

# 铁酸铋薄膜光伏效应研究进展

周浩, 高荣礼, 符春林

(重庆科技学院 冶金与材料工程学院, 重庆 401331)

**摘 要:** 铁酸铋是目前唯一在室温下同时具有铁电性和反铁磁性的单相多铁性材料, 并且这两种铁性有序之间存在磁电耦合效应, 其铁电居里温度和反铁磁奈尔温度都远在室温以上, 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。此外, 作为一种典型的铁电材料, 铁酸铋还具有较大的剩余极化强度、相对较小的带隙宽度以及较大的光吸收系数, 理论上具有较大的光电转换效率, 有望成为下一代太阳能光伏电池的备选材料。然而, 目前有关铁酸铋材料光伏效应的机制还没有明确的定论, 影响其光伏效应的因素较多, 例如电畴、界面、厚度、退极化场、缺陷及极化强度等。欲提高铁酸铋材料的光电转换效率, 许多问题亟待解决。综述了近几年来国内外关于铁酸铋薄膜光伏效应机制方面的研究。

**关键词:** 多铁性材料; 铁酸铋; 磁电耦合效应; 光电转换效率; 光伏效应; 机制

**中图分类号:** TN384 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2016)07-0128-08

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2016.07.022

## Research Progress in Photovoltaic Effect of Bismuth Ferrite Thin Films

ZHOU Hao, GAO Rong-li, FU Chun-lin

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

**ABSTRACT:** Bismuth ferrite is the only single phase multiferroic material which shows both ferroelectric and antiferromagnetic properties at room temperature and potential magneto electric effect between the two ferro orders. The ferroelectric Curie temperature and the antiferromagnetic Neel temperatures are both above room temperature. It has broad application prospects in the fields of optoelectronic devices, spin electric devices, ferroelectric random access memories, magnetoelectric memory. Besides, bismuth ferrite has relatively larger polarization, lower band-gap and large absorption coefficient, and theoretically may become an alternative for next generation of photovoltaic cell because of its photoelectric conversion efficiency. However, there is no clear conclusion about the mechanism of the photovoltaic effect of multiferroic Bismuth ferrite materials. And many prob-

收稿日期: 2016-03-12; 修订日期: 2016-04-05

Received: 2016-03-12; Revised: 2016-04-05

**基金项目:** 国家自然科学基金 (51402031); 重庆市自然科学基金 (CSTC2015jcyjA50015); 重庆市教委科学研究项目 (KJ1501318); 重庆科技学院博士基金 (CK2015005); 重庆科技学院院士专家工作站合作项目 (CKYS2014Z01); 重庆科技学院大学生科技创新项目

**Fund:** Supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51402031), the Natural Science Foundation Project of CQ(CSTC2015 jcyjA50015, the Commission of Science and Technology Research Project of CQ(KJ1501318), the Foundation of Chongqing University of Science & Technology(CK2015B05), the Cooperative Project of Academician Workstation of Chongqing University of Science & Technology CKYS2014Z01) and the Student Innovating Projects of Science and Technology

**作者简介:** 周浩 (1993—), 男, 助教, 研究方向为功能材料。

**Biography:** ZHOU Hao (1993—), Male, Assistant, Research focus: functional materials.

**通讯作者:** 高荣礼 (1981—), 男, 博士、副教授, 主要从事铁电材料、磁性材料、氧化物异质结的制备、表征、结构设计及相关物性调控。

**Corresponding author:** GAO Rong-li (1981—), Male, Ph. D., Associate professor, Research focus: ferroelectric materials, magnetic materials, oxide heterojunction of the preparation, characterization, structure design and related physical properties.

lems need to be solved because many factors can affect the photovoltaic effect, including domains, interfaces, thickness, depolarization field, defect, polarization and so on. Based on these considerations above, we review the research progress of Bismuth ferrite thin film of the photovoltaic effect mechanism.

**KEY WORDS:** multiferroic material; Bismuth ferrite; magneto electric effect; conversion efficiency; photovoltaic effect; mechanism

作为人类取之不尽用之不竭的可再生能源, 太阳能以其资源丰富、分布广泛等特点, 逐渐替代了一些不可再生能源, 为解决能源危机提供了一个可靠而有效的途径。光伏发电是利用太阳能的一种主要形式, 其原理是光照射到材料后, 使其发生光电子转移反应, 从而在材料两端产生电势差。传统的太阳能电池是利用 p-n 结制成的, 在 p-n 结界面处的内建电场将 p 结产生的光生电子、n 结产生的空穴等光生载流子进行空间分离, 从而产生光电流<sup>[1-5]</sup>。因此, 其光生电压必定会受到异质结中内建电场大小的限制, 它的光电转换效率也即将达到理论最值, 所产生的光生电压已经远远不能满足人们现在的需求。为了研发低成本、高效率的太阳能电池, 人们正在积极探索开发更好的新型光伏材料。

在众多光伏材料中, 铁电材料由于具有反常的光伏效应, 理论上存在较高的光电转换效率而备受关注<sup>[6-10]</sup>。其光伏电场不受晶体禁带宽度 ( $E_g$ ) 的限制, 甚至可以比  $E_g$  高 2~4 个数量级, 达  $10^3 \sim 10^5$  V/cm<sup>[11-14]</sup>。铁电材料的光伏效应与传统的 p-n 结太阳能电池不同, 铁电材料通过其特有的电偶极子激发内建电场, 它的光伏效应可以出现在极化的均匀材料中, 是一种“体效应”, 这种“体效应”将大大提升太阳能电池的效率; 而后者则是利用 p-n 结的耗尽层产生的内建电场来分离电子和空穴, 属于一种“界面”光伏效应, 两者有很大区别<sup>[15-19]</sup>。在众多的铁电材料中, 最典型的是 BiFeO<sub>3</sub>(BFO), 这是因为 BFO 不但具有高的极化强度 ( $P=60\sim140$   $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ), 而且具有相对较小的带隙宽度 ( $E_g=2.31\sim2.67$  eV)<sup>[20-24]</sup>, 能吸收相对较多的太阳光, 从而获得较高的光电转换效率。然而, 影响 BFO 光伏效应的因素较多, 其机制也一直存在争议。本文将阐述影响 BFO 光伏效应的因素以及相应的物理机制, 并对铁电光伏电池的发展前景和需要解决的问题进行了展望和分析。

