



BiFeO₃系固溶体钙钛矿窄禁带铁电半导体光伏材料

吴强^{1,2}, 宁欢^{1,2}, 于剑^{2*}

1. 东华大学理学院, 上海 201620;

2. 东华大学功能材料研究中心, 上海 201620

* 联系人, E-mail: jyu@dhu.edu.cn

2021-01-16 收稿, 2021-03-03 修回, 2021-03-30 接受, 2021-04-07 网络版发表

国家自然科学基金(61771122和11704065)资助

摘要 铁电半导体能够单片式集成半导体p-n结光伏与铁电体光伏, 有望突破太阳能光伏电池能量转换效率的Shockley-Queisser理论极限. 本研究采用Mn⁴⁺、Co²⁺等磁性离子替代技术在BiFeO₃系固溶体钙钛矿中成功创制出一系列窄禁带室温铁电半导体, 应用传统固相反应法制备了0.50BiFeO₃-0.25A₁MnO₃-0.25A₂TiO₃(A₁ = Ca、Sr、Ba, A₂ = Sr、Ba、Pb)和0.49BiFeO₃-0.26BaTiO₃-0.25(Sr_{1-x}Ba_x)(Co_{1/3}Nb_{2/3})O₃单相钙钛矿陶瓷. 室温拉曼散射光谱测试表明这些固溶体钙钛矿空间中心反演对称破缺, 与应用Vegard规则估算它们是室温铁电相的结果一致. 紫外-可见-近红外波段吸光度测试表明它们是禁带宽度 E_g 在0.75~1.0 eV的直接带隙半导体. 变温电学测试表明其电阻率为 $\sim 10^6 \Omega \text{ cm}$ (40°C)量级、缺陷激活能 $E_a \sim 0.5 \text{ eV}$. 与卤化物钙钛矿相比, $E_g \sim 0.9 \text{ eV}$ 的BiFeO₃系固溶体钙钛矿对太阳能光谱的吸收已深入近红外波段. 通过分析铁电半导体禁带宽度与磁性离子d电子组态、 $\mu \times r_A/r_B$ 系综描述符(μ 、 r_A 和 r_B 分别为原胞的折合质量、A位和B位离子半径)之间的因果关系, 为下一步优选集成半导体p-n结光伏和铁电体光伏太阳能电池的功能元, 提供了材料预测设计的物理模型.

关键词 氧化物钙钛矿, 禁带宽度, 铁电半导体, 太阳能光伏材料

发展清洁能源材料技术和电池技术是应对矿物能源危机与生态环境保护可持续发展战略不可缺少的一环. 太阳能是一种天然的清洁能源, 可以取之不尽、用之不竭. 为了有效利用太阳能, 光伏电池技术应运而生, 已从最初的硅基太阳能光伏电池发展到目前的钙钛矿太阳能电池^[1-4]. 其中, 有机-无机杂化钙钛矿CH₃NH₃-PbX₃(X = Cl、Br、I)太阳能电池发展迅速, 光电能量转换效率(power conversion efficiency, PCE)从2009年的3.8%快速增长到2020年的25.5%, 已超过商用CdTe (22.1%)和CuIn_xGa_{1-x}Se₂ (23.4%)薄膜太阳能电池(<https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>).

半导体p-n结太阳能电池的光电能量转换效率理论

始于Shockley和Queisser^[5], 他们采用半导体禁带宽度(E_g)作为材料参数计算了太阳能电池的PCE^[1,6,7]. 根据Shockley-Queisser理论, 半导体单p-n结的PCE最大为33%、理想的 E_g 为1.10~1.45 eV(PCE $\geq 30\%$), 包括了最重要的Si、GaAs、CdTe和Cu(In,Ga)Se₂等半导体材料. 为了提高钙钛矿太阳能电池的PCE, 常见的技术路径是开发具有理想 E_g 的半导体材料^[8-10]. 截至目前, CH₃NH₃SnI₃(1.20 eV)、HC(NH₂)₂SnI₃(1.41 eV)、CsSnI₃(1.30 eV)、CH₃NH₃Pb_{1-x}Sn_xI₃等卤化物钙钛矿的 E_g 在Shockley-Queisser理论预测的理想范围内.

然而, 有机-无机杂化钙钛矿半导体材料的商业化面临着严重挑战, 在湿度、温度、紫外辐射影响下, 钙

引用格式: 吴强, 宁欢, 于剑. BiFeO₃系固溶体钙钛矿窄禁带铁电半导体光伏材料. 科学通报, 2021, 66: 4045-4053

Wu Q, Ning H P, Yu J. Narrow bandgap ferroelectric semiconductors within BiFeO₃-based solid solution perovskites (in Chinese). Chin Sci Bull, 2021, 66: 4045-4053, doi: [10.1360/TB-2021-0068](https://doi.org/10.1360/TB-2021-0068)

钛矿材料性能急剧下降^[10]. 与卤化物钙钛矿相比, 氧化物钙钛矿不仅具有足以满足市场应用需求的化学稳定性, 还具有以下优势: (1) E_g 在0.0~6.0 eV范围内可调, 涵盖了绝缘体、半导体和金属^[11~15]. (2) 与透明导电氧化物工艺兼容. 事实上, 卤化物钙钛矿、Si、CdTe、 $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ 等太阳能电池所用透明导电材料大都是氧化物, 发展全氧化物太阳能电池技术是降低工艺成本与器件成本的必由之路^[16]. (3) 氧化物钙钛矿具有铁电体光伏效应^[17~20]. 采用铁电半导体材料可以在一个电池中单片式集成半导体p-n结与铁电体光伏两种光生载流子物理分离机制. 与p-n结的开路电压低于 E_g 相反, 铁电体光伏的开路电压高于 E_g . 因此, 应用窄禁带铁电半导体可以在不降低开路电压的条件下更宽地吸收太阳能光谱能量, 可以扩展光生载流子电荷分离的活性空间区, 有望突破Shockley-Queisser理论极限.

