

溶胶-凝胶法制备掺铁钛酸铋铁电薄膜光学性能的研究

王耀祖¹, 王家邦¹, 杨辉¹, 郭兴忠¹, 杨锋²

(1. 浙江大学, 浙江 杭州 310027)

(2. 济南大学, 山东 济南 250022)

摘要: 通过溶胶-凝胶法制备了不同掺杂浓度的 Fe-BTO 铁电薄膜以减小其光学带隙, 研究不同 Fe 掺杂浓度对 BTO 铁电薄膜铁电光伏效应的影响。结果表明, 使用溶胶-凝胶法对 BTO 铁电薄膜掺杂不同浓度的 Fe, 所制备的薄膜结晶度较好、网状结构明显、空间分布均匀, 晶粒大小均一; 通过溶胶-凝胶法制备 Fe-BTO 铁电薄膜在 Fe 掺杂浓度 $x=0.9$ 附近可以明显减小其禁带宽度。

关键词: 铁电薄膜; Fe-BTO; 溶胶-凝胶法

中图分类号: TB43

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2020)04-1277-05

光伏技术使得光电器件将太阳能直接转化为电能, 光伏产业在世界能源产业中越来越占据重要地位, 这种优势日益增长, 因而光伏效应越来越受到研究者的关注与研究^[1]。铁电材料由于具有独特的反常光伏效应—铁电光伏效应^[2,3]而受到关注, 当铁电晶体受到高于禁带宽度的光照射时, 则会在晶体两端产生一个相当高的电压, 并且这个光生电压不受禁带宽度的制约。目前普遍认为该现象是由于铁电晶体存在电畴的自发取向排列, 该自发极化电场引起了内部退极化场, 光生载流子在它的作用下漂移向两极, 于是退极化场起到了 p-n 结内建电场的作用, 但又不存在浓度梯度扩散作用的限制, 而且随着薄膜的增厚光生电压增大, 这是一种体效应, 不受晶体自身禁带宽度的限制, 光生电压可以非常大。

钛酸铋($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, BTO)^[4-7]具有层状钙钛矿结构, 其铁电性能等一系列优良特性使得钛酸铋薄膜在电光器件方面有着非常广阔的开发前景, 但同时这种铁电薄膜还存在压电性较弱和疲劳性较差等问题。后来人们发现某些稀土金属离子, 可以取代 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ 层中少量的 Bi^{3+} 离子来实现掺杂改性, 比如 La^+ 离子, 而除 La^{3+} 离子以外的其它金属离子一般很难于进入 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ 层。有报道称^[7], 若用 La^{3+} 部分取代铋层状钙钛矿结构 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 中钛氧八面体层附近的 Bi^{3+} 而得到的 $\text{Bi}_{(4-x)}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 薄膜具有剩余极化强度较大、抗疲劳性好等优良特性, 而且它的制备温度在 650 °C, 相对未掺杂时合成温度有所降

低。掺杂取代还可以改变带隙宽度和费米能级, 并且能够影响光学性能。但是, 虽然 BLT 薄膜中的 La 取代对铁电和光学特性的影响很大, 但对能带结构的影响非常小^[8]。金属元素在各向异性氧化物中特异性取代可以调整过渡金属氧化物的带隙, 从而减小复杂氧化物半导体的宽带隙^[9]。其中的一个原因是由于组成的变化, 复合氧化物中的取代可以降低带隙; 另外, 掺杂也可以在带隙中产生结构畸变, 使得吸收边缘朝向长光波段的移动和光能隙的减小^[10]。

溶胶-凝胶法^[11,12]先以化学试剂配置成金属盐的前驱体, 将其溶于溶剂中形成溶液, 再加入适量凝固剂使盐水解、醇解或者发生聚合反应而生成稳定的溶胶体系, 再经过长时间静置或干燥处理使溶质聚合凝胶化, 最后将凝胶干燥、焙烧去除有机成分从而得到薄膜材料。基于上述原理, 根据原料的不同, 溶胶-凝胶法一般分为水溶液法和醇盐法^[13,14], 本研究使用醇盐法。醇盐法通常是用金属有机醇盐为原料, 再通过水解和缩聚得到溶胶。