## 1 BFO 薄膜的光伏效应

20 世纪 50 年代, 科学家在铁电陶瓷中观察到了光生伏特效应。2009 年 T. Choi 等人在 Science 上首次报道了 BFO 材料的光伏效应<sup>[25]</sup>, 引起了人们的关注, 掀起了对铁电材料光伏效应的研究热潮。铁电材料光伏效应的原理完全不同于半导体的光伏效应, 如图 1 所示。特定波长的光辐射到极化铁电体上时, 铁电体吸收光子产生电子和空穴对, 在铁电极化的作用下, 光生电子和空穴分别向正负两极移动, 并产生光伏信号。这种方式与传统的 p-n 结或肖特基结型半导体界面光伏效应不同, 铁电光伏是一种体效应。

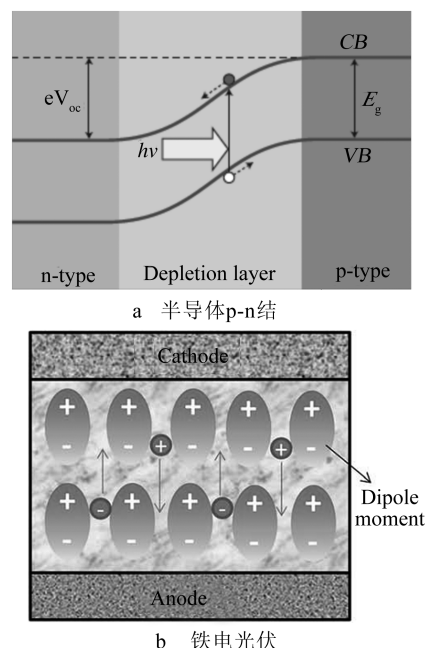


图 1 产生光伏效应的结构示意图

Fig.1 The working principle of photovoltaic effect: a) p-n junction solar cells, b) photovoltaic devices

铁电光伏效应的产生过程与铁电材料自身的电畴结构以及极化方向有密切联系。研究表明, 光线照射下 BFO 薄膜中产生的电流沿着与畴壁呈一定夹角的方向传播, 在畴壁的一侧堆积电子, 另一

侧堆积空穴,畴壁两侧相反电荷的集聚形成了电场,导致电子和空穴沿相反方向运动,从而形成了垂直于畴壁的电流<sup>[26]</sup>。由于铁电畴中光电效应产生的电子多于空穴,溢出的电子沿着同一方向从一个铁电畴进入相邻铁电畴,依次下去,这种传递方式类似桶队列<sup>[27]</sup>。随着各铁电畴贡献的电荷越来越多,电压随之升高,研究人员将其称为“锯齿电势”,由此也可以看出输出电压与铁电畴也有关系。

Choi 等人<sup>[25]</sup>发现,铁电材料的光伏效应与铁电薄膜的极化方向有着密切的联系。图2为铁电材料的极化方向和入射光偏振方向的夹角,从图中可知,光电流随入射光偏振方向的改变呈三角函数的变化规律,这一结果与 p-n 结完全不同。

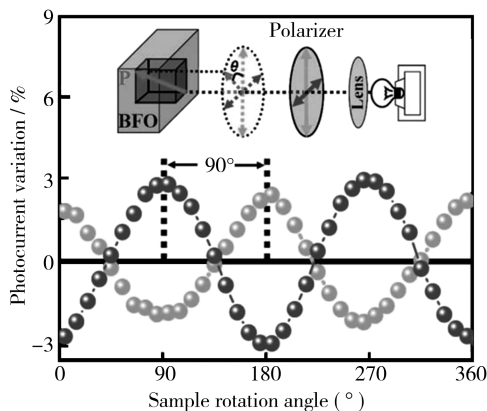


图2 光电流随入射光偏振方向的曲线<sup>[25]</sup>

Fig.2 The photocurrent as a function of the polarized direction of incident light

### 1.1 极化方向对 BiFeO<sub>3</sub> 光伏效应的影响

在具有自发极化的晶体中存在一些自发极化取向一致的微小区域,称为电畴,两个畴之间的界面称为畴壁。BFO 作为一种铁电材料,属于 R<sub>3</sub>C 点群,钙钛矿结构(如图3),它的自发极化在内部建立的电场相互抵消,对外不显电性,但是在外加电场的作用下,其自发极化的偶极矩可以随外加电场方向的改变而改变,并且在电场撤去后仍然保留剩

