

有序氧空位调控 BiFeO₃ 薄膜的极化与光学特性耿皖荣¹, 江亦潇², 朱银莲^{1,3}, 马秀良^{1,4,5}

(1. 松山湖材料实验室大湾区显微科学与技术研究中心, 广东 东莞 523808;

2. 中国科学院金属研究所, 沈阳 110016; 3. 湖南科技大学, 湖南 湘潭 411201; 4. 中国科学院物理研究所, 北京 100190);

5. 粤港澳大湾区量子科学中心, 广东 深圳 518102)

摘 要: 氧空位作为一种结构序参量, 通过与应变、极化和磁化的协同作用及竞争调控强关联氧化物的功能特性。通过引入可调的氧空位有序面, 利用像差校正透射电子显微镜系统地研究了其对多铁性 BiFeO₃ 薄膜铁电极化与光响应特性的影响机制。研究发现, 通过调节退火氧分压和覆盖层工艺, 可在 BiFeO₃ 薄膜中实现氧空位有序面的引入和对其密度的精确调控, 表现为显著的晶格膨胀、Fe³⁺/Fe²⁺混合价态和稳定的尾-尾极化组态, 进而提高 BiFeO₃ 薄膜的光吸收性能。本工作阐明了多铁 BiFeO₃ 薄膜中氧空位有序面对铁电极化和光响应性能的调控行为。

关键词: 铁酸铋薄膜; 氧空位有序面; 光吸收; 第一性原理计算

中图分类号: TQ174.75 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)09-2421-09

网络出版时间: 2025-08-12



强关联氧化物因具有多重自由度耦合特性, 在纳米器件领域展现出广阔的应用前景。多铁性材料 BiFeO₃(BFO)作为典型代表, 在室温下同时具有反铁磁序、铁弹序与铁电序的三重耦合特性^[1-2]。其极化、晶格与轨道自由度之间的强关联作用赋予该材料独特的多功能性, 尤其在光学特性方面表现突出。研究表明, BFO 单晶材料展现出诸多非常规光响应行为, 包括反常光伏效应^[3-4]、可翻转的铁电二极管效应^[5]、光电导性^[6]及光致晶格尺寸调控^[7]。BFO 中铁元素的多价态(Fe²⁺/Fe³⁺)特性为通过能带工程调控带隙与导电性以优化光电性能提供了可能^[8], 经理论计算预测其可调带隙范围覆盖可见光区并具有高吸收系数^[9]。

此外, BFO 材料具有较大的剩余极化强度, 为实现体光伏效应提供了基础^[10], 其自发铁电极化被认为是铁电光伏效应的主要驱动机理——光伏电压与光电流方向可随极化翻转而发生同步反转^[11]。实验证实, BFO 薄膜中光伏效应的增强与极化序

的相互作用密切相关^[10]。与传统光催化半导体不同, 多铁性 BFO 中光激发载流子可借助强自发极化实现自发分离^[12], 这种本征特性显著地提升了材料的光学性能与能量转换效率, 为开发新型光电器件提供了独特优势。

缺陷工程对铁电氧化物物性调控的重要性日益凸显。研究表明, 铁电材料中的缺陷结构可显著影响极化特性及光学响应^[13-14]。例如, 界面位错阵列通过诱导巨大应变梯度可有效调控 BFO 纳米结构的光吸收特性^[14], 而铁电畴壁处纳米级静电势台阶被证实是光伏效应的重要来源^[4]。在钙钛矿氧化物中普遍存在的氧空位, 更被视为调控材料功能特性的关键参数^[15]: 氧非化学计量现象导致锰氧化物体系中绝缘体-金属相变^[16], 富氧相 La₂CuO_{4+δ} 具有超导特性^[17]。氧空位还被证实可显著影响电子结构^[18]、磁性能^[19]、机电响应^[20]及阻变特性^[8]。特别是, 通过退火工艺调控氧空位浓度可实现 BFO 薄膜光响应的有效调制^[6]。然而, 现有研究多集中于氧空位作

收稿日期: 2025-04-16。 修订日期: 2025-04-30。

基金项目: 国家自然科学基金(52201018, 51971223); 广东省基础与应用基础研究基金(2021A1515110291, 2023A1515012796); 广东省量子科学战略计划(GDZX2202001, GDZX2302001, GDZX2402001); 松山湖科学城显微科学与技术开放基金(202401202)。

第一作者: 耿皖荣(1992), 女, 博士, 副研究员。

通信作者: 马秀良(1964), 男, 博士, 研究员。

Received date: 2025-04-16. Revised date: 2025-04-30.

First author: GENG Wanrong (1992-), female, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: gengwanrong@sslslab.org.cn

Correspondent author: MA Xiuliang (1964-), male, Ph.D., Professor.

E-mail: xlma@sslslab.org.cn

为点缺陷的宏观影响, 对其原子尺度行为及有序化效应的深度解析仍鲜有研究。

为在原子尺度揭示钙钛矿多铁材料中氧空位行为及其对光学特性的影响机制, 本工作通过实验与理论相结合的方法, 系统地研究了可控生长条件下的 BFO 薄膜体系。利用像差校正扫描透射电子显微镜(Cs-STEM)观测发现, 通过降低退火氧分压(P_{O_2}), 可在 BFO 薄膜中引入氧空位有序面。进一步通过脉冲激光沉积(PLD)技术调控退火条件与覆盖层生长工艺, 实现了对氧空位有序面密度的有效调控。利用 Cs-STEM 研究发现, 氧空位有序区域伴随显著的晶格膨胀、稳定的尾-尾极化组态。紫外-可见吸收光谱(UV-Vis)测试和第一性原理计算表明, 通过调控氧空位有序面密度可调控 BFO 薄膜的带隙。该研究从原子尺度阐明了氧空位有序结构对 BiFeO₃ 结构与物性的调控规律, 为缺陷工程优化多铁材料功能特性提供了重要理论基础。

1 实验

1.1 原料

BFO 多晶固相烧结靶材(Bi 含量大于 1%, 摩尔分数)、SrTiO₃ (STO)固相烧结靶材、NdGaO₃ (NGO) [110]_o(下标 o 表示正交晶系指数)商用单晶衬底、STO[001]商用单晶衬底, 以上靶材和衬底均从合肥科晶材料技术有限公司购买。