利用氧化物钙钛矿设计开发窄禁带铁电半导体材料, 能够提升太阳能光伏电池的能量转换效率、降低成本、扩展市场应用规模. 已知 BiFeO_3 钙钛矿铁电体的居里温度 $T_c = 830^\circ\text{C}$ 、 $E_g \sim 2.2$ eV, 现有实验结果表明, 它是一种可能的氧化物钙钛矿光伏材料^[18,19]. 与钛酸盐、铌酸盐等传统钙钛矿铁电体相比, 铁酸铋与非铁电钙钛矿形成固溶体钙钛矿(solid solution perovskite)时, $T_c > 400$ K的化学组成调控空间较大, 有利于权衡(trade off)实现窄禁带宽度与室温铁电相两个材料设计目标^[14]. 因此, 本研究选取 BiFeO_3 铁电体作为固溶体钙钛矿的母体, 用 Mn^{4+} 、 Co^{2+} 等磁性离子替代, 成功获得了一系列 $E_g \sim 0.9$ eV的室温铁电半导体. 通过分析 E_g 与磁性离子d电子组态、 $\mu \times r_A/r_B$ 系综描述符(μ 、 r_A 和 r_B 分别为原胞的约合质量、A位和B位离子半径)等氧化物钙钛矿特征量之间的关系, 初步建立了窄禁带室温铁电半导体材料预测设计的物理模型, 为下一步开展集成氧化物钙钛矿半导体p-n结与铁电体光伏太阳能电池技术研究提供了材料选项.

1 实验

(i) 样品制备. 本研究采用改进的固相反应电子陶瓷工艺^[14,15,21]制备 BiFeO_3 系固溶体陶瓷样品. 所用原料及其纯度为: Bi_2O_3 (99.975%, Alfa Aesar)、 Fe_2O_3 (99.945%, Alfa Aesar)、 BaCO_3 (99.95%, Alfa Aesar)、 SrCO_3 (99.0%, 国药)、 CaCO_3 (99.0%, ACROS)、 PbO (99.9%, Alfa Aesar)、 La_2O_3 (99.99%, 国药)、 TiO_2

(99.9%, Alfa Aesar)、 Nb_2O_5 (99.9%, 国药)、 CoCO_3 (99.5%, 安耐吉)和 MnO_2 (97.5%, 国药). 本研究合成的固溶体钙钛矿包括 $0.50\text{BiFeO}_3\text{-}0.25\text{A}_1\text{MnO}_3\text{-}0.25\text{A}_2\text{TiO}_3$ ($\text{A}_1 = \text{Ca}$ 、 Sr 、 Ba , $\text{A}_2 = \text{Sr}$ 、 Ba 、 Pb)、 $0.49\text{BiFeO}_3\text{-}0.26\text{BaTiO}_3\text{-}0.25\text{Sr}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 和Mn掺杂(0.1%摩尔百分比)的 $0.49\text{BiFeO}_3\text{-}0.26\text{BaTiO}_3\text{-}0.25(\text{Sr}_{0.6}\text{Ba}_{0.4})(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$. 对于固溶体钙钛矿氧化物, 相应的简称见表1, 例如, $0.50\text{BiFeO}_3\text{-}0.25\text{CaMnO}_3\text{-}0.25\text{BaTiO}_3$ 简称为BF50-CM25-BT25、 $0.49\text{BiFeO}_3\text{-}0.26\text{BaTiO}_3\text{-}0.25(\text{Sr}_{0.6}\text{Ba}_{0.4})(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 简称为BF49-BT26-S3B2CN25. 根据所设计的氧化物钙钛矿组分按化学计量比进行计算和称量, 在玛瑙研钵里加无水乙醇手工研磨2 h. 磨好的粉料在 700°C 下预烧5 h, 预烧后的粉料用同样的方法手工研磨2 h, 在 780°C 下进行第二次预烧5 h. 两次预烧后的粉体再次进行研磨, 加入聚乙烯醇黏结剂造粒、在250 MPa下压成直径10 mm的圆片. 600°C 保温2 h排黏. 对不同组分分别在 $900\sim 1100^\circ\text{C}$ 内选择合适的温度进行烧结, 烧结时样品放置在密闭的氧化铝坩埚内, 烧结后样品随炉冷却.

(ii) 结构和性能表征. 采用D/max 2550V型X射线衍射仪和inVia-Reflex型拉曼散射光谱仪对陶瓷样品的晶体结构进行表征. 采用UV-3600型紫外-可见-近红外光谱仪对陶瓷粉末样品的吸光度进行测试, 测试波长为200~1400 nm. 电学性能测试前, 对陶瓷片表面抛光、镀银、在马弗炉中 600°C 保温10 min、随炉冷却. 采用IM3563型LCR表测量并计算陶瓷在室温、100~2 MHz频率范围内的介电常数和介电损耗频谱. 采用6517B型静电计在 $40\sim 150^\circ\text{C}$ 测试陶瓷样品的电阻(R), 并通过 $\rho = RS/h$ 计算电阻率, 其中 ρ 、 S 和 h 分别为陶瓷片的电阻率、面积和厚度.

2 结果与讨论

传统的氧化物钙钛矿铁电体基本上都是宽禁带绝缘体, 高电阻率虽然是实验测试铁电极化的先决条件却也极大地降低了铁电体光伏的能量转换效率. 为了尽可能宽地吸收太阳光谱能量, 需要把铁电体的禁带宽度减小到近红外波段. 这是因为地球上海平面附近的太阳能量主要集中在300~1350 nm光谱波段, 相应的半导体禁带宽度 $E_g \sim 0.9$ eV. 在过渡金属氧化物钙钛矿中, 实验发现它们的 E_g 是由B位过渡金属离子的d电子数决定、A位离子的影响几乎可以忽略^[12,13]. 其中, $3d^5 \text{Fe}^{3+}$ 氧化物钙钛矿的 $E_g \sim 2.1$ eV, 而 $3d^4 \text{Mn}^{3+}$ 、 $3d^3$

表 1 铁酸铋系固溶体钙钛矿陶瓷样品的结构和性能参数汇总表

Table 1 Summary of structural and physical properties of BiFeO₃-based solid solution perovskite ceramics

样品	晶格常数(Å)	禁带宽度 E_g (eV)	激活能 E_a (eV)	电阻率(Ω cm)@40°C
BF50-SM25-BT25	3.935	0.95	0.61	4.27×10^6
BF50-SM25-ST25	3.928	0.92	0.51	0.80×10^6
BF50-CM25-BT25	3.958	0.89	0.53	5.07×10^6
BF50-SM25-PT25	3.933	0.77	0.46	2.24×10^6
BF50-BM25-PT25	3.977	0.76	0.43	0.98×10^6
BF49-BT26-SCN25	3.984	0.92	0.50	0.37×10^6
BF49-BT26-S3B2CN25	4.013	0.92	0.54	0.85×10^6

