

极化效应对 Au/BiFeO₃ 复合薄膜光电流的影响顾阳¹, 韩迪仪¹, 倪亚贤^{2**}, 董雯^{1*}¹苏州大学物理科学与技术学院, 江苏 苏州 215006;²苏州大学东吴学院, 江苏 苏州 215006

摘要 利用铁电薄膜的极化效应和金属微纳结构的表面等离子激元非辐射衰减诱导的热电子, 提高传统铁电薄膜材料的光电转换效率, 在光伏、光催化和光电探测等领域中有广阔的应用前景。采用溶胶-凝胶法制备了大面积均匀的 BiFeO₃ 薄膜, 并采用电子束热蒸发技术分别在其上下表面沉积 Au 纳米颗粒, 形成了 Au/BiFeO₃ 复合薄膜结构。研究表明, 相较纯 BiFeO₃ 薄膜, 负载了 Au 纳米颗粒的复合薄膜在可见光区的吸收明显增强, 进而其光电流密度也有所增加。此外, 利用铁电薄膜的极化效应对其界面势垒进行调控, 从而控制 Au 纳米颗粒中热电子和 BiFeO₃ 薄膜中光生载流子的转移, 在两者的协同作用下, 实现了对复合薄膜光电流极性的操控。

关键词 薄膜; 铁电薄膜; 表面等离子激元; 极化效应; 热电子; 光电流

中图分类号 O439

文献标志码 A

DOI: 10.3788/AOS202242.2331001

Influence of Polarization Effect on Photocurrent in Au/BiFeO₃ Composite FilmGu Yang¹, Han Diyi¹, Ni Yaxian^{2**}, Dong Wen^{1*}¹School of Physical Science and Technology, Soochow University, Suzhou 215006, Jiangsu, China;²School of Business, Soochow University, Suzhou 215006, Jiangsu, China

Abstract The polarization effect of ferroelectric films and the hot electrons induced by the nonradioactive damping of surface plasmon in metal micro-nano structures can be used to improve the photoelectric conversion efficiency of traditional ferroelectric films, which has broad application in photovoltaics, photocatalysis, and photoelectric detection. In this paper, uniform BiFeO₃ films are fabricated by the sol-gel method, and the electron beam thermal evaporation is employed to make the Au nanoparticles deposited on the upper and lower surfaces, so as to obtain Au/BiFeO₃ composite films. The results show that compared with the pure BiFeO₃ films, the light absorption of the composite films with Au nanoparticles in the visible region is significantly enhanced, and the photocurrent density is also increased. In addition, the interface barrier of ferroelectric thin films is controlled by the polarization effect of ferroelectric thin films, so as to control the transfer of hot electrons in Au nanoparticles and photogenerated carriers in BiFeO₃ thin films, realizing the manipulation of the photocurrent polarity in composite films.

Key words thin films; ferroelectric thin film; surface plasmon; polarization effect; hot electron; photocurrent

1 引言

近年来, 由于化石能源匮乏、环境污染等问题日趋严重, 故太阳能的利用与开发成为了国际研究热点之一。在众多利用太阳能的技术中, 铁电薄膜表现出与传统半导体材料相类似的特点, 均能够直接将太阳能转化为化学能, 从而引起了研究工作者极大的关注^[1-5]。众所周知, 当一定波长的光作用于铁电薄膜

时, 其内部会产生光生电子-空穴对, 同时这部分光生电子-空穴在其内建电场的作用下会分离和转移, 从而形成光诱导电流^[6]。与传统的半导体材料相比, 铁电薄膜的光电效应并不仅仅局限在空间电荷区中, 而是贯穿于整个薄膜, 能有效地增加光生电子-空穴对的数量, 进而提高光电效应的量子效率。此外, 铁电薄膜的极化效应能够调控电子-空穴对的转移, 进而实现对光电流性能的操控^[7]。

收稿日期: 2022-03-25; 修回日期: 2022-03-30; 录用日期: 2022-06-07

基金项目: 国家自然科学基金(11474215)、江苏省高等学校大学生创新创业训练计划(202010285032)