1.2 外延薄膜的沉积

采用 Coherent Compex PRO 201 F 型 KrF 准分子激光器($\lambda = 248$ nm), 通过脉冲激光沉积技术在 [110]_o取向的 NGO 衬底上制备了系列外延 BFO 薄膜和 BFO/STO 薄膜。实验使用商用 [110]_o取向 NGO 衬底, 未进行额外的化学处理或热处理。沉积前, 衬底经 850 °C 加热 20 min 以清洁表面, 随后以 5 °C/min 的降温速率冷却至薄膜沉积温度。选用富 1%, Bi(摩尔分数)的 BFO 靶材进行沉积, 靶材预先溅射 20 min 以获得新鲜表面。薄膜生长参数设置为沉积频率 6 Hz, 衬底温度 800 °C, 激光能量 370 mJ。沉积完成后, 薄膜首先在 800 °C 保温 20 min, 随后以约 5 °C/min 的速率降温至 200 °C, 最终在 200 Torr 氧分压环境中自然冷却至室温。通过控制薄膜的生长氧压和退火氧分压获得了 4 种薄膜体系, 分别是: 1) BFO 薄膜生长氧分压 90 mTorr, 退火氧分压 200 Torr; 2) BFO 薄膜生长氧分压 90 mTorr, 退火氧分压 120 mTorr; 3) BFO 薄膜生长氧分压 90 mTorr, STO 覆盖层生长氧分压 70 mTorr, 退火氧分压 120 mTorr;

4) BFO 薄膜生长氧分压 0.06 mTorr, STO 覆盖层生长氧分压 0.06 mTorr, 退火氧分压 0.06 mTorr。

1.3 透射电子显微镜样品制备

透射电子显微镜(TEM)截面样品通过 ThermoFisher Helios 5UX 型聚焦离子束系统制备, 制备过程包括 C 保护层沉积、W 保护层沉积、挖坑、U 型切、提样、样品焊接、粗减薄、精细减薄和吹扫非晶等步骤。其中粗减薄使用的离子束电压为 30 kV, 电流为 90 pA; 精细减薄使用的离子束电压为 8 kV, 电流为 47 pA; 吹扫非晶分为 2 步, 使用的离子束电压分别为 5 kV 和 2 kV, 电流均为 47 pA。

1.4 样品表征和模拟

通过使用 ThermoFisher Spectra 300 在扫描透射电子显微镜模式下采集高角环形暗场像(HAADF-STEM), 操作电压 300 kV, 汇聚半角 25 mrad, HAADF 探头的内外径收集角范围为 71~200 mrad。通过 Velox 软件的漂移校正帧积分(DCFI)功能, 对连续采集的帧序列进行对齐与叠加生成单幅图像, 有效消除漂移和信号波动, 提升图像对比度。基于原子尺度 HAADF-STEM 图像, 基于 Gatan GMS3 软件中的几何相位分析(GPA)对图像进行应变信息提取。通过 Matlab 的二维高斯峰拟合实现原子位置的精确测定, 以获取 B 位离子位移、晶格参数及应变信息。通过 JASCO 分光光度计 V-770 进行 UV-Vis 测试。通过高分辨率布鲁克 D8 Advance X 射线衍射仪采集 X 射线倒易空间图。使用铜靶 K α 辐射源, 波长 $\lambda = 1.5406$ Å。第一性原理计算基于密度泛函理论(DFT), 采用 Vienna 从头算模拟软件包(VASP)完成。计算中使用了局域自旋密度近似加 Hubbard 参数 U 方法(LSDA+U), 其中 Fe 离子的 U 值设为 3.8 eV。在投影缀加波(PAW)方法中, 能量截断值设定为 550 eV。计算中将 Bi 的 5d¹⁰6s²6p³、Fe 的 3p⁶3d⁶4s² 和 O 的 2s²2p⁴ 视为价电子态。为考虑 NGO 衬底的影响, 模型中 BFO 的面内晶格参数固定为 3.797 Å, 相较于无应力伪立方相(3.898 Å)压缩了 2.6%。因此, 应力作用下的 BFO 单胞呈单斜结构, 其 c/a 比为 1.06。在平板模型中采用了 3×3×1 的 Monkhorst-Pack k 点网格。结构优化过程中, 所有 Hellmann-Feynman 力均收敛至小于 10 meV/Å。

2 结果与讨论

2.1 BFO 薄膜中氧空位有序面的确定

块体 BFO 在室温下呈现菱形结构(晶胞参数 $a = 3.965$ Å, $\alpha = 89.4^\circ$), 其自发极化方向沿<111>轴。

研究表明, BFO 薄膜的氧含量可通过生长参数与后处理工艺显著调控, 因此, 通过工艺设计引入氧空位具有可行性。本工作中, 采用 PLD 技术在 [110]_o 取向 NGO 衬底上制备 BFO 薄膜。为精确调控薄膜的氧化学计量比, 样品在沉积后于 0.06 mTorr~200 Torr 范围的氧分压下冷却至室温。实验成功在 BFO 薄膜中引入高密度氧空位, 并以有序平面形式分布。通过 STEM 对氧空位有序面的结构与电荷分布特性进行了系统的分析(如图 1 所示)。在 BFO/NGO 薄膜的 HAADF-STEM 中, 原子柱的衬度强度近似与原子序数的平方(Z^2)成正比^[20-21], 因此 Bi³⁺ 与 Nd³⁺ 原子柱呈现高亮度, 而 Fe³⁺ 与 Ga³⁺ 原子柱衬度较弱。BFO 薄膜的极化方向由 Fe³⁺ 相对于 Bi³⁺ 亚晶格中心的位移决定^[22]。图 1a 的原子分辨 HAADF-STEM 图像显示, BFO 薄膜中存在暗平面。图 1a 插图的放大 HAADF-STEM 图像显示, 暗平面处存在显著的面外晶格膨胀现象, 进一步通过对 HAADF-STEM 图像的 GPA 实现结果验证。图 1b 与图 1c 分别为面外法向应变与面内法向应变的分布图: 面外法向应变图在暗平面处呈现急剧的对比度变化(图 1b), 经

定量分析表明, 该区域面外晶格膨胀率高达约 12%(相较于 NGO 衬底上生长的 BFO 薄膜主体结构); 而面内法向应变分布均匀(图 1c), 表明氧空位有序面对薄膜面内晶格常数无显著影响。

