

缺陷离子调控对BiFeO<sub>3</sub>-BaTiO<sub>3</sub>基钙钛矿材料的铁电光伏特性影响

朱立峰 潘文远 谢燕 张波萍 尹阳 赵高磊

Effect of regulation of defect ion on ferroelectric photovoltaic characteristics of BiFeO<sub>3</sub>-BaTiO<sub>3</sub> based perovskite materials

Zhu Li-Feng Pan Wen-Yuan Xie Yan Zhang Bo-Ping Yin Yang Zhao Gao-Lei

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 68, 217701 (2019) DOI: 10.7498/aps.68.20190996

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190996>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

多阶有序钙钛矿多铁性材料的高压制备与物性

High pressure synthesis and physical properties of multiferroic materials with multiply-ordered perovskite structure

物理学报. 2018, 67(15): 157505 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180878>

高居里温度铋层状结构钛钽酸铋(Bi<sub>3</sub>TiTaO<sub>9</sub>)的压电、介电和铁电特性

Piezoelectric, dielectric, and ferroelectric properties of high Curie temperature bismuth layer-structured bismuth titanate-tantalate (Bi<sub>3</sub>TiTaO<sub>9</sub>)

物理学报. 2019, 68(14): 147701 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190222>

铅基钙钛矿铁电晶体高临界转变温度的机器学习研究

High critical transition temperature of lead-based perovskite ferroelectric crystals: A machine learning study

物理学报. 2019, 68(21): 210502 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190942>

钙钛矿型氧化物非常规铁电研究进展

Recent progress of improper ferroelectricity in perovskite oxides

物理学报. 2018, 67(15): 157504 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180936>

多铁性钙钛矿薄膜的氧空位调控研究进展

Oxygen vacancies induced tuning effect on physical properties of multiferroic perovskite oxide thin films

物理学报. 2018, 67(15): 156101 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181028>

# 缺陷离子调控对 $\text{BiFeO}_3\text{-BaTiO}_3$ 基钙钛矿材料的铁电光伏特性影响\*

朱立峰<sup>1)</sup> 潘文远<sup>1)</sup> 谢燕<sup>1)</sup> 张波萍<sup>1)†</sup> 尹阳<sup>1)</sup> 赵高磊<sup>2)‡</sup>

1) (北京科技大学材料科学与工程学院, 北京 100083)

2) (中国科学院声学研究所, 北京 100190)

(2019年6月28日收到; 2019年8月29日收到修改稿)

$\text{BiFeO}_3\text{-BaTiO}_3$  铁电材料具有优异的压电和铁电性能, 近年来受到广泛的关注. 该材料既保持了  $\text{BiFeO}_3$  体系高的自发极化强度  $P_s$  的优点, 也克服了  $\text{BiFeO}_3$  体系难以合成纯钙钛矿相等缺点, 被认为是非常有前景的铁电、压电以及光伏材料. 本文采取传统固相法制备了  $\text{Bi}(\text{Fe}_{0.96}\text{Mg}_{0.02-x}\text{Ti}_{0.02+x})\text{O}_3\text{-}0.3\text{BaTiO}_3$  铁电陶瓷, 并揭示了  $\text{Mg}^{2+}/\text{Ti}^{4+}$  比例的变化对该陶瓷样品的铁电和压电以及光电性能的影响. 由于  $\text{Ti}^{4+}$  取代  $\text{Mg}^{2+}$  产生电子, 导致陶瓷样品的导电性能增加, 压电和铁电性能出现恶化, 其压电系数  $d_{33}$  从  $x=0$  的 195 pC/N 下降至  $x=0.02$  时的 27 pC/N. 与之相反的是,  $\text{Ti}^{4+}$  取代  $\text{Mg}^{2+}$  拓宽了陶瓷样品的光吸收范围, 使陶瓷样品的禁带宽度由  $x=0$  的 1.954 eV 下降至  $x=0.02$  时的 1.800 eV. 由于偶极子翻转构建的内偏电场和禁带宽度的降低等方面的相互作用, 陶瓷样品的光电流密度  $J$  由  $x=0$  时的 3.71 nA/cm<sup>2</sup> 增加至  $x=0.02$  时的 32.45 nA/cm<sup>2</sup>.

**关键词:** 铁酸铋, 铁电材料, 光伏特性, 钙钛矿结构

**PACS:** 77.90.+k, 78.56.-a, 74.62.Dh

**DOI:** 10.7498/aps.68.20190996

## 1 引言

铁电材料是指在一定温度范围内具有自发极化的材料, 且该材料的自发极化方向在电场的作用下能实现翻转<sup>[1,2]</sup>. 这一独特的性质赋予了铁电材料丰富的物理内涵, 除了具备铁电性之外, 还具有压电性、介电性、热释电性、光电效应、声光效应、光折变效应以及非线性光学效应等众多性能. 自从 2009 年 Choi 等<sup>[3]</sup> 在《Science》首次报道了  $\text{BiFeO}_3$  材料中具有光伏效应以来, 铁电材料的光伏特性引起了研究者的极大关注. 尤其是  $\text{BiFeO}_3$  铁电材料, 其具有高的自发极化强度 ( $P_s =$

60—140  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ) 和相对较小的带隙宽度 ( $E_g = 2.31\text{—}2.67$  eV)<sup>[4-7]</sup>, 被认为是有潜力的铁电光伏材料. 然而, 目前关于  $\text{BiFeO}_3$  体系的研究主要集中在薄膜<sup>[3,8,9]</sup>, 而对其陶瓷或者单晶的铁电和压电以及光伏性能报道较少, 主要原因是合成纯钙钛矿相的  $\text{BiFeO}_3$  陶瓷块体尤其困难, 且陶瓷块体中易出现  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$  和  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  等杂相. 这些杂相的出现严重影响了陶瓷样品的铁电、压电以及光伏性能.

