

掺镧 BiFeO₃ 薄膜的制备及光伏特性研究

谢益骏, 郭益平, 董 文, 郭 兵, 李 华, 刘河洲

(上海交通大学 材料科学与工程学院, 金属基复合材料国家重点实验室, 上海 200240)

摘 要: 采用溶胶-凝胶法, 用乙二醇甲醚作溶剂溶解 Bi(NO₃)₃、Fe(NO₃)₃ 和 La(NO₃)₃ 制备前体溶液, 通过化学溶液沉积法在 FTO 导电玻璃基板上合成 La³⁺ 掺杂的 BiFeO₃(BFO) 薄膜, 并研究了 La³⁺ 掺杂对 BiFeO₃ 的能带及其光伏性能的影响。BiFeO₃ 薄膜呈多晶钙钛矿结构, 且随着 La³⁺ 掺杂量的增加, BiFeO₃ 的晶格常数依次递减。掺杂 10% La³⁺ 的 BiFeO₃ 的能隙比未掺杂时稍有减小, 为 2.71 eV, 随着 La³⁺ 掺杂量的增加, BiFeO₃ 的能隙增加到 2.76 eV。采用改良法制备的 La³⁺ 的掺杂量为 10% 的 BiFeO₃ 薄膜的最大开路电压为 0.4 V, 具有良好的光伏性能。

关 键 词: 溶胶-凝胶法; 铁酸铋; 开路电压; 镧掺杂

中图分类号: TB34 文献标识码: A

Preparation of La-doped BiFeO₃ Thin Film and Its Photovoltaic Properties

XIE Yi-Jun, GUO Yi-Ping, DONG Wen, GUO Bing, LI Hua, LIU He-Zhou

(State Key Laboratory of Metal Matrix Composites, School of Materials Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: The La³⁺ doped BiFeO₃ (BFO) thin films were fabricated by Sol-Gel method. The precursor solution was synthesized by dissolving Bi(NO₃)₃, Fe(NO₃)₃ and La(NO₃)₃ in 2-methoxyethanol and BiFeO₃ thin films were grown by chemical solution deposition on fluorine doped tin oxide (FTO) glass substrate. The influence of La³⁺ doping on the band gap and photovoltaic properties of BiFeO₃ was studied. The BiFeO₃ thin films exhibited polycrystalline-phase perovskite structure. The lattice parameter of BiFeO₃ decreased with La³⁺ addition increasing. The band gap of BiFeO₃ doped with 10% La³⁺ doping was 2.71 eV, a little smaller than that of the undoped one. The bandgap of BiFeO₃ increased to 2.76 eV with the increase of La³⁺ doping. The maximal open circuit voltage of 10% La³⁺-doped BiFeO₃ prepared by modified method reached 0.4 V, showing good photovoltaic properties.

Key words: Sol-Gel method; bismuth ferrite; open circuit voltage; lanthanum doping

随着工业化的发展, 人们开始大量应用能源来发展经济。不可再生能源如石油, 天然气, 煤炭储量日益减少, 因此人们需要发展新的能源, 如太阳能。传统的单晶太阳能电池生产能耗很大, 生产成本低。CdTe 等薄膜太阳能电池降低了成本和能耗, 但其含有有毒元素, 不宜大规模推广。BiFeO₃(简称 BFO) 薄膜材料由于其原材料来源广、生产成本低、光伏电压输出高且电压可调, 引起越来越多研究人

员的兴趣^[1-2]。BFO 是铁电材料, 有很高的剩余极化强度, 而且具有铁电和反铁磁特性, 是一种很有应用价值的多铁材料^[3]。最近的研究表明, 它还是一种潜在的光伏材料, 它的光伏特性来源于铁电极化^[4]。与传统的太阳能电池相比, 铁电材料的内建电场更大而且覆盖范围更广, 且不受载流子扩散机制影响, 不存在能障的影响, 输出电压可以更高^[5-6]。然而 BiFeO₃ 等铁电材料具有较大的漏电流, 往往得不到

