

La 掺杂对 PZT 薄膜光伏特性的影响

孙倩¹, 邓红梅², 杨平雄^{1*}, 褚君浩¹

(1. 华东师范大学极化材料与器件教育部重点实验室, 上海 200241;
2. 上海大学材料研究所分析测试中心, 上海 200444)

摘要:采用溶胶-凝胶法在 LNO/Si 衬底上制备了 $(\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x)(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})_{1-x/4}\text{O}_3$ (PLZT) 多晶薄膜. XRD 图谱显示, 通过 600 °C 的快速热退火过程制备出了同时具有三方相和四方相的 PLZT 薄膜, 并且薄膜呈现 (110) 晶向择优生长; 拉曼图谱进一步证实了薄膜同时具有三方相和四方相; 研究样品的电滞回线发现, 随着 La 含量的减小, 薄膜的电滞回线不断宽化; 同时, 通过光伏效应测试得出结论, 当 La 含量从 1% 增加到 6% 时, 光生电压逐渐增大, 并在 6% 时达到极大值, 当 La 含量进一步增加时, 光生电压反而随之减小.

关键词:溶胶-凝胶法; PLZT 薄膜; 光伏效应
中图分类号: TB303 **文献标识码:** A

The influence of La content on photovoltaic effect of PZT thin films

SUN Qian¹, DENG Hong-Mei², YANG Ping-Xiong^{1*}, CHU Jun-Hao¹

(1. Key Laboratory of Polar Materials and Devices, East China Normal University, Shanghai 200241;
2. Instrumental Analysis & Research Center, Institute of Materials, Shanghai University, Shanghai 200444)

Abstract: The polycrystalline thin films of $(\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x)(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})_{1-x/4}\text{O}_3$ (PLZT) were fabricated on LNO/Si substrates by sol-gel method. X-ray diffraction showed that PLZT thin films in rhombohedral-tetragonal phase with a preferential (110) orientation can be obtained after a rapid thermal annealing process at 600 °C. This is further confirmed by Raman spectrum. With the decrease of La content, hysteresis loops of the thin films gradually broaden. Measurement of the photovoltaic effect in the films shows that photovoltage increases gradually with the increase of the content of La from 1% to 6%. It reaches a maximum there and then decreases when the La content is increased furthermore.

Key words: sol-gel process; PLZT thin films; photovoltaic effect
PACS: 77.55. fg

引言

自从 1921 年发现罗息盐铁电材料以来, 铁电薄膜由于其优良的铁电、热释电和电光性能得到了广泛的研究. 锆钛酸铅镧 (PLZT) 是以锆钛酸铅 (PZT) 为基体, 掺入镧 La 而形成的铅基复合钙钛矿型 (ABO_3) 铁电晶体, 其化学式为 $(\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x)(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})_{1-x/4}\text{O}_3$. PZT 是铁电相 PbTiO_3 和反铁电相 PbZrO_3 构成的钙钛矿结构的二元系固溶体. PLZT 作为最具发展前景的铁电材料之一, 在半导体工业、存储器、热释电红外探测器、光电器件、铁电场效应管、

微机械系统等方面都有着重要的应用^[1-2]. 近期发现, PLZT 是很好的光电材料^[3], 利用铁电材料的光伏效应以及其他非线性光学效应可制备具有光学效应的存储器, 并具有良好的发展前景. 同时, 有研究发现, 在准同型相界附近的铁电体具有优良的压电性能和介电性能, 准同型相界是三方相和四方相两相共存的区域, 在电场或外力的作用下相转变的晶格畸变能较小, 容易被极化, 极化性能比较好^[4-5].

实验采用溶胶凝胶法 (Sol-Gel) 和 600 °C 快速热退火工艺 (RTA) 在 LNO/Si 衬底上成功制备了性能良好且同时具有三方相和四方相的 PLZT 薄膜. Sol-

收稿日期: 2011-12-27, 修回日期: 2012-07-17

Received date: 2011-12-27, revised date: 2012-07-17

基金项目: 国家自然科学基金 (61076060, 60990312); 上海市基础研究重点项目 (10JC1404600)

Foundation items: Supported by National Natural Science Foundation of China (61076060, 60990312), and Shanghai Key Basic Research Project (10JC1404600)

作者简介 (Biography): 孙倩 (1986-), 女, 江苏徐州人, 硕士, 主要从事铁电材料与器件的研究. E-mail: qqbbzhf@126.com.

* 通讯作者 (Corresponding author): E-mail: pxyang@ee.ecnu.edu.cn.

