{Gd}$) Thin Films [J]. Journal of the Korean Physical Society, 2012, 61(9):1409—1412.
- [41] ALBINO G M, GÁLVEZ-SALDAÑA M, PERALES-PÉREZ O. Study on the Structural, Electrical, and Magnetic Properties of Pure and $(\text{Pr}^{3+}, \text{Co}^{2+})$ -doped BiFeO_3 Powders and Thin Films [J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2012, 51(11):6—10.
- [42] RAGHAVAN C M, DO D, KIM J W, et al. Effects of Transition Metal Ion Doping on Structure and Electrical Properties of $\text{Bi}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{FeO}_3$ Thin Films [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2012, 95(6):1933—1938.
- [43] LI M, HU Z, PEI L, et al. Multiferroic Properties of Rare-earth Eu and Nd Doped BiFeO_3 Thin Films [J]. Ferroelectrics, 2010, 410(1):3—10.
- [44] HU Z, LI M, YU Y, et al. Effects of Nd and High-valence Mn Co-doping on the Electrical and Magnetic Properties of Multiferroic Ceramics [J]. Solid State Communications, 2010, 150(23):1088—1091.
- [45] KIM J W, RAGHAVAN C M, KIM H J, et al. Electrical Properties of Dy, Mn Co-doped BiFeO_3 Thin Films Prepared by using Chemical Solution Deposition [J]. Journal of the Korean Physical Society, 2012, 61(6):903—907.
- [46] RAGHAVAN C M, KIM J W, KIM S S. Structural and Ferroelectric Properties of Chemical Solution Deposited (Nd, Cu) co-doped BiFeO_3 Thin Film [J]. Ceramics International, 2012, 39(4):3563—3568.
- [47] DARBY M B, KARPINSKY D V, POKORNY J, et al. Synthesis and Characterization of $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$ Thin Films Deposited using a High Throughput Physical Vapour Deposition Technique [J]. Thin Solid Films, 2013, 531:56—60.
- [48] XUE X, TAN G Q. Effect of Bivalent Co ion Doping on Electric Properties of $\text{Bi}_{0.85}\text{Nd}_{0.15}\text{FeO}_3$ Thin Film [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2013, 575(25):90—95.
- [49] 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.