近年来,  $\text{BiFeO}_3\text{-BaTiO}_3$  (BF-BT) 基铁电陶瓷由于具有优异的压电和铁电性能, 以及高居里温度  $T_C$  受到研究者的广泛关注<sup>[10-19]</sup>. 该材料既保持了  $\text{BiFeO}_3$  体系高的自发极化强度  $P_s$  的优点, 也克服了  $\text{BiFeO}_3$  体系难以合成纯钙钛矿相等缺

\* 中央高校基本科研业务费 (批准号: FRF-TP-18-005A2) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: bpzhang@ustb.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: zhaogaolei@mail.ioa.ac.cn

点, 被认为是非常有前景的铁电材料和压电材料. 例如: Lee 等<sup>[10]</sup> 采用水淬冷的工艺获得了  $d_{33} = 240$  pC/N 的  $0.67\text{Bi}_{1.05}\text{FeO}_3\text{-}0.33\text{BT}$  (BF33BT) 陶瓷,  $d_{33} = 324$  pC/N 的  $0.97(0.67\text{Bi}_{1.05}\text{FeO}_3\text{-}0.33\text{BT})\text{-}0.03\text{Bi}_{1.05}(\text{Zn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$  (BF33BT-3BZT) 陶瓷以及  $d_{33}$  值高达 402 pC/N 的  $0.67\text{Bi}(\text{Fe}_{0.97}\text{Ga}_{0.03})\text{O}_3\text{-}0.33\text{BT}$  (BF33BT-3BG) 基压电陶瓷; Li 等<sup>[20]</sup> 报道了在  $0.75\text{BF}\text{-}0.25\text{BT} + x\text{Bi}_2\text{O}_3 + 0.6$  wt%  $\text{MnO}_2$  体系中, 采用过量 Bi 补偿以及少量的  $\text{MnO}_2$  掺杂有效地改善了 BF-BT 压电固溶体的铁电和压电性能, 且在  $x = 0.01$  时  $d_{33}$  达到最大值 114 pC/N; Yang 等<sup>[21]</sup> 采用少量的  $\text{MnO}_2$  和  $\text{CuO}$  共掺杂 BF-BT 体系获得了压电性能  $d_{33} = 170$  pC/N 优异的铁电陶瓷. 本课题组<sup>[11]</sup> 先前研究报道了采用复合离子  $(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})^{3+}$  取代部分  $\text{Fe}^{3+}$  离子, 有利于  $0.7\text{Bi}(\text{Fe}_{0.96}\text{Mg}_{0.02}\text{Ti}_{0.02})\text{O}_3\text{-}0.3\text{BaTiO}_3$  (BFMT-BT) 陶瓷压电和铁电性能的提高, 其压电系数  $d_{33}$  高达 172 pC/N 和剩余极化  $P_r$  为  $23.5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ . 这些研究均揭示了 BF-BT 陶瓷在铁电和压电方面的应用潜力. 是否该体系也具有类似于  $\text{BiFeO}_3$  体系的优异光电性能? 目前尚未见有关 BF-BT 体系的光伏特性的文献报道. 此外, 是否通过缺陷离子调控也有利于增强 BF-BT 体系的光电性能? Pavana 等<sup>[22]</sup> 的研究指出在  $\text{BiFeO}_3$  薄膜中, 通过改变氧空穴的含量, 能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, 进而影响其光伏效应. Liu 等<sup>[23]</sup> 也指出调节  $\text{PbTiO}_3\text{-Bi}(\text{Ni}_{2/3+x}\text{Nb}_{1/3-x})\text{O}_{3-\delta}$  体系的氧空位浓度, 有利于提高该材料的光电性能. Xiao 等<sup>[24]</sup> 指出虽然氧空位的增加有利于降低  $(1-x)\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_{3-x}\text{Ba}(\text{Ti}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})\text{O}_{3-\delta}$  铁电材料的禁带宽度, 但是过多氧空位的存在严重影响材料的铁电和极化性能. 众所周知, 铁电材料的极化过程是实现其内部电偶极子翻转, 以及产生内偏电场的重要途径. 高的内偏电场更有利于促进铁电材料光生电子和空穴的分离. 然而当材料内部中存在过多缺陷离子时, 高的漏电流不利于陶瓷样品的极化和内偏电场的构建, 从而影响光生电子和空穴的分离, 不利于光电性能提高. 因此合适的缺陷离子调控是实现高光电性能的重要途径. 本研究选取位于准同型相界线附近的 BFMT-BT 为研究对象, 分析由 Mg/Ti 比例变化所产生的缺陷离子浓度变化对  $0.7\text{Bi}(\text{Fe}_{0.96}\text{Mg}_{0.02-x}\text{Ti}_{0.02+x})\text{O}_3\text{-}0.3\text{BaTiO}_3$

( $\text{BFM}_{0.02-x}\text{T}_{0.02+x}\text{-BT}$ ) 陶瓷的铁电和压电, 以及光伏性能的影响, 并指出极化条件对其光生电流的影响.

## 2 实验材料与方法

采用分析纯的  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{BaTiO}_3$  为原料, 按照  $0.7\text{Bi}(\text{Fe}_{0.96}\text{Mg}_{0.02-x}\text{Ti}_{0.02+x})\text{O}_3\text{-}0.3\text{BaTiO}_3$  ( $\text{BFM}_{0.02-x}\text{T}_{0.02+x}\text{-BT}$ ) 体系的化学计量比进行称量. 先后经过球磨,  $800^\circ\text{C}$  下焙烧, 保温 6 h, 再球磨, 压片和在  $1000^\circ\text{C}$  烧结保温 3 h, 得到的陶瓷片经过打磨、抛光后, 将其中的一面焙银, 另外一面采用磁控溅射镀上 ITO 膜备用.

采用日本 Rigaku 公司生产的 2000 V 型 X 射线衍射仪 (XRD) 测试陶瓷样品的相结构. 测试陶瓷样品的相结构, 其参数设置为 Cu 靶、 $\lambda = 0.15406$  nm、 $\text{K}_\alpha$  射线. 采用德国蔡司生产的蔡司扫描电子显微镜 (SEM, EVO18) 测定陶瓷样品的微观结构. 采用美国 Radiant Technologies 公司生产的 RT6000 HVA 测试陶瓷样品的电滞回线. 采用中国科学院声学研究所生产的准静态  $d_{33}$  测量仪 ZJ-3A 测试陶瓷样品的压电系数  $d_{33}$ . 采用日本日立公司生产的紫外可见光光度计 Hitachi-3900 测试陶瓷样品的吸收光谱. 采用吉时利 Keithley 数字源表 2400, 并结合氙灯测试陶瓷样品的  $I$ - $V$  曲线.