掺杂是指用大小和电价相同或相近的元素取代材料中的一部分离子, 进而改变材料的微观结构以提高材料的性能。对于钙钛矿结构的铁电材料, 掺杂可分为 A 位置掺杂、B 位置掺杂和 AB 位共掺杂。对于 BTO 铁电薄膜, A 位置掺杂是用镧系元素部分取代 A 位置的 Bi, 这样可以增强晶格中氧离子的稳定性从而增强材料的抗疲劳性能, 半径差别较大的 A 位置取代还可以增加晶格的

收稿日期: 2019-04-30

基金项目: 国家自然科学基金 (21875217, 51372225)

作者简介: 王耀祖, 男, 1995 年生, 硕士生, 浙江大学材料科学与工程学院, 浙江 杭州 310027, 电话: 0571-87953313, E-mail: 307673470@qq.com

变形程度从而提高铁电性；*B* 位置掺杂是用 V、Nb、W 等元素部分取代 Ti，这可以使剩余极化强度 ($2P_r$) 增大，漏电流减小，而居里温度近乎不变；*AB* 位共掺杂就是同时使用以上 2 种掺杂方法。

1 实验

制备 Fe 掺杂钛酸铋铁电薄膜前驱体使用的试剂有：钛酸正四丁酯 $C_{16}H_{36}O_4Ti$ 、冰醋酸 CH_3COOH 、乙二醇甲醚 $C_3H_8O_2$ 、乙酰丙酮、硝酸铋 $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ 、硝酸铁 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 。

前驱体制备过程如图 1 所示。配制浓度为 0.1 mol/L 的前驱体溶液，并添加过量 10% 的 Bi (以补偿 Bi 在镀膜过程中的挥发)，按摩尔比为 $Bi:Ti:Fe=4:(3-x):x$ 称取 $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ 、钛酸四丁酯 $C_{16}H_{36}O_4Ti$ 和 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ；按 0.1 mol/L 称取与溶质相应的溶液，即按体积比为乙二醇甲醚:冰醋酸=1:1 称取乙二醇甲醚和冰醋酸。将冰醋酸加入到 $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ 和 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 中，搅拌至完全溶解，得到 A 溶液；将乙二醇甲醚加入到钛酸四丁酯中，并滴加 3 到 4 滴乙酰丙酮，保持温度为 40~55 °C，搅拌至溶液呈粘稠的透明溶液；再将冰醋酸加入到

$Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ 和 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 中，搅拌至完全溶解，得到 B 溶液；将 A 溶液加入 B 溶液中，混合后将溶液充分搅拌均匀，静置 3~5 d 得到 Fe-BTO 前驱体溶液。

镀膜过程：取出基片后置于加热台上以 380 °C 预热 5 min；通过真空泵将硅基片吸附于匀胶机上并滴加前驱体溶液覆盖基片；启动匀胶机，先以 1000 r/min 的转速匀胶 6 s，之后以 4000 r/min 的转速匀胶 30 s，匀胶完成后置于加热台以 280 °C 热解 5 min，将衬底放入管式炉中，先从室温以 3~5 °C/min 的速率升至 200 °C；再以 3~5 °C/min 的速率升至 400 °C，保温 10 min；再以 10~15 °C/min 的速率升至 700 °C，保温 20 min；退火完成后待薄膜与退火炉一起冷却至接近室温再将基片取出，放至匀胶机进行第 2 次镀膜，重复以上过程至第 3 次镀膜退火结束，最后取出样品用以检测。