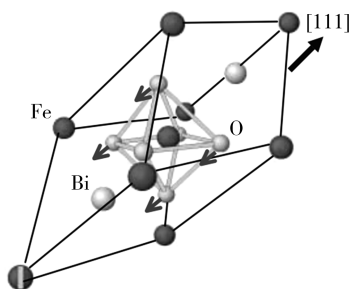


图3 BiFeO<sub>3</sub> 晶胞的结构示意图

Fig.3 The structure schematic of BiFeO<sub>3</sub> crystal cell

余极化。由此可见, BFO 的电极化方向可以通过施加外电场来调控。

许多专家学者在外电场调控极性相关的整流特性研究方面进行了大量实验<sup>[28-32]</sup>。Yang 等人<sup>[28]</sup>研究了外电场对 Ca 掺杂 BFO 薄膜电导率的调控行为,发现施加不同方向的外电场可以改变薄膜的极化方向,并且薄膜的电阻态改变了近三个数量级。Choi 等人<sup>[29]</sup>报道了 BFO 单晶样品中的二极管效应,发现二极管效应的极性由电畴的极化方向决定,通过外电场改变电畴的极化方向可以获得可转变的二极管效应,如图4所示。施加 +150 V 脉冲电压后,出现正向整流效应,然后施加 -150 V 脉冲电压,使二极管效应的极性翻转,最后施加 +150 V 脉冲电压,二极管效应的极性又恢复到最初的状态。这显示了外电场调控的二极管效应,也说明了 BFO 中存在单向导电性,其电流的单向性与铁电极化方向一致。这个结果揭示了 BFO 不同寻常的电输运特性,及其可以作为多功能器件材料的物理特性。

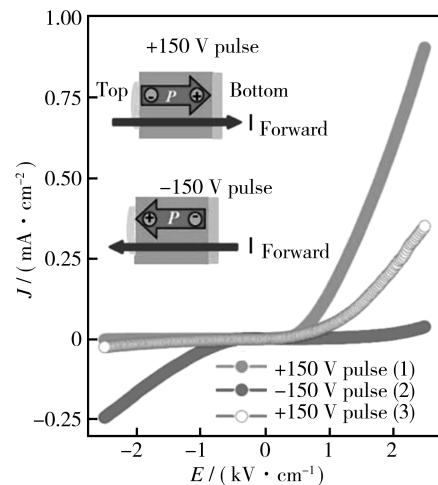


图4 施加脉冲电压极化后 BFO 单晶的 I-U 曲线<sup>[29]</sup>

Fig.4 I-U curves of BFO single crystal after polarized by +150, 150 and +150 V, respectively

Yi 等人<sup>[32]</sup>分别研究了 BFO 单晶和薄膜的整流效应,得到了一致的结果。他们认为这是极化方向不同引起界面处势垒的改变,从而产生可转变的整流效应。表面整流效应与电流的变化一致,都可以通过极化方向进行调控。

然而, Gao 等人研究发现整流方向与电流的变化关系不一致<sup>[33-35]</sup>。当 BFO 薄膜铁电极化方向朝上时,光电流为正,约为 7 nA;极化方向朝下时,光电流为负,约为 -5.5 nA,光电流的方向与极化方向相反。图5中短路光电流的方向与 BFO 铁电极化方

向的关系与图 4 中所得到的结果一致, 进一步说明了在 BFO 中, 光电流的方向与 BFO 薄膜的铁电极化方向之间具有一定的依赖关系: 短路光电流的方向随着 BFO 铁电极化方向的转变而转变, 并且两者的方向始终相反。然而, 当极化方向发生转变时, 整流方向并没有发生变化, 负方向始终为低阻态。一般认为<sup>[36-40]</sup>, 整流方向受到上下界面势垒高度的影响, 可以通过改变极化方向来调控上下界面势垒, 从而获得不同的整流效应。而图 5 中的结果表明, 光生电流的方向与整流方向并没有直接联系, 但可以随着极化方向的转变而转变, 表明铁电极化方向对短路光电流都会有一定的影响。

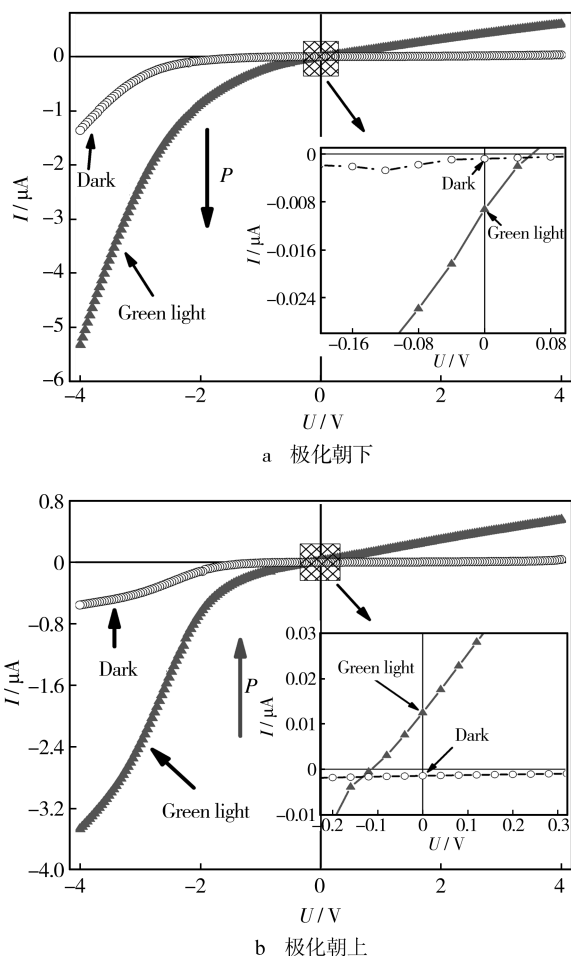


图 5 不同极化方向时光照下的  $I$ - $U$  曲线

Fig.5  $I$ - $U$  curves of BFO films under illumination with polarization direction in (a) downward and (b) upward state