## 3 实验结果

### 3.1 相结构

图 1 给出了  $\text{BFM}_{0.02-x}\text{T}_{0.02+x}\text{-BT}$  ( $0 \leq x \leq 0.02$ ) 基陶瓷的 XRD 图谱, 所有的样品均为纯的钙钛矿结构. 未发现任何杂相, 说明  $\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{Ti}^{4+}$  离子进入晶格中, 形成了稳定的固溶体. 当  $x = 0$  时, XRD 衍射图谱与  $R$  相的标准卡片 (PDF#73-0548) 相对应, 指示了其相结构为  $R$  相. 然而, 与  $R$  相标准卡片的不同是, 陶瓷样品的 XRD 图谱在  $2\theta = 20^\circ$  附近出现了两个衍射峰, 说明陶瓷样品相结构不是单一的  $R$  相, 而是  $R$ - $T$  两相共存. 该结果与我们先前报道的结果一致<sup>[11]</sup>. 随着  $x$  含量的增加, 位于  $2\theta = 20^\circ$  的双峰一直存在, 这说明所有样品均为  $R$  和  $T$  两相共存. 另外, 从图 1(b) XRD 放大图可知,  $x = 0$  时陶瓷样品的 (111) 与  $(1\bar{1}1)$  的峰强之比要高于  $R$  相标准卡片对

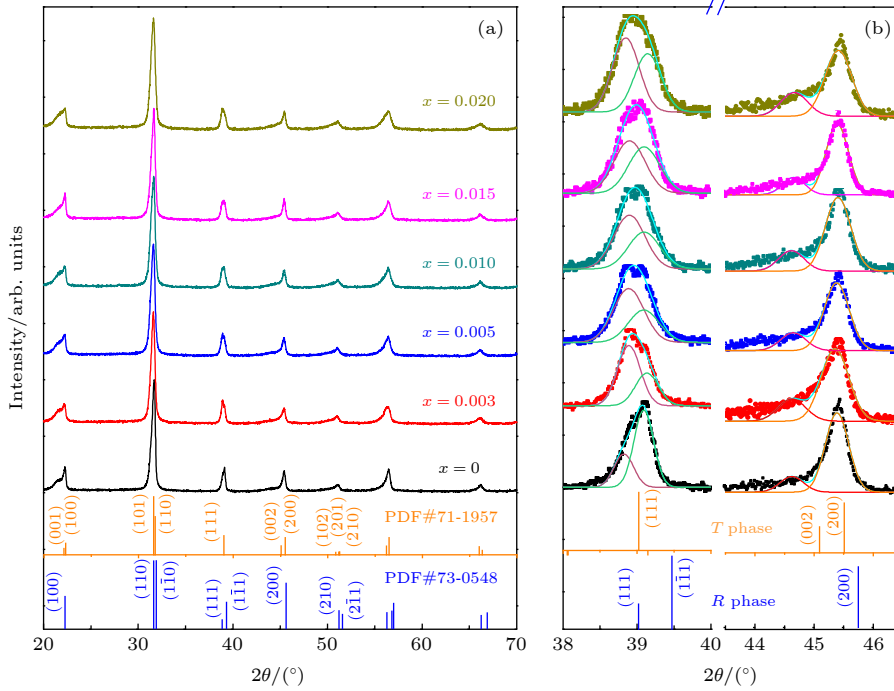


图 1 BFM<sub>0.02-x</sub>T<sub>0.02+x</sub>BT (0 ≤ x ≤ 0.02) 基陶瓷的 XRD 图谱 (a) 20°—70°; (b) 38°—40°, 43.5°—46.5°

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of BFM<sub>0.02-x</sub>T<sub>0.02+x</sub>BT ceramics with different  $x$  content (0 ≤  $x$  ≤ 0.02) in a selected  $2\theta$  range of 20°—70° (a), 38°—40° and 43.5°—46.5° (b).

应的 (111)<sub>R</sub> 与 (1̄1̄1)<sub>R</sub> 峰强之比 (约为 1/3), 以及位于 45° 出现了双峰. 这也进一步证实了陶瓷样品的相结构不是单一的 R 相, 而是 R-T 两相共存. 随着  $x$  含量的增加, (111)<sub>R</sub> 峰强增高, 且在  $x \geq 0.003$  时, (111)<sub>R</sub> 峰的强度要明显高于 (1̄1̄1)<sub>R</sub> 峰的强度, 这说明 R-T 两相比例发生了变化, 但是其相结构仍为 R-T 两相共存. 另外从图 1(b) 可以看出, 随着  $x$  含量的增加, 陶瓷样品衍射峰的峰位几乎保持不变. 众所周知, 离子半径较小的 Ti<sup>4+</sup> ( $r = 0.605 \text{ \AA}$ ) 取得离子半径较大的 Mg<sup>2+</sup> ( $r = 0.72 \text{ \AA}$ ), 将会引起晶胞体积变小. 根据布拉格定理  $2d\sin\theta = n\lambda$ , 衍射峰的峰位应该向大角度偏移. 然而, 在 BFM<sub>0.02-x</sub>T<sub>0.02+x</sub>BT 体系中衍射峰峰位的不变, 说明了该材料中存在另外一种能抵消晶胞体积变小的情况. Fe<sup>3+</sup> 的离子半径  $r$  为  $0.645 \text{ \AA}$ , 而 Fe<sup>2+</sup> 的离子半径  $r$  为  $0.78 \text{ \AA}$  离子. 当发生 Fe<sup>3+</sup> 离子向 Fe<sup>2+</sup> 离子的转变时, 将会引起晶胞体积变大, 进而可以抵消由 Ti<sup>4+</sup> 取代 Mg<sup>2+</sup> 所引起晶体体积变小. 因此, 由上述可知随着  $x$  含量的增加, 该材料也存在着由 Fe<sup>3+</sup> 离子向 Fe<sup>2+</sup> 离子的转变.

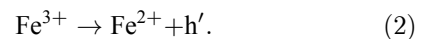
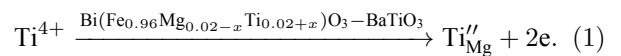
### 3.2 微观结构

图 2 给出了 BFM<sub>0.02-x</sub>T<sub>0.02+x</sub>BT 铁电陶瓷的

SEM 形貌图,  $x = 0$  时, 晶粒尺寸为  $5 \mu\text{m}$  左右, 随着  $x$  值的增大, 即 Mg<sup>2+</sup> 离子浓度的降低和 Ti<sup>4+</sup> 离子浓度的增加, 陶瓷样品的晶粒尺寸逐渐减小, 说明通过 Ti<sup>4+</sup> 取代 Mg<sup>2+</sup> 过程中抑制了晶粒的长大. 陶瓷样品的平均晶粒尺寸由  $x = 0$  的  $8.37 \mu\text{m}$  减少至  $x = 0.02$  时的  $0.79 \mu\text{m}$ . 尽管随着  $x$  含量的增加, 晶粒尺寸呈现快速减少, 但是其密度几乎保持不变, 其相对密度均为 93% 左右.