基于 HAADF-STEM 图像的晶格常数提取结果进一步验证了晶格膨胀特性。图 1d 为图 1a 中每行晶格间距的统计分布, 其中, 氧空位有序平面处的四方性间距达到 1.19 ± 0.05 。此外, 晶格膨胀区域的空间位置与化学计量比与 BFO 薄膜中 FeO₂ 层的分布一致(图 1a), 表明该膨胀可能源于 Fe 或 O 的缺失。然而, 由于 Fe 元素在 PLD 过程中为非挥发性组分, 使用化学计量比 BFO 靶材时难以形成 Bi_xFe_{1-x}O₃ ($0 < x < 1$) 相。实验还发现, 晶格膨胀层的数量与退火氧分压呈显著相关性, 因此晶格膨胀主要归因于氧空位的引入。综上, BFO 薄膜中引入的氧空位有序平面通过诱导异常面外晶格膨胀实现其结构表征, 这一现象为氧空位有序化提供了直接实验证据。另外, 研究表明, 氧空位有序面会通过电荷补偿机制诱导 Fe³⁺/Fe²⁺ 混合价态形成^[23], 与晶格膨胀共同构成其结构-化学态协同演化的核心特征。

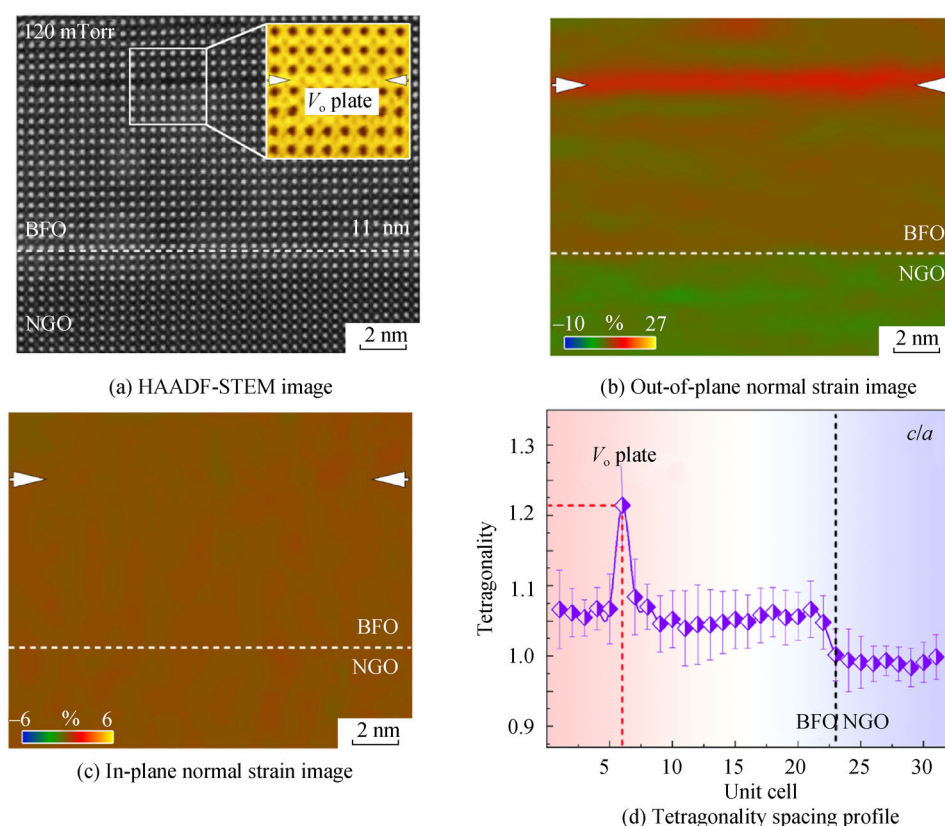


图 1 120 mTorr 氧分压下退火 BFO(11 nm)/NGO[110]_o 薄膜中氧空位的确定

Fig. 1 Determination of oxygen vacancies in BFO(11 nm)/NGO[110]_o films annealed under 120 mTorr P_{O₂}

2.2 氧空位有序面的原子结构分析

由于氧空位带正电荷, 氧空位有序平面可视为

正电荷层, 其产生的发散静电场势将显著调制 BFO 薄膜的极化分布, 根据自发极化方向与 Fe 离子位移

反向关联的物理机制^{[1][24]}。

图 2 为在 120 mTorr 氧分压下退火 BFO 薄膜中氧空位对极化分布的影响。通过分析图 2a 中 B 位 Fe 离子位移矢量发现(图 2b), 氧空位有序平面将薄膜分为上、下 2 个区域, 其 Fe 离子位移方向相反(定义沿[001]方向为正位移)。图 2c 的统计位移分布曲线显示, 氧空位平面上方区域 Fe 离子位移为正值(+0.024 Å), 而下方区域为负值(−0.019 Å),

由此在氧空位有序面处稳定了尾–尾型极化分布组态(见图 2d), 类似于带电畴壁。与传统研究中宽度达 10 个晶胞的带电畴壁^[25]不同, 这种尾–尾极化组态的过渡区域仅为 1 个单胞, 源于氧空位有序平面对束缚电荷的部分补偿作用。因此, BFO 薄膜中高浓度氧空位会以有序面的形式存在, 诱导极化重构效应, 进而导致极化序和光伏效应耦合。