Mn⁴⁺、3d⁶ Co³⁺、3d⁷ Co²⁺氧化物钙钛矿的 $E_g < 1.1$ eV. 前期研究表明, 用Mn离子替代BiFeO₃中的Fe离子^[14,15]、Co离子替代PbTiO₃中的Ti离子^[22]可以减小固溶体钙钛矿的禁带宽度, E_g 大小与替代浓度密切相关. 采用非铁电活性离子替代固溶体技术在降低氧化物钙钛矿 E_g 的同时, 铁电相变居里温度 T_C 也相应地降低, 由 T_C 与替代离子浓度或者 $\mu \times r_A/r_B$ 系综描述符的量化关系可知^[23~25], 通过控制替代离子的浓度可以使铁电相变温度 T_C 保持在室温以上. 在本研究中, 如表1化学式所示, BiFeO₃固溶体中Mn、Co离子的替代浓度不超过25%(原子百分比); 与二元固溶体相比, BiFeO₃基三元固溶体钙钛矿相的热力学稳定性更高^[26,27], 因此, 本工作也同时采用d⁰离子替代铁离子以获得稳定的氧化物钙钛矿相.

2.1 晶体结构表征

采用改进的固相反应电子陶瓷工艺, 本研究制备了表1所示一系列BiFeO₃系固溶体钙钛矿陶瓷样品. 在选定的工艺条件下, 室温粉末X射线衍射测试结果表明, 这些样品均已形成单一的钙钛矿结构相, 部分样品的实验结果如图1所示. 从图1中我们可以看到, 与BiFeO₃的室温三方晶格不同, 这些固溶体钙钛矿在 $2\theta = 20^\circ \sim 40^\circ$ 范围内的一级衍射峰没有明显的分裂, 各衍射峰或多或少的不对称性表明它们是立方晶格. 已知BiFeO₃的 $T_C = 830^\circ\text{C}$ 、PbTiO₃的 $T_C = 490^\circ\text{C}$ 、BaTiO₃的 $T_C = 120^\circ\text{C}$ 、SrTiO₃的 $T_C = -236^\circ\text{C}$, 而A₁MnO₃、(Sr, Ba)(Co_{1/3}Nb_{2/3})O₃钙钛矿为线性介质, 用Vegard规则线性近似估算表1所示固溶体钙钛矿的铁电相变温度. 结果表明, 它们的 T_C 都高于室温, 例如BF50-SM25-ST25固溶体钙钛矿的 $T_C \sim 240^\circ\text{C}$ 、BF50-CM25-BT25的 $T_C \sim 210^\circ\text{C}$ 、BF50-SM25-PT25的 $T_C \sim 329^\circ\text{C}$ 、BF49-

BT26-SCN25的 $T_C \sim 209^\circ\text{C}$. 进一步考虑 T_C 与替代离子浓度或 $\mu \times r_A/r_B$ 系综描述符的非线性关系^[24,25], Vegard规则估算的 T_C 值一般偏高不超过15%, 因此, 表1所示各固溶体钙钛矿的 T_C 仍然高于室温.

由位移电流理论可知, 空间中心反演对称破缺是铁电体光伏的必要条件^[28]. 理论上, 氧化物钙钛矿材料的拉曼散射光谱选择定则由晶体的空间中心反演对称操作决定^[29]. 实验上, 我们可以通过声子谱的拉曼活性直接探测空间中心反演对称是否破缺^[27]. 如图2所示, 对于立方体的0.69BiFeO₃-0.27BaTiO₃-0.04Bi(Zn_{1/2}Ti_{1/2})O₃(BF69-BT27-BZT4)固溶体钙钛矿铁电陶瓷^[21], 室温拉曼散射测试在185、286、500、653和775 cm⁻¹观测到5个散射峰. 根据拉曼散射光谱的选择定则可知, 立方BF69-BT27-BZT4钙钛矿晶体在室温没有空间中心反演对称操作, 与BiFeO₃相同, 属于3m点群. 与BF69-BT27-BZT4钙钛矿相比, BF49-BT26-SCN25和BF49-BT26-S3B2CN25钙钛矿仅在270、510和672 cm⁻¹存在3个散射峰, BF50-SM25-PT25、BF50-BM25-PT25、BF50-SM25-BT25、BF50-CM25-BT25和BF50-SM25-ST25钙钛矿仅在~509和~672 cm⁻¹存在2个散射峰. 由拉曼散射光谱选择定则以及晶格动力学的对称性分析可知, 表1所示的这些Mn⁴⁺、Co²⁺离子替代BiFeO₃系固溶体钙钛矿在室温下空间中心反演对称破缺, 属于与BF69-BT27-BZT4钙钛矿不同的晶体点群. 需要注意的是, 与直接的电学物理性质测试相比, 从构效关系和铁电相变数据出发认定的室温铁电性更加接近本质^[23,24,30].

2.2 吸光度测量与禁带宽度确定

对于直接禁带半导体, Ridley^[31]建立了半导体带间光跃迁吸收系数(α)与材料参数之间的关系:

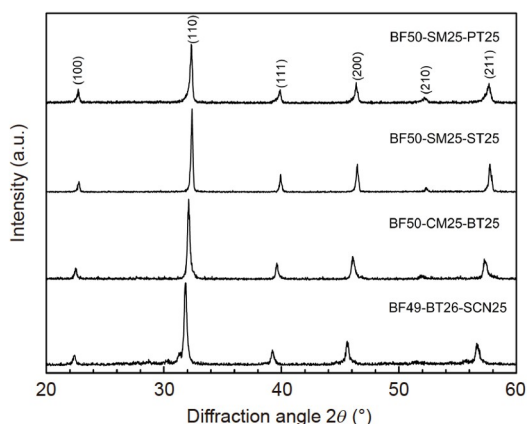


图1 BiFeO₃系固溶体钙钛矿的室温粉末X射线衍射谱。(hkl)为立方晶格的米勒指数

Figure 1 Powder X-ray diffraction patterns recorded at room temperature for BiFeO₃-based solid solution perovskites. (hkl) are Miller indices of pseudo-cubic lattice