通信作者: *dongwen@suda.edu.cn; **niyaxian@suda.edu.cn

在众多的铁电材料中, BiFeO_3 (BFO) 属于窄禁带 (大约为 2.4 eV) 材料, 能够吸收可见光, 且具有无毒、价廉等优点, 故成为了光电化学领域中最典型的铁电材料之一^[8-10]。然而, BFO 作为光电极, 存在产生的光电流较小、量子效率较低等问题。为了改善 BFO 铁电薄膜的光电化学性能, 研究人员将金属微纳结构引入其中。利用金属微纳结构的表面等离激元效应不仅能够有效地增强铁电薄膜的光吸收, 拓宽铁电薄膜光吸收的波长范围, 表面等离激元共振非辐射衰减诱导的热电子还能够从金属微纳结构中转移到铁电薄膜中, 进而实现增强铁电薄膜光电性能的目的^[11-13]。例如, Liu 等^[14]采用溶胶-凝胶法制备了 BFO 薄膜, 并在其表面复合一定量的 Ag 纳米颗粒 (NP)。通过研究发现, Ag 纳米颗粒在光照下产生的局域表面等离激元共振能够有效地提高复合结构的光电流密度。

本文将溶胶-凝胶法和电子束热蒸发技术相结合, 制备了 Au 纳米颗粒负载的 BFO 复合薄膜结构, 研究了金纳米颗粒的表面等离激元对复合薄膜光电流性能的影响。此外, BFO 和金属颗粒界面处的势垒结构直接影响了热电子和铁电薄膜中光生载流子的转移过程, 利用 BFO 薄膜的极化效应对金属纳米颗粒和 BFO 薄膜接触界面的肖特基势垒进行调控, 从而达到调控金属微纳结构中热电子和 BFO 薄膜中光生载流子转移特性的目的, 实现了对复合薄膜光电流极性的操控。

2 实验部分

2.1 实验材料

本文涉及的实验材料为: 金靶 (质量分数为 99.99%) 购于 Kurt J. Lesker 公司; 氧化铟锡 (ITO) 靶 (In_2O_3 占 90%, SnO_2 占 10%, 质量分数为 99.9999%) 购于中诺新材 (北京) 科技有限公司; 在国药集团化学试剂苏州有限公司购买了硝酸铋 [$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$]、硝酸铁 [$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$]、乙二醇甲醚 ($\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$)、柠檬酸 ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$)、硫酸钠 (Na_2SO_4) 和无水乙醇 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) 等试剂。上述所有试剂均为分析纯, 不需要进一步地提纯和处理。

2.2 样品制备

本实验采用溶胶-凝胶法制备 BFO 铁电薄膜, 具体的实验步骤为: 1) 取出一定量的硝酸铋和硝酸铁, 分别溶解于乙二醇甲醚溶剂中; 2) 待硝酸铋和硝酸铁充分溶解后, 混合两种溶液, 同时加入定量的柠檬酸, 控制金属阳离子与柠檬酸的摩尔比为 1:1; 3) 将上述溶液充分搅拌后得到 0.2 mol/L 的均匀、稳定且透明的紫红色前驱体溶液; 4) 将配置好的前驱液放在冰箱中冷藏, 静置一个星期, 确保无晶体析出; 5) 取出准备好的前驱液, 在 ITO 衬底上旋涂 BFO 湿膜, 再将样品置于 150 °C 的热平台上, 在空气氛围中烘干 2 min, 这样做是为了去除 BFO 薄膜中的水分; 6) 将去除了水分的样品在空气氛围中进行退火处理。采用两步退火法: 其一是预退火处理, 退火温度为 400 °C, 退火时间为