### 3.3 电学性能

图 3(a) 为 BFM<sub>0.02-x</sub>T<sub>0.02+x</sub>BT 陶瓷样品的电滞回线, 所有样品均呈现出相对饱和的电滞回线, 且随着  $x$  含量的增加, 陶瓷样品的剩余极化  $P_r$  呈现了明显的下降. 从图 3(b) 可看出,  $P_r$  从  $x = 0$  mol 的  $14.89 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ , 降低至了  $x = 0.02$  mol 时的  $6.37 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ . 这里可能的原因是由于 Ti<sup>4+</sup> 取代 Mg<sup>2+</sup> 使陶瓷样品中产生大量的电子, 如缺陷方程 (1) 所示, 以及 Fe<sup>3+</sup> 的变价产生大量的空穴, 如方程 (2) 所示:



这些电子和空穴在电场的作用下, 发生迁移,

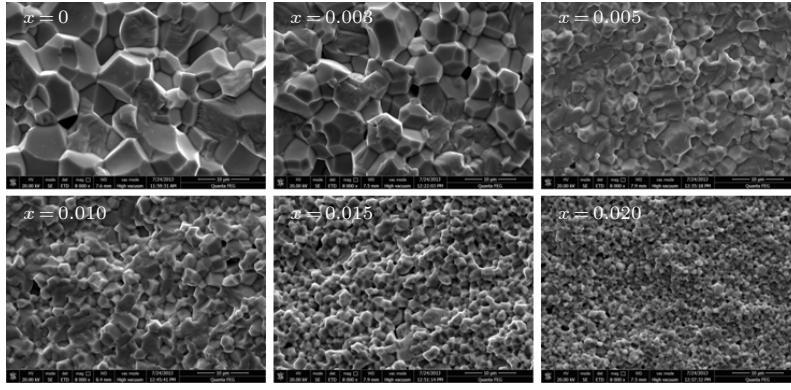


图2 BFM<sub>0.02-x</sub>T<sub>0.02+x</sub>BT 陶瓷样品的 SEM 形貌图

Fig. 2. SEM images of the fracture surface for BFM<sub>0.02-x</sub>T<sub>0.02+x</sub>BT ceramics with different  $x$  content ( $0 \leq x \leq 0.02$ ).

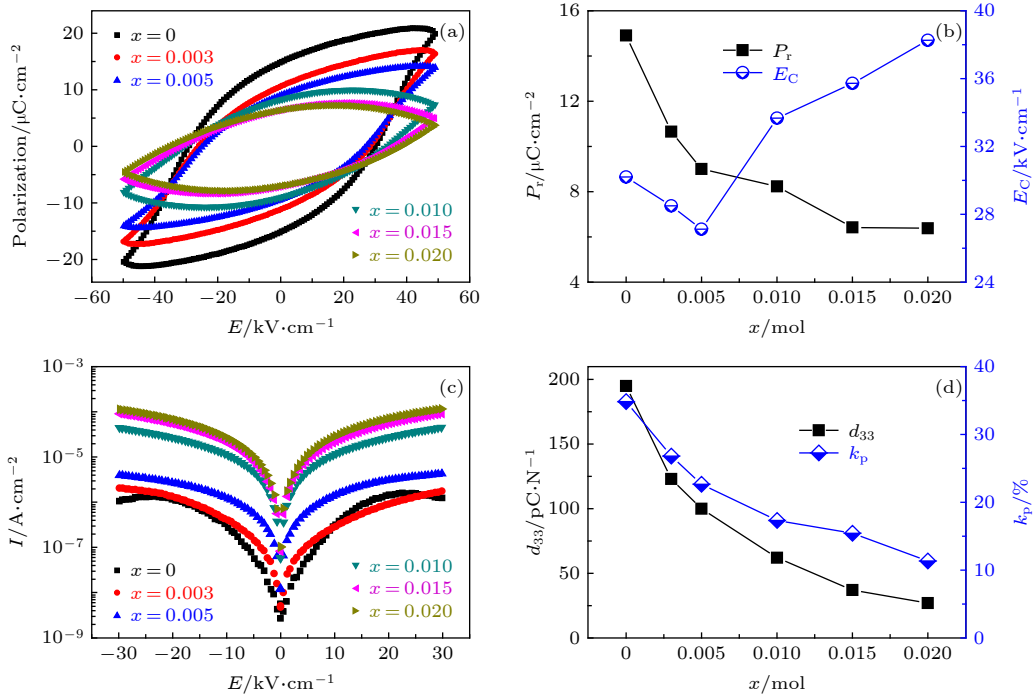


图3 BFM<sub>0.02-x</sub>T<sub>0.02+x</sub>BT 陶瓷样品的 (a) 电滞回线, (b) 剩余极化  $P_r$  和矫顽场  $E_C$  随含量  $x$  的变化, (c) 漏电流  $I$ - $E$  曲线, 以及 (d) 压电性能  $d_{33}$  和  $k_p$  随含量  $x$  的变化

Fig. 3. Ferroelectric hysteresis loops (a), the variation of polarization ( $P_r$ ) and electric field ( $E_C$ ) (b), leakage current density ( $I$ -electric field ( $E$ )) (c), as well as the piezoelectric coefficient  $d_{33}$ , planar mode electromechanical coupling coefficient  $k_p$  (d) as a function of  $x$  for BFM<sub>0.02-x</sub>T<sub>0.02+x</sub>BT ( $0 \leq x \leq 0.02$ ).

导致陶瓷样品的漏电流较高, 从而不利于陶瓷样品中偶极子的翻转. 不同于单调递减的  $P_r$ , 矫顽场  $E_C$  是先降低后增加的.  $E_C$  先降低是因为  $Ti^{4+}$  取得  $Mg^{2+}$  是施主掺杂, 使材料变“软”, 如“软”性 PZT-5. 当  $x > 0.005$ ,  $E_C$  增加. 这可能是过多电子和空穴形成缺陷离子对, 从而对畴壁的进行钉扎, 导致  $E_C$  增加. 图 3(c) 为 BFM<sub>0.02-x</sub>T<sub>0.02+x</sub>BT 陶瓷样品的漏电流  $I$  与电场  $E$  的关系图, 随着  $x$  含量的增加, 漏电流单调增加, 这主要是由于  $Ti^{4+}$  取

代  $Mg^{2+}$  使陶瓷样品中产生大量的电子, 以及  $Fe^{3+}$  的变价产生大量的空穴. 这些电子和空穴在电场的作用下, 易发生迁移, 导致陶瓷样品的漏电流较高. 图 3(d) 给出了 BFM<sub>0.02-x</sub>T<sub>0.02+x</sub>BT 陶瓷样品的压电性能  $d_{33}$  和  $k_p$  随  $x$  含量的变化.  $d_{33}$  和  $k_p$  随  $x$  含量的增加, 呈现单调递减, 从  $x = 0$  mol 时的 195 pC/N 降低至  $x = 0.02$  时的 27 pC/N. 这也是由于  $Ti^{4+}$  取代  $Mg^{2+}$ , 以及  $Fe^{3+}$  的变价, 使陶瓷样品中缺陷离子增多, 电导率升高, 不利于陶瓷

样品在高压下的极化和偶极子的翻转.