利用 X 射线衍射仪对 Fe-BTO 铁电薄膜进行成分分析、表征取向，使用 X 射线衍射仪 (D8-ADVANCE, 德国布鲁克公司)，扫描角度为 10°~80°，扫描速度为 4°/min；采用扫描电子显微镜观察铁电薄膜的微观形貌，包括晶粒的大小、结晶致密度以及层的厚度等信息。扫描电镜型号为美国 FEI 公司生产的 QUANTEFG250；用

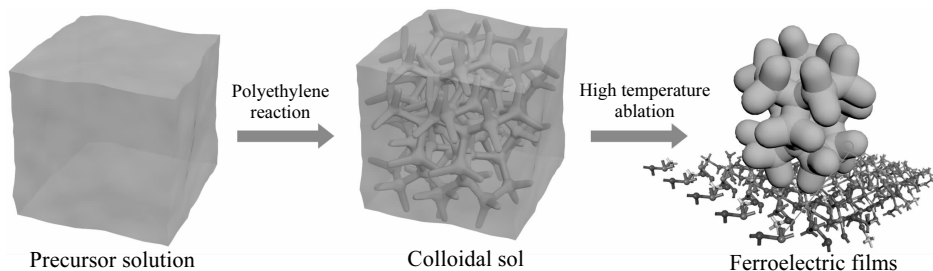


图 1 溶胶-凝胶法制备 BTO 铁电薄膜原理

Fig.1 Schematic diagram of preparation of BTO ferroelectric thin films by sol-gel method

紫外-可见分光光度计测试试样，作出铁电薄膜紫外-可见光吸收谱，推算其的禁带宽度。

2 结果及分析

依据 PDF#47-0398，标注了 $Bi_4Ti_3O_{12}$ 的 (004)、(006)、(008)、(111)、(117)、(201)、(1111)、(0017) 和 (221) 峰，分别对应 2θ 角 10.75°、16.19°、21.71°、23.14°、29.96°、32.88°、38.10°、44.05°、47.12°。可以看到，随着浓度的改变这些峰的大小基本没有发生变化，只是个别弱峰随着浓度的变化而发生了变化，这说明掺 Fe 浓度在 $x=0.8$ 到 $x=1.2$ 区间内的变化不会改变基体结构，这为掺杂浓度的选取提供了很好的参考。

由图 2 可以观察到，几乎所有峰的峰高和峰位都与卡片相符，这说明制备的薄膜是纯相的而且结晶度良好。

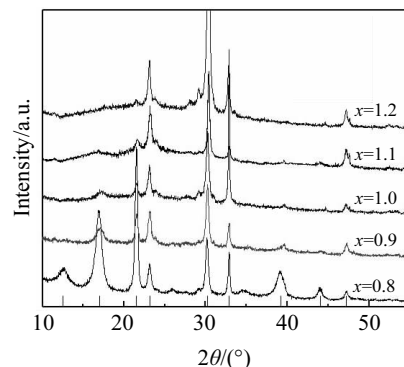


图 2 不同 Fe 掺杂量下 BTO 铁电薄膜的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of BTO ferroelectric thin films with different Fe contents

随着掺杂浓度的增大，有些峰的强度和位置发生变化，这推测是由于 Fe 掺入时，Fe 与 Bi 两者的离子半径有差异而导致的晶格常数的微小改变。

图 3 显示了不同浓度的铁电薄膜微观形貌，可以看到制备的薄膜晶粒分布均匀，大小几乎相同，同时由溶胶-凝胶法烧去有机物质后残留下的气孔分布也很均匀，在侧面图像可以发现制备的薄膜厚度在 250 nm 左右，薄膜与硅基片的结合比较致密；在正面图像可以看出，由溶胶-凝胶法制备的薄膜网状结构明显、空间分布均匀，晶粒大小比较均一，在 80 nm 左右，随着浓度的增加颗粒的粘连越来越明显；就气孔率观察，可以很容易地看出在掺杂浓度为 $x=0.9$ 时薄膜的气孔率是最低的，这时的薄膜最为致密。