5 min, 其目的是去除 BFO 薄膜中的有机杂质; 其二是将退火温度提高到 620 °C, 烧结 2 h, 最终获得具有多晶结构的 BFO 薄膜。

Au 纳米颗粒和 C 层利用电子束热蒸发镀膜仪 (HVV Auto306) 制备。首先进行 Au 纳米颗粒的沉积。镀膜仪腔内的压强设置为 5×10^{-4} Pa, Au 的沉积速率是 2×10^{-11} m/s, 通过控制沉积的时间, 可以获得 3~18 nm 厚度不等的 Au 薄膜。随后, 将 Au 薄膜在氩气氛围中 400 °C 下退火 2 h, Au 薄膜在高温条件下会发生迁移和团聚, 形成近似于球形的纳米颗粒。本文中为了降低 Au 纳米颗粒与 BFO 薄膜之间的肖特基势垒高度, 在二者界面处沉积了一层 C 薄膜, 沉积方法与 Au 薄膜的沉积方法相同, 进而不赘述。

在本文中, 制备了 6 种不同结构的薄膜: 纯 BFO 薄膜是直接沉积在衬底表面上得到的; BFO/C 薄膜是在 BFO 的上表面上沉积 C 层得到的; BFO/Au 薄膜是在 BFO 的上表面上沉积 Au 得到的; BFO/C/Au 薄膜是先在 BFO 上表面上沉积 C 层, 再沉积 Au 得到的; Au/C/BFO 薄膜是在衬底表面上先沉积 Au, 再依次沉积 C 层和 BFO 得到的; 三明治结构的 Au/C/BFO/C/Au 薄膜是在得到 Au/C/BFO 薄膜的基础上, 依次在 BFO 上表面上沉积 C 层和 Au 得到的。

2.3 样品形貌、结构、成分和吸收光谱表征

样品的形貌特征利用扫描电子显微镜 (SEM, Hitachi, SU8000) 进行表征, 薄膜的结晶状态通过 X 射线衍射仪 (XRD, D/MAX-2000PC) 进行表征, 射线源是 Cu-K α 射线, 加速电压为 40 kV。样品的吸收性能通过紫外-可见分光光谱仪 (JASCO UV/VIS 550) 进行表征, 扫描波长范围设置为 200~800 nm, 扫描间隔为 1 nm。

2.4 光电流测量

薄膜的光电流特性采用电化学工作站 (上海辰华仪器有限公司, CHI660E) 的三电极测试系统进行测试。所谓的三电极系统指的是工作电极 (样品电极)、对电极 (Pt 电极) 和参比电极 (Ag/AgCl 电极)。薄膜的光电流-时间曲线是在物质的量浓度为 0.1 mol/L 的 Na_2SO_4 电解液中测试得到的。

3 分析与讨论

首先, 对所制备的薄膜的形貌特征进行表征。图 1(a) 和图 1(b) 分别给出了纯 BFO 薄膜和 BFO/C/Au 复合薄膜的 SEM 形貌图。可以看出, 采用溶胶-凝胶法制备的 BFO 薄膜的表面存在一定的孔隙, BFO 晶粒尺寸约为 200 nm。通过电子束热蒸发技术沉积的 Au 纳米颗粒的直径为 30~80 nm, 粒径分布较均匀。在制备样品的过程中, 通过控制热蒸发的时间来控制金薄膜的厚度, 从而达到控制金纳米颗粒尺寸的目的。

通过 X 射线衍射图来研究 BFO 薄膜的结晶情况, 如图 1(c) 所示, 其中 2θ 为衍射角。可以看到, BFO 薄膜有特征峰 (012)、(110)、(202)、(024) 和 (214), 这一