收稿日期: 2012-05-08; 收到修改稿日期: 2012-07-18

基金项目: 国家自然科学基金(11074165) National Natural Science Foundation of China (11074165)

作者简介: 谢益骏(1990-), 男, 学士. E-mail: billyxieyi1990@gmail.com

通讯作者: 郭益平, 副教授. E-mail: ypguo@sjtu.edu.cn

很高的光电转化效率^[2]。另外, Bi 元素在制备过程中较容易挥发, 最后得到的产物可能不满足预想的化学计量比。根据研究报道, 引入 La、Nd 等稀土元素可以抑制 Bi 的挥发^[7], 在提高其铁磁性和铁电性, 降低漏电流和介电损耗方面都有很大的作用。在 BFO 中掺杂 Mn、Co 等元素能够调节 BFO 等铁电材料的能隙^[8-9], 造成其导带能级分裂, 从而降低铁电材料的能隙。铁电材料的能隙与太阳光谱相匹配会有利于其获得较高的光电转化效率。同时, 能隙较小的光伏材料能够吸收更多的光子, 并转化为自由载流子, 提升材料的光伏性能。目前大多数研究着眼于掺杂 La³⁺对 BFO 铁电性能的影响, 而有关于掺杂 La³⁺能够改善 BFO 光伏性能的报道较少。本工作采用溶胶-凝胶法合成 La³⁺掺杂的 BiFeO₃ 薄膜, 并研究了掺 La³⁺对 BiFeO₃ 薄膜光伏性能的影响。

1 实验

1.1 样品制备

称取所需质量的 Bi(NO₃)₃·5H₂O 和 Fe(NO₃)₃·9H₂O 溶解在 30 mL 的乙二醇甲醚(HOCH₂CH₂OCH₃)中, 得到 0.2 mol/L 的纯 BFO 前体溶液, 溶液呈棕黄色, 澄清透明。

将一定量的 La(NO₃)₃·6H₂O 与 Bi(NO₃)₃·5H₂O 和 Fe(NO₃)₃·9H₂O 混合, 同样溶解于 30 mL 的乙二醇甲醚, 得到 0.2 mol/L 的含 La³⁺的 BFO 前体溶液, 溶液呈深棕黄色。

实验采用旋涂法结合快速退火工艺制备 BiFeO₃ 薄膜, 并采用常规方法和改良法分别进行实验。基板使用的是 FTO(掺氟的氧化锡透明导电玻璃), 甩胶机是 KW-4A 型台式匀胶机。匀胶条件为: 先用 1000 r/min 的转速下匀胶 10 s 后再用 3000 r/min 的转速下匀胶 30 s。每次匀胶结束后将涂有前体溶液的 FTO 基板放在加热铝板上先用 200℃ 加热 1 min 以去除溶剂, 再经 350℃ 焙烧 5 min。采用常规方法时, 镀每层膜时均使用掺有 La³⁺的 BFO 溶液; 采用改良法时, 上一层用纯 BFO 溶液(不含 La³⁺), 下一层用掺杂 La³⁺的 BFO 溶液, 交替进行 5 次(共 10 层)。两种方法都在每两层间进行一次快速退火。快速退火工艺是在 O₂ 气氛下用 RTP-500 型快速退火设备退火, 退火温度是 550℃, 退火时间为 5 min。最后得到 10 层 La³⁺掺杂的 BFO 薄膜。

将制备好的镀有 La³⁺掺杂 BFO 薄膜的 FTO 基板在掩模板的遮挡下用小型离子溅射仪上在薄膜表面上沉积 0.5 mm×0.5 mm 的 Au 电极, 用于光伏性

能的测定。

1.2 材料表征

薄膜物相在 D/max2550VL/PC 型 X 射线衍射仪上测定, 用 Cu Kα 辐射, 管电压为 35 kV, 管电流为 200 mA, 扫描速度 0.05°/s。光学性质用紫外-可见光分光光度计(UV-visible spectrophotometer)进行测试, 扫描范围为 300~1100 nm。光伏性能以及光响应性能使用 KEITHLEY 2400 数字源表进行表征。

