

溶胶-凝胶法制备的钛酸钡薄膜光学性质的影响因素概述

姜维海, 刘行冰, 林泽彬, 蔡苇, 符春林

(重庆科技学院 冶金与材料工程学院, 重庆 401331)

[摘要] 铁电体具有反常光生伏打效应, 是一类极具发展潜力的新型太阳能电池材料和光电敏感材料。钛酸钡是最为典型的一种铁电材料, 为将它用作太阳能电池和光电敏感材料, 国内外对它的光学性质进行了广泛研究。综述了溶胶凝胶制备条件、膜厚、掺杂与钛酸钡铁电薄膜光学性质的关系, 并提出了研究中亟待解决的问题。

[关键词] 钛酸钡; 薄膜; 溶胶凝胶法; 掺杂; 光学性质

[中图分类号] O484.4⁺1

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2012)06-0095-04

The Summary of Influence Factors of Optical Properties of Barium Titanate Thin Films Prepared by Sol-gel Method

JIANG Wei-hai, LIU Xing-bing, LIN Ze-bin, CAI Wei, FU Chun-lin

(Metallurgy and Material Engineering College, Chongqing University of Science and Technology, Chongqing 401331, China)

[Abstract] Ferroelectric is a great potential material in new solar cells and opto-sensitive field because of the anomalous photo-voltaic effect. Barium titanate is the most typical ferroelectric material. Optical properties of barium titanate have been extensively studied in order to use it as solar cells and optoelectronic sensitive materials. The research progress that the effect of sol-gel process, film thickness and doping of barium titanate thin films on the optical properties was reviewed, and problems were put forward in the future.

[Key words] barium titanate; film; Sol-gel; doped; optical property

铁电体具有反常光生伏打效应, 与半导体相比, 其显著特点在于: 光伏电压不受晶体禁带宽度(E_g)的限制, 可比 E_g 高 2~4 个数量级, 达 $10^3 \sim 10^5$ V/cm。因此, 铁电材料的光电转换效率可能很高, 是一类极具发展潜力的新型太阳能电池材料^[1-10]。钛酸钡(Ba-TiO₃, 简称 BTO)是一种典型的钙钛矿结构铁电材料, 其禁带宽度较大, 对紫外光有较强吸收。要将 BTO 用作新型铁电太阳能电池材料和光电敏感材料, 首先应对其光学性质进行研究, 而薄膜的制备工艺和组成直接影响其光学性质。目前制备 BTO 薄膜的方法主要有溶胶-凝胶法^[11-12]、脉冲激光沉积法^[13]、射频磁控溅射法^[14-16]、金属有机化学气相沉积法^[17]等。其中的溶胶-凝胶法具有薄膜组分纯度高、均匀性好、掺杂量的范围宽, 工艺简单, 易推广, 成本低等优点, 因而受到广泛关注^[18-21]。

1 溶胶-凝胶工艺对光学性质的影响

1.1 溶胶-凝胶工艺

溶胶-凝胶法制备 BTO 薄膜常用的原料主要有: Ti 源, 包括钛酸四丁酯、异丙醇钛; Ba 源, 包括醋酸钡、氢氧化钡; 溶剂, 包括冰醋酸、甲醇、乙醇、乙二醇、乙二醇甲醚、异丙醇、乙二醇乙醚^[11, 22-26]。为了得到更稳定的溶胶, 防止薄膜在热处理过程中产生龟裂, 获得光滑、连续、平整且性能优良的薄膜, 在溶胶制备过程中常加入乙醇胺、乙酰丙酮作为螯合剂^[11]。溶胶凝胶法制备 BTO 薄膜的工艺流程如图 1 所示。