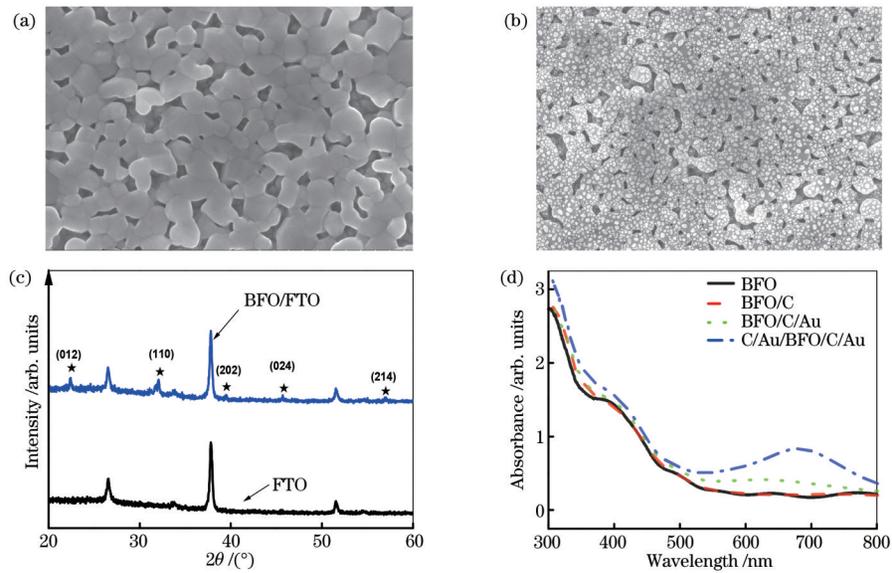


图 1 不同样品的形貌、结构和光吸收性质。(a)纯 BFO 薄膜的 SEM 形貌图;(b) BFO/C/Au 复合薄膜的 SEM 形貌图;(c)纯 BFO 薄膜的 X 射线衍射图;(d)不同结构薄膜的光吸收图谱

Fig. 1 Topography, structure and absorption properties of different samples. (a) SEM topography of pure BFO film; (b) SEM topography of BFO/C/Au composite film; (c) X-ray diffraction diagram of pure BFO film; (d) absorption spectra of films with different structures

结果表明在本实验中采用溶胶-凝胶法制备的 BFO 薄膜具有多晶的钙钛矿结构[通过与标准粉末衍射标准联合委员会(JCPDS)卡片对比],并且结晶情况良好,几乎不存在杂相。

接下来,对样品的光吸收性能进行研究。图 1(d)给出了不同薄膜结构的吸收图谱。可以看出,纯 BFO 薄膜的吸收带边在 516 nm 波长附近,在 550~800 nm 的波长范围内复合薄膜整体的吸收性能较弱,这一结果与已有文献报道的 BFO 薄膜的带隙结构相吻合^[14]。为了降低 Au 与 BFO 薄膜之间的肖特基势垒高度,在二者界面处沉积了一层 C 薄层。这层 C 膜对纯 BFO 薄膜的吸收特性没有影响,这一点可以从吸收图谱中看出。在 BFO/C 复合薄膜的表面沉积 Au 纳米颗粒后, BFO/C/Au 复合薄膜的吸收曲线在 600 nm 附近出现一个较为明显的吸收峰,这是 Au 纳米颗粒的表面等离子共振导致的。在纯 BFO 薄膜的上下表面分别沉积 C 层和 Au 纳米颗粒,获得了具有双等离子共振结构特点的 Au/C/BFO/C/Au 复合薄膜。这种三明治结构的复合薄膜在可见区域中的吸收明显增强,并且在 680 nm 波长附近出现了一个非常明显的吸收峰,故有理由相信 BFO 薄膜上下表面的 Au 纳米颗粒等离子共振的耦合会导致吸收增强。对比 Au/C/BFO/C/Au 和 BFO/C/Au 薄膜的吸收曲线可以发现,不仅吸收强度增加了,吸收峰的位置还出现了红移,这是处于 BFO 薄膜下表面的 Au 纳米颗粒被高折射率的 BFO 薄膜所包覆,周围介质环境的差异引起下层 Au 纳米颗粒的表面等离子共振频率红移造成的。

在明确了复合薄膜的结构和光学性能以后,将对对其光电性能进行研究。图 2(a)分别给出了纯 BFO、BFO/Au、BFO/C、BFO/C/Au、Au/C/BFO (BFO 下

表面先沉积 C,再沉积 Au)和 Au/C/BFO/C/Au 这 6 种不同结构的薄膜在零偏压情况下的光电流密度。可以看到,纯 BFO 薄膜的光电流密度约是 $2.1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。当在 BFO 薄膜上表面上直接沉积 Au 纳米颗粒时,光电流并没有明显增强,反而略有降低。产生这种现象的原因是当 BFO 薄膜与 Au 纳米颗粒直接接触时会产生一个较高的肖特基势垒,从而阻止了 BFO 薄膜中载流子的转移。