### 3.4 光电性能

图 4 为  $\text{BFM}_{0.02-x}\text{T}_{0.02+x}\text{BT}$  陶瓷样品的紫外-可见光吸收光谱. 所有样品拥有相似的吸收谱线, 从紫外至红外区均具有明显的吸收峰, 且其带隙吸收边为 500—600 nm. 此外, 随着  $x$  含量的增加, 带隙吸收边出现红移. 该结果表明  $\text{Ti}^{4+}$  取代  $\text{Mg}^{2+}$  拓宽了其光吸收范围.

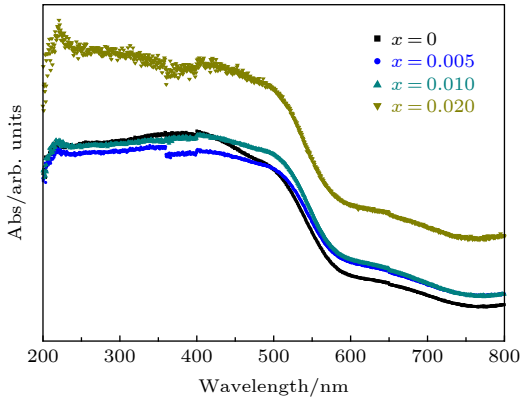


图 4  $\text{BFM}_{0.02-x}\text{T}_{0.02+x}\text{BT}$  铁电陶瓷的光吸收谱图

Fig. 4. UV-vis-NIR absorption spectra of the  $\text{BFM}_{0.02-x}\text{T}_{0.02+x}\text{BT}$  ceramics with different  $x$  content ( $0 \leq x \leq 0.02$ ).

进一步研究陶瓷样品的光吸收特性, 基于 Tauc 方程, 计算了陶瓷样品的禁带宽度 ( $E_g$ ):

$$\alpha(\nu) = A(h\nu - E_g)^m / (h\nu), \quad (3)$$

其中,  $m$  为表征半导体类型的常数 (当  $m = 2$  时为间接带隙半导体, 当  $m = 1/2$  时为直接带隙半导

体);  $A$ ,  $E_g$  和  $h\nu$  分别为常数项、禁带宽度和入射光子能量. 当  $m = 1/2$  时计算的  $E_g$  几乎均为约 1.5 eV, 远低于其实际值. 图 5 所示为  $(\alpha h\nu)^{1/2} - h\nu$  图, 可见当  $m = 2$  时, 由线性部分切线与横轴交点可得各样品的禁带宽度:  $x = 0, 0.005, 0.01, 0.02$  mol 时, 禁带宽度分别为 1.954, 1.919, 1.848, 1.800 eV. 该结果表明随着  $x$  含量的增加, 陶瓷样品的禁带宽度下降, 可能的原因是  $\text{Ti}^{4+}$  与氧离子的电负性差值 (为 1.9) 低于  $\text{Mg}^{2+}$  与氧离子的电负性差值 (为 2.13). 当  $\text{Ti}^{4+}$  取代  $\text{Mg}^{2+}$  时将在其禁带中增加电子态, 从而有利于拓宽光的吸收范围和降低材料的禁带宽度 [24].

图 6 为  $\text{BFMT-BT}$  陶瓷样品在不同电压下极化的陶瓷光电流-时间 ( $J-t$ ) 曲线. 当样品未极化时, 陶瓷样品在光照射下显示出非常弱的光电流信号, 对应图 6 中 (I) 区的  $J-t$  曲线. 然而当样品在 1 kV 下极化后, 其光电流密度达到 2.64 nA/cm<sup>2</sup>, 对应图 6 中 (II) 区的  $J-t$  曲线. 可能的原因是其内部的偶极子部分发生了偏转, 形成了内偏电场, 有利于促进光生电子和空穴的分离. 当样品在 3 kV 下极化时, 其光电流密度达到 6.06 nA/cm<sup>2</sup>, 对应图 6 中 (IV) 区的  $J-t$  曲线. 主要原因是高的极化电压进一步促进材料内部中偶极子的偏转, 使材料的内偏电场升高, 进而促进光生电子和空穴的分离.

图 7 为  $\text{BFM}_{0.02-x}\text{T}_{0.02+x}\text{BT}$  铁电陶瓷的光电流密度-电压 ( $J-V$ ) 曲线图. 当  $x = 0$  时, 未极化的样品在光照下, 表现出极其微弱的光电流  $J = 0.34$  nA/cm<sup>2</sup>; 然而, 当样品极化后测试短路电流为 3.71 nA/cm<sup>2</sup>, 如图 7(a) 所示. 该结果表明了极

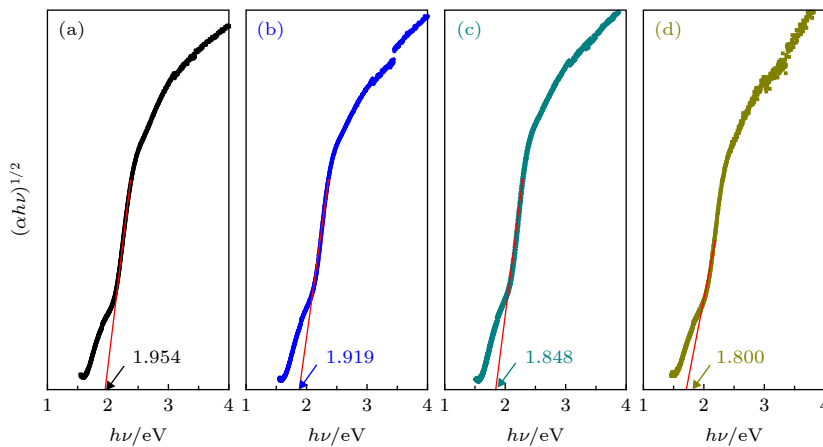


图 5  $\text{BFM}_{0.02-x}\text{T}_{0.02+x}\text{BT}$  铁电陶瓷的  $(\alpha h\nu)^{1/2} - (h\nu)$  曲线 (a)  $x = 0$ ; (b)  $x = 0.005$ ; (c)  $x = 0.01$ ; (d)  $x = 0.02$

Fig. 5. Plots of  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  versus  $h\nu$  for the  $\text{BFM}_{0.02-x}\text{T}_{0.02+x}\text{BT}$  ceramics with different  $x$  content: (a)  $x = 0$ ; (b)  $x = 0.005$ ; (c)  $x = 0.01$ ; (d)  $x = 0.02$ .