利用紫外-可见分光光度计测试试样光学性能，作出 Fe-BTO 铁电薄膜紫外-可见光吸收谱，以估算其的禁带宽度。图 4a 是试样在不同波长光下的透光率变化情况。透光率指的是透射光 I_t 占入射光 I_0 的比例的大小，用 T 表示，表示光对物质的透过程度，

$$T = \frac{I_t}{I_0} \quad (1)$$

透光率越大，薄膜对该波长的吸收越小；反之，透光率越小，薄膜对该波长的吸收越大。图 4b 是试样在不同波长光下的吸光度的变化情况。透光率的负对数称为吸光度，用 A 表示，表示物质对光的吸收程度：

$$A = -\lg T = \lg \frac{I_0}{I_t} \quad (2)$$

吸光度越大表示物质在该波段的吸光能力越强。

通过试样透光率和吸光度的图谱可以看出，未掺杂的 BTO 铁电薄膜吸收边在 400 nm 附近，而所制得的铁电薄膜吸收边大概在 450 nm，粗略地说明此次掺杂 Fe 元素能够将 BTO 铁电薄膜的吸收边提高 50 nm 左右。为了获得更直观的数据，做如下变换。根据

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad (3)$$

对光的波长 λ 进行换算，转换成光的频率 ν ，其中， c 为光速，并作出 $(ah\nu)^2$ 为纵轴、 $h\nu$ 为横轴的图像，根据

$$(ah\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (4)$$

其中， a 为吸收系数， $h\nu$ 为光子能量，图 4c 曲线与横轴的截距就是光学带隙 E_g 。观察所做截距可以得知，在同一条件下未掺杂的 BTO 铁电薄膜的带隙宽度在 3.34 eV 左右；在 BTO 中掺杂 Fe 时， $x=0.8, 0.9, 1.0, 1.1, 1.2$ 时对应带隙宽度分别为 3.15、3.07、3.18、3.15、3.12 eV。

由图 4d 观察带隙的宽度随掺杂浓度的变化可以找到这样的规律：在掺杂浓度 $x=0.9$ 到 $x=1.0$ 范围之外铁电薄膜的光学带隙宽度都是随着掺 Fe 浓度的增大而逐渐减小；而在掺杂浓度 $x=0.8$ 到 $x=1.0$ 范围之内，似乎存在一个最小值。据此分析，这种情况可能是由于掺杂浓度在 $x=0.9$ 附近，铁电薄膜的结晶度或相的纯度达到了一