2 结果分析与讨论

2.1 La³⁺掺杂对 BiFeO₃ 晶体结构的影响

图 1 给出了不同 La 含量的 BFO 薄膜的 XRD 谱图。根据衍射峰判断, 掺 La³⁺之后, BFO 仍保持钙钛矿结构, 且为纯相, 结晶度良好。且在 2θ=28.9° 没有发现富铁相(Bi₂Fe₄O₉)的存在, 说明 La 的掺杂能够抑制第二相的生长。固定(200)峰, 随着 La³⁺掺杂量的增加, 峰位逐渐向大角度方向偏移, 根据布拉格衍射公式 $2d\sin\theta=\lambda$ 计算可知, 晶格常数逐渐减小, 当 La 掺杂量分别为 10%、15%、20%时, 其晶格常数依次为 0.3959、0.3952、0.3946 nm, 都比标准值 0.396 nm^[10]小。由于 La³⁺与 Bi³⁺半径相近(分别是 0.116 和 0.117 nm^[3]), La³⁺倾向于取代 Bi³⁺的晶格位置, 使点阵常数发生变化。且随着 Bi³⁺掺杂量的增加, (200)峰逐渐宽化。根据 Scherrer 公式^[11]

$$l = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

其中 β 是峰的半高宽, l 是晶粒尺寸, 峰越宽, 晶粒越细小, 掺杂 La³⁺能细化 BFO 晶粒。

图 2 是纯 BFO 和掺杂 La³⁺的 BFO 薄膜的 SEM 图片, 对比可以发现掺入 10% La³⁺后, BFO 薄膜的晶粒尺寸变小, 这与 Scherrer 公式的结果相符。

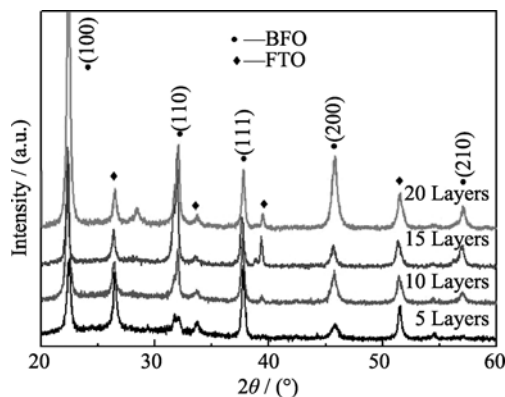


图 1 不同 La³⁺掺杂量的 BFO 薄膜的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of BFO thin films doped with different contents of La³⁺

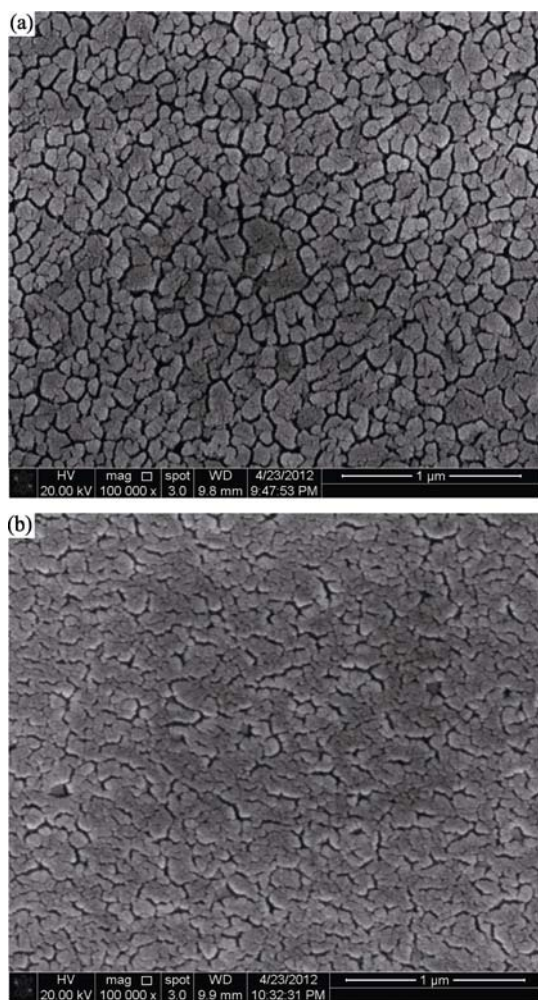


图2 (a)未掺杂和(b)掺杂 10%La³⁺的 BFO 薄膜的 SEM 照片
Fig. 2 SEM images of (a) undoped and (b) doped with 10% La³⁺ BFO films