采用溶胶-凝胶法制备 BTO 薄膜时, 溶剂种类及添加量的不同, 是否加螯合剂和表面活性剂, 溶胶浓度以及热处理和退火的温度、时间等, 都会影响溶胶与基

[收稿日期] 2012-06-11; **[收稿日期]** 2012-07-07

[基金项目] 国家自然科学基金(51102288); 重庆市自然科学基金(CSTC2010BB4286); 重庆科技学院校内科研基金(CK2010Z05); 电子薄膜与集成器件国家重点实验室开放基金(KFJJJJ201104); 重庆科技学院第四届优秀创新人才培养资助计划(201003)

[通信作者] 蔡苇(1979—), 男, 重庆人, 博士, 副教授, 主要研究方向为功能薄膜材料。

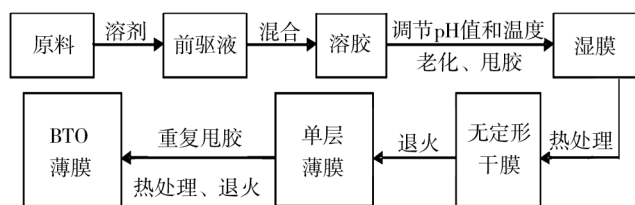


图1 溶胶-凝胶法制备 BTO 薄膜的工艺过程

Fig. 1 Process of the BTO films prepared by sol-gel method

片的附着力、薄膜的质量和性能^[11,22-27]。目前国内外已有一些关于溶胶浓度、衬底、退火工艺等对 BTO 薄膜光学性质影响的报道。

1.2 溶胶浓度的影响

溶胶浓度直接影响薄膜的质量。浓度太低,溶胶不易附着在衬底上;浓度太高,溶胶易在衬底上堆积。两种情况都会导致薄膜的均匀性和致密度较差,使得薄膜的光学性质受到影响。

蔡苇等人研究溶胶浓度对 BTO 薄膜光学性质的影响时发现:0.4 mol/L 和 0.8 mol/L 溶胶浓度制备的 BTO 薄膜在可见光区的透过率均在 80% 以上,在波长 350 ~ 1000 nm 的紫外可见光区的透过率相差不大;BTO 薄膜对波长低于 350 nm 的紫外光出现明显吸收,0.4 mol/L 和 0.8 mol/L 溶胶浓度制备的薄膜,其光学带隙分别为 3.67 eV 和 3.60 eV,表明 BTO 薄膜的光学带隙随着溶胶浓度的升高而减小^[25]。

1.3 衬底的影响

BTO 薄膜在衬底上是否能很好地附着,即二者是否能相互浸润,直接影响薄膜的光学性质。Zhang H X 等人研究了不同衬底对 BTO 薄膜光学性质的影响,认为在 ITO 衬底上沉积的 BTO 薄膜,其光学带隙比在石英衬底上沉积的薄膜要高 0.1 eV^[28]。Samantarya 等人得到了类似的研究结果^[29]。

1.4 退火工艺的影响

退火的目的主要是使薄膜由非晶态转化为晶态。退火温度、退火时间及退火气氛对薄膜的晶化行为、微观形貌、光学性质都有很大的影响。温度过低,薄膜不能充分晶化;温度过高,可能会使底电极 Pt 扩散到 BTO 薄膜中去,使薄膜导通。退火温度和时间不同,薄膜的晶化程度就不同,光学性质也不同。

ASHIRI 等人 500 °C 下退火,获得了非晶态 BTO 薄膜,在研究其光学性质时发现:非晶态 BTO 薄膜的可见光透过率比一般多晶薄膜要大且无波动,光学带隙为 3.92 eV,波长在 632 nm 时,薄膜的折射率最小 (1.67)^[30]。

蔡苇等人研究退火温度对 BTO 薄膜紫外可见光透过率和光学带隙的影响时发现:在 900 °C 退火的

BTO 薄膜,其紫外可见光透过率和光学带隙均比在 700 °C 退火时高,说明 BTO 薄膜的紫外可见光透过率和光学带隙随晶化程度增加而增大^[25]。但 Zhang 等人却得出了相反的结果:随着退火温度的升高和退火时间的延长,BTO 薄膜的紫外可见光透过率和光学带隙均减小^[28]。