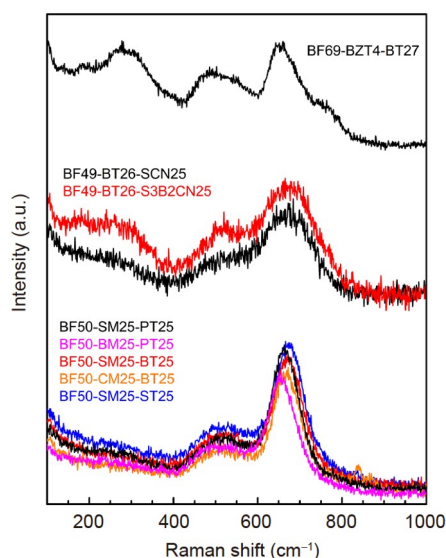


图2 BiFeO₃系固溶体钙钛矿的室温拉曼散射光谱。激发光波长为532 nm。为了对比分析，也给出了BF69-BT27-BZT4固溶体钙钛矿的测试结果

Figure 2 Raman scattering spectra obtained at room temperature for BiFeO₃-based solid solution perovskites. The wavelength of excitation line is 532 nm. The result for BF69-BT27-BZT4 solid solution perovskite was also presented for comparison

$$\alpha = \alpha_0 \frac{E_g(1 + m/m_{\text{eff}})}{En_r} \left(\frac{m_{\text{eff}}}{m} \right)^{3/2} \sqrt{E - E_g}, \quad (1)$$

式中, $\alpha_0 = 8.77 \times 10^4 \text{ m}^{-1} \text{ eV}^{-1/2}$, $m = 9.109 \times 10^{-31} \text{ kg}$ 为自由电子质量, m_{eff} 为导带电子和价带空穴的有效质量(此处假设二者相等), n_r 是材料的光折射率, E 为光子能量。

实验上, 可以通过紫外-可见-近红外反射光谱测量获得半导体材料在不同波长的吸光度, 用来描述半导体的光吸收能力。图3(a)所示为表1样品的室温吸光度测量结果。对于直接禁带半导体, 利用吸光度数据和Tauc关系 $(\alpha E)^2 \propto (E - E_g)$ 可求得禁带宽度, 计算结果如图3(b)所示, 由此得到的 E_g 见表1。如图3(a)所示, Mn替代BiFeO₃的固溶体在可见与近红外波段比Co替代BiFeO₃的固溶体具有更大的吸收能力, 这源于Mn离子替代浓度大于Co离子替代浓度; 与BF69-BT27-BZT4固溶体钙钛矿 ($E_g \sim 1.95 \text{ eV}$) 相比^[14], Mn离子替代使得0.50BiFeO₃-0.25A₁MnO₃-0.25A₂TiO₃固溶体钙钛矿在300~1300 nm范围内具有更宽的光谱吸收能力, 它们的 $E_g < 1.0 \text{ eV}$ 。

电荷转移型过渡金属钙钛矿氧化物的价带是由过渡金属离子填充电子的d轨道与O的p轨道杂化形成的, 导带是由空d轨道形成的, 费米面位于填充电子d轨道与空d轨道分裂形成的直接带隙内; 由于过渡金属离子d轨道电子填充数不同, 参与形成价带的d轨道数目不同、禁带宽度大小不同^[13,32]。BiFeO₃是电荷转移型直接带隙半导体, 电子在从价带跃迁到导带的过程中不需要声子参与, 适合用作太阳能电池的光吸收功能层^[18,19]。由于禁带宽度大小决定了半导体的太阳光谱吸收范围, 从p-n结太阳能电池的PCE与 E_g 的关系可知, 半导体材料的 $E_g = 1.10 \sim 1.45 \text{ eV}$ 时 $\text{PCE} \geq 30\%$ ^[1,7]。从表1可以看到, 与BiFeO₃钙钛矿相比, Mn⁴⁺、Co²⁺离子替代Fe³⁺离子降低了固溶体钙钛矿的禁带宽度, 而A位离子和Ti⁴⁺的替代对 E_g 的影响甚微。该结果进一步证明了B位过渡金属离子的d电子数与磁性离子的替代浓度是决定过渡金属氧化物钙钛矿能带结构与禁带宽度的决定因素。与有机-无机杂化钙钛矿CH₃NH₃PbI ($E_g = 1.53 \text{ eV}$) 相比^[33], Mn⁴⁺、Co²⁺替代BiFeO₃系固溶体钙钛矿具有更宽的光谱吸收能力, 从紫外到可见并深入到了近红外光谱波段。

2.3 电学性质

半导体材料的本征电阻率由禁带宽度决定, 可以用 $\rho = \rho_0 \exp(E_g/2k_B T)$ 进行描述; 如果电阻率由缺陷、掺杂离子等决定, 式中的禁带宽度 E_g 将由热激活能 E_a 代替^[34]。由此可见, 不管是本征电阻率还是非本征电阻率, $\log \rho$ 都与 $1/T$ 呈线性关系, 从斜率可以计算激活能。如图4所示, 固溶体钙钛矿陶瓷样品电学测试结果表明, 40~150°C范围内, $\log \rho$ 随 $1000/T$ 线性变化, 40°C时的电阻率与计算所得激活能 E_a 数据总结于表1。对于每一组

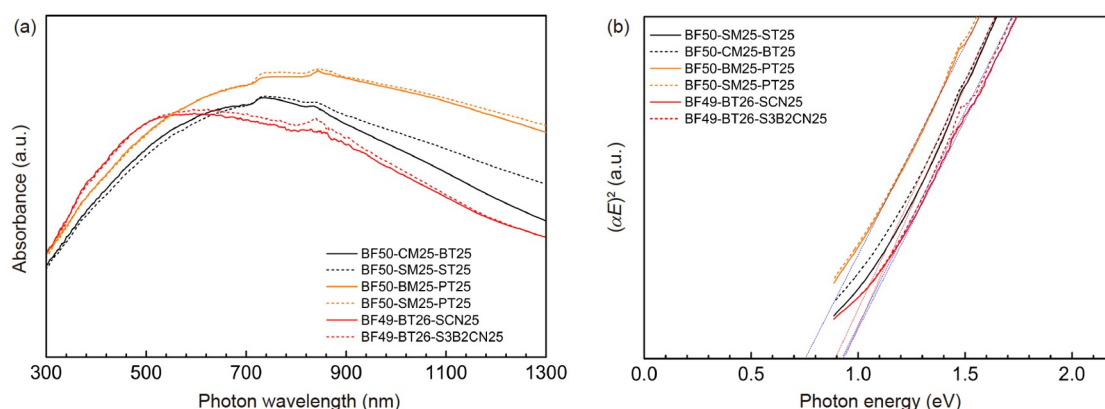


图3 BiFeO₃系固溶体钙钛矿的光学性质. 室温紫外-可见-近红外波段吸光度实验测量结果(a)和Tauc关系确定禁带宽度(b)