2.2 La³⁺掺杂对 BiFeO₃ 透射率的影响

图3是掺入La³⁺的BFO薄膜的光学透过率曲线,由图可见,所有样品对光的透射都始于450 nm (对应的光子能量约为2.76 eV,与BFO薄膜的理论能隙相吻合)。每个样品的光学透过率曲线开始阶段都

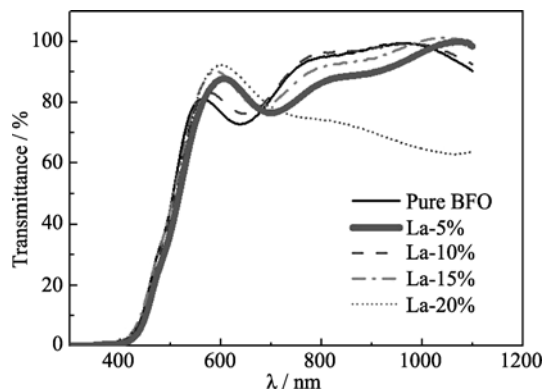


图3 不同La³⁺掺杂量的BFO薄膜的光学透过率曲线
Fig. 3 Transmission spectra of BFO thin films doped with different contents of La³⁺

有一个较陡的线性段,这表明BFO薄膜是直接能隙半导体^[10]。吸收峰随着La³⁺掺杂量的变化会发生红移,这意味着BFO薄膜的能隙可能会随着La³⁺掺杂量的变化而变化。掺20%La³⁺的BFO薄膜在长波段处的透过率比纯的BFO薄膜透过率要低。一般而言,材料的透过率取决于缺陷的数量、表面粗糙度以及不纯物杂质的数量^[7],以上因素都会造成载流子的散射和吸收,致使材料的透过率降低。

透过率的降低也可能是由于晶界散射的作用,根据前文关于XRD的分析,随着La³⁺掺杂量的增加,晶粒产生细化,晶界散射作用增强。尽管BFO在长波段处(>800 nm)的透过率普遍较高(80%~90%),但BFO光伏性能取决于对可见光的吸收率,从图中可见光范围内的透过率曲线可以发现,只有当光波长为600 nm左右时,透过率才超过80%,600 nm以下波长的光学透过率都较低,说明吸收较好,因此掺杂La³⁺的BFO薄膜可以用作光伏材料。

2.3 La³⁺掺杂对 BiFeO₃ 能隙的影响

能隙可以由经典的Tauc方程得到:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n \quad [12-15] \quad (2)$$

其中A是一个常数, $h\nu$ 是光子的能量, E_g 是材料的能隙, α 是吸收因数, $\alpha = -(1/t) \ln T$, T是透射率, t是薄膜的厚度。对于直接能隙半导体, $n=1/2$ 。因此可以利用 $(\alpha h\nu)^2$ 对 $h\nu$ 作图来计算BFO薄膜的能隙(图4)。

由图4作曲线线性段的切线与x轴的截距得到BFO薄膜的能隙,可以发现,掺杂La³⁺以后,BFO薄膜的能隙变化幅度很小,掺杂10%La³⁺的BFO薄膜的能隙最小(2.71 eV),与纯BFO的能隙(2.74 eV)相差不大。掺杂15%和20%La³⁺的BFO薄膜的能隙有一定程度的增大(分别为2.74和2.76 eV),这可以由晶格常数的变化来解释。由于La³⁺的离子半径小