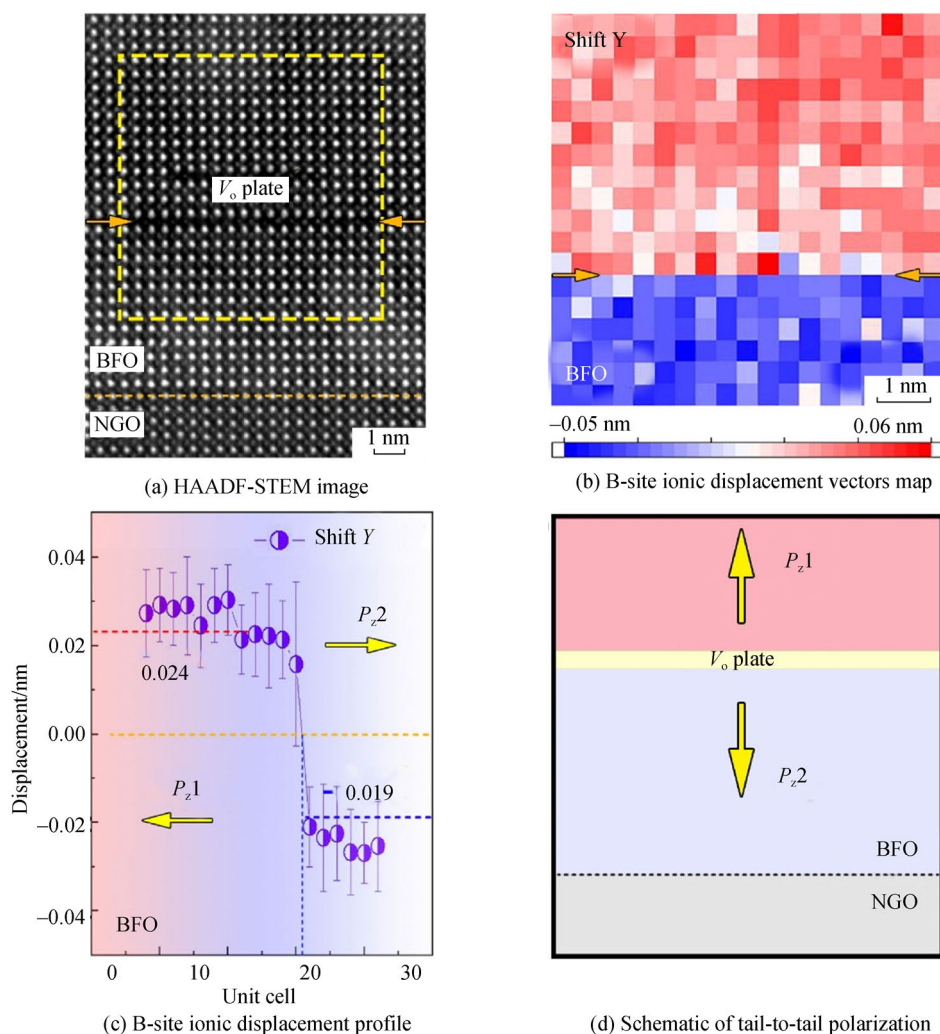


图 2 在 120 mTorr 氧分压下退火 BFO 薄膜中氧空位对极化分布的影响
Fig. 2 Oxygen vacancy behavior on polarization distribution of BFO thin film annealed under 120 mTorr P_{O_2}

2.3 氧空位有序面浓度的生长调控

为调控 BFO 薄膜中氧空位有序面的浓度, 研究人员在不同生长条件下制备了一系列 BFO 薄膜体系(如图 3 所示)。作为对比, 图 3a 展示了在最佳退火氧分压(200 Torr)条件下生长 BFO 薄膜的 HAADF-STEM 图像, 在该薄膜中未观察到氧空位有序平面。基于 HAADF-STEM 图像提取的四方形间距分布如图 3e 所示, 结果显示四方性在界面附近 3 个单胞范围内呈上升趋势, 随后保持约 1.06

的恒定值直至表面, 该四方度值源于 NGO 衬底对 BFO 薄膜施加的压应变作用。当退火氧分压降至 120 mTorr 时, BFO 薄膜的原子级分辨 HAADF-STEM 图像(图 3b)显示出从界面到表面方向存在 1 个明显的暗平面(即氧空位有序面)的面外晶格膨胀现象。这一特征在图 3f 的四方形间距分布中得到进一步验证: 界面附近同样呈现 3 个单胞范围的上升趋势, 该现象在具有覆盖层的 BFO 薄膜体系中同样存在, 这一界面过渡区特征在之前的文献中已被广

泛报道^[26-27]。随后, 图 3f 中四方性维持 1.06 的基体值, 并在氧空位有序面处达到 1.19 ± 0.05 的峰值。化学计量比薄膜中的氧空位通常以稀释点缺陷形式随机分布。随着氧分压降低, 氧空位浓度升高, 其有序化过程遵循“空位簇→一维链→二维平面有序排列”的演化路径^[28-29]。本研究中观察到的[001]型氧空位平面有序分布即为此类二维有序的典型表现。

图 3 为不同生长条件下 BFO 薄膜中氧空位有序面的分布情况。由图 3a~图 3b 可见, 生长条件对氧空位有序面浓度具有显著调控作用。在低氧压(120 mTorr)退火环境下、BFO 薄膜内会引入氧空位有序

面(图 3e~3f), 表现为 1 个单胞范围的四方度增强(图 3f)。传统观点认为, 通过降低外部生长环境氧含量可有效引入氧空位。然而, 由于薄膜沉积过程中氧元素存在 2 个来源(环境氧和晶格氧), 通过降低 BFO 晶格氧含量同样可实现氧空位浓度的提升。研究表明, 在薄膜顶层沉积缺氧的“氧捕获层”可通过层间氧互扩散在薄膜中诱导氧空位有序超晶格^[30]。为在采用化学计量比靶材沉积的 BFO 薄膜中进一步降低氧含量, 本研究采用 STO 覆盖层作为氧捕获层。由图 3c~图 3d 与图 3g~图 3h 可见, 相较于无氧捕获层的 BFO 薄膜, 添加 STO 覆盖层后 BFO 薄