Gel 法具有低温、低成本、化学成分易控制等优点. 同时,研究了 LNO/Si 衬底上 PLZT 薄膜的结构、相态、铁电性能以及其光伏特性.

1 实验

实验采用 Sol-Gel 法在 LNO/Si 衬底上制备了 La 掺杂量为 1% ~ 9% 的 PZT 铁电薄膜,化学式为 $(\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x)(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})_{1-x/4}\text{O}_3$. 实验采用醋酸铅 $(\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O})$ 、硝酸镧 $(\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ 、硝酸锆 $(\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$ 和钛酸四丁酯 $(\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4)$ 为原料,乙二醇甲醚 $(\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2)$ 为溶剂,醋酸 (CH_3COOH) 和乙酰丙酮 $(\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3)$ 为催化剂和螯合剂. 制备过程中往前驱体中加入了过量 10wt. % 的 PbO,以补偿热退火过程中铅的挥发. 首先,按一定比例将醋酸铅、硝酸镧和硝酸锆溶解在乙二醇甲醚中,并在 60℃ 条件下加热搅拌直至完全溶解;待溶液冷却至室温后加入钛酸四丁酯并加热搅拌直至溶解;最后,分别按照 1.4:1 和 4:1 的比例将乙酰丙酮和醋酸加入到溶液中,搅拌溶解,并最终得到浓度约为 0.3 M 的澄清前驱体溶液. 将溶液静置一周以上,过滤后用旋涂法将溶液涂覆在 LNO/Si 衬底上,匀胶转速设定为 4000 r/min,保持时间为 20 s. 最后,将湿膜放入快速热退火炉中,经过 200 s 的 200 °C 过程去除湿膜中的水分,200 s 的 380 °C 退火过程使残留的有机化合物蒸发,最后通过 300 s 的 600 °C 高温过程使 PLZT 薄膜晶化. 重复多次以上步骤,便可得到所需厚度的 PLZT 薄膜^[6-7].

利用 X 射线衍射图谱(XRD)和拉曼图谱(Raman)分析 PLZT 薄膜的结构特性;通过分析 PLZT 薄膜的电滞回线(PE)研究其电学性能;并通过光伏测试来研究 La 含量的变化对光生电压的影响.

2 结果与分析

2.1 XRD 图谱分析

LNO/Si 衬底上 PLZT 薄膜和 LNO 的 XRD 图谱见图 1. 图 1 中(a)曲线为 LNO 的 XRD 图谱,由图可见,LNO 在 2θ 为 33° 处有一个代表(110)晶向的衍射峰. 曲线(b) ~ (f)分别为 La 含量为 1%、3%、5%、7% 和 9% 的 PZT 薄膜的 XRD 图谱. 由 XRD 图谱可见,随着 x 值变大,衍射峰逐渐向高角区偏移,主要衍射面的 d 值变小,这是由 La^{3+} 离子半径比 Pb^{2+} 离子半径小造成的;在 2θ 为 22°、31°、44°、55°

处均出现了明显的 PLZT 特征峰,它们分别对应了 PLZT 钙钛矿结构的(100)、(110)、(111)、(211)晶面^[8],这些晶向的出现表明 PLZT 薄膜均具有钙钛矿型结构,并且均呈(110)择优取向;处于 2θ 为 44° 的三方晶向的(200)峰与四方晶相的(200)、(002)峰很难分开,此处的衍射峰出现分峰现象是由于 PLZT 处于三方晶相和四方晶相的准同形相界附近,三方晶相与四方晶相同时存在^[9],三方晶胞对应于 ZrO_6 八面体,而四方晶胞对应于 TiO_6 八面体.

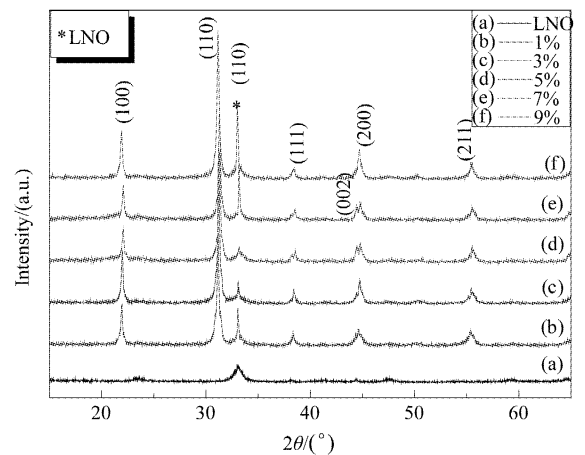


图 1 PLZT 的 X 射线衍射图

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of the PLZT thin films

2.2 拉曼光谱分析

不同 La 含量的 PZT 薄膜的拉曼图谱如图 2 所示. 根据文献[10-11]标定了所有特征峰,其中 400 ~ 520 cm^{-1} 间出现的特征峰是由衬底引起的.