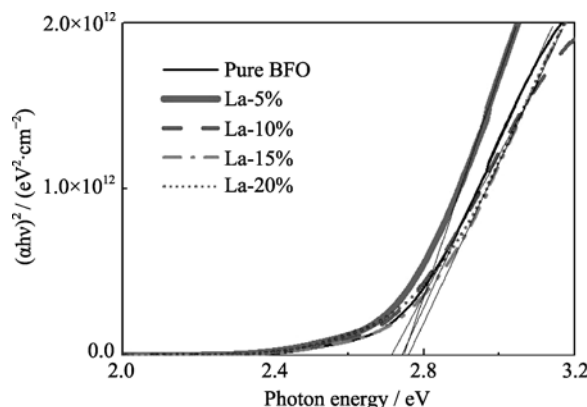


图4 不同La组分的BFO薄膜的能隙表征图
Fig. 4 Plots of $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ for BFO thin films doped with different contents of La³⁺

于 Bi³⁺ 的离子半径, 所以掺入一定量的 La³⁺ 后, La³⁺ 取代 Bi³⁺ 会使 BFO 的晶格常数变小, 而晶格常数变小会导致其能隙变大^[10]。

2.4 La³⁺ 掺杂对 BiFeO₃ 光伏效应的影响

图 5 表征了 La³⁺ 掺杂量对 BFO 薄膜光伏性能的影响, 当 La³⁺ 掺杂量达到 10% 时, 开路电压达到最大值 0.3 V。再继续掺 La³⁺, BFO 的薄膜开路电压变小。较高的开路电压值(同条件下未掺杂的 BFO 的开路电压只有 0.22 V)表明掺杂适当量的 La³⁺ (10%) 能够提高 BFO 的光伏效应。这可能是由于掺入 La 能够减小氧空位缺陷浓度^[16]或调节金属氧化物半导体的能隙^[8], 使更多的自由载流子能够有效地参与到导电过程中去, 从而提高开路电压。由 2.3 节的分析可知, 掺杂 La³⁺ 对 BFO 薄膜能隙的影响十分有限, 因此改善 BFO 光伏性能的原因可能是氧空位浓度的降低。根据文献, BFO 薄膜中 Fe 是有多价态的 (Fe²⁺ 和 Fe³⁺), 为了保持电中性, BFO 薄膜中产生了氧空位缺陷^[17]。

这些氧空位缺陷会作为复合中心, 吸引光激发产生的自由载流子并发生复合, 从而减小开路电压。掺入 La³⁺, BFO 薄膜中的氧缺陷被 La³⁺ 中和, 这可能是由于部分 La³⁺ 取代了 Fe²⁺, 补充了正电荷, 从而氧空位缺陷得以减少。掺入 15% 和 20% 的 La³⁺ 后, BFO 薄膜晶格常数变小, 晶格点阵畸变增加, 产生新的应力应变中心, 作为新的复合中心吸引电子空穴对, 致使开路电压变小。

为了进一步增大 BFO 薄膜的开路电压, 本研究引入了改良法(见实验部分)。图 6 是使用改良法得到 BFO 薄膜的 $J-V$ 曲线, 可以看出, 经过光伏性能测试, 其最高开路电压达到了 0.4 V。这可能是由于引入 BFO 薄膜层之后, 有利于减小因掺入 La³⁺ 而产生的附加晶格畸变, 起到了缓冲层的作用, 减少了