## 1.2 电畴对 $\text{BiFeO}_3$ 光伏效应的影响

传统半导体异质结在光照下产生的光生电压受内建电场大小的限制, 能达到的理论最大值等于异质结界面势垒的高度。然而铁电材料因为其铁电

体内部极化产生的电偶极子布遍整体, 只要光照到就能产生光伏电压, 因此不受异质结界面势垒的影响, 可以获得更大的光伏输出, 提高光电转换效率。

BFO 材料的自发极化方向沿着其晶格结构的  $[111]$  方向<sup>[41-43]</sup>, 如图 6a 所示。当施加向下的外电场时, 其极化有三种可能的转动方向, 即图 b 中的  $180^\circ$  翻转、图 c 中的  $109^\circ$  翻转以及图 d 中的  $71^\circ$  翻转。Batraip 等人<sup>[44]</sup>利用 PFM 观测到了上述三种自发极化方向的翻转, 多样的极化方向吸引了众多研究者。比如 Shelke 等人<sup>[45]</sup>在不同斜切角度(001)取向的  $\text{SrTiO}_3$  基片上生长了 BFO 薄膜, 研究发现, BFO 薄膜的电畴结构是可以调制的, 与在没有斜切的衬底上生长的 BFO 薄膜相比, 在斜切的衬底上生长出来的 BFO 薄膜所测得的  $P$ - $E$  曲线具有更好的矩形度和较大的剩余电极化强度。

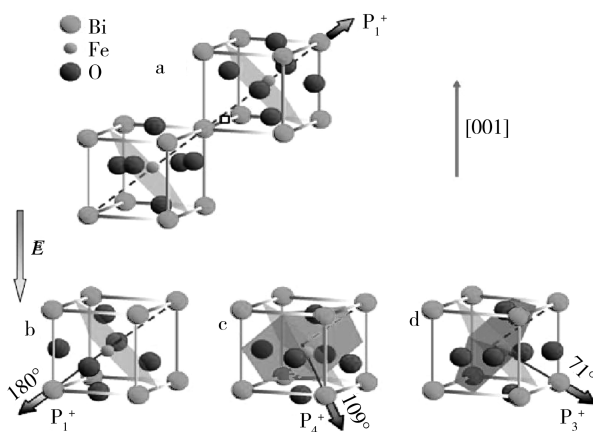


图 6 (001)取向的 BFO 晶体结构和外电场驱动下自发极化方向翻转示意图<sup>[46]</sup>

Fig.6 The schematic of the polarization switching process of (001) oriented BFO single crystal switched by external field

进一步分析发现, 在 (001) 取向的 BFO 薄膜中, 对电畴转动的阻碍作用是所有类型畴壁中漏电流经过的主要途径, BFO 薄膜的内禀铁电性质主要来源于  $79^\circ$  畴壁。Yang<sup>[46]</sup>等人制备出了畴壁  $71^\circ$  方向排列的 BFO 薄膜, 实验数据显示, 当畴壁与极化方向垂直时 (如图 7a), 开路电压约为 15 V, 远远大于 BFO 的能隙宽度 (2.31~2.74 eV) 所产生的光电压, 而当畴壁方向与极化方向平行时 (如图 7b) 却没有测量到开路电压。实验表明了 BFO 中的开路光电压并不由其能隙宽度所决定, 而是和畴壁这一特殊的界面有关联。

Huang 等人<sup>[47]</sup>研究了 (011) 取向的 BFO 薄膜中各种畴壁的导电情况, 发现漏电流主要经过  $109^\circ$



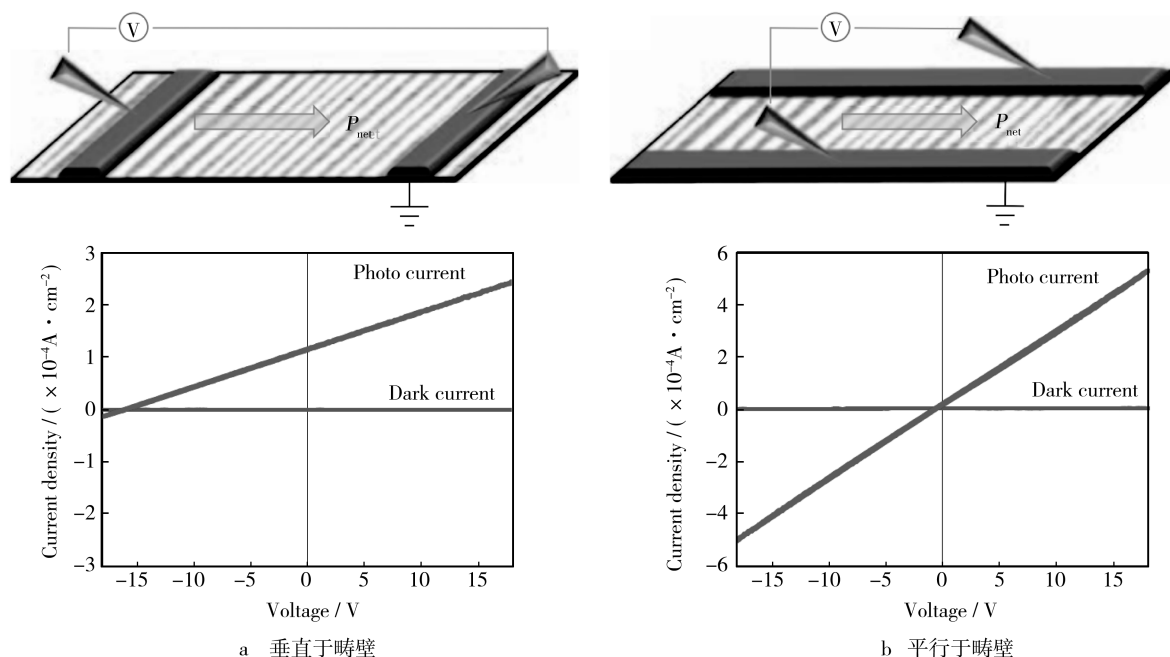
图7 光照与无光照下的  $I$ - $U$  测量示意图<sup>[47]</sup>