Figure 3 Optical properties of BiFeO₃-based solid solution perovskites. Room temperature absorbance obtained with ultraviolet-visible-near infrared spectroscopy (a) and Tauc plotting to obtain bandgap (b)

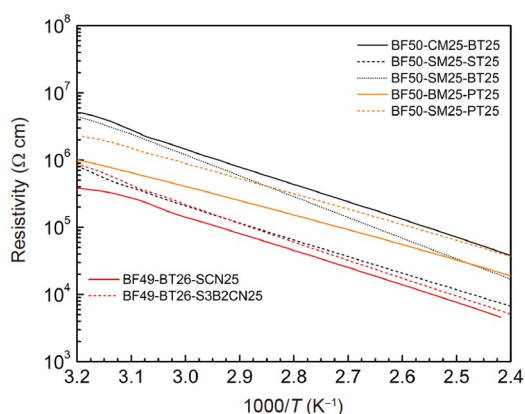


图4 BiFeO₃系固溶体钙钛矿陶瓷的变温电阻率实验测量结果

Figure 4 Temperature-dependent measurements of resistivity for BiFeO₃-based solid solution perovskites

分的固溶体钙钛矿, $E_a < E_g$, 因此这些样品的电阻率都是非本征电阻率, 与样品中的缺陷密切相关. 对于Mn⁴⁺、Co²⁺替代BiFeO₃系固溶体钙钛矿, 40°C时电阻率为 $0.37 \times 10^6 \sim 5.07 \times 10^6 \Omega \text{ cm}$ 、缺陷激活能 $E_a = 0.43 \sim 0.61 \text{ eV}$, 由此推算室温电阻率 $< 10^7 \Omega \text{ cm}$. 也就是说, 这些Mn⁴⁺、Co²⁺替代BiFeO₃系氧化物钙钛矿的室温电导率高于CH₃NH₃PbI₃薄膜的暗电导率, 有利于光生载流子的传输. 在BF49-BT26-SCN25体系中, Ba替代Sr后并未观测到禁带宽度的明显变化, Mn掺杂增大了激活能与电阻率.

室温介电频谱测量结果表明, 在0.50BiFeO₃-0.25A₁MnO₃-0.25A₂TiO₃(A₁ = Ca、Sr、Ba, A₂ = Sr、Ba、Pb)和0.49BiFeO₃-0.26BaTiO₃-0.25(Sr_{1-x}Ba_x)(Co_{1/3}Nb_{2/3})O₃($x = 0$ 和0.4)陶瓷样品中都观测到一个明显的

点缺陷弛豫损耗峰, 结果见图5. 高温烧结过程中, Bi元素的挥发会在钙钛矿晶格中产生A位空位和氧空位; 与此同时, Mn离子、Co离子的变价可以降低氧空位浓度^[14,21]. 综合二者效应, 0.50BiFeO₃-0.25A₁MnO₃-0.25A₂TiO₃(A₁ = Ca、Sr、Ba, A₂ = Sr、Ba、Pb)和0.49BiFeO₃-0.26BaTiO₃-0.25(Sr_{1-x}Ba_x)(Co_{1/3}Nb_{2/3})O₃($x = 0$ 和0.4)固溶体钙钛矿中的点缺陷为A位空位. 从损耗峰位置可知, 不同组分的固溶体钙钛矿的介电弛豫时间不同, 表明点缺陷所处的晶格环境与浓度存在差异. 综上所述, 变温电阻率与室温介电频谱测量结果都支持Mn⁴⁺、Co²⁺替代BiFeO₃系固溶体钙钛矿陶瓷中存在点缺陷, 它们是非本征半导体.

2.4 禁带宽度的物理预测模型

钙钛矿氧化物(化学式ABO₃)可以看作是氧离子的体心立方密堆体, 其中1/4八面体间隙被B阳离子占据、八面体围成的间隙被A阳离子占据. 由于A和B离子种类不同, 氧化物钙钛矿呈现出不同的晶格畸变、电子结构与丰富的物理性质. 从量子力学哈密顿量可知, 钙钛矿原胞约合质量 μ 描述了原子间的相对振动, 而A位/B位离子半径比 r_A/r_B 可以衡量氧八面体的结构畸变, 二者的乘积 $\mu \times r_A/r_B$ 作为化学压描述符可以描述钙钛矿的晶格结构畸变. Yu和Itoh^[24]通过数据挖掘发现 $\mu \times r_A/r_B$ 是描述钙钛矿氧化物铁电相变居里温度的一个因果描述符, 并成功用于室温磁性铁电体的预测设计. 我们汇集了部分氧化物钙钛矿禁带宽度的实验数据, 以 $\mu \times r_A/r_B$ 系综描述符作为X轴, 以禁带宽度 E_g 作为Y轴建立坐标系, 结果如图6所示. 通过观察与挖掘数据

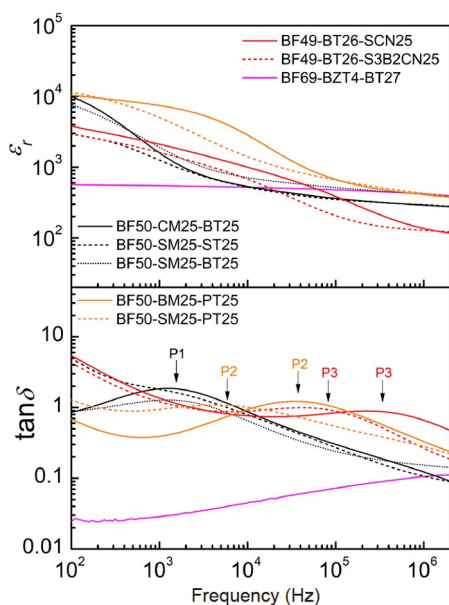


图 5 BiFeO₃系固溶体钙钛矿陶瓷的室温介电频谱实验测量结果。P_n所示为缺陷损耗峰的位置

Figure 5 Frequency-dependent dielectric properties recorded at room temperature for BiFeO₃-based solid solution perovskites. The peak position for defect relaxation are marked by P_n