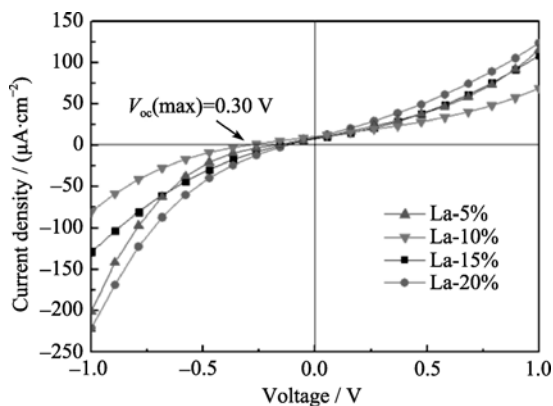


图 5 不同 La 组分的 BFO 薄膜的 $J-V$ 曲线

Fig. 5 $J-V$ curves of BFO thin films doped with different contents of La³⁺

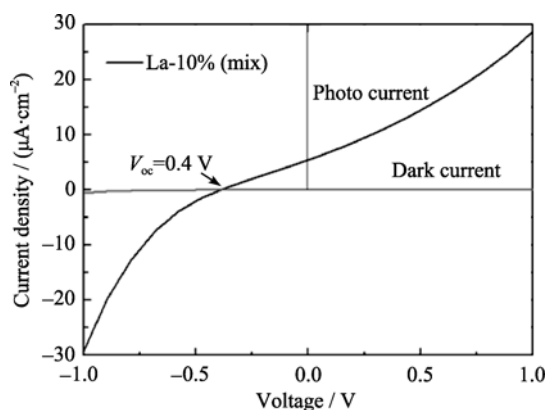


图 6 改良法制备的 BFO 薄膜在暗场和明场下的 $J-V$ 曲线
Fig. 6 $J-V$ curve of BFO thin film using the modified method under dark and white light illumination

表面和内部的晶格缺陷, 增加了开路电压。暗电流数值接近 0 ($\sim 10^{-2}$), 基本可以忽略不计, 光伏性能较好。

通过改良法得到的开路电压(0.4 V)与之前文献报道的用石墨烯做电极的多晶 BFO 薄膜的开路电压值(~ 0.44 V)^[18]接近, 并超过了用射频磁控溅射法合成的 ITO/BFO/SRO 异质结单晶外延膜的开路电压值(~ 0.3 V)^[4]。根据理论计算, 以 Au 为顶电极, FTO 为底电极的 BiFeO₃ 薄膜的理论开路电压值为 0.8 V ($\Phi_{\text{external}} = \Phi_{\text{Au}} - \Phi_{\text{FTO}} = 0.8$ eV, 其中 Φ_{Au} 、 Φ_{FTO} 分别是 Au 和 FTO 的功函数)考虑到界面效应以及电极接触电阻, 实际开路电压一般小于 0.8 V。尽管实验得到的不是单晶 BiFeO₃ 薄膜, 考虑到 FTO 基板较低的生产成本以及溶胶-凝胶法较为简单的操作步骤, 从总体上看, 利用溶胶-凝胶法在 FTO 基板上合成 BiFeO₃ 薄膜比磁控溅射和化学气相沉积等方法生产成本低, 有利于进一步推广使用。

图 7 是掺杂 La³⁺ 的 BFO 薄膜的光响应曲线。BFO 薄膜的光响应性能较好, 在持续光照下光电流

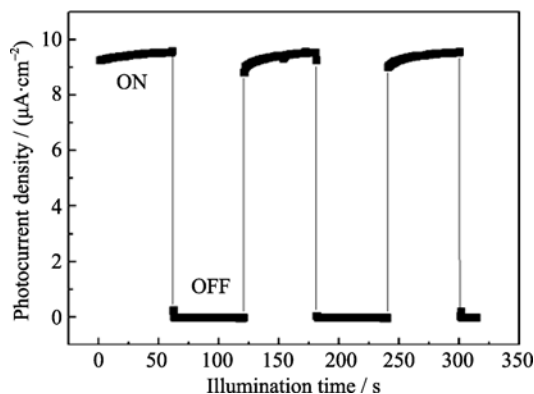


图 7 改良法制备的 BFO 薄膜随光通断变化的 $j-t$ 曲线

Fig. 7 Time dependence of zero bias photocurrent density with light ON and OFF of BFO thin film using the modified method