Fig.7 The schematic of  $I$ - $U$  curves, (a) perpendicular to and (b) parallel to the domain. (c) and (d) is the corresponding  $I$ - $U$  curves of (a) and (b)

畴壁和  $180^\circ$  畴壁,  $71^\circ$  畴壁没有漏电流经过。这也证明了其观点, 进一步表明可以通过电畴结构来调控光生电流。

Gao 等人<sup>[33]</sup>认为, 疲劳测试中(施加交替脉冲)畴壁的结构和浓度可能发生变化, 由于畴壁具有导电性, 大大降低了电子空穴对的复合率, 因此在 BFO 极化转动过程中, 畴壁浓度的改变会影响异质结中短路光电流的方向及大小。由于畴壁浓度随着交替脉冲个数的增加而增大, 为了研究电畴浓度对短路光电流的影响, 通过对 Ag/BFO/LSMO 异质结施加不同的交替脉冲, 以改变 BFO 薄膜中的电畴浓度, 并测量不同脉冲串下(包括正-负交替脉冲串和负-正交替脉冲串)的短路光电流, 结果如图 8 所示。

从图 8 可知, 无论是施加正-负还是负-正交替脉冲串, 短路光电流都随着交替脉冲个数的增加明显变化。施加正-负交替脉冲时( $\pm 40$  V), 短路光电流始终为正值, 并随着交替脉冲个数的增加而单调增加。短路光电流从最初的约 7 nA 增加到 100 个交替脉冲之后的约 15 nA。当施加 1000 个正-负交替脉冲之后, 短路光电流增加到 23 nA, 增加了 2 倍多, 远大于极化状态对光电流的影响。由于极化方向始终朝上, 因此光电流的变化并不是由极化方向以及界面势垒的变化所引起。由于在交变电

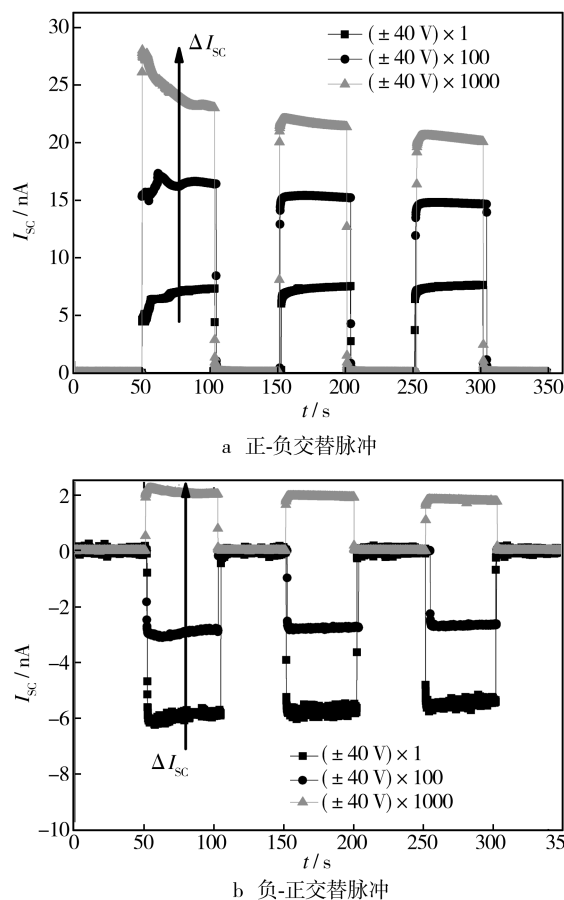


图8 交替脉冲串下的光电流

Fig.8 The photocurrent after applying bipolar pulse strings. Photocurrent as a function of time with applying: a) positive-negative and, b) negative-positive pulse voltage strings

场作用下 BFO 薄膜中的电畴结构可能会发生变化, 因此以上结果表明电畴结构对光生电流具有明显的影响。

### 1.3 氧空位对 BiFeO<sub>3</sub> 光伏效应的影响

Gao 等人<sup>[34]</sup>研究氧空位对短路光电流的影响, 通过对 Ag/BFO/LSMO 异质结施加方向一致的电脉冲来改变氧空位的分布(正负脉冲串分别使氧空位聚集在 BFO/LSMO、Ag/BFO 界面处), 研究不同氧空位分布下的短路光电流, 见图 9。对 BFO 施加连续的正脉冲串后, 短路光电流始终为负, 且随着正脉冲个数的增加逐渐变大。短路光电流从最初的 -5 nA 增加到 100 个正脉冲时的 -11 nA。施加 1000 个脉冲后, 光电流达到 -17 nA。随着正脉冲串的增加, 由于电场将越来越多的氧空位排斥到 BFO/LSMO 界面处, 在 Ag/BFO 界面处的氧空位浓度降低, Ag/BFO 界面势垒增加, 从而引起漂移电流的增加。

