

专题：电介质材料和物理

Au-BiFeO₃ 纳米复合薄膜的电学和光伏性能优化*

张亚菊¹⁾ 谢忠帅²⁾ 郑海务^{1)†} 袁国亮²⁾

1) (河南大学物理与电子学院, 物理与电子国家级实验教学示范中心, 开封 475004)

2) (南京理工大学材料科学与工程学院, 南京 210094)

(2020年2月28日收到; 2020年3月21日收到修改稿)

存在对称性破缺引起的自极化及通过外界刺激可以改变其极化状态的铁电薄膜, 是一类重要的光电功能材料. 铁电薄膜的光伏效应在光探测、能量转换和非易失性存储等领域表现出了潜在应用前景. 针对铁电薄膜光电流密度较小, 且存在退极化现象导致的光伏性能退化问题, 有必要寻求提高薄膜自极化的新途径, 并对其导电性进行调控, 进一步优化铁电薄膜的光伏性能. 本文采用溶胶-凝胶法在FTO导电玻璃上沉积了Au纳米粒子弥散分布在铁酸铋(BiFeO₃, BFO)薄膜中的Au-BFO纳米复合薄膜, 研究了Au含量(0, 0.25 mol%, 0.5 mol%, 1 mol%和3 mol%)与此复合薄膜微观组织、电学和光伏性能的关系, 以确定Au的最佳添加量. 压电力显微镜的测量结果表明, Au含量为0.5 mol%时, Au-BFO纳米复合薄膜具有较强的自极化现象. 随着Au含量的增大, Au-BFO纳米复合薄膜的导电机制由肖特基发射模型转变为空间电荷限制电流. 对复合薄膜的光伏性能进行测试, 结果表明Au含量为0.5 mol%时, Au-BFO纳米复合薄膜的开路电压和短路电流分别是BFO薄膜的近3和5倍. Au-BFO纳米复合薄膜光伏效应的改善主要来源于复合薄膜的自极化现象增强和导电机制转变. 本文提供了一种简单有效的改善铁电薄膜光伏效应的方法, 为进一步理解铁电薄膜的光伏效应提供了新的视角.

关键词: 铁酸铋, 电学性能, 光伏性能**PACS:** 77.90.+k, 77.84. Lf, 73.90.+f, 73.50.Pz**DOI:** 10.7498/aps.69.20200309

1 引言

铁电材料存在空间反演对称性破缺引起的自极化, 而且外界刺激可以改变其极化状态, 在光电探测、热释电探测、能量转换和铁电信息存储等领域有着广阔的应用前景^[1-3]. 在Pb(ZrTi)O₃ (PZT), BaTiO₃等典型的宽带隙铁电材料体系中, BiFeO₃ (BFO) 具有较小的带隙(2.2—2.8 eV)、优异的铁电性能、较大的光吸收系数, 而且在较宽的温度范围内具有较好的光、湿度稳定性^[4-6], 是一类重要的光电功能材料. 因此, 通过光电功能材料及其结

构的选择和设计优化, 基于光生伏特效应的, 研制出低成本、高灵敏度和高稳定性的光电探测器件已成为当今功能材料和光伏器件领域的一个重要研究方向. 近年来, 国内外学者们尝试通过外加电场、掺杂改性和构建复合薄膜调控BFO薄膜的铁电及电学性能^[7-9], 实现了对薄膜光伏性能灵活且有效的调控. 由于光电流与外加电场强度呈非线性关系^[7], 通过施加足够高的外加电场或者延长极化时间使铁电极化强度达到饱和, 诱导铁电薄膜中产生较大的退极化场, 为光生载流子的分离提供驱动力, 从而获得较大光电流. 但是, 铁电薄膜易被击穿形成导电通道, 造成较大的漏电流. 另外, 撤去

* 国家自然科学基金(批准号: 51872074, 61874055)、河南省科技攻关项目(批准号: 172102210013)和河南省高校科技创新团队(批准号: 19IRTSTHN019)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zhenghaiwu@ustc.edu

电场后的退极化现象会导致铁电薄膜光伏性能退化. 基于光生伏特效应 BFO 薄膜的光电流密度较小, 一般是 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 量级^[10]. 因此, 在实现 BFO 薄膜光电转换方面, 除了外加电场的调控作用外, 利用薄膜的自极化现象是改善铁电薄膜光伏性能的有效途径^[11–13].