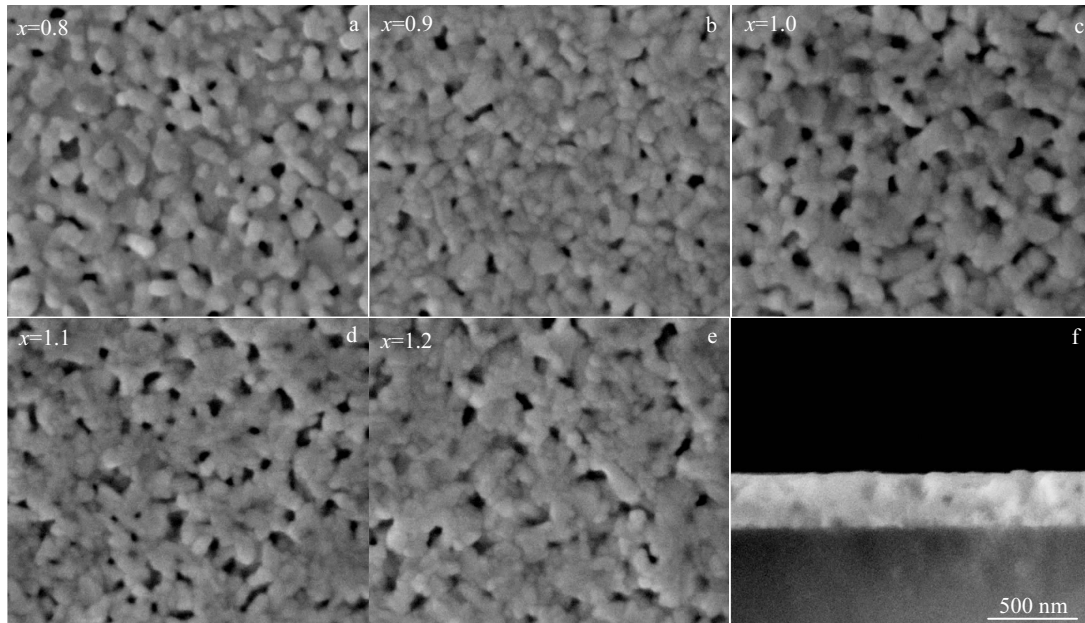


图 3 不同 Fe 掺杂量下 BTO 铁电薄膜的 SEM 图像及 Fe 掺杂量在 0.9 时薄膜侧面 SEM 图像

Fig.3 SEM images of BTO ferroelectric thin films with different Fe contents: (a) $x=0.8$, (b) $x=0.9$, (c) $x=1.0$, (d) $x=1.1$, and (e) $x=1.2$; (f) SEM image of the film side with Fe content $x=0.9$

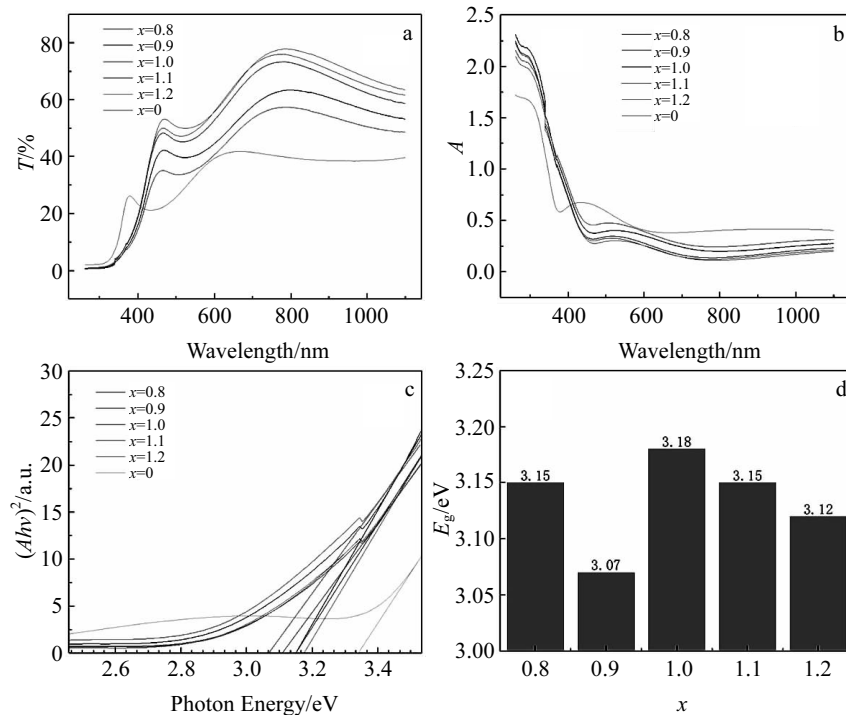


图 4 不同 Fe 掺杂量下 BTO 铁电薄膜的透射光谱、吸收光谱、带隙计算坐标转换图和带隙大小

Fig.4 Transmission spectra (a), absorption spectra (b), coordinate conversion diagram of band gap calculation (c) and band gap (d) of BTO ferroelectric thin films with different Fe contents