已有的研究工作表明,C 层的引入能够改变铁电薄膜和金属界面的势垒高度,从而提高电荷转移的能力^[15-16]。因此,在本文中,选择在 BFO 薄膜和 Au 纳米颗粒之间沉积一层 C,C 层的引入并没有影响 BFO 薄膜的光吸收性能,但可以改善复合薄膜的光电流性能。从图 2(a)可以看到, BFO/C 复合薄膜的光电流比纯 BFO 薄膜的光电流有明显增加。由此可见,C 层的存在不仅能够阻止 BFO 薄膜中光生电子-空穴对的复合,与电解液接触时,还能够作为活性位点,从而提高了整个结构的光电性能。

在引入 C 层后,分别获得了 Au/C/BFO 和 BFO/C/Au 两类复合薄膜,二者的光电流密度相较纯 BFO 薄膜均有一定程度的提高。然而,在将二者与 BFO/C 薄膜比较时发现:当 Au 纳米颗粒置于 BFO/C 薄膜的顶层时,复合结构 BFO/C/Au 的光电流密度明显高于 BFO/C 薄膜的光电流,达到了 $17.5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$;当 Au 纳米颗粒置于 BFO/C 薄膜的底层时,复合结构 Au/C/BFO 的光电流密度低于 BFO/C 薄膜的光电流。这充分说明对于 BFO/C/Au 结构来说,除了 C 层的存在能够促进复合薄膜光电流密度的增加外,光照下顶层的 Au 纳米颗粒的表面等离子共振效应同样能够导致光电流的增加。然而,对于 Au/C/BFO 结构的复合薄

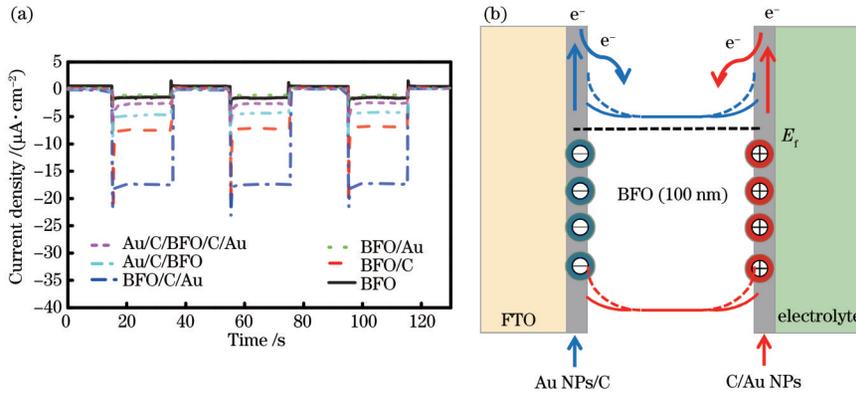


图 2 复合结构的光电流曲线和电荷转移示意图。(a)不同结构薄膜的光电流曲线;(b) Au/C/BFO/C/Au 双等离子复合结构电荷转移示意图

Fig. 2 Photocurrent curves and charge transfer diagram of composite structure. (a) Photocurrent curves of films with different structures; (b) charge transfer diagram of Au/C/BFO/C/Au double plasmon composite structure