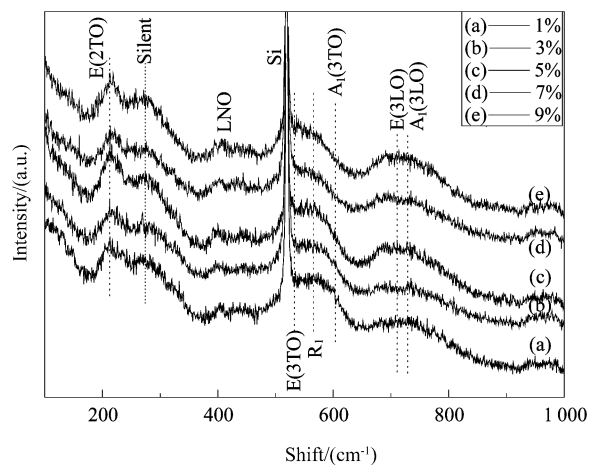


图 2 不同 La 含量 PLZT 的拉曼图谱

Fig. 2 Raman spectrum of PLZT thin films with different La content

212 cm^{-1} 处的 E(2TO) 具有 E 对称的横向光学波声子模式, 对应于 O-B-O 的振动, 与 BO_6 八面体的旋转振动有关, 所以其变化与八面体的畸变相关联; 273 cm^{-1} 处的 Silent 软模振动模式对应于 ZrO_3 的 Zr-O 键的扭转, 表示被氧八面体束缚的 B 位离子的振动, 这种模式出现的位置一般不随温度或者 La 含量的变化而发生改变^[12]; 高频区的 532 cm^{-1} 和 603 cm^{-1} 处出现 E(3TO) 和 $A_1(3TO)$ 两种分别具有 E 对称和 A_1 对称的横向光学声子振动模式, 它们对应于四方的 O-B-O 的弯曲振动, 而 565 cm^{-1} 处的 R_1 模式对应于三方 O-B-O 的弯曲振动, 即 O-Zr-O 的弯曲振动; 在 650 ~ 800 cm^{-1} 之间出现了一个较宽的波峰, 最大值出现在 730 cm^{-1} 左右, 这个波动对应于具有 A_1 对称的纵光学波声子模式 $A_1(3LO)$ ^[13], $A_1(3LO)$ 是四方相特征峰, 代表了 O-Ti-O 的振动. 这些峰值的出现说明通过 600 $^\circ\text{C}$ 的 RTA 之后已经合成了同时具有三方相和四方相 PLZT 薄膜, 与 XRD 测试结果是一致的.

2.3 电学性质分析

图 3 为室温下不同 La 含量薄膜的电滞回线 (PE), 所施加的测试电压为 40 V. PE 曲线的不对称性是由底电极和顶电极材料的差异引起的, 底电极为 LNO 衬底, 而顶电极为 Pt 材料^[14-15]. 从 PE 曲线中可以看出, 样品均可测试出电滞回线, 均具有铁电性, 所以可以进行进一步的光伏效应测试. 从图中可以明显看出, 电滞回线随着 La 掺杂量的减小逐渐宽化, LNO/Si 衬底上的 PLZT 薄膜的剩余极化和矫顽电场均随着 La 含量的增加而逐渐减小, 这与其他文献中的结果是一致的.