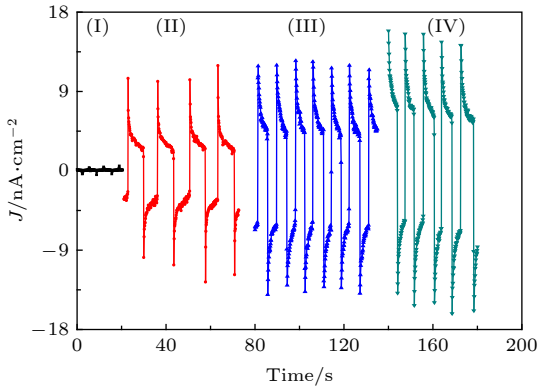


图 6 BFMT-BT 铁电陶瓷的光电流密度-时间 ( $J-t$ ) 曲线图, 其中 (I) 区为未极化; (II) 区为 1 kV 下极化; (III) 区为 2 kV 下极化; (IV) 区为 3 kV 下极化

Fig. 6.  $J-t$  characteristics of BFMT-BT ceramics, which are polarized at different voltage: (I)  $V = 0$  kV; (II)  $V = 1$  kV; (III)  $V = 2$  kV; (IV)  $V = 3$  kV.

化有利于增强其光电性能. 当  $x$  增加至 0.01 时, 未极化的样品在光照下的短路电流增加至  $J = 7.10$  nA/cm<sup>2</sup>, 如图 7(c) 所示, 主要原因是 Ti<sup>4+</sup>取代 Mg<sup>2+</sup>扩宽陶瓷样品的光吸收范围, 降低了其禁带宽度. 由于采用的光源是模拟太阳光照的氙灯 (AM1.5), 所以大部分的光是位于红外区域. 因此,  $x$  含量的增加更有利于了光生载流子的生成, 从而导致光电流的提高. 当  $x$  含量增加至 0.02 时, 未极

化样品的短路电流增加至 12.86 nA/cm<sup>2</sup>, 如图 6(d) 所示. 然而将该陶瓷极化后, 其短路电流高达 32.45 nA/cm<sup>2</sup>, 主要原因是极化使陶瓷内部偶极子的翻转, 形成内偏电场, 促进光生电子和空穴的分离, 从而更有利于陶瓷样品短路电流的升高.

图 8 为铁电陶瓷光伏效应原理图. 未极化陶瓷样品的电偶极子是随机分布, 其内偏电场为 0, 如图 8(a) 所示. 在光照下, 部分电子受到激发跃迁到导带, 从而产生电子和空穴分离, 进而形成光电流, 如图 8(b) 所示. 这里受光激发产生电子跃迁的程度与材料的禁带宽度息息相关, 禁带宽度越低, 受光激发的电子数也就越多. 因此, 随着  $x$  含量的增加, 陶瓷样品的短路电流也就越大. 当陶瓷样品在高电压下极化, 使其内部电偶极子发生转向、重排, 其内建电场不为零, 如图 8(c) 所示. 在光照下, 受光激发产生电子和空穴受到内建电场的作用, 发生分离, 从而降低电子和空穴的复合概率, 如图 8(d) 所示. 因此极化后的陶瓷样品具有更高短路电流, 如图 6 和图 7 所示. 由此可知, 为了提高光伏响应, 一方面需要降低材料的带隙宽度, 使得价带中的电子较易发生跃迁; 另一方面, 材料本身应具有较大的极化强度, 从而为电子的定向移动提供有效的内建电场.

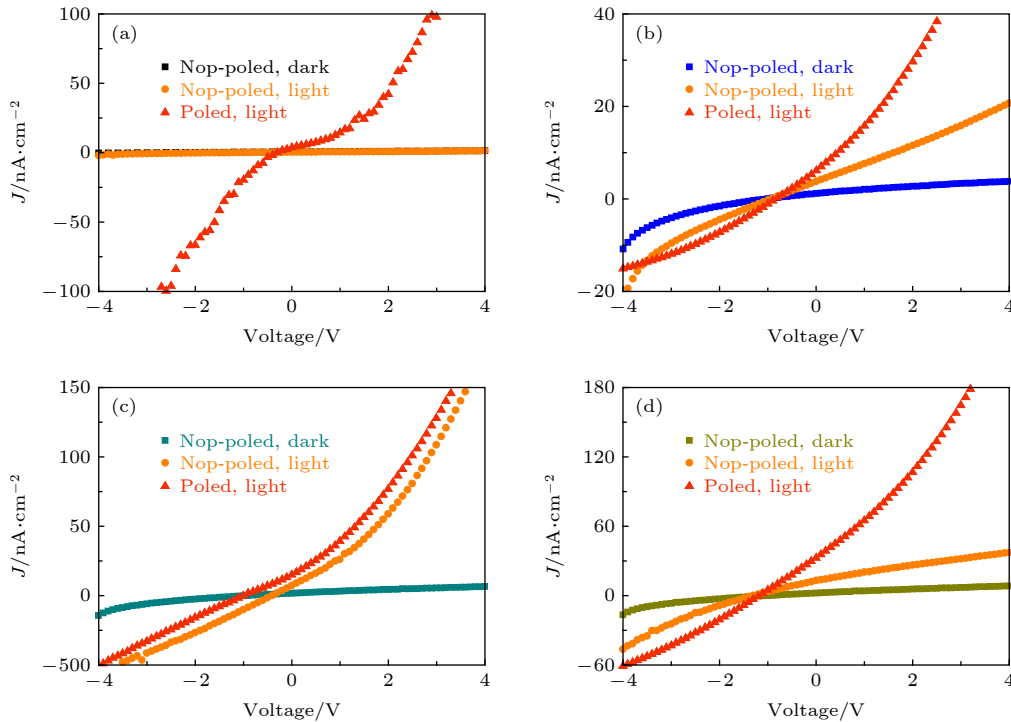


图 7 BFM<sub>0.02-x</sub>T<sub>0.02+x</sub>-BT 铁电陶瓷的光电流密度-电压 ( $J-V$ ) 曲线图 (a)  $x = 0$ ; (b)  $x = 0.005$ ; (c)  $x = 0.01$ ; (d)  $x = 0.02$

Fig. 7.  $J-V$  characteristics of BFM<sub>0.02-x</sub>T<sub>0.02+x</sub>-BT ceramics with different  $x$  content: (a)  $x = 0$ ; (b)  $x = 0.005$ ; (c)  $x = 0.01$ ; (d)  $x = 0.02$ .