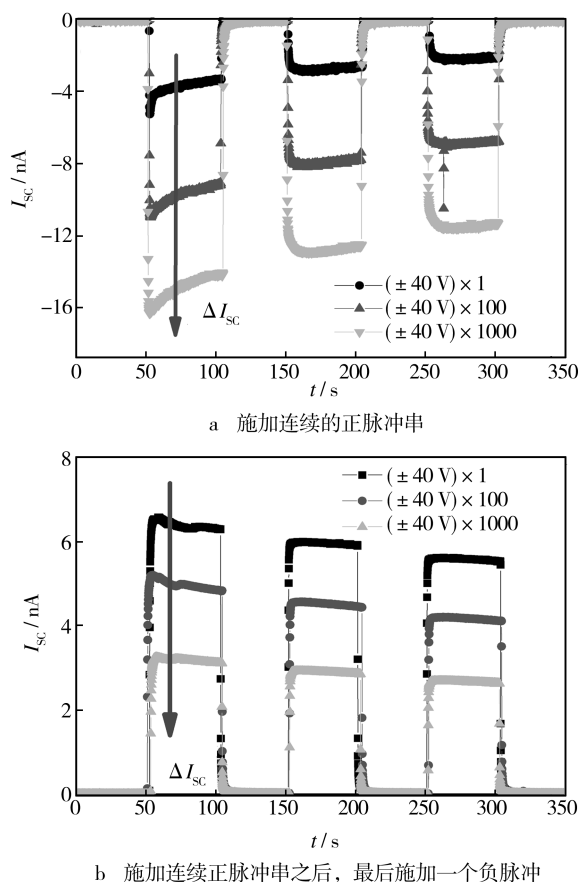
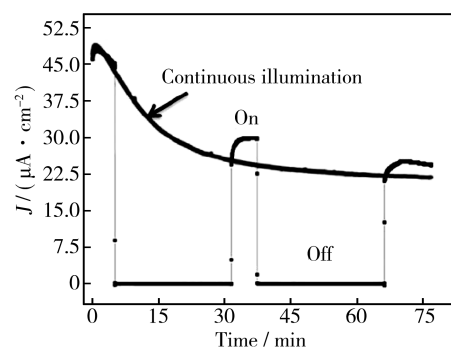


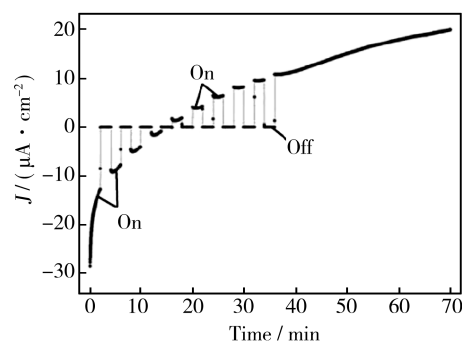
图 9 同一脉冲串下的短路光电流随着时间的变化

Fig.9 Time dependences of photocurrent with (a) applying successive positive pulse voltage strings and (b) applying a negative pulse voltage after successive positive pulse voltage strings used

Yi 等人<sup>[32]</sup>认为, 在强电场作用下, BFO 中的氧空位由于带正电, 自然地被吸引并且聚集到负电极一侧, 形成重掺杂层, 从而影响界面势垒高度, 最终对光伏效应具有一定的调控作用。Pavana 等人<sup>[48]</sup>通过改变 BFO 薄膜中氧空穴的含量, 使其带隙宽度可以在 2.32~2.09 eV 之间进行调控, 从而改变其对可见光的吸收强度, 进一步影响其光伏效应。Guo 等人<sup>[49]</sup>通过在 BFO 中掺杂 Sr 元素来获得高浓度的氧空位, 并研究了氧空位对光伏效应的影响。结果表明, 对于具有高浓度氧空位的 BSFO 薄膜而言, 其光生电流随时间的增加呈指数下降的趋势(图 10a)。由于氧空位的迁移, 在不改变极化方向的前提下, 光生电流的大小和方向也会发生改变(图 10b)。以上结果表明, 氧空位的浓度及其分布不仅对 BFO 的禁带宽度有影响, 还能对光生电流的大小和方向具有明显的调控作用。



a 明场及连续光照下处于负极化 (-2.5 V) 状态



b 明场及暗场下处于正极化 (+2.5 V) 状态

图 10 不同状态下 BSFO 样品光电流随着时间的变化关系  
Fig.10 (a) Time-dependent photocurrent for the negatively poled (-2.5 V) BSFO samples with light on and off or continuous illumination. (d) Time-dependent photocurrent for the positively poled (+2.5 V) BSFO samples with light on and off

## 2 结语

随着能源短缺和环境恶化的日益加剧, 人们做了大量的工作去寻找可再生的绿色能源。太阳能资

源丰富,分布广泛,所以太阳能转换光伏效应是解决当前能源问题的最具潜力的技术。近几年来国内外专家学者对 BFO 薄膜的光伏效应进行了深入研究,尽管铁电光伏效应的机制还没有明确的定论,而且对于影响 BFO 薄膜光伏效应的关键因素还持有不同的观点,但大都认同 BFO 薄膜光伏效应和外电场的极化方向与内部畴壁的取向有密切的关系。

随着越来越多的多铁性材料不断被发现以及对这些材料研究的不断深入,如何将它们应用到电子器件中已经成为人们普遍关注的问题。在众多单相多铁性材料当中,BFO 薄膜是一种非常独特的材料,在非挥发性存储器、高温电子器件、太阳能光伏电池、存储器、电容器等方面具有广阔的应用前景,因而成为多铁性材料中的研究热点。相信在广大专家学者的不懈努力下,将来能将其更好地运用到实际生活中,这将对解决能源问题具有更深远的理论价值和实际意义。