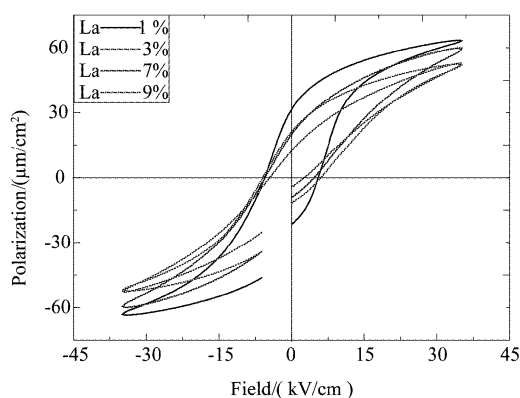


图 3 PLZT 薄膜的 PE 曲线

Fig. 3 PE hysteresis loops of PLZT thin films

2.4 光伏效应测试

通过光伏测试来研究 La 含量的变化对开路电

压的影响, 在 PLZT 样品上生长如图 4 所示的 Pt 电极结构. 光伏效应实验中采用模拟太阳光作为能量源, PLZT 薄膜内的束缚电子吸收大于极限频率的光子能量, 成为自由电子, 并在极化电场的作用下, 在电极间产生光生电压. 根据先前的研究结果^[16], 对于 PLZT 材料的极化方向可分为两种, 一种是极化方向垂直于光照方向, 如图 4 中 0-1 和 0-2 方向所示; 另一种是极化方向平行于光照方向, 如图 4 中 0-3 方向. 当用模拟太阳光照射具有 0-1 方向极化的 PLZT 薄膜时, 由于光伏效应, 将在 0-1 方向上产生一个电场 E, 本实验研究的即是 La 掺杂量对 0-1 方向上的极化电场所产生的光生电压的影响.

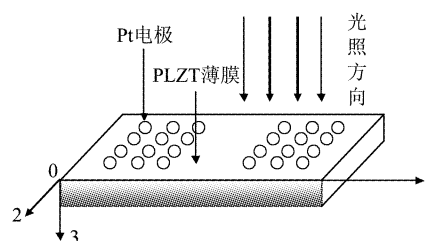


图 4 PLZT 薄膜的 Pt 电极结构图

Fig. 4 Pt electrode structure diagram of PLZT thin films

经过多次重复性的实验, 得到 PLZT 薄膜在模拟太阳光照射下的光生电压随 La 含量变化的规律, 测试结果如图 5 所示. 图 5 中 La 掺杂量为 1% ~ 9%, 每次变化一个百分点. 从图 5 可以看出, 当 La 含量小于 6% 时, 随着 La 含量的增加, 光生电压增加, 这是由于 La 的 A 位替代能够导致 PLZT 的电子能带结构出现差异^[17], 更多的电子能够吸收光子成为自由电子, 从而影响光生电压, 使光生电压随着 La 含量的增加而逐渐增大. 当 La 含量达到 6% 时, PLZT 薄膜的光生电压达到了最大值, 当 La 含量进一步增加时, 光生电压反而减小. 光生电压随 La 含量的进一步增加而减小, 一方面是由于当 La 含量到达一定值时, 引入的氧空位和缺陷等增加了载流子的复合中心, 减小了自由载流子的寿命, 从而使光生电压减小; 另一方面是由于 La^{3+} 离子半径比 Pb^{2+} 离子半径要小, 所以 PLZT 的晶格常数随着 La 含量的增加而逐渐减小, 键能增加, 束缚电子需要获得更高的能量才能成为自由电子.

3 结论

采用溶胶-凝胶法和 600 $^\circ\text{C}$ 的快速热退火工艺, 成功地在 LNO/Si 衬底上制备了具有 (110) 择优取

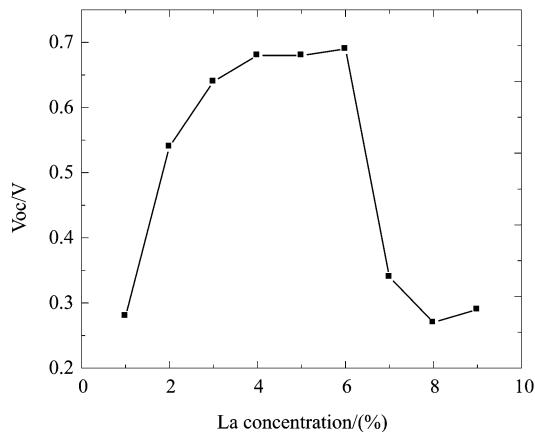


图 5 PLZT 的光伏电压变化趋势图

Fig. 5 Photovoltage changing trend plot of PLZT thin films

向的 PLZT 薄膜,薄膜同时具有三方相和四方向;随着 La 含量的减小,PLZT 的电滞回线不断宽化,剩余极化和矫顽电场逐渐增加;薄膜的光生电压随着 La 含量的增加逐渐增加,这可能是由 La 的引入改变了薄膜的能带结构引起的,当 La 含量达到 6% 时达到极大值,随后随着 La 含量的进一步增加光生电压反而减小,这是由晶格常数的减小和缺陷的增加减小了载流子寿命引起的。