- TIAN Yun. Investigation on the Corrosion Behavior of Magnesium Alloys in Particular Environments [D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2011.
- [10] 朱阮利, 张津, 郑国梁. 硅烷偶联剂在镁合金工序间防锈的应用研究[J]. 表面技术, 2013, 42(3): 85—87.
- ZHU Ruan-li, ZHANG Jin, ZHENG Guo-liang. The Application Research of Silane Coupling Agent in Magnesium Alloys for Anti-rust During Inter-process[J]. Surface Technology, 2013, 42(3): 85—87.
- [11] 白丽群, 舒康颖, 李荻. 镁合金 AZ91D 在氯化钠溶液中的腐蚀行为[J]. 航空材料学报, 2010(1): 62—66.
- BAI Li-qun, SHU Kang-ying, LI Di. Corrosion Behavior of Magnesium Alloys AZ91D in NaCl Solution[J]. Journal of Aerospace Materials, 2010(1): 62—66.
- [12] 卢向雨. AZ91D 镁合金/环氧富镁涂层体系制备及其耐蚀性的研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2013.
- LU Xiang-yu. Preparation and Corrosion Resistance of AZ91D Magnesium Alloy/Mg-rich Epoxy Coating System [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2013.
- [13] WANG Li-mei. Self-growth of Micro and Nano Structured $\text{Mg}(\text{OH})_2$ on Electrochemically Anodised Mg-Li Alloy Surface[J]. Journal of Experimental Nanoscience, 2014, 10(1): 56—65.
- [14] LIU Zong-jian. Room-temperature Synthesis of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ Nanorods and Nanowires in $\text{Mg-H}_2\text{O-NaCl}$ Reaction System [J]. Micro & Nano Letters, 2013(1): 74—77.
- [15] NGUYEN D, MOTILAL M. Corrosion Behavior of Mg-5Al-Zn Alloys in 3.5% NaCl Solution[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2014(12): 662—668.
- [16] PATHAK S. Investigation on Dual Corrosion Performance of Magnesium-rich Primer[J]. Corrosion Science, 2010(52): 1453—1463.
- [17] HAHNR P. A Novel Approach for the Formation of $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{MgO}$ Nanowhiskers on Magnesium[J]. Electrochemistry Communications, 2008(10): 288—292.
- [18] 李俊, 唐国翌. 纳米氢氧化镁阻燃剂的制备和改性进展[J]. 化工矿物与加工, 2008(8): 31—34.
- LI Jun, TANG Guo-yi. Nanometer Flame Retardant[J]. Industrial Minerals and Processing, 2008(8): 31—34.
- [19] FANG Hua-xiong, ZHOU Tao, CHEN Xiang-ping, et al. Controlled Preparation and Characterization of Nano-sized Hexagonal $\text{Mg}(\text{OH})_2$ Flame Retardant[J]. China Particuology, 2014(6): 51—56.
- [20] LIU Jia-xiang, OU Long, YONG Xin. Preparation of Fiber-shaped Nano- $\text{Mg}(\text{OH})_2$ with Carbonization-precipitation Method[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2014, 30(5): 1068—1072.
- [21] WANG Xue-song, PANG Hong-chang, CHEN Wen-dan, et al. Controllable Fabrication of High Purity $\text{Mg}(\text{OH})_2$ Nanoneedles via Direct Transformation of Natural Brucite [J]. Materials Letters, 2014, 6: 69—72.
- [22] 倪娜, 张津, 贺宇婧, 等. 硅烷处理对 EW75M 稀土镁合金阴极电泳涂层性能的影响[J]. 表面技术, 2014, 43(2): 24—28.
- NI Na, ZHANG Jin, HE Yu-jing, et al. Effect of Silane Treatment on E-coating Properties on EW75M Magnesium Alloy[J]. Surface Technology, 2014, 43(2): 24—28.

(上接第 90 页)

- LEI Tian-yu, SUN Yuan-yang, REN Hong, et al. Research Progress in the Sol-gel Preparation and Electrical Properties of Bismuth Ferrite Thin Films [J]. Surface Technology, 2014, 43(3): 129—136.
- [50] HUANG A, SHANNIGRAHI S R. Fatigue-free Multiferroic Sc-doped BiFeO_3 Thin Films Processed by a Chemical Solution Deposition Method[J]. Integrated Ferroelectrics, 2008, 98(1): 62—68.
- [51] YAN F, XING G Z, ISLAM M, et al. Orientation-dependent Surface Potential Behavior in Nb-doped BiFeO_3 [J]. Applied Physics Letters, 2012, 100(17): 2901—2906.
- [52] DENG H, DENG H M, YANG P X, et al. Effect of Cr Doping on the Structure, Optical and Magnetic Properties of Multiferroic BiFeO_3 Thin Films [J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2012, 23(6): 1215—1218.
- [53] ZHANG Y H, YU S W, CHENG J R. The Study of $\text{Bi-Cr-Fe}_{1-x}\text{O}_3$ Thin Films Synthesized by Sol-gel Technique [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2010, 30(2): 271—275.
- [54] 王洪森, 赵玉辉. $\text{ZnO}:\text{Si}$ 透明导电薄膜厚度对其光电性能的影响[J]. 表面技术, 2014, 43(1): 21—24.
- WANG Hong-sen, ZHAO Yu-hui. Impact of Film Thickness on Photoelectric Properties of Transparent Conductive Silicon Doped ZnO Thin Films [J]. Surface Technology, 2014, 43(1): 21—24.
- [55] SHENG Y, YUAN X, XU Q. The Multiferroic Properties of Zn Doped BiFeO_3 Thin Films [J]. Journal of Superconductivity and Novel Magnetism, 2013, 26(8): 2785—2789.
- [56] WANG Y, LI J, CHEN J Y, et al. Ba and Ti co-doped BiFeO_3 Thin Films Via a Modified Chemical Route with Synchronous Improvement in Ferroelectric and Magnetic Behaviors [J]. Journal of Applied Physics, 2013, 113(10): 3904—3908.