通过掺杂工艺可以改善铁电薄膜的电学性能, 如不等价元素 Ca^{2+} 和 Ti^{4+} 掺杂可分别取代 BFO 的 *A* 和 *B* 位, 实现了整流效应和薄膜铁电性能的提高^[8,14]. 在功能薄膜中引入贵金属纳米粒子 (如 Ag, Pt 和 Au 纳米粒子等), 可改善复合薄膜的微观形貌、导电性能、介电性能和储能密度等^[15–17]. 同时, 引入贵金属纳米粒子可以调控铁电薄膜的电学性能. Bai 等^[9] 制备了 Au-PZT 纳米复合薄膜, 发现存在 Au 最佳掺杂量, 可实现复合薄膜的铁电性能增强. 另一方面, 贵金属纳米粒子在可见光波长范围内表现出独特的表面等离子体共振效应^[18], 大多用于改善宽带隙铁电薄膜的光吸收性能, 促进薄膜中光生电子-空穴对的产生^[19–21]. Maruyama 等^[19] 通过在多层 BFO 薄膜中间加入 Ag 纳米粒子层, 实现了光电流增强. Li 等^[22] 通过在 (BiLa) FeO_3 (BLFO) 薄膜表面沉积 Au 纳米粒子层, 利用表面等离子体共振提高了铁电薄膜对可见光的吸收, 其光电压和光电流密度分别是 BLFO 薄膜的近 1.5 和 3 倍. 这些研究表明贵金属的表面等离子体共振效应可以改善铁电薄膜对可见光的吸收, 进而提高薄膜的光伏效应. 但是, BFO 薄膜中弥散分布的 Au 纳米粒子对薄膜电学和光伏性能的影响尚不可知. 因此, 有必要分析铁电薄膜中 Au 含量与薄膜电学和光伏性能的关系, 来优化薄膜的光伏性能. 本文采用溶胶-凝胶法制备了 Au-BFO 纳米复合薄膜, 研究了不同 Au 含量的 Au-BFO 纳米复合薄膜的微观组织、铁电性能、导电机理和光伏性能. 研究表明: 随着 Au 含量的增大, 复合薄膜的自极化现象先增强后减弱, 且复合薄膜的导电机理由肖特基发射转变为空间电荷限制电流机制. Au 含量为 0.5 mol% 时, Au-BFO 纳米复合薄膜具有最佳的光伏性能, 其开路电压和短路电流分别是 BFO 薄膜的近 3 和 5 倍.

2 实验方法

采用溶胶-凝胶法在 FTO 导电玻璃上制备

Au-BFO 纳米复合薄膜. 将五水硝酸铋 $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ 和九水硝酸铁 $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ 溶解在乙二醇甲醚中. 待溶解完全后, 在上述溶液中依次加入冰乙酸和乙酸酐. 随后, 加入乙醇胺调节溶液的黏度. 最后, 加入乙二醇甲醚配制 Bi:Fe 摩尔比为 1.05:1, 浓度为 0.3 mol/L 的溶液. 把上述溶液放在磁力搅拌器上持续搅拌 12 h, 并陈化 24 h, 获得均一、稳定和透明的 BFO 前驱体溶液. 将氯金酸 $[\text{HAuCl}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 溶解在乙二醇甲醚中, 分别制备浓度为 0, 0.006, 0.012, 0.024 和 0.072 mol/L 的氯金酸溶液. 按照 BFO 溶液与氯金酸溶液体积比为 8:1 混合, 并将混合溶液在室温下搅拌 1 h, 获得 Au 含量分别为 0, 0.25 mol%, 0.5 mol%, 1 mol% 和 3 mol% 的 Au-BFO 前驱体溶液. 使用匀胶机将 Au-BFO 前驱体溶液沉积在 FTO 基片上, 匀胶速度与时间控制在低速 800 r/min 匀胶 10 s, 然后再以高速 3000 r/min 匀胶 30 s. 将涂覆的薄膜在 300 °C 下热分解, 550 °C 下进行预退火. 重复上述步骤 4 次, 获得适当厚度的薄膜, 最后在 550 °C 下退火处理 60 min 使其致密化与结晶化, 薄膜厚度约为 380 nm.