2 膜厚对光学性质的影响

膜厚在很大程度上影响着薄膜的均匀性和粗糙度,从而影响其晶体结构、紫外可见光透过率、折射率和光学带隙。一般而言,膜层增厚会引起紫外可见光透过率和光学带隙降低^[25,27]。

蔡苇等人采用溶胶-凝胶甩胶法制备出 BTO 薄膜,研究薄膜的光学性质时发现:随着甩胶层数的增加,BTO 薄膜紫外可见光透过率降低,说明紫外可见光透过率随膜厚增加而减小;光学带隙也随着膜厚增加而减小,这可能是膜厚的增加伴随着薄膜晶格常数减小,引起最高价带能的增加,从而使光学带隙减小^[25]。

HU 等人发现,BTO 薄膜增厚可提高其晶化程度,并且随膜厚增加,BTO 薄膜折射率增大,这与薄膜的晶化程度和堆积密度有关;同时,他们还发现薄膜的消光系数未随膜厚变化而改变^[27]。

3 薄膜组成对光学性质的影响

为调控 BTO 薄膜的光学性质,减小光学带隙,国内外学者对 BTO 薄膜进行了掺杂改性研究。BTO 具有 ABO₃ 钙钛矿结构,根据掺杂位置和阳离子大小,主要分为两类:A 位掺杂和 B 位掺杂。A 位掺杂元素包括稀土元素 (如 La, Sm, Nd, Eu) 和 Ca, Pb, Sr 等;B 位掺杂元素包括 Dy, Yb, W, Ni, Zn, Zr, Nb, Hf, Ta, Sn 等。

YANG 等人研究镍量对 Ba(Ti_{1-x}Ni_x)O₃ 薄膜结构和光学性质的影响时发现:BTO 薄膜透过率和透射谱振动幅度随镍量的增加而减小;BTO 薄膜禁带宽度随镍量增加而呈线性减小,且最小达到 3.13 eV。这表明通过控制镍量,可以有效调控 BTO 薄膜的光学带隙^[31]。WU 等人得出了相同的结论^[32]。

KONGWUT 等人研究 BaTiO₃ 薄膜和 Ba_{0.8}Fe_{0.2}TiO₃ 薄膜的光学性质时发现:二者的紫外可见光透射谱均呈波浪起伏,BaTiO₃ 薄膜在可见光区透过率明显高于 Ba_{0.8}Fe_{0.2}TiO₃ 薄膜,这表明 Fe 可以增加 BTO 薄膜对可见光的吸收^[33]。

阳生红等人研究 Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ (BST) 薄膜的光学性质时发现:随着 Sr 含量的增加,在低能量区域,折射率

无明显变化,薄膜吸收边向高能量方向移动;薄膜的光学带隙 E_g 随 Sr 含量的增加而增大。他们认为是因为 Sr 含量增加引起晶粒取向的改变、晶格常数的减小以及杂相的增加,从而使 E_g 向高能方向偏移^[22]。

肖顺华等人研究 $\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$ 薄膜的光学性质时发现:掺 Pb 后,BTO 薄膜的紫外可见光透过率有明显提高,当 $x=0.7$ 时,最大透过率达到 90% 以上,消光系数最小;此外,薄膜的光学带隙均有不同程度提高,当 $x=0.5$ 时,光学带隙最大。他们认为这表明:掺 Pb 引起了晶格畸变,从而导致了晶体能带的改变^[34]。而笔者研究掺镧 BTO 薄膜的光学性质时却发现,镧的掺入可使 BTO 薄膜的光学带隙减小^[35]。

4 结语

近年来,BTO 薄膜的溶胶-凝胶制备工艺和光学性质受到广泛关注,且取得了一定的进展,但依然有大量的问题亟待研究:

1) 溶胶-凝胶工艺制备薄膜的计算机模拟。计算机模拟薄膜制备过程可以弥补实验所不能达到的极端条件。但薄膜的生长过程非常复杂,目前,研究薄膜生长过程的模拟大部分注重于二维生长的过程,三维生长研究较少,并且存在大量难点,且与实际情况存在差异,需进一步研究。

2) 掺杂 BTO 材料电子结构和光学性质的实验研究与第一性原理计算的结合。采用 Materials Studio, VASP 等软件对 BTO 铁电材料掺杂后的吸收系数和能带结构进行理论计算,可以预测理想的掺杂物及掺量,但由于第一性原理计算的固有缺陷,禁带宽度值远小于实验所得的值,因此,理论计算和实验结果如何更好地匹配,使理论计算更好地指导实验,需进一步完善。

[参 考 文 献]

- [1] YANG X L, SU X D, SHEN M R, et al. Enhancement of Photocurrent in Ferroelectric Films Via the Incorporation of Narrow Bandgap Nanoparticles [J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(9): 1202—1208.
- [2] YI H T, CHOI T, CHOI S G, et al. Mechanism of the Switchable Photovoltaic Effect in Ferroelectric BiFeO_3 [J]. *Advanced Materials*, 2011, 23(30): 3403—3407.
- [3] WANG W C, ZHENG H W, LIU X Y, et al. Surface Photovoltage Characterization of Sol-gel Derived $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ Ferroelectric Thin Film on F-doped SnO_2 Conducting Glass [J]. *Chemical Physics Letters*, 2010, 488(1/2/3): 50—53.
- [4] PINTILIE L, STANCU V, VASILE E, et al. About the Com-

plex Relation between Short-circuit Photocurrent, Imprint and Polarization in Ferroelectric Thin Films [J]. *Journal of Applied Physics*, 2010, 107(11): 114111.

- [5] CHEN B, LI M, LIU Y W, et al. Effect of Top Electrodes on Photovoltaic Properties of Polycrystalline BiFeO_3 Based Thin Film Capacitors [J]. *Nanotechnology*, 2011, 22: 195201.
- [6] YAN F, CHEN G, SPANIER J E. Dynamics of Photogenerated Surface Charge on BiFeO_3 Films [J]. *ACS Nano*, 2012, 6(3): 2353—2360.
- [7] ICHIKI M, MAEDA R, MORIKAWA Y, et al. Photovoltaic Effect of Lead Lanthanum Zirconate Titanate in a Layered Film Structure Design [J]. *Applied Physics Letters*, 2004, 84(3): 395—397.
- [8] DUNN S, TIWARI D. Influence of Ferroelectricity on the Photoelectric Effect of LiNbO_3 [J]. *Applied Physics Letters*, 2008, 93(9): 092905-1-3.
- [9] QIN M, YAO K, LIANG Y C. Photovoltaic Characteristics in Polycrystalline and Epitaxial $(\text{Pb}_{0.97}\text{La}_{0.03})(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ Ferroelectric Thin Films Sandwiched between Different Top and Bottom Electrodes [J]. *Journal of Applied Physics*, 2009, 105(6): 061624.
- [10] ZHENG F G, XU J, FANG L, et al. Separation of the Schottky Barrier and Polarization Effects on the Photocurrent of Pt Sandwiched $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.20}\text{Ti}_{0.80})\text{O}_3$ Films [J]. *Applied Physics Letters*, 2008, 93(17): 172101.
- [11] HARIZANOV O, HARIZANOVA A, IVANOVA T. Formation and Characterization of Sol-gel Barium Titanate [J]. *Materials Science and Engineering B*, 2004, 106(2): 191—195.
- [12] XIAO S H, JIANG W F, LUO K, et al. Structure and Ferroelectric Properties of Barium Titanate Films Synthesized by Sol-gel Method [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2011, 127(3): 420—425.
- [13] FASASI A Y, MAAZA M, ROHWER E G, et al. Effect of Zn-doping on the Structural and Optical Properties of BaTiO_3 Thin Films Grown by Pulsed Laser Deposition [J]. *Thin Solid Films*, 2008, 516(18): 6226—6232.
- [14] JUNG C H, WOO S L, KIM Y S, et al. Reproducible Resistance Switching for BaTiO_3 Thin Films Fabricated by RF-magnetron Sputtering [J]. *Thin Solid Films*, 2011, 519(10): 3291—3294.
- [15] WANG C, KRYDER M H. Epitaxial Growth and Resistive Switching Properties of BaTiO_3 on (001) Si by RF Sputtering [J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2008, 41(24): 245301.
- [16] RADONJIC L, TODOROVIC M, MILADINOVIC J. Structural Evolution of Nanostructured Barium Titanate Thin Film Sol-gel Derived [J]. *Journal of Sol-gel Science and Technology*, 2008, 45(2): 125—132.
- [17] 符春林, 潘复生, 蔡苇, 等. 金属有机化学气相沉积制备铁电薄膜材料研究进展 [J]. *真空*, 2008, 45(6): 25—28.