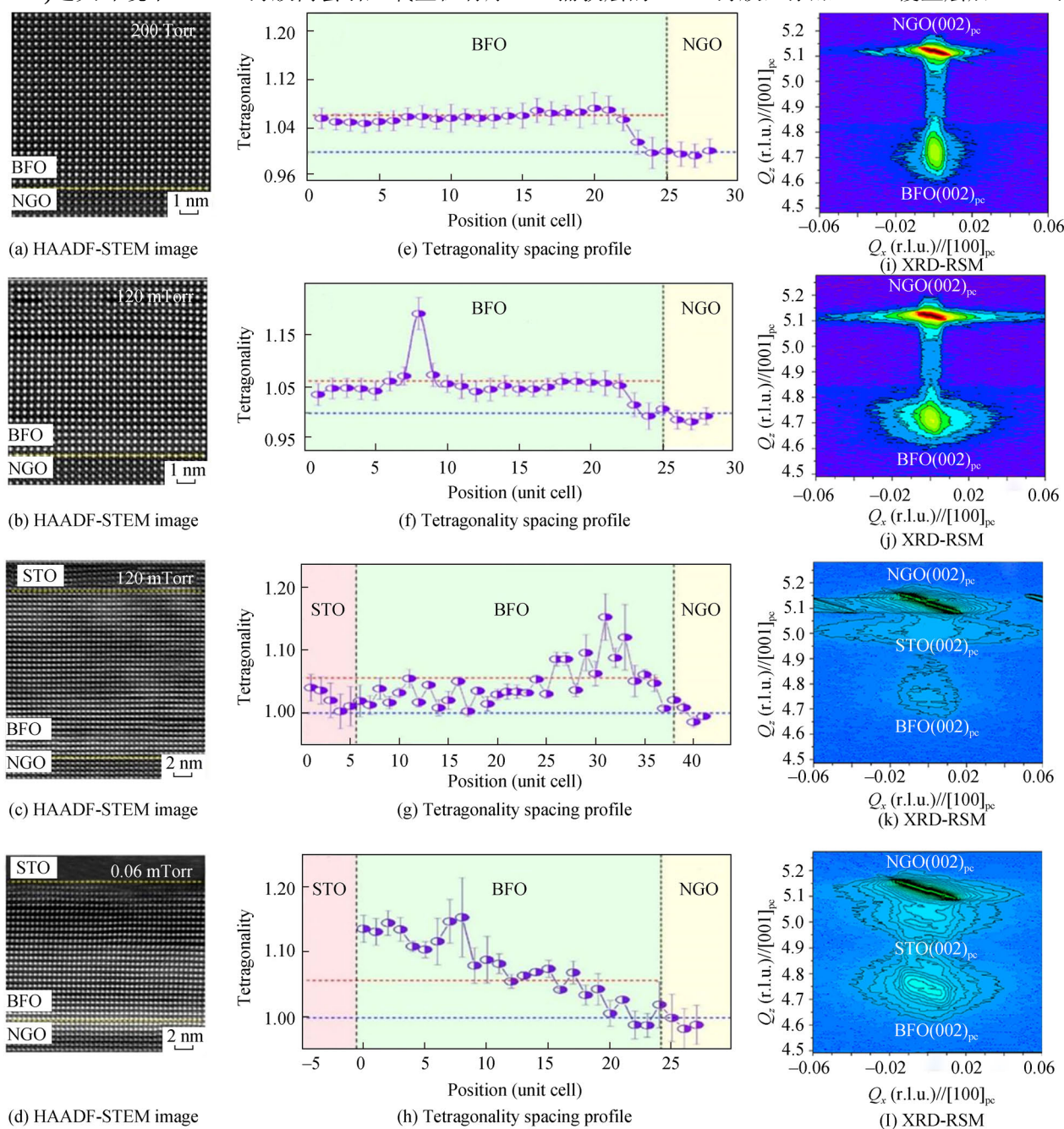


图 3 不同生长条件下 BFO 薄膜中的氧空位有序面的分布情况

Fig. 3 Ordered oxygen vacancy distribution in BFO films with different growth conditions

膜中氧空位有序面浓度显著增加。四方性间距分布的剧烈波动(图 3g~图 3h)表明,此时氧空位有序面在薄膜中呈现非均匀分布特征。对于图 3c 所示体系(STO 层沉积氧分压 70 mTorr, 整体薄膜退火氧分压 120 mTorr), 氧空位有序面主要富集于 BFO/NGO 界面附近。由图 3g 可见, 其氧空位富集层厚度(约 6 个单胞)大于图 3f 所示体系(未加覆盖层), 体现为四方性值显著高于基体值 1.06; 而当退火氧分压降至 0.06 mTorr 时(图 3d), 氧空位向 BFO/STO 界面偏聚。图 3h 统计显示, 约 9 个单胞范围内存在氧空位有序面。显然, 该条件下氧空位有序面浓度较图 3c 体系更高, 且富集位置发生改变。研究者将此薄膜中氧空位有序面浓度的增加归因于薄膜体系中环境氧和晶格氧含量的共同变化; 而氧空位富集位置的变化归因于退火过程中氧空位复杂的排斥效应。尽管不同体系引入的氧空位有序面浓度存在差异, BFO 薄膜整体的面内晶格常数仍保持约 0.42 nm 不变(图 3i~图 3l 倒易空间映射图)。需要指出, 倒易空间坐标系(Q_x , Q_y , Q_z)基于 NGO [110]_o 衬底的实空间晶格定义。所有体系的(002)衍射峰在 Q_x 方向保持一致, 表明氧空位浓度尚不足以弛豫 NGO 衬底施加的应变。图 3i~图 3j 中清晰的晶体截断杆(表面条纹)^[31]表明界面质量较高, 而图 3k~图 3l 中截断杆模糊化及 BFO(002)、STO (002)衍射峰周围弥散散射增强, 则反映了 STO/BFO/NGO [110]_o 体系中高浓度氧空位有序面及伴随的长程位移场。

2.4 不同 BFO 薄膜的光学性能

BFO 薄膜中的氧空位作为双施主掺杂, 其浅能态位于导带下方^[32], 因此, 通过引入氧空位有序面有望改善 BFO 薄膜的光学性能。为验证生长条件对 BFO 薄膜光响应特性的影响, 研究人员采用紫外-可见光吸收光谱对上述 BFO 薄膜体系进行了光学表征(见图 4)。作为对比, 同时测量了 NGO 衬底及经 200 Torr 氧分压(最佳退火条件)退火处理的 BFO 薄膜的吸收光谱。其中, NGO 衬底的吸收光谱呈现多个分裂峰特征(虚线椭圆标记), 这是其晶体结构的固有属性^[21]。与 200 Torr 退火 BFO 薄膜平滑的可见光吸收边相比, 低氧分压(120 mTorr 和 0.06 mTorr)退火的 BFO 薄膜(尤其是 STO/BFO/NGO 体系)可见光吸收带显著展宽, 吸收边发生红移(如红色箭头指示)。由于恒定带隙仅对应特定吸收边^[33], 吸收边的展宽表明薄膜带隙减小, 这种带隙的减少不仅增强了可见光吸收能力, 还通过体光伏效应产生显著光

电流。覆盖层 STO 的引入可有效增加 BFO 层中氧空位有序面的浓度, 而高浓度氧空位的存在可进一步调控 BFO 薄膜的带隙(图 4 中 2 个 STO/BFO/NGO 体系对比显示): 相同氧分压退火条件下, 含覆盖层体系的吸收带宽度明显大于单层 BFO 体系。