利用 X 射线衍射仪 (XRD, 型号为 Bruker-D8-Advance, Cu $K\alpha$ 为辐射源) 分析 Au-BFO 纳米复合薄膜样品的晶体结构; 利用 X 射线光电子能谱 (XPS, Thermo ESCALAB 250Xi, Al $K\alpha$ 为激发源) 分析复合薄膜中元素的化学价态; 利用紫外-可见分光光度计 (UV-vis, 型号为 Varian Cary 5000) 在 300—800 nm 波长范围内获得复合薄膜的吸收光谱; 利用扫描电子显微镜 (FE-SEM; GeminiSEM 500) 观察复合薄膜的表面形貌; 利用压电力显微镜 (PFM, 型号为 Multimode 8) 测量复合薄膜的极化反转行为; 以 FTO 为底电极, 在 Au-BFO 纳米复合薄膜表面溅射直径为 400 μm 的圆形 Ag 膜作为顶电极, 测试薄膜的电学和光伏性能; 在暗态和蓝紫光 (405 nm, 100 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$) 光照下, 利用 Keithley 2400 源表测量薄膜样品的电流密度-电压 (*J-V*) 曲线.

3 实验结果与分析

图 1(a) 为 Au-BFO 纳米复合薄膜的示意图, Au 纳米粒子弥散分布在 BFO 薄膜中. 图 1(b) 是在 FTO 基片上制备的不同 Au 含量的 Au-BFO

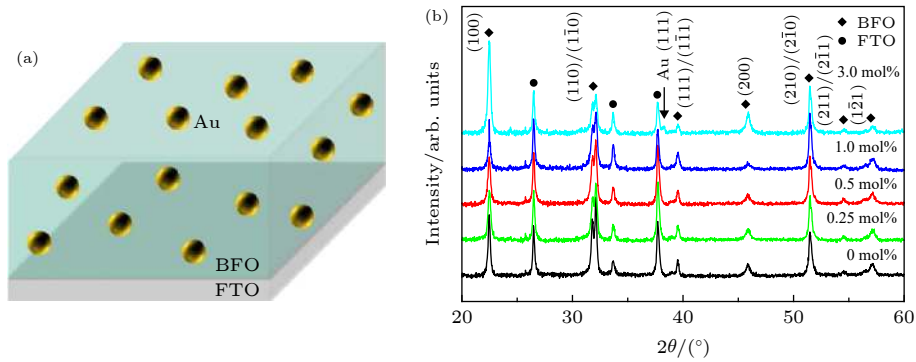


图 1 Au-BFO 纳米复合薄膜的 (a) 示意图和 (b) XRD 图谱

Fig. 1. (a) Schematic diagram and (b) XRD patterns of the Au-BFO nanocomposite films.

纳米复合薄膜的 XRD 图谱, 可以观察到, BFO 薄膜结晶良好, 呈钙钛矿相结构. 随着 Au 含量的增加, Au-BFO 纳米复合薄膜的衍射峰位无明显变化, 表明 Au 的添加没有改变 BFO 的晶体结构. 当 Au 含量达到 3 mol% 时, 在 2θ 为 38.2° 附近可观察到 Au(111) 晶面的衍射峰, 上述结果表明 Au 在 Au-BFO 纳米复合薄膜中以单质的形式存在.

为了进一步确认 Au-BFO 纳米复合薄膜中 Au, Bi, Fe 和 O 元素的存在形式, 利用 XPS 研究了它们的化学价态. 图 2(a) 为 Au 含量为 0.5 mol%

的 Au-BFO 纳米复合薄膜在结合能为 80—90 eV 范围的 Au 4f 芯能级光电子能谱. 在复合薄膜中可检测到两个结合能峰, 其中具有较高结合能的一个峰 (87.80 eV) 被确定为 Au $4f_{5/2}$ 芯能级结合能, 另一个具有较低结合能的峰 (84.15 eV) 被确定为 Au $4f_{7/2}$ 芯能级结合能, 均与单质 Au 的结合能一致. 这些结果表明 Au 在 Au-BFO 纳米复合薄膜不以化合物的形式存在, 而作为一种单质的形式存在, 这与 XRD 结果一致. 这种现象已经在 Au-LaNiO₃ 和 Au-PZO 纳米复合薄膜中被证实^[15,17]. 图 2(b)