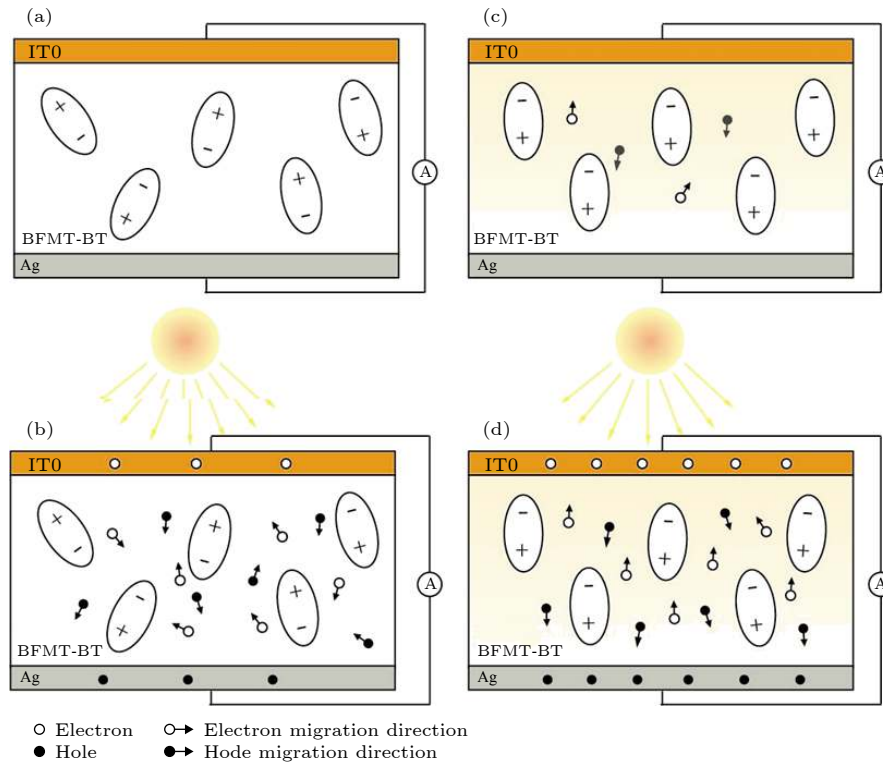


图 8 BFM<sub>0.02-x</sub>T<sub>0.02+x</sub>-BT 铁电陶瓷光伏效应原理图 (a) 未极化、无光条件; (b) 未极化、有光条件; (c) 极化、无光条件; (d) 极化、光照条件

Fig. 8. Schematic diagram of photovoltaic effect for BFM<sub>0.02-x</sub>T<sub>0.02+x</sub>-BT ceramics, non-polarization and dark condition (a), non-polarization and light condition (b), polarization and dark condition (c), as well as polarization and light condition (d), respectively.

## 4 结 论

采用传统固相法制备 BFM<sub>0.02-x</sub>T<sub>0.02+x</sub>-BT 铁电陶瓷, 并讨论了 Mg<sup>2+</sup>/Ti<sup>4+</sup> 比例的变化对该陶瓷样品的铁电和压电以及光电性能的影响. XRD 测试结果表明, 所有样品均为 *R* 和 *T* 两相共存. 随着 *x* 含量的增加, 陶瓷样品中的缺陷离子增多、导电性能增加, 从而导致其压电和铁电性能出现恶化, *d*<sub>33</sub> 从 *x* = 0 的 195 pC/N 下降至 *x* = 0.02 时的 27 pC/N. 与之相反的是, *x* 含量的增加拓宽了陶瓷样品的光吸收范围, 使其禁带宽度由 *x* = 0 的 1.954 eV 下降至 *x* = 0.02 时的 1.800 eV, 进而提高了陶瓷样品的光电流. 由于极化作用使陶瓷产生的内偏电场和禁带宽度的降低, BFM<sub>0.02-x</sub>T<sub>0.02+x</sub>-BT 基陶瓷样品的光电流由 *x* = 0 时的 3.71 nA/cm<sup>2</sup> 增加至 *x* = 0.02 时的 32.45 nA/cm<sup>2</sup>. 该结果表明了 BF-BT 体系具有类似于 BiFeO<sub>3</sub> 体系的优异光电性能, 且适当的调控 BF-BT 体系中的缺陷离子浓度, 不仅能降低该材料的禁带宽度, 也能使其光电性能获得增强.

## 参考文献

- [1] Lines M E, Glass A M 1971 *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials* (Oxford: Oxford University Press) pp110–677
- [2] Jaffe B, Cook W R, Jaffe H 1971 *Piezoelectric Ceramics* (New York: Academic Press) pp136–337
- [3] Choi T, Lee S, Choi Y J, Kiryukhin V, Cheong S W 2009 *Science* **324** 63
- [4] Katiyar R K, Sharma Y, Barrionuevo D, Kooriyattil S, Pavunny S P, Young J S, Morell G, Weiner B R, Katiyar R S, Scott J F 2015 *Appl. Phys. Lett.* **106** 082903
- [5] Agarwal R, Sharma Y, Katiyar R S 2015 *Appl. Phys. Lett.* **107** 162904
- [6] Zang Y Y, Xie D, Wu X, Chen Y, Lin Y X, Li M H, He T, Li X, Li Z, Zhu H W, Ren T L, Plant D 2011 *Appl. Phys. Lett.* **99** 132904
- [7] Wu J, Fan Z, Xiao D, Zhu J, Wang J 2016 *Prog. Mater. Sci.* **84** 335
- [8] Chen B, Li M, Liu Y W, Zuo Z H, Zhuge F, Zhan Q F, Li R W 2011 *Nanotechnology* **22** 195201
- [9] Yan T L, Chen B, Liu G, Niu R P, Shang J, Gao S, Xue W H, Jin J, Yang J R, Li R W 2017 *Chin. Phys. B* **26** 067702
- [10] Lee M H, Kim D J, Park J S, Kim S W, Song T K, Kim M H, Kim W J, Do D, Jeong I K 2015 *Adv. Mater.* **27** 6976
- [11] Zhu L F, Zhang B P, Li S, Zhao G L 2017 *J. Alloy. Compd.* **727** 382
- [12] Zheng T, Ding Y, Wu J 2016 *RSC Adv.* **6** 90831
- [13] Zhu L F, Zhang B P, Zhang Z C, Li S, Wang L J, Zheng L J 2018 *J. Mater. Sci.-Mater. El.* **29** 2307