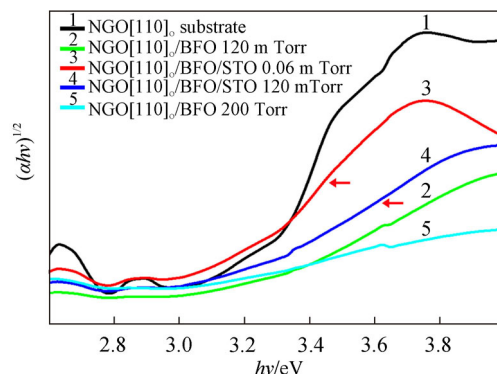


图 4 不同生长条件下制备 BFO/NGO [110]_o 薄膜的紫外-可见光吸收光谱结果

Fig. 4 Ultraviolet-visible absorption measurements of BFO films grown on NGO [110]_o substrates with different growth conditions

2.5 第一性原理计算

图 5 比较了氧空位有序面处 $\text{FeO}_{2-\delta}$ ($\delta = 1$) 原子平面、体相 BFO 中 FeO_2 原子平面以及无氧空位有序面 BFO 薄层中间位置的局域态密度(LDOS)。由图 5 可见, BFO 薄层中 FeO_2 原子平面的 LDOS 相对于

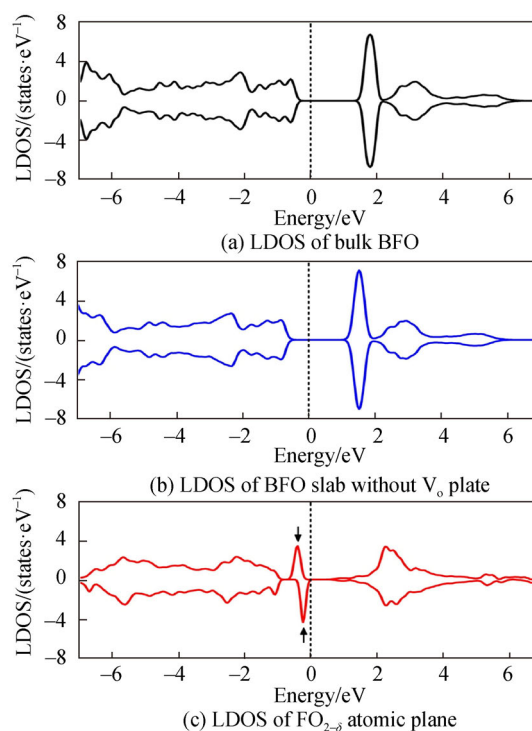


图 5 FeO_2 原子平面的自旋分辨局域态密度

Fig. 5 Spin-resolved LDOS of FeO_2 atomic planes

体相发生 -0.2 eV 偏移(由界面间静电势差引起); 体相与薄层体系的带隙均为 1.6 eV, 而氧空位有序面处 FeO_{2-δ} 原子平面的带隙降至 1.1 eV。这说明所建薄层模型足以准确模拟带隙特性, 而带隙减小源于有浓度的氧空位存在。该结果与紫外-可见光吸收光谱测试相吻合, 带隙降低可归因于氧空位在导带和价带间引入缺陷能级。

3 结论

综上所述, 本工作通过可控生长方法在 BFO 薄膜中人工引入了氧空位有序面。通过调节退火氧分压和/或添加覆盖层, 可有效调控其浓度。研究发现氧空位有序面导致 BFO 薄膜出现显著晶格膨胀及 Fe²⁺/Fe³⁺混合价态。此外, 带正电的氧空位层产生的静电势调控了 BFO 薄膜的极化构型, 形成尾-尾极化分布。引入的氧空位有序面还能提升 BFO 薄膜的光吸收性能。这些发现深化了对多铁氧化物中氧空位有序分布与铁电极化、光学特性相互作用机制的理解, 为纳米光电器件及铁电太阳能电池的设计提供了理论指导。

(第二十七届中国科协年会学术论文)

参考文献:

- GENG W R, GUO X W, ZHU Y L, et al. Rhombohedral-orthorhombic ferroelectric morphotropic phase boundary associated with a polar vortex in BiFeO₃ films[J]. ACS Nano, 2018, 12(11): 11098–11105.
- HAN M J, WANG Y J, MA D S, et al. Coexistence of rhombohedral and orthorhombic phases in ultrathin BiFeO₃ films driven by interfacial oxygen octahedral coupling[J]. Acta Mater, 2018, 145: 220–226.
- ALEXE M, HESSE D. Tip-enhanced photovoltaic effects in bismuth ferrite[J]. Nat Commun, 2011, 2: 256.
- YANG S Y, SEIDEL J, BYRNES S J, et al. Above-bandgap voltages from ferroelectric photovoltaic devices[J]. Nat Nanotechnol, 2010, 5: 143–147.
- CHOI T, LEE S, CHOI Y J, et al. Switchable ferroelectric diode and photovoltaic effect in BiFeO₃[J]. Science, 2009, 324(5923): 63–66.
- BASU S R, MARTIN L W, CHU Y H, et al. Photoconductivity in BiFeO₃ thin films[J]. Appl Phys Lett, 2008, 92(9): 091905.
- KUNDYS B, VIRET M, COLSON D, et al. Light-induced size changes in BiFeO₃ crystals[J]. Nat Mater, 2010, 9(10): 803–805.
- SHARMA Y, MARTINEZ R, AGARWAL R, et al. Studies on structural, optical, magnetic, and resistive switching properties of doped BiFe_{1-x}Cr_xO₃ thin films[J]. J Appl Phys, 2016, 120(19): 194101.
- NEATON J B, EDERER C, WAGHMARE U V, et al. First-principles study of spontaneous polarization in multiferroic BiFeO₃[J]. Phys Rev B, 2005, 71: 014113.
- YOU L, ZHENG F, FANG L, et al. Enhancing ferroelectric photovoltaic effect by polar order engineering[J]. Sci Adv, 2018, 4(7): eaat3438.
- JI W, YAO K, LIANG Y C. Bulk photovoltaic effect at visible wavelength in epitaxial ferroelectric BiFeO₃ thin films[J]. Adv Mater, 2010, 22(15): 1763–1766.
- SEIDEL J, FU D Y, YANG S Y, et al. Efficient photovoltaic current generation at ferroelectric domain walls[J]. Phys Rev Lett, 2011, 107(12): 126805.
- YI H T, CHOI T, CHOI S G, et al. Mechanism of the switchable photovoltaic effect in ferroelectric BiFeO₃[J]. Adv Mater, 2011, 23(30): 3403–3407.
- TANG Y L, ZHU Y L, LIU Y, et al. Giant linear strain gradient with extremely low elastic energy in a perovskite nanostructure array[J]. Nat Commun, 2017, 8: 15994.
- MARTHINSEN A, FABER C, ASCHAUER U, et al. Coupling and competition between ferroelectricity, magnetism, strain, and oxygen vacancies in AMnO₃ perovskites[J]. MRS Commun, 2016, 6(3): 182–191.
- FUCHIGAMI K, GAI Z, WARD T Z, et al. Tunable metallicity of the La_{5/8}Ca_{3/8}MnO₃(001) surface by an oxygen overlayer[J]. Phys Rev Lett, 2009, 102(6): 066104.
- JORGENSEN J D, DABROWSKI B, PEI S, et al. Superconducting phase of La₂CuO_{4-y}: Superconducting composition resulting from phase separation[J]. Phys Rev B Condens Matter, 1988, 38(16): 11337–11345.
- PICOZZI S, MA C, YANG Z, et al. Oxygen vacancies and induced changes in the electronic and magnetic structures of La_{0.66}Sr_{0.33}MnO₃: A combined ab initio and photoemission study[J]. Phys Rev B, 2007, 75(9): 094418.
- ZHANG Y H, LI J Y, FANG D N. Oxygen-vacancy-induced memory effect and large recoverable strain in a barium titanate single crystal[J]. Phys Rev B, 2010, 82(6): 064103.
- TANG Y L, ZHU Y L, MA X L, et al. Ferroelectrics. Observation of a periodic array of flux-closure quadrants in strained ferroelectric PbTiO₃ films[J]. Science, 2015, 348(6234): 547–551.
- ZHANG S R, ZHU Y L, TANG Y L, et al. Giant polarization sustainability in ultrathin ferroelectric films stabilized by charge transfer[J]. Adv Mater, 2017, 29(46): 1703543.
- NELSON C T, WINCHESTER B, ZHANG Y, et al. Spontaneous vortex nanodomain arrays at ferroelectric heterointerfaces[J]. Nano Lett, 2011, 11(2): 828–834.
- GENG W R, TIAN X H, JIANG Y X, et al. Unveiling the pinning behavior of charged domain walls in BiFeO₃ thin films via vacancy defects[J]. Acta Mater, 2020, 186: 68–76.
- LIU Y, ZHU Y L, TANG Y L, et al. Local enhancement of polarization at PbTiO₃/BiFeO₃ interfaces mediated by charge transfer[J]. Nano Lett, 2017, 17(6): 3619–3628.
- TANG Y L, ZHU Y L, WANG Y J, et al. Atomic-scale mapping of dipole frustration at 90° charged domain walls in ferroelectric PbTiO₃ films[J]. Sci Rep, 2014, 4: 4115.
- JIA C L, NAGARAJAN V, HE J Q, et al. Unit-cell scale mapping of ferroelectricity and tetragonality in epitaxial ultrathin ferroelectric films[J]. Nat Mater, 2007, 6(1): 64–69.
- GAO P, ZHANG Z Y, LI M Q, et al. Possible absence of critical thickness and size effect in ultrathin perovskite ferroelectric films[J]. Nat Commun, 2017, 8: 15549.
- SCOTT J F, DAWBER M. Oxygen-vacancy ordering as a fatigue mechanism in perovskite ferroelectrics[J]. Appl Phys Lett, 2000, 76(25): 3801–3803.
- DU Y, WANG X L, CHEN D P, et al. Domain wall conductivity in oxygen deficient multiferroic YMnO₃ single crystals[J]. Appl Phys Lett,

- 2011, 99(25): 252107.
- [30] FERGUSON J D, KIM Y, FITTING KOURKOUTIS L, et al. Epitaxial oxygen getter for a brownmillerite phase transformation in manganite films[J]. *Adv Mater*, 2011, 23(10): 1226–1230.
- [31] MATYI R J, MELLOCH M R, ZHANG K, et al. Structural characterization of GaAs grown at low temperatures by molecular beam epitaxy[J]. *J Phys D: Appl Phys*, 1995, 28(4A): A139–A143.
- [32] CLARK S J, ROBERTSON J. Energy levels of oxygen vacancies in BiFeO₃ by screened exchange[J]. *Appl Phys Lett*, 2009, 94(2): 022902.
- [33] MOCHERLA P S V, KARTHIK C, UBIC R, et al. Tunable bandgap in BiFeO₃ nanoparticles: The role of microstrain and oxygen defects[J]. *Appl Phys Lett*, 2013, 103(2): 022910.

Ordered Oxygen Vacancy Modulated Polarization and Optical Properties in BiFeO₃ Thin Films

GENG Wan-Rong¹, JIANG Yixiao², ZHU Yin-Lian^{1,3}, MA Xiu-Liang^{1,4,5}

(1. Bay Area Center for Electron Microscopy, Songshan Lake Materials Laboratory, Dongguan 523808, Guangdong, China; 2. Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China; 3. Hunan University of Science and Technology, Xiangtan 411201, Hunan, China; 4. Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China; 5. Quantum Science Center of Guangdong-HongKong-Macau Greater Bay Area (Guangdong), Shenzhen 510290, Guangdong, China.)