REFERENCES

- [1] GUO Ming, MENG Xiang-Jian, YANG Ping-Xiong, *et al.* Synthesis and characterization of $\text{Bi}_2\text{Cu}_0.1\text{V}_0.9\text{O}_{5.35-8}$ solid electrolyte via chemical solution process [J]. *J. Infrared Millim. Waves* (郭鸣, 孟祥建, 杨平雄, 等. $\text{Bi}_2\text{Cu}_0.1\text{V}_0.9\text{O}_{5.35-8}$ 固态电解质化学溶液法的合成与性能. *红外与毫米波学报*), 2009, **28**(4):259-262.
- [2] ZHANG Zhen-Lun, DENG Hong-Mei, GUO Ming, *et al.* Preparation and electrical properties of $\text{Bi}_2\text{VO}_5.5$ ferroelectric thin film [J]. *J. Infrared Millim. Waves* (张振伦, 邓红梅, 郭鸣, 等. $\text{Bi}_2\text{VO}_5.5$ 铁电薄膜的制备及电学性质研究. *红外与毫米波学报*), 2010, **29**(4):248-250.
- [3] Meng Q, Kui Y, Liang Y C. Photovoltaic mechanisms in ferroelectric thin films with the effects of the electrodes and interfaces [J]. *Applied Physics Letters*, 2009, **95**(2):022912:1-3.
- [4] ZHAO Jian-Qiang, YUE Zhen-Xing, WANG Wei-Qiang, *et al.* Electric induced fatigue characteristics Of PZT ceramics near MPB [J]. *Funct Mater* (赵坚强, 岳振星, 王伟强, 等. 准同型相界附近 PZT 压电陶瓷电致疲劳性能研究. *功能材料*), 2006, **37**(12):1129.
- [5] LIU Yi-Xuan, CHENG Xuan, ZHANG Ying. Phase transitions near morphotropic phase boundary in PLZT ceramics observed by in situ Raman spectroscopy [J]. *Acta Metallurgica Sinica* (刘怡萱, 程璇, 张颖. 准同型相界附近 PLZT 铁电陶瓷相变的原位 Raman 谱观测. *金属学报*), 2008, **44**(1):29-33.
- [6] Zhao H J, Ren T L, Zhang N X, *et al.* Preparation and properties of PLZT thick films on silicon [J]. *Materials Science and Engineering*, 2003, **21**(9):197.
- [7] 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):2233-2235.
- [8] Gaidi M., Amassian A., Chaker M., *et al.* Pulsed laser deposition of PLZT films: structural and optical characterization [J]. *Applied Surface Science*, 2004, **226**(4):347-354.
- [9] LI Kun, LI Jin-Hua, LI Jin-Chun, *et al.* Research of preparation and performance of PLZT ceramic fiber / epoxy 1-3 composites [J]. *Journal of Inorganic Materials* (李坤, 李金华, 李锦春, 等. PLZT 陶瓷纤维/环氧树脂 1-3 复合材料的制备和性能研究. *无机材料学报*), 2004, **19**(2):363.
- [10] Jang N W, Mah S B, Paik D S, *et al.* Structural and electrical properties of PLZT thin films on ITO-coated glass prepared by sol-gel process [J]. *Materials Research Bulletin*, 1999, **34**(9):1463-1472.
- [11] SU Jie, YU Da-Shu, GUO Yun-Feng, *et al.* Preparation and properties of PLZT nanometer thin film [J]. *Journal of Synthetic Crystals* (宿杰, 余大书, 郭云峰, 等. PLZT 纳米薄膜的制备及其特性研究. *人工晶体学报*), 2007, **36**(3):670.
- [12] Zhang S, Cheng X, Zhang Y. In-situ observation on domain switching of PLZT via Raman spectroscopy [J]. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 2006, **16**(3):638-642.
- [13] Feng Z C, Chen J H, Zhao J, *et al.* Raman scattering of ferroelectric lead lanthanum titanate thin films grown on fused quartz by metalorganic chemical vapor deposition [J]. *Ceramics International*, 2004, **30**(7):1561-1564.
- [14] Kong L B, Ma J, Zhu W, *et al.* Highly enhanced sinterability of commercial PZT powders by high-energy ball milling [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2000, **46**(5):295.
- [15] Park H H, Kim S W, Yang J K, *et al.* Characterization of PLZT thin film prepared by photochemical deposition using photosensitive metal-organic precursors [J]. *Microelectronic Engineering*, 2004, **71**(2):218-219.
- [16] Luo Q, Luo Z, Tong L Y. A variational principle and finite element formulation for multi-physics PLZT ceramics [J]. *Mechanics Research Communications*, 2011, **38**(3):198-202.
- [17] HU Zhi-Gao, SHI Fu-Wen, HUANG Zhi-Ming, *et al.* The influence of La concent on infrared optical properties on PLZT thin film [J]. *Acta Physica Sinica* (胡志高, 石富文, 黄志明, 等. La 掺杂浓度对 PLZT 薄膜红外光学性质的影响. *物理学报*), 2003, **52**(7):1628.