膜来说,C层和 Au 纳米颗粒层均处于 BFO 薄膜的背面,C层没有直接与电解液接触,无法发挥活性位点的作用,故相对于 BFO/C 薄膜,其光电流密度有所下降。

最后,研究了 Au/C/BFO/C/Au 双等离子复合薄膜的特性,通过对比发现,这一结构的光电流密度较小,约为 $2.6 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。利用图 2(b) 所示的能带示意图对产生这一现象的原因加以说明,其中 E_f 为费米能级。在本文中,电子向电解液中转移的过程被定义为向上转移,产生的光电流为负向电流(阴极光电流),电子向 ITO 衬底的转移过程被定义为向下转移,产生的光电流为正向电流(阳极光电流)。当光照射在 Au/C/BFO/C/Au 双等离子复合结构的表面上时,BFO 薄膜的顶层和底层的 Au 纳米颗粒均产生表面等离子共振效应,共振的非辐射衰减导致了热电子的产生。顶层和底层的 Au 纳米颗粒产生的热电子越过界面处的肖特基势垒,往 BFO 薄膜中转移,这两部分热电子的转移方向是相反的,会有一定的抵消作用。此外,BFO 薄膜中的光生电子在内建电场的作用下会转移到电解液中,故总净电子向上转移,产生负向的净光电流,但其数值小于 Au/C/BFO 和 BFO/C/Au 这两种复合薄膜产生的光电流。

众所周知,BFO 材料具有极化特性,也就是说,可以通过外加电压的方式对其进行调控。借助这一特

性,研究了外加电压对复合结构光电流性能的影响。图 3(a) 给出了 BFO/C、BFO/C/Au 和 Au/C/BFO/C/Au 三种不同结构的复合薄膜经过正向极化(极化电压为 5 V)后得到的光电流密度曲线。可以看出,经过正向极化处理, BFO/C、BFO/C/Au 和 Au/C/BFO/C/Au 三种复合结构的光电流密度均有一定程度的增大,尤其是 BFO/C/Au 复合薄膜的光电流密度达到了 $17.74 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。然而,这三种样品在经过反向极化(极化电压为 -1 V)处理后,BFO/C 和 BFO/C/Au 结构的光电流密度较反向极化前均有所降低。最为有意思的是,Au/C/BFO/C/Au 这一复合薄膜在反向极化下,光电流密度为正值,也就是说,在反向极化下,Au/C/BFO/C/Au 的光电流极性发生了改变,如图 3(b) 所示。产生这些现象的原因是:当对样品进行正向极化处理时,内建电场被加强,更多的电子能从 BFO 薄膜中向上转移,此时复合薄膜的光电流密度会增大;当对样品进行反向极化处理时,内建电场被削弱,从 BFO 薄膜中转移出的光生电子数量减少, BFO/C 和 BFO/C/Au 结构的光电流密度减小;对于 Au/C/BFO/C/Au 复合薄膜来说,在反向极化的情况下,底层接触界面处的势垒高度增加,顶层接触界面处的势垒高度降低,这抑制了 BFO 薄膜中的光生电子和顶层 Au 纳米颗粒产生的热电子的向上转移过程,增强了顶层 Au 纳

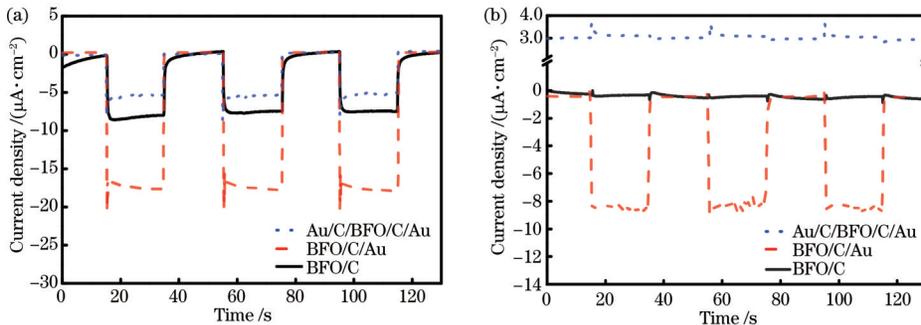


图 3 正向极化和反向极化下不同结构薄膜的光电流曲线。(a)正向极化;(b)反向极化

Fig. 3 Photocurrent curves of films with different structures under forward polarization and reverse polarization. (a) Forward polarization; (b) reverse polarization

米颗粒产生的热电子的向下转移过程,进而出现了正向的净电流。

4 结 论

将溶胶-凝胶法和电子束热蒸发技术相结合制备了 Au/BFO 复合薄膜结构。同时,利用 Au 纳米颗粒的等离激元效应拓展了 BFO 薄膜的光吸收范围,并增强了 BFO 薄膜的光吸收强度。此外,分别讨论了零偏压、正电压极化和负电压极化对复合薄膜光电流的影响,发现不同极性的电压可以通过控制 BFO 薄膜的内建电场来调控光生电子-空穴和 Au 颗粒中热电子的转移过程。在 BFO 薄膜光生载流子和热电子的协同作用下,实现了对 Au/BFO 复合薄膜光电流密度的增强和光电流极性的操控。