背后的隐藏信息,发现如下规律。

(1) 过渡金属离子的内层d电子数 n 是氧化物钙钛矿 E_g 的分组依据。从LaM³⁺O₃(M³⁺为3d过渡金属离子)系列钙钛矿氧化物能带结构以及禁带宽度随内层d电子数的演化关系可以找到理论依据^[13,32]。对于Ba-TiO₃、PbTiO₃、KNbO₃、Pb(Zr,Ti)O₃(PZT)、Pb(Mg_{1/3}-Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃(PMN-PT)等B位由d⁰阳离子组成的能带型钙钛矿氧化物,其 $E_g \geq 3.0$ eV。对于(Bi,A)(Fe,B)O₃(A=Ba²⁺、Pb²⁺、La³⁺, B=Ti⁴⁺、Ti³⁺、Nb⁵⁺、Mg²⁺、Ni²⁺、Zn²⁺、Al³⁺;简称BF_{ss})电荷转移型固溶体钙钛矿^[14],其 E_g 由Fe³⁺离子的3d⁵电子决定, $E_g \sim 2.0$ eV,与AFeO₃(A=Bi、Y、La)简单钙钛矿 $E_g \sim 2.1$ eV相近。(0.75- x)BiFeO₃-0.25BiCrO₃- x PbTiO₃(BCF-PT)固溶体钙钛矿的 E_g 由Cr离子的d电子数决定($E_g \sim 1.63$ eV)。现有的实验结果表明,BCF-PT固溶体中Cr离子化学价高于+3^[24],因此低于ACr³⁺O₃(A=Y、La)的 $E_g \sim 3.5$ eV。

(2) 在PbTiO₃- x Bi(Co_{2/3}Nb_{1/3})O₃(PT-Co)、(Bi_{0.96-x}-La_{0.04})FeO₃- x AMnO₃(A=La、Sr; BLF-Mn)等固溶体钙钛矿中,B位替代磁性离子(Co、Mn)的d电子数是固溶体钙钛矿 E_g 的决定因素,随替代浓度增加, E_g 非线性地减小。在PT-Co固溶体中, E_g 从3.2 eV($x = 0.0$)突降到2.60 eV($x = 0.1$)、缓降到2.26 eV($x = 0.4$)^[22]。在BLF-

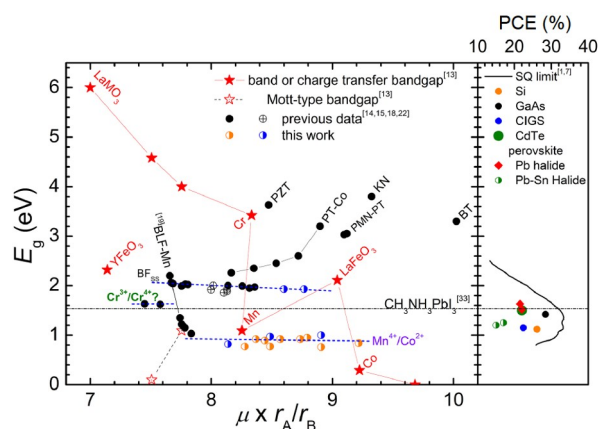


图 6 氧化物钙钛矿(用 $\mu \times r_A/r_B$ 系综描述符表示) E_g 小数据挖掘以及单p-n结太阳能电池的PCE与半导体 E_g 之间的关系。蓝色半填充圆所代表的0.50BiFeO₃-0.25AMnO₃-0.25PbTiO₃(A = Ca、Sr、Ba)三元固溶体钙钛矿有2%(原子百分比)的Bi缺量

Figure 6 Data-mining of bandgap (E_g) for oxide perovskites each being numerically represented by $\mu \times r_A/r_B$ ensemble descriptor and the relationship between PCE and semiconductor E_g for single p-n junction photovoltaic solar cell. 0.50BiFeO₃-0.25AMnO₃-0.25PbTiO₃ (A = Ca, Sr, Ba) ternary solid solution perovskites labelled by blue half-filled circles contained 2%(atom) Bi deficiency

Mn中,6%Mn³⁺替代的 E_g 从2.2 eV($x = 0.0$)突降到1.22 eV,而Mn⁴⁺替代的 E_g 则突降至1.03 eV(BLF-SM6)^[14,15]。从图6所示的PT-Co和BLF-Mn固溶体钙钛矿禁带宽度的非线性变化趋势可以看出,在一定的B位磁性离子替代浓度范围内, E_g 变化趋缓。

(3) 图6所示BF_{ss}固溶体钙钛矿的 E_g 与 $\mu \times r_A/r_B$ 描述符呈线性(统计)关系: $\mu \times r_A/r_B$ 增大时, E_g 缓慢地减小。由于 $\mu \times r_A/r_B$ 系综描述符并未包含过渡金属离子内层d电子组态特征,因此会出现固溶体钙钛矿有相同的 $\mu \times r_A/r_B$,但禁带宽度不同。

材料的化学组成预测设计需要相关物性的物理化学原理、变化规律以及预测目标3个要素。基于过渡金属氧化物钙钛矿电子结构的量子理论,我们选择了相应的数字化描述符,如图6所示。通过小数据挖掘,我们发现过渡金属氧化物钙钛矿的禁带宽度至少需要过渡金属离子的d电子填充数、磁性离子的替代浓度以及 $\mu \times r_A/r_B$ 三个描述符,含Mn、Co离子的一系列BiFeO₃系固溶体钙钛矿的 E_g 能在0.75~1.10 eV范围调控,具有比CH₃NH₃PbI₃卤化物钙钛矿更窄的禁带宽度,适合用作太阳能电池的吸光功能层。结合前文报道的铁电相变温度 T_C 与 $\mu \times r_A/r_B$ 系综描述符的量化关系^[23-25],它们为窄禁带室温铁电半导体光伏材料的化学组成预测设计指明了方向,为优选集成半导体p-n结光伏与铁电

体光伏的氧化物钙钛矿材料提供了物理预测模型。例如, 我们预测 $(0.75-x)\text{BiFeO}_3-0.25\text{A}_1\text{MnO}_3-x\text{A}_2\text{TiO}_3$ 固溶体钙钛矿的禁带宽度 $E_g \sim 0.9$ eV, T_C 和铁电极化强度可以在较大范围内调控, 这是因为它们的 E_g 由 $3d^3$ 磁性离子及其浓度决定, 而 $\mu \times r_A/r_B$ 具有较大的调控范围。我们预测 $0.49\text{BiFeO}_3-0.26\text{BaTiO}_3-0.25(\text{Sr}, \text{Ba})(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 固溶体钙钛矿的 E_g 与 BF_{ss} 固溶体相近, $E_g \sim 1.9$ eV。如图6蓝色半填充圆所示, 实验结果与预测值一致。随着数据量的增加, 预测精度将得到提升。