## 参考文献

- [1] DENG Q W, WANG X L, XIAO H L, et al. Theoretical Investigation of Efficiency of a p-a-SiC:H/i-a-Si:H/N- $\mu$ c-Si Solar Cell[J]. Journal of Semiconductor, 2010, 31(10): 3003—3009.
- [2] JAGER W A. Thin Film Photovoltaics: Markets and Industry[J]. International Journal of Photonics, 2012, 76: 8368.
- [3] MASSON G, LATOUR M, BIANCARDI D. Global Market Outlook for Photovoltaics until 2016[C]// European Photovoltaic Industry Association. Brussels: Belgium, 2012.
- [4] LOPEZ N, REICHERTZ L A, YU K M, et al. Engineering the Electronic Band Structure for Multiband Solar Cells[J]. Physical Review Letter, 2011, 106(2): 028701.
- [5] CAO D, WANG C, ZHENG F, et al. High Efficiency Ferroelectric Film Solar Cells with an n-type  $\text{Cu}_2\text{O}$  Cathode Buffer Layer[J]. Nanoletters, 2012, 12(6): 2803—2809.
- [6] 姜维海, 刘行冰, 林泽彬, 等. 溶胶凝胶法制备的钛酸钡薄膜光学性质的影响因素概述[J]. 表面技术, 2012, 41(6): 95—98.  
JIANG Wei-hai, LIU Xing-bing, LIN Ze-bin, et al. The Summary of Influence Factor of Optical Properties of Barium Titanate Thin Films Prepared by Sol-Gel Method[J]. Surface Technology, 2012, 41(6): 95—98.
- [7] 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.  
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.
- [8] 张玉, 雷天宇, 任红, 等.  $\text{BiFeO}_3$  多铁薄膜掺杂改性研究进展[J]. 表面技术, 2015, 44(5): 83—90.  
ZHANG Yu, LEI Tian-yu, REN Hong, et al. Research Progress in Doping Modification of the Bismuth Ferrite Thin Film[J]. Surface Technology, 2015, 44(5): 83—90.
- [9] HUANG J Z, SHEN Y, LI M, et al. Structural Transitions and Enhanced Ferroelectricity in Ca and Mn Co-doped  $\text{BiFeO}_3$  Thin Films[J]. Journal of Applied Physics, 2011, 110(9): 4106—4112.
- [10] YUAN Y, XIAO Z, YANG B, et al. Arising Applications of Ferroelectric Materials in Photovoltaic Devices[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2(17): 6027—6041.
- [11] FRIDKIN V M, POPOV B N. Anomalous Photovoltaic Effect in Ferroelectrics[J]. Soviet Physics Uspekhi, 1978, 21(12): 981—989.
- [12] GLASS A M, VONDER L D, NEGRAN T J. High Voltage Bulk Photovoltaic Effect and the Photorefractive Process in  $\text{LiNbO}_3$ [J]. Applied Physics Letters, 1974, 25(4): 233—235.
- [13] RAJESH K K, YOGESH S, PANKAJ M, et al. Studies of the Switchable Photovoltaic Effect in Co-substituted  $\text{BiFeO}_3$  Thin Films[J]. Applied Physics Letters, 2014, 105: 172904.
- [14] QIN M, YAO K, LIANG Y C. High Efficient Photovoltaics in Nanoscaled Ferroelectric Thin Films[J]. Applied Physics Letters, 2008, 93(12): 122904.
- [15] YANG S Y, MARTIN L W, BYRNESS S J, et al. Photovoltaic Effects in  $\text{BiFeO}_3$ [J]. Applied Physics Letters, 2009, 95(6): 062909.
- [16] JI W, YAO K, LIANG Y C. Bulk Photovoltaic Effect at Visible Wavelength in Epitaxial Ferroelectric  $\text{BiFeO}_3$  Thin Films[J]. Advanced Materials, 2010, 22(15): 1763—1766.
- [17] GLASS A D, VONDER L, AUSTON D, et al. Excited State Polarization, Bulk Photovoltaic Effect and the Photorefractive Effect in Electrically Polarized Media[J]. Journal of Electronic Materials, 1975, 4: 915—943.
- [18] GAO R L, YANG H W, CHEN Y S, et al. Effect of Cooling Oxygen Pressure on the Photoconductivity in  $\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{FeO}_3$  Thin Films[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2014, 591: 346.
- [19] GAO R L, FU C L, CAI W, et al. Enhanced Photovoltaic Effects Induced by Oxygen Vacancy in  $\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{FeO}_3$  Thin Films[J]. Materials Science Forum, 2015, 815: 176—182.
- [20] CAI W, FU C L, GAO R L, et al. Photovoltaic Enhancement Based on Improvement of Ferroelectric Properties and Band Gap in Ti-doped Bismuth Ferrite Thin Films[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2014, 617: 240—245.
- [21] GAO R L, FU C L, CAI W, et al. Electric Control of the Hall Effect in  $\text{Pt/Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{FeO}_3$  Bilayers[J]. Scientific Reports, 2016, 6: 20330.
- [22] KATTIYAR R K, SHARMA Y, BARRIONUEVO D, et al.