- [14] Lin Y, Zhang L, Zheng W, Yu J 2015 *J. Mater. Sci.-Mater. El.* **26** 7351
- [15] Zhu L F, Zhang B P, Duan J Q, Xun B W, Wang N, Tang Y C, Zhao G L 2018 *J. Eur. Ceram. Soc.* **38** 3463
- [16] Wei J, Fu D, Cheng J, Cheng J 2017 *J. Mater. Sci.* **52** 10726
- [17] Zhu L F, Liu Q, Zhang B P, Cen Z Y, Wang K, Li J, Bai Y, Wang X H, Li J F 2018 *RSC Adv.* **8** 35794
- [18] Liu N, Liang R, Zhou Z, Dong X 2018 *J. Mater. Chem. C* **6** 10211
- [19] Wang D, Fan Z, Li W, Zhou D, Feteira A, Wang G, Murakami S, Sun S, Zhao Q, Tan X, Reaney I M 2018 *ACS Appl. Energy Mater.* **1** 4403
- [20] Li Q, Wei J X, Cheng J R, Chen J G 2017 *J. Mater. Sci.* **52** 229
- [21] Yang H B, Zhou C R, Liu X Y, Zhou Q, Chen G H, Li W Z, Wang H 2013 *J. Eur. Ceram. Soc.* **33** 1177
- [22] Pavana S V, Mocherla, Karthik C, Ubig R, Ramachandra R M S, Sudakar C 2013 *Appl. Phys. Lett.* **103** 022910
- [23] Liu H, Chen J, Ren Y, Zhang L X, Pan Z, Fan L L, Xing X R 2015 *Adv. Electron. Mater.* **1** 1400051
- [24] Xiao H, Dong W, Guo Y, Wang Y, Zhong H, Li Q, Yang M M 2019 *Adv. Mater.* **31** 1805802

# Effect of regulation of defect ion on ferroelectric photovoltaic characteristics of BiFeO<sub>3</sub>-BaTiO<sub>3</sub> based perovskite materials\*

Zhu Li-Feng<sup>1)</sup> Pan Wen-Yuan<sup>1)</sup> Xie Yan<sup>1)</sup> Zhang Bo-Ping<sup>1)†</sup>

Yin Yang<sup>1)</sup> Zhao Gao-Lei<sup>2)‡</sup>

1) (School of Material Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

2) (Institute of Acoustics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

( Received 28 June 2019; revised manuscript received 29 August 2019 )

## Abstract

Ferroelectrics materials, as a candidate of materials, have recently received attention, for they possess applications in photovoltaic devices and can couple the light absorption with other functional properties. In these materials, the strong inversion symmetry is broken, which is because the spontaneous electric polarization promotes the desirable separation of photo-excited carriers and allows voltages higher than the band-gap, thus permitting efficiency beyond the maximum possible value in a conventional p-n junction solar cell. Much effort has been made to study the ferroelectric photovoltaic effect in several families of ferroelectric perovskite oxides, such as Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub>, LiNbO<sub>3</sub>, BaTiO<sub>3</sub>, KNbO<sub>3</sub>, Na<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub>-BaTiO<sub>3</sub>, AgNbO<sub>3</sub> and BiFeO<sub>3</sub>. However, their photo-electric conversion efficiency is now still very low though this field is being studied. The observed output photocurrent is very low due to the negative influence of a wide band-gap and small absorption coefficient, which is caused by the wide band-gaps for most of ferroelectric materials such as Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> (~3.5 eV), and BaTiO<sub>3</sub> (~3.3 eV), especially. Although the BiFeO<sub>3</sub> system with low band-gap (2.7 eV), which can absorb most visible light for electron transition, is considered as a potential photovoltaic material, it is difficult to synthesize pure perovskite structure. The BiFeO<sub>3</sub>-BaTiO<sub>3</sub> (BF-BT) ferroelectric material with excellent piezoelectric and ferroelectric properties has been widely concerned by researchers in recent years. However, it is still unclear whether this system has the same advantages as BiFeO<sub>3</sub> materials with excellent photovoltaic properties. In this work, the Bi(Fe<sub>0.96</sub>Mg<sub>0.02-*x*</sub>Ti<sub>0.02+*x*</sub>)O<sub>3</sub>-0.3BaTiO<sub>3</sub> ferroelectric ceramics are prepared by the conventional synthesis method to uncover the piezoelectric and ferroelectric properties, as well as the photovoltaic performance with different ratios of Mg<sup>2+</sup>/Ti<sup>4+</sup>. Because of the electronic production caused by replacing Mg<sup>2+</sup> ions with Ti<sup>4+</sup> ions, the conductivity of sample increases, and thus its piezoelectric and ferroelectric properties deteriorate. The piezoelectric coefficient  $d_{33}$  decreases from 195 pC/N at  $x = 0$  to 27 pC/N at  $x = 0.02$ . Conversely, the range of absorption spectrum increases when the Mg<sup>2+</sup> ions are replaced by Ti<sup>4+</sup> ions. The band gap of sample decreases from 1.954 eV at  $x = 0$  to 1.800 eV at  $x = 0.02$ . The photocurrent of sample increases from 3.71 nA/cm<sup>2</sup> at  $x = 0$  to 32.45 nA/cm<sup>2</sup> at  $x = 0.02$  because of the combined action of reducing the band gap and internal bias field.

**Keywords:** bismuth ferrite, ferroelectric materials, photovoltaic, perovskite structure

**PACS:** 77.90.+k, 78.56.-a, 74.62.Dh

**DOI:** 10.7498/aps.68.20190996

\* Project supported by the Fundamental Research Funds for the Central Universities, China (Grant No. FRF-TP-18-005A2).

† Corresponding author. E-mail: bpzhang@ustb.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: zhaogaolei@mail.ioa.ac.cn