Extended Abstract

Introduction Multiferroic BiFeO₃ (BFO) exhibits coupled ferroelectric, antiferromagnetic, and ferroelastic orders at room temperature, enabling unique optoelectronic properties such as switchable photovoltaic effects and polarization-driven carrier separation. The multi-valence of Fe element in BFO also implies its potential to engineer the bandgap and conductivity to enhance the photoelectric properties. Besides, the large remnant ferroelectric polarization in BFO offers the opportunity of bulk photovoltaic effect, promising to develop the optoelectronic devices based on the unique optical and multiferroic properties. While defects like oxygen vacancies are known to critically influence functional properties in oxides, especially the BFO films. The oxygen vacancies are proved to influence the electronic and magnetic properties, electromechanical response and resistive switching. Furthermore, the concentration of oxygen vacancies is clarified to be influenced by the annealed conditions, which in turn tune the photoresponse of BFO thin films. However, previous studies mainly focus on the influence of the oxygen vacancies as the point defects on properties and the atomic-resolved analyses of oxygen vacancies behavior are lacking. Here, by combining advanced STEM, UV-Vis, XRD and first-principles calculations, we systematically investigate oxygen-vacancy-engineered BFO thin films to reveal how ordered vacancy planes modulate lattice structure, create charged domain walls, reduce bandgaps and improve UV-visible absorption property, thereby demonstrating a defect-property correlation crucial for designing multifunctional devices.

Methods BFO polycrystalline ceramic target (1% Bi-enriched), SrTiO₃ (STO) ceramic target, and commercial single-crystal substrates of NdGaO₃ (NGO) (110)_O and STO (001) were purchased from Hefei Kejing Materials Technology Co., Ltd. BFO and BFO/STO films were grown on NGO (110)_O substrates via pulsed laser deposition (PLD) using a Coherent Compex PRO 201 F KrF excimer laser ($\lambda = 248$ nm). The substrates were preheated to 850 °C for 20 min and cooled to deposition temperature at 5 °C/min. A 1% Bi-enriched BFO target was pre-sputtered for 20 min. The deposition parameters of 6 Hz repetition rate, 800 °C substrate temperature, 370 mJ laser energy were used to fabricate the films. Post-deposition annealing at 800 °C for 20 min was followed by cooling to 200 °C at a rate of 5 °C/min and natural cooling to RT under 200 Torr O₂ partial pressures. Four film systems were prepared by varying O₂ partial pressures: 1) BFO film: growing at 90 mTorr, annealing at 200 Torr; 2) BFO film: growing at 90 mTorr, annealing at 120 mTorr; 3) BFO/STO film: BFO layer growing at 90 mTorr, STO capping layer growing at 70 mTorr, both layers were annealed at 120 mTorr; 4) BFO/STO film: growing/annealing at 0.06 mTorr.

Cross-sectional TEM specimens were prepared using a ThermoFisher Helios 5UX FIB system with sequential steps: C/W protective layer deposition, trenching, lift-out, thinning (30 kV/90 pA → 8 kV/47 pA), and amorphous layer removal (5 kV/47 pA → 2 kV/47 pA). The atomic-resolved HAADF-STEM images were acquired on ThermoFisher Spectra 300 (300 kV, 25 mrad convergence, 71–200 mrad collection angles) with drift correction (DCFI in Velox). The strain analysis was performed using GPA *via* Gatan GMS3 software and the atomic positions were determined by 2D Gaussian fitting in MATLAB software. The UV-Vis measurements were performed in JASCO V-770. The RSMs were collected on Bruker D8 Advance (Cu K α , $\lambda = 1.5406$ Å). First-principles calculations were based on the density functional theory (DFT) calculation and performed with the Vienna ab initio simulation package (VASP).

Results and discussion A series of BFO films were fabricated by modulating the oxygen environment to introduce the high-density oxygen vacancies. Using the Cs-STEM, the oxygen vacancy ordered plane was determined in BFO film annealed under the oxygen partial pressure of 120 mTorr, which displayed as the out-of-plane lattice expansion. Besides, the charged oxygen vacancy ordered plane would influence the surrounding polarization directions, stabilizing the tail-tail polarization distribution. By changing the annealed oxygen partial pressure and growing the capping layers, the concentration of oxygen vacancy ordered planes was evidently

modulated, further extending the ultraviolet-visible absorption property of the BFO films. First-principles calculations revealed that the introduction of high-density oxygen vacancies could generate the vacancy-induced energy levels between the conduction and valence bands and thus reduce the bandgaps of BFO. The result was consistent with the UV-visible absorption measurement results.

Conclusion The oxygen vacancy ordered planes were introduced in BiFeO₃ film systems by controllable growth methods. Its concentration was tunable by decreasing the annealed oxygen partial pressure and/or growing capping layers. Obvious lattice expansion was observed in BFO films by the existence of oxygen vacancy ordered planes. Besides, the polarization configuration in BFO film was modulated by the electrostatic potential of positively charged oxygen vacancy layer, accompanying the formation of tail-to-tail polarization configuration. The introduced oxygen vacancy ordered planes also had further improved the optical absorption properties of BFO films. Our results provide a further insight into the interaction between oxygen vacancy ordered planes with the ferroelectric polarization and the optical properties in multiferroic oxides and facilitate the design of nanoscale photoelectronic devices and ferroelectric solar cells.

Keywords bismuth ferrite thin films; oxygen vacancy ordered planes; light absorption; first-principles calculations

※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※



马秀良，1994年毕业于大连理工大学材料工程系，获工学博士学位。现任中国科学院物理研究所研究员，松山湖材料实验室研究员、大湾区显微科学与技术研究中心负责人。兼任中国电子显微学会副理事长；中国电子显微学会物理与材料专业委员会主任；粤港澳大湾区显微科学与技术联盟理事会理事长；中国科学院物理研究所先进材料与结构分析实验室学术委员会委员；松山湖材料实验室学术委员会委员；广东省信息功能氧化物材料与器件重点实验室学术委员会委员；粤港澳大湾区量子科学中心（广东）关键核心设备研究部首席科学家。主要论著 2 部、在国内外期刊上发表文章 390 余篇。主要研究方向为晶体学与材料电子显微学研究。



耿皖荣，2021年毕业于中国科学技术大学材料科学与工程学院，获工学博士学位。现任松山湖材料实验室副研究员，兼任全国电子显微学学术年会大会组委会委员、中国电子显微镜学会（对外）青年学者、大湾区显微科学与技术联盟秘书长和 *Interdisciplinary Materials* 期刊编委。研究方向为低维铁电、多铁薄膜的基础研究与应用研发，涉及到脉冲激光沉积技术的高精密生长、压电力显微镜及像差校正透射电子显微镜的多尺度表征分析及应用相关性能的设计调控。目前已发表学术论文 30 余篇，其中第一作者文章 10 篇，分别发表在 *Nature Nanotechnology*, *Nature Communications*, *Advanced Materials*, *Nano Letters*, *ACS Nano*, *Acta Materialia* 等学术期刊。