个最优值，使得带隙降到一个极小值；而 $x=1.0$ 之后随浓度而降低的带隙可能单纯是由 Fe 含量增加导致的。

3 结 论

1) 通过溶胶-凝胶法制备的 Fe-BTO，掺 Fe 浓度在 $x=0.8$ 到 $x=1.2$ 区间内并不会改变基体结构，所制备的薄膜网状结构明显、空间分布均匀，晶粒大小比较均一。

2) 在掺杂浓度为 $x=0.9$ 时薄膜的气孔率是最低的，这时的薄膜最为致密，对应带隙宽度 3.07 eV、相较于同一条件下制备的 BTO 带隙降低了约 10%。

3) 就掺 Fe 减小的带隙而言，铁电薄膜的带隙宽度仍然较大，对可见光的利用率依然很小，这可以再从不同的掺杂方式和制备方法着手加以研究和改进。

参考文献 References

- [1] Liu Y, Wang S F, Chen Z J *et al.* *Science China Materials*[J], 2016, 59(10): 851
- [2] Lin Z B, Cai W, Jiang W H *et al.* *Ceramics International*[J], 2013, 39(8): 8729
- [3] Zhong Weilie(钟维烈). *Ferroelectric Physics(铁电体物理学)*[M]. Beijing: Science Press, 1996

- [4] Scott J F. *Science*[J], 2007, 315(5814): 954
- [5] Cui Z M, Yang H, Zhao X X. *Materials Science and Engineering B*[J], 2018, 229: 160
- [6] Pradhan L K, Pandey R, Kumar S *et al.* *Journal of Physics D: Applied Physics*[J], 2018, 51(37): 375 301
- [7] Park B H, Kang B S, Bu S D *et al.* *Nature*[J], 1999, 401(6754): 682
- [8] Hu S H, Chen J, Hu Z G *et al.* *Materials Research Bulletin*[J], 2004, 39(9): 1223
- [9] Roselin A A, Anandhan N, Dharuman V. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*[J], 2018, 29(14): 12 036
- [10] Riaz S, Majid F, Shah S M H *et al.* *Indian Journal of Physics*[J], 2014, 88(10): 1037
- [11] Yue J S, Chen Y Q, Li L W *et al.* *Journal of Sol-Gel Science and Technology*[J], 2017, 83(3): 647
- [12] Wright J D, Sommerdijk N A J M. *Sol-gel Materials: Chemistry and Applications*[M]. Boca Raton: CRC Press, 2018
- [13] Yao L L, Zhu K J. *Modern Physics Letters B*[J], 2016, 30(13): 1650157
- [14] Díaz-Parralejo A, Ortiz A L, Caruso R *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2011, 205(11): 3540

Optical Properties of Iron-Doped Bismuth Titanate Synthesized by Sol-Gel Process

Wang Yaozu¹, Wang Jiabang¹, Yang Hui¹, Guo Xingzhong¹, Yang Feng²

(1. Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

(2. University of Jinan, Jinan 250022, China)

Abstract: BTO ferroelectric thin films with different doping concentrations of Fe were prepared by sol-gel method to reduce the optical band gap. In order to study impact of Fe doping concentration on photovoltaic effect of ferroelectric thin film, the film composition, microstructure, band gap and other factors were characterized. Results show that the doped Fe with concentration ($\text{Bi}_4\text{Ti}_3-x\text{Fe}_x\text{O}_{12}$) changing from $x=0.8$ to $x=1.2$ does not transform the matrix structure of BTO. The doped film has good crystallinity, obvious reticular structure, well-proportioned spatial distribution and uniform grain size. The Fe-BTO ferroelectric thin films prepared by sol-gel method can significantly tune its band gap.

Key words: ferroelectric film; Fe-BTO; sol-gel

Corresponding author: Guo Xingzhong, Ph. D., School of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, P. R. China, Tel: 0086-571-87953313, E-mail: msewj01@zju.edu.cn