3 结论

本研究采用固相反应法成功制备了 $0.50\text{BiFeO}_3-0.25\text{A}_1\text{MnO}_3-0.25\text{A}_2\text{TiO}_3$ ($\text{A}_1 = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$, $\text{A}_2 = \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}$)、 $0.49\text{BiFeO}_3-0.26\text{BaTiO}_3-0.25(\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x)(\text{Co}_{1/3}-$

$\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ($x = 0$ 和 0.4)等一系列固溶体钙钛矿陶瓷样品。室温X射线衍射测试结果表明, 它们形成了单一的钙钛矿相; 拉曼散射测试结果表明它们空间中心反演对称破缺。吸光度测试结果表明它们是直接禁带半导体, $E_g = 0.75 \sim 1.00$ eV, 在 $300 \sim 1300$ nm波长范围有宽广的太阳光谱吸收。变温电学测试结果表明, 40°C 时它们的电阻率为 $0.37 \times 10^6 \sim 5.07 \times 10^6 \Omega \text{ cm}$ 、缺陷激活能 $E_a = 0.43 \sim 0.61$ eV。光学和电学测试结果表明, 它们适合用于研制单片式集成半导体p-n结光伏与铁电体光伏的新型太阳能电池。通过分析氧化物钙钛矿禁带宽度与过渡金属离子的d电子填充数、 $\mu \times r_A/r_B$ 等数字化描述符之间的关系与规律, 初步得到一个禁带宽度的物理模型, 可用于窄禁带铁电半导体光伏材料化学组成的预测设计。

致谢 感谢上海智能电子与系统研究院的支持。

参考文献

- Kirchartz T, Rau U. What makes a good solar cell? *Adv Energy Mater*, 2018, 8: 1703385
- Snaith H J. Present status and future prospects of perovskite photovoltaics. *Nat Mater*, 2018, 17: 372–376
- Stoumpos C C, Kanatzidis M G. Halide perovskites: Poor man's high-performance semiconductors. *Adv Mater*, 2016, 28: 5778–5793
- Kanhere P, Chakraborty S, Rupp C J, et al. Substitution induced band structure shape tuning in hybrid perovskites ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{I}_3$) for efficient solar cell applications. *RSC Adv*, 2015, 5: 107497
- Shockley W, Queisser H J. Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells. *J Appl Phys*, 1961, 32: 510–519
- Rühle S. Tabulated values of the Shockley-Queisser limit for single junction solar cells. *Solar Energy*, 2016, 130: 139–147
- Correa-Baena J P, Saliba M, Buonassisi T, et al. Promises and challenges of perovskite solar cells. *Science*, 2017, 358: 739–744
- Chen M, Ju M G, Garces H F, et al. Highly stable and efficient all-inorganic lead-free perovskite solar cells with native-oxide passivation. *Nat Commun*, 2019, 10: 16
- Stoumpos C C, Malliakas C D, Kanatzidis M G. Semiconducting tin and lead iodide perovskites with organic cations: Phase transitions, high mobilities, and near-infrared photoluminescent properties. *Inorg Chem*, 2013, 52: 9019–9038
- Sun Q, Yin W J, Wei S H. Searching for stable perovskite solar cell materials using materials genome techniques and high-throughput calculations. *J Mater Chem C*, 2020, 8: 12012–12035
- Sun Q, Wang J, Yin W J, et al. Bandgap engineering of stable lead-free oxide double perovskites for photovoltaics. *Adv Mater*, 2018, 30: 1705901
- Grinberg I, West D V, Torres M, et al. Perovskite oxides for visible-light-absorbing ferroelectric and photovoltaic materials. *Nature*, 2013, 503: 509–512
- Arima T, Tokura Y, Torrance J B. Variation of optical gaps in perovskite-type 3d transition-metal oxides. *Phys Rev B*, 1993, 48: 17006–17009
- Jiang Y, Ning H, Yu J. Optical bandgap tuning of ferroelectric semiconducting BiFeO_3 -based oxide perovskites via chemical substitution for photovoltaics. *AIP Adv*, 2018, 8: 125334
- Ning H, Yu J. Lanthanum and strontium modified bismuth ferrite based perovskites with ultra-narrow band gaps. *Mater Res Express*, 2020, 7: 106303
- Rühle S, Anderson A Y, Barad H N, et al. All-oxide photovoltaics. *J Phys Chem Lett*, 2014, 3: 3755–3764
- Fridkin V M, Popov B N. Anomalous photovoltaic effect in ferroelectrics. *Sov Phys Usp*, 1978, 21: 981–991
- Choi T, Lee S, Choi Y J, et al. Switchable ferroelectric diode and photovoltaic effect in BiFeO_3 . *Science*, 2009, 324: 63–66
- Yang S Y, Seidel J, Byrnes S J, et al. Above-bandgap voltages from ferroelectric photovoltaic devices. *Nat Nanotechnol*, 2010, 5: 143–147
- Liu F, Wang W, Wang L, et al. Ferroelectric-semiconductor photovoltaics: Non-pn junction solar cells. *Appl Phys Lett*, 2014, 104: 103907
- Lin Y, Zhang L, Zheng W, et al. Structural phase boundary of $\text{BiFeO}_3\text{-Bi}(\text{Zn}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3\text{-BaTiO}_3$ lead-free ceramics and their piezoelectric