- [18] LIU Z P, DENG H M, YANG P X, et al. Enhanced Ferroelectric Properties of Fe-doped BaTiO₃ Thin Film Deposited on LaNiO₃/Si Substrate by Sol-gel Technique [J]. Materials Letters, 2009, 63 (30) : 2622—2624.
- [19] SONG S N, ZHAI J W, YAO X. Effects of Buffer Layer on the Dielectric Properties of BaTiO₃ Thin Films Prepared by Sol-gel Processing [J]. Materials Science and Engineering B, 2007, 145 (1/2/3) : 28—33.
- [20] 杨莉, 邱贤华, 谢宇. TiO₂ 薄膜光催化效果的强化 [J]. 装备环境工程, 2007, 4 (5) : 57—60.
- [21] 贺惠蓉, 马养民, 胡亚微, 等. 溶胶凝胶法制备 TiO₂ 薄膜及其润湿性研究 [J]. 表面技术, 2012, 41 (4) : 4—6, 9.
- [22] 阳生红, 张曰理, 莫党. Sol-gel 法制备 Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ 薄膜的光学性质研究 [J]. 中山大学学报 (自然科学版), 2006, 45 (6) : 29—32.
- [23] GARCÍA HERNÁNDEZ M, CARRILLO ROMO F, GARCÍA MURILLO A, et al. The Influence of Polyvinylpyrrolidone on Thick and Optical Properties of BaTiO₃:Er³⁺ Thin Films Prepared by Sol-gel Method [J]. Journal of Sol-gel Science and Technology, 2010, 53 (2) : 246—254.
- [24] 杨美丽, 崔一强, 陈洪利, 等. 溶胶-凝胶法制备钛酸钡薄膜过程中溶剂的选择 [J]. 河北化工, 2010 (2) : 27—29.
- [25] CAI W, FU C L, GAO J C, et al. Preparation and Optical Properties of Barium Titanate Thin Films [J]. Physica B, 2011, 406 (19) : 3583—3587.
- [26] XU J B, ZHAI J W, YAO X, et al. Dielectric and Optical Properties of BaTiO₃ Thin Films Prepared by Low-temperature Process [J]. Journal of Sol-gel Science and Technology, 2007, 42 (3) : 209—212.
- [27] HU Z G, WANG G S, HUANG Z M, et al. Structure-related Infrared Optical Properties of BaTiO₃ Thin Films Grown on Pt/Ti/SiO₂/Si Substrates [J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2003, 64 (12) : 2445—2450.
- [28] ZHANG H X, KAM C H, ZHOU Y, et al. Optical and Electrical Properties of Sol-gel Derived BaTiO₃ Films on ITO Coated Glass [J]. Materials Chemistry and Physics, 2000, 63 (2) : 174—177.
- [29] SAMANTARAY C B, DHAR A, BHATTACHARYA D, et al. Effect of Post-deposition Annealing on Microstructural and Optical Properties of Barium Strontium Titanate Thin Films Deposited by R. F. Magnetron Sputtering [J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2001, 12 (7) : 365—370.
- [30] ASHIRI R, NEMATI A, SASANI GHAMSARI M, et al. Characterization of Optical Properties of Amorphous BaTiO₃ Nanothin Films [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2009, 355 (50/51) : 2480—2484.