- Ferroelectric Photovoltaic Properties in Doubly Substituted  $(\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1})(\text{Fe}_{0.97}\text{Ta}_{0.03})\text{O}_3$  Thin Films[J]. *Applied Physics Letters*, 2015, 106: 082903.
- [23] AGARWAL R, SHARMA Y, KATIYAR R S. Switchable Photovoltaic and Polarization Modulated Rectification in Si-integrated  $\text{Pt}/(\text{Bi}_{0.9}\text{Sm}_{0.1})(\text{Fe}_{0.97}\text{Hf}_{0.03})\text{O}_3/\text{LaNiO}_3$  Heterostructures[J]. *Applied Physics Letters*, 2015, 107: 162904.
- [24] ZANG Y, XIE D, WU X, et al. Enhanced Photovoltaic Properties in Graphene/Polycrystalline  $\text{BiFeO}_3/\text{Pt}$  Heterojunction Structure[J]. *Applied Physics Letters*, 2011, 99(13): 132904.
- [25] CHIO T, LEE S, CHOI Y J, et al. Switchable Ferroelectric Diode and Photovoltaic Effect in  $\text{BiFeO}_3$ [J]. *Science*, 2009, 324 (63): 63—66.
- [26] QU T L, ZHAO Y G, XIE D, et al. Resistance Switching and White-light Photovoltaic Effects in  $\text{BiFeO}_3/\text{Nb-SrTiO}_3$  Heterojunctions[J]. *Applied Physics Letters*, 2011, 98(17): 173507.
- [27] JI W, YAO K, LIANG Y C. Bulk Photovoltaic Effect at Visible Wavelength in Epitaxial Ferroelectric  $\text{BiFeO}_3$  Thin Films[J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(15): 1763—1766.
- [28] YANG C H, SEIDEL J, KIM S Y, et al. Electric Modulation of Conduction in Multiferroic Ca-doped  $\text{BiFeO}_3$  Films [J]. *Nature Materials*, 2009, 8: 485—493.
- [29] CHOI T, LEE S, CHOI Y J, et al. Switchable Ferroelectric Diode and Photovoltaic Effect in  $\text{BiFeO}_3$ [J]. *Science*, 2011, 324(3): 63—66.
- [30] JI W, YAO K, LIANG Y C. Evidence of Bulk Photovoltaic Effect and Large Tensor Coefficient in Ferroelectric  $\text{BiFeO}_3$  Thin Films[J]. *Physical Review B*, 2011, 84(9): 094115.
- [31] LEE W M, SUNG J H, CHU K, et al. Spatially Resolved Photodetection in Leaky Ferroelectric  $\text{BiFeO}_3$ [J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(10): OP49—OP53.
- [32] YI H T, CHOI T, CHOI S G, et al. Mechanism of the Switchable Photovoltaic Effect in Ferroelectric  $\text{BiFeO}_3$ [J]. *Advanced Materials*, 2011, 23: 3403—3407.
- [33] GAO R L, YANG H W, FU C L, et al. Tunable Photovoltaic Effects Induced by Different Cooling Oxygen Pressure in  $\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{FeO}_3$  Thin Films[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 624: 1—8.
- [34] GAO R L, CHEN Y S, SUN J R, et al. Complex Transport Behavior Accompanying Domain Switching in  $\text{La}_{0.1}\text{Bi}_{0.9}\text{FeO}_3$  Sandwiched Capacitors[J]. *Applied Physics Letters*, 2012, 101(15): 152901.
- [35] GAO R L, YANG H W, CHEN Y S, et al. Oxygen Vacancies Induced Switchable and Nonswitchable Photovoltaic Effects in  $\text{Ag}/\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{FeO}_3/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  Sandwiched Capacitors[J]. *Applied Physics Letters*, 2014, 104(3): 031906.
- [36] HOWARD I A, MAUER R, MEISTER M, et al. Effect of Morphology On Ultrafast Free Carrier Generation in Polythiophene: Fullerene Organic Solar Cells[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(42): 14866—14876.
- [37] QIN M, YAO K, LIANG Y C. High Efficient Photovoltaics in Nanoscaled Ferroelectric Thin Films[J]. *Applied Physics Letters*, 2008, 93(12): 122904.
- [38] DONG W, GUO Y, GUO B, et al. Photovoltaic Properties of  $\text{BiFeO}_3$  Thin Film Capacitors by Using Al-doped Zinc Oxide as Top Electrode[J]. *Materials Letters*, 2013, 91: 359—361.
- [39] DONG W, GUO Y, GUO B, et al. Enhanced Photovoltaic Properties in Polycrystalline  $\text{BiFeO}_3$  Thin Films with Rhombohedral Perovskite Structure Deposited on Fluorine Doped Tin Oxide Substrates[J]. *Materials Letters*, 2012, 88: 140—142.
- [40] NECHACHE R, HARNAGEA C, LICOCCIA S, et al. Photovoltaic Properties of  $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$  Epitaxial Thin Films[J]. *Applied Physics Letters*, 2011, 98(20): 202902.
- [41] KISELEV S V, OZEROV R P, ZHDANOV G S. Detection of Magnetic Order in Ferroelectric  $\text{BiFeO}_3$  by Neutron Diffraction[J]. *Sov Phys Dokl*, 1963, 7: 742—744.
- [42] BRINKMAN K, IJIMA T, TAKAMURA H. Acceptor Doped  $\text{BiFeO}_3$  Ceramics: A New Material for Oxygen Permeation Membranes[J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2007, 246: L93—L96.
- [43] YUAN Y, SHARMA P, XIAO Z, et al. Understanding the Effect of Ferroelectric Polarization on Power Conversion Efficiency of Organic Photovoltaic Devices[J]. *Energy & Environmental Science*, 2012, 5(9): 8558—8563.
- [44] BATRA I P, WURFEL P, SILVERMAN B D. Phase Transition, Stability, and Depolarization Field in Ferroelectric Thin Films[J]. *Physical Review B*, 1973, 8(7): 3257—3259.
- [45] SHELKE V, MAZUMDAR D, SRINIVASAN G, et al. Reduced Coercive Field in  $\text{BiFeO}_3$  Thin Films Through Domain Engineering[J]. *Advanced Materials*, 2011, 23: 669—672.
- [46] YANG S Y, SEIDEL J, BYRNESS S J, et al. Above-bandgap Voltages from Ferroelectric Photovoltaic Devices[J]. *Nature Nanotechnology*, 2010, 5(2): 143—147.
- [47] HUANG D J, DENG H M, YANG P X, et al. Optical and Electrical Properties of Multiferroic Bismuth Ferrite Thin Films Fabricated by Sol-Gel Technique[J]. *Materials Letters*, 2010, 64(20): 24—28.
- [48] PAVANA S V, KARTHIK C, UBIC R, et al. Tunable Bandgap in  $\text{BiFeO}_3$  Nanoparticles: The Role of Microstrain and Oxygen Defects[J]. *Applied Physics Letters*, 2013, 103: 022910.
- [49] GUO Y P, GUO B, DONG W, et al. Evidence for Oxygen Vacancy or Ferroelectric Polarization Induced Switchable Diode and Photovoltaic Effects in  $\text{BiFeO}_3$  Based Thin Films[J]. *Nanotechnology*, 2013, 24: 275201.