- properties. *J Mater Sci-Mater Electron*, 2015, 26: 7351–7360
- 22 Liu H, Chen J, Jiang X, et al. Controllable negative thermal expansion, ferroelectric and semiconducting properties in $\text{PbTiO}_3\text{-Bi}(\text{Co}_{2/3}\text{Nb}_{1/3})\text{O}_3$ solid solutions. *J Mater Chem C*, 2017, 5: 931–936
- 23 Yu J, Chu J H. Design of new perovskite-type oxide ferroelectric materials within data science paradigm (in Chinese). *Sci Technol Rev*, 2019, 37: 71–81 [于剑, 褚君浩. 数据科学范式下的钙钛矿结构铁电新材料研究. *科技导报*, 2019, 37: 71–81]
- 24 Yu J, Itoh M. Physics-guided data-mining driven design of room-temperature multiferroic perovskite oxides. *Phys Status Solidi-Rapid Res Lett*, 2019, 13: 1900028
- 25 Yu J, An F, Cao F. Ferroic phase transition of tetragonal $\text{Pb}_{0.6-x}\text{Ca}_x\text{Bi}_{0.4}(\text{Ti}_{0.75}\text{Zn}_{0.15}\text{Fe}_{0.1})\text{O}_3$ ceramics: Factors determining Curie temperature. *Jpn J Appl Phys*, 2014, 53: 051501
- 26 Selbach S M, Einarsrud M A, Grande T. On the thermodynamic stability of BiFeO_3 . *Chem Mater*, 2009, 21: 169–173
- 27 Zhang L, Yu J, Itoh M. Structural phase transitions of robust insulating $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_3$ multiferroics. *J Appl Phys*, 2014, 115: 123523
- 28 Young S M, Rappe A M. First principles calculation of the shift current photovoltaic effect in ferroelectrics. *Phys Rev Lett*, 2012, 109: 116601
- 29 Born M, Huang K. *Dynamical Theory of Crystal Lattices*. Oxford: Oxford University Press, 1954
- 30 Aizu K. Possible species of ferromagnetic, ferroelectric, and ferroelastic crystals. *Phys Rev B*, 1970, 2: 754–772
- 31 Ridley B K. *Quantum Processes in Semiconductors*. Oxford: Oxford University Press, 2013
- 32 He J, Franchini C. Screened hybrid functional applied to $3d^0 \rightarrow 3d^8$ transition-metal perovskites LaMO_3 (M=Sc–Cu): Influence of the exchange mixing parameter on the structural, electronic, and magnetic properties. *Phys Rev B*, 2012, 86: 235117
- 33 Liu Y, Yang Z, Cui D, et al. Two-inch-sized perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ (X = Cl, Br, I) crystals: Growth and characterization. *Adv Mater*, 2015, 27: 5176–5183
- 34 Kingery D W, Bowen H K, Uhlmann D R. *Introduction to Ceramics*. 2nd Ed. New York: John Wiley and Sons Inc, 1976

Summary for “BiFeO₃系固溶体钙钛矿窄禁带铁电半导体光伏材料”

Narrow bandgap ferroelectric semiconductors within BiFeO₃-based solid solution perovskites

Qiang Wu^{1,2}, Huanpo Ning^{1,2} & Jian Yu^{2*}

¹ College of Science, Donghua University, Shanghai 201620, China;

² Institute of Functional Materials, Donghua University, Shanghai 201620, China

* Corresponding author, E-mail: jyu@dhu.edu.cn

Solar energy is a clean and renewable source of energy. Various solar photovoltaic (PV) cell technologies have been developed, out of which perovskite PV cell technology is growing rapidly. Using organometal halide perovskite as an optical absorption component, the power conversion efficiency (PCE) of heterojunction solar PV cells increased from 3.8% in 2009 to 25.5% recently. Nonetheless, the bottleneck for CH₃NH₃PbI₃-based solar cells entering into commercial market is their poor stabilities relating to environmental, thermal, and ultraviolet light influence. In contrast, transition metal oxide perovskites are thermodynamically and chemically stable enough for solar cells' commercialization, with more advantages such as bandgap (E_g) adjustability from 0 to 6 eV, processing being compatible with transparent conducting oxides, and ferroelectric bulk PV effect. Owing to a wide E_g , traditional ferroelectric perovskite oxides exhibit poor visible optical absorption, low electrical conductivity, and thus extremely low PCE.

As an alternative to p-n junction PV effect, ferroelectric bulk PV effect provides a new separation mechanism for photo-excited carriers, which is closely related to spatial inversion symmetry breaking and its resulting spontaneous electric polarization. Different from p-n junction, the active space for photo-excited carrier separation spans the whole ferroelectric body, and thus an above- E_g open-circuit voltage is produced. By narrowing E_g while maintaining ferroelectricity of oxide perovskites, ferroelectric semiconductors become available to monolithically integrate the p-n junction and ferroelectric bulk PV effects, which could, in principle, go beyond the Shockley-Queisser theoretical PCE limit of conventional p-n junction solar cells.

Bismuth ferrite (BiFeO₃) has been experimentally demonstrated to exhibit ferroelectric PV effect. Meanwhile, it has a high ferroelectric Curie temperature (T_C) of 830°C and an intermediate E_g of ~2.2 eV, providing a large chemical space for solid solution perovskite oxides to trade off both target properties of narrow E_g and $T_C > 400$ K. In this report, 0.50BiFeO₃-0.25A₁MnO₃-0.25A₂TiO₃ (A₁ = Ca, Sr, Ba, A₂ = Sr, Ba, Pb) and 0.49BiFeO₃-0.26BaTiO₃-0.25(Sr_{1-x}Ba_x)(Co_{1/3}Nb_{2/3})O₃ ($x = 0$ and 0.4) ferroelectric semiconductors with E_g of ~0.9 eV were created by substituting Fe³⁺ with Mn⁴⁺ or Co²⁺ in BiFeO₃-based solid solution perovskites. Ceramic samples were prepared using a refined solid-state reaction electroceramic processing. X-ray diffraction measurements showed them crystallized in a single pseudo-cubic perovskite phase, while Raman scattering characterizations illustrated a breaking of spatial inversion symmetry at room temperature. Optical absorbance measurements found that these Mn⁴⁺- or Co²⁺-substituted BiFeO₃-based solid solution perovskites have a direct bandgap in a range of 0.75–1.0 eV. Compared with CH₃NH₃PbI₃ perovskites, their optical absorption reaches near-infrared band of solar spectra. Temperature-dependent resistance measurements showed their resistivity on the magnitude of order of ~10⁶ Ω cm with thermal excitation energy (E_a) of ~0.5 eV. Combined with observation of frequency-dependent dielectric properties, A-site vacancies were proposed responsible for electrical conduction and dielectric relaxation. Through data-mining causal relationships between E_g and the filling number of d electron of B-site cations, $\mu \times r_A / r_B$ ensemble descriptor of oxide perovskites (μ , r_A , and r_B are the reduced mass of primitive cell, A-site cation radius, and B-site cation radius, respectively), a physical model was proposed to predictively design chemical compositions of ferroelectric semiconducting oxide perovskites with $E_g \sim 0.9$ eV for applications of solar PV cells. This essay provides an opportunity for developing novel solar PV cells to integrate monolithically p-n junction and ferroelectric bulk PV effects, with PCE beyond the Shockley-Queisser theoretical limit.

oxide perovskites, bandgap, ferroelectric semiconductor, solar photovoltaic materials

doi: [10.1360/TB-2021-0068](https://doi.org/10.1360/TB-2021-0068)