密度稳定,且可重复,对光反应迅速,是潜在的光敏器件材料。

3 结论

用溶胶-凝胶法在 550℃ 的快速退火条件下,在 FTO 透明导电玻璃上制备了掺杂 La^{3+} 的 BiFeO_3 薄膜,并讨论了 La^{3+} 的掺杂量对 BiFeO_3 薄膜能带以及光伏性能的影响。XRD 的测试结果表明, La^{3+} 的掺入使钙钛矿结构的 BiFeO_3 晶格常数变小,这可能是导致 BiFeO_3 能隙变大的原因。通过改良法制备的掺杂 10% La^{3+} 的 BiFeO_3 薄膜,其最大开路电压值达到 0.4 V,这可归因于 La^{3+} 的掺入填充了氧缺陷,减小了暗场电流以及纯 BFO 作为缓冲层的作用。 La^{3+} 的掺入能够有效提高 BiFeO_3 薄膜的光伏性质,并为 BiFeO_3 薄膜在光电领域内的进一步应用打下了基础。

参考文献:

- [1] Choi T, Lee S, Choi Y J, *et al.* Switchable ferroelectric diode and photovoltaic effect in BiFeO_3 . *Science*, 2009, **324**(5923): 63–66.
- [2] Huang H. Ferroelectric photovoltaics. *Nature Photonics*, 2010, **4**: 134–135.
- [3] Catalan C, Scott J F. Physics and applications of bismuth ferrite. *Adv. Mater.*, 2009, **21**(24): 2463–2485.
- [4] Ji W, Yao K, Liang Y C. Bulk photovoltaic effect at visible wavelength in epitaxial ferroelectric BiFeO_3 thin films. *Adv. Mater.*, 2010, **22**(15): 1763–1766.
- [5] Nechache R, Harnagea C, Licoccia S, *et al.* Photovoltaic properties of $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$ epitaxial thin films. *Appl. Phys. Lett.*, 2011, **98**(20): 1–3.
- [6] Qin M, Yao K, Liang Y C. High efficient photovoltaics in nano-scaled ferroelectric thin films. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, **93**(12): 1–3.
- [7] Gaur A, Singh P, Choudhary N. Structural, optical and magnetic properties of Nd-doped BiFeO_3 thin films prepared by pulsed laser deposition. *Physica B*, 2011, **406**(10): 1877–1882.
- [8] Choi W S, Chishilm F M, Singh D J, *et al.* Wide bandgap tunability in complex transition metal oxides by site-specific substitution. *Nature Communications*, 2012, **3**(689): 1–6.
- [9] Xu X S, Ihlefeld J F, Lee J H, *et al.* Tunable band gap in $\text{Bi}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{O}_3$ films. *Appl. Phys. Lett.*, 2010, **96**(19): 1–3.
- [10] Yan F, Zhu T J, Lai M O, *et al.* Enhanced multiferroic properties and domain structure of La-doped BiFeO_3 thin films. *Scr. Mater.*, 2010, **63**(7): 780–783.
- [11] Cullity B D. Elements of X-ray Diffraction. Addison-Wesley, 1970: 102.
- [12] Mane R S, Sankapal B R, Lokhande C D. Thickness dependent properties of chemically deposited As_2S_3 thin films from thioacetamide bath. *Mater. Chem. Phys.*, 2000, **64**(3): 215–221.
- [13] Tauc J. Amorphous and Liquid Semiconductors. New York: Plenum Press, 1974: 171.
- [14] Callaway J. Quantum Theory of the Solid State. New York: Academic Press, 1974: 516.
- [15] Azam A, Jawad A, Ahmed A S, *et al.* Structural, optical and transport properties of Al^{3+} doped BiFeO_3 nanopowder synthesized by solution combustion method. *J. Alloys. Compd.*, 2011, **509**(6): 2909–2913.
- [16] Cheng Z, Wang X, Dou S. Improved ferroelectric properties in multiferroic BiFeO_3 thin films through La and Nb codoping. *Phys. Rev. B*, 2008, **77**(9): 1–4.
- [17] Azough F, Freer R, Thrall M, *et al.* Microstructure and properties of Co-, Ni-, Zn-, Nb- and W-modified multiferroic BiFeO_3 ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2010, **30**(3): 727–736.
- [18] Zang Y, Xie D, Wu X, *et al.* Enhanced photovoltaic properties in graphene/polycrystalline BiFeO_3 /Pt heterojunction structure. *Appl. Phys. Lett.*, 2011, **99**(13): 1–3.