参 考 文 献

- [1] Taniguchi H, Kuwabara A, Kim J, et al. Ferroelectricity driven by twisting of silicate tetrahedral chains[J]. *Angewandte Chemie*, 2013, 52(31): 8088-8092.
- [2] Ji W, Yao K, Liang Y C. Bulk photovoltaic effect at visible wavelength in epitaxial ferroelectric BiFeO₃ thin films[J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(15): 1763-1766.
- [3] Li L N, Liu X T, Li Y B, et al. Two-dimensional hybrid perovskite-type ferroelectric for highly polarization-sensitive shortwave photodetection[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141(6): 2623-2629.
- [4] Zhang Y Z, Yang L Y, Zhang Y J, et al. Enhanced photovoltaic performances of La-doped bismuth ferrite/zinc oxide heterojunction by coupling piezo-phototronic effect and ferroelectricity[J]. *ACS Nano*, 2020, 14(8): 10723-10732.
- [5] Sun Y X, Niu G, Ren W, et al. Hybrid system combining two-dimensional materials and ferroelectrics and its application in photodetection[J]. *ACS Nano*, 2021, 15(7): 10982-11013.
- [6] Qin M, Yao K, Liang Y C, et al. Thickness effects on photoinduced current in ferroelectric (Pb_{0.97}La_{0.03})(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ thin films[J]. *Journal of Applied Physics*, 2007, 101(1): 014104.
- [7] Cao D W, Wang Z J, Nasori, et al. Switchable charge-transfer in the photoelectrochemical energy-conversion process of ferroelectric BiFeO₃ photoelectrodes[J]. *Angewandte Chemie*, 2014, 53(41): 11027-11031.
- [8] Yi H T, Choi T, Choi S G, et al. Mechanism of the switchable photovoltaic effect in ferroelectric BiFeO₃[J]. *Advanced Materials*, 2011, 23(30): 3403-3407.
- [9] Bhatnagar A, Chaudhuri A R, Kim Y H, et al. Role of domain walls in the abnormal photovoltaic effect in BiFeO₃[J]. *Nature Communications*, 2013, 4: 2835.
- [10] Choi T, Lee S, Choi Y J, et al. Switchable ferroelectric diode and photovoltaic effect in BiFeO₃[J]. *Science*, 2009, 324(5923): 63-66.
- [11] Wang Z J, Cao D W, Wen L Y, et al. Manipulation of charge transfer and transport in plasmonic-ferroelectric hybrids for photoelectrochemical applications[J]. *Nature Communications*, 2016, 7: 10348.
- [12] Cheng X R, Shen H Y, Dong W, et al. Nano-Au and ferroelectric polarization mediated Si/ITO/BiFeO₃ tandem photocathode for efficient H₂ production[J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2016, 3(19): 1600485.
- [13] Cheng X R, Gu S L, Centeno A, et al. Plasmonic enhanced Cu₂O-Au-BFO photocathodes for solar hydrogen production[J]. *Scientific Reports*, 2019, 9(1): 5140.
- [14] Liu Q, Zhou Y, You L, et al. Enhanced ferroelectric photoelectrochemical properties of polycrystalline BiFeO₃ film by decorating with Ag nanoparticles[J]. *Applied Physics Letters*, 2016, 108(2): 022902.
- [15] Li X H, Antonietti M. Metal nanoparticles at mesoporous N-doped carbons and carbon nitrides: functional Mott-Schottky heterojunctions for catalysis[J]. *Chemical Society Reviews*, 2013, 42(16): 6593-6604.
- [16] Tao L, Wang Y Q, Zou Y Q, et al. Charge transfer modulated activity of carbon-based electrocatalysts[J]. *Advanced Energy Materials*, 2020, 10(11): 1901227.