- [31] YANG J T, ZHANG T, NI M M, et al. Structural and Optical Properties of Ba(Ti_{1-x}Ni_x)O₃ Thin Films Prepared by Sol-gel Process [J]. Applied Surface Science, 2009, 256 (1) : 17—20.
- [32] WU M Y, WANG Z Q, ZHANG T, et al. Composition Dependence of Optical Constants in Ferroelectric Ba(Ti_{1-x}Ni_x)O₃ Thin Films by Optical Transmittance Technique [J]. Thin Solid Films, 2007, 518: 7007—7011.
- [33] KONGWUT O, KORNDUANGKEAW A, et al. Influence of Gamma Irradiation on the Refractive Index of Fe-doped Barium Titanate Thin Films [J]. Thin Solid Films, 2010, 518 (24) : 7407—7411.
- [34] 肖顺华, 张琳, 宝音. 钛酸铅钡铁电薄膜的光学性能研究 [J]. 人工晶体学报, 2010, 39 (4) : 951—955.
- [35] 姜维海, 林泽彬, 刘行冰, 等. 溶胶-凝胶法制备掺镧钛酸钡薄膜及其光学性质研究 [J]. 重庆科技学院学报 (自然科学版), 2011, 13 (5) : 114—116.

~~~~~  
(上接第 61 页)

- [8] LEWINSOHN C A, COLOMBO P, REIMANIS I, et al. Stresses Occurring during Joining of Ceramics Using Preceramic Polymers [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2001, 84 (10) : 2240—2244.
- [9] WANG J G, JIANG N, GUO Q G, et al. Study on the Structural Evolution of Modified Phenol-formaldehyde Resin Adhesive for the High Temperature Bonding of Graphite [J]. Journal of Nuclear Materials, 2006, 348 (1/2) : 108—113.
- [10] WANG J G, JIANG N, JIANG H Y. The High-temperatures Bonding of Graphite/Ceramics by Organ Resin Matrix Adhesive [J]. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2006, 26 (7) : 532—536.
- [11] 曾宪光, 喻兰英, 李新跃, 等. 新型高温磷酸盐胶粘剂的制备和研究 [J]. 表面技术, 2010, 39 (1) : 103—105.
- [12] 王继刚, 郭全贵, 刘朗, 等. 石墨/氧化铝陶瓷的粘接连接 [J]. 硅酸盐学报, 2002, 30 (4) : 465—469.
- [13] SUN J T, HUANG Y D, CAO H L, et al. Effects of Ambient-temperature Curing Agents on the Thermal Stability of Poly (methylphenylsiloxane) [J]. Polymer Degradation and Stability, 2004, 85 (1) : 725—731.
- [14] 吴广东. 纳米 SiO<sub>2</sub> 改性环氧胶粘剂及其粘接 SiC 陶瓷工艺和机理研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2011: 1—55.
- [15] 陈勇, 李鸣, 张小林. 4-氟苯基异氰酸酯及纳米 SiO<sub>2</sub> 改性环氧有机硅树脂涂层的制备及性能研究 [J]. 化工新型材料, 2008, 36 (4) : 36—38.
- [16] KWEON J H, JUNG J W, KIM T H, et al. Failure of Carbon Composite-to-Aluminum Joints with Combined Mechanical Fastening and Adhesive Bonding [J]. Composite Structures, 2006, 75 (1/2/3/4) : 192—198.