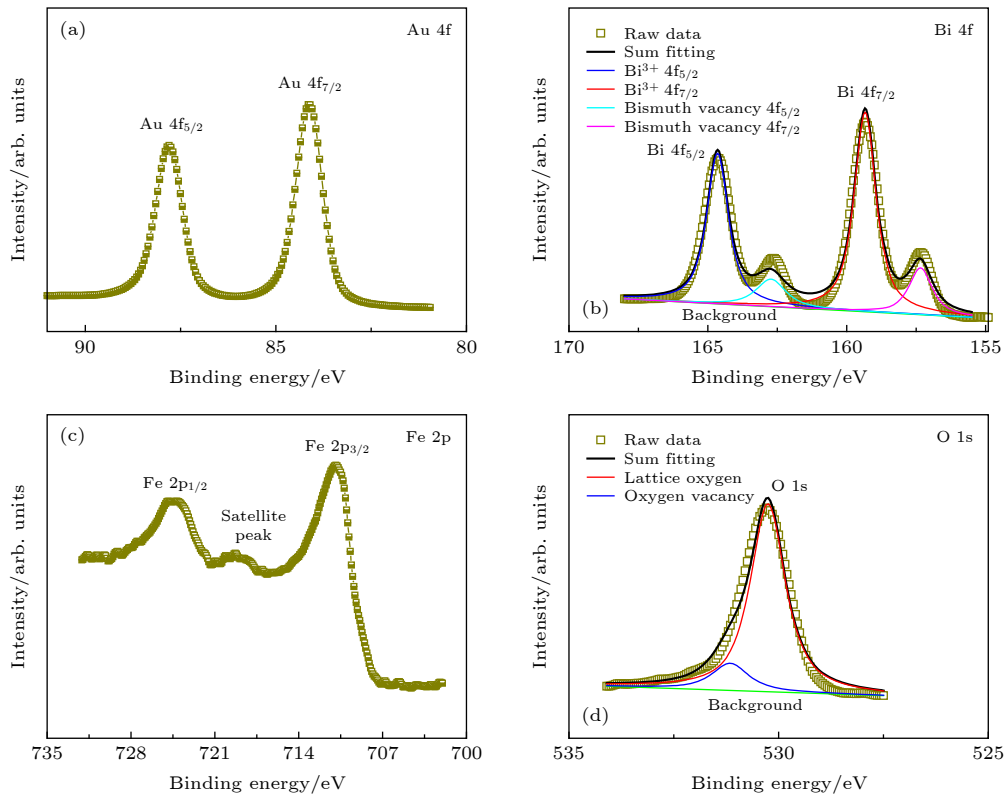


图 2 Au 含量为 0.5 mol% 的 Au-BFO 纳米复合薄膜中 (a) Au 4f, (b) Bi 4f, (c) Fe 2p 和 (d) O 1s 的 XPS 芯能级谱

Fig. 2. XPS core level spectra of (a) Au 4f, (b) Bi 4f, (c) Fe 2p, (d) O 1s for the Au-BFO nanocomposite films with 0.5 mol% Au.

是 Bi 4f 的 XPS 图谱, 164.65 和 159.35 eV 两峰值分别对应于 $\text{Bi}^{3+} 4f_{5/2}$ 和 $\text{Bi}^{3+} 4f_{7/2}$ 的结合能, 另外在 162.65 和 157.35 eV 处还出现另两个峰值, 这与薄膜中铋空位有关, 原因是在 BFO 薄膜结晶过程中, 经过高温、长时间退火, 由于 Bi 的挥发会在薄膜中产生铋空位^[13]. 从图 2(c) 可以观察到 710.9 eV 处的 $\text{Fe}^{3+} 2p_{3/2}$ 主峰, 并且在 719.3 eV 处还存在 Fe^{3+} 的特征卫星峰^[23]. 图 2(d) 是 O 1s 的 XPS 芯能级谱, 不对称峰值接近 530 eV, 通过拟合, 两对称峰值分别在 530.25 和 531.15 eV 处, 分别对应于晶格氧 (红色) 和氧空位 (蓝色) 的结合能^[24], 这与 Au-BFO 纳米复合薄膜中出现的铋空位有关.

图 3(a)–(e) 显示了不同 Au 含量对 Au-BFO 纳米复合薄膜表面形貌的影响, 结果表明 Au-BFO 纳米复合薄膜表面均匀致密, 且随着 Au 含量的增加, 薄膜的晶粒尺寸明显减小. 如图 3(f) 所示, 对 Au 含量分别为 0, 0.25 mol%, 0.5 mol%, 1 mol% 和 3 mol% 的 Au-BFO 纳米复合薄膜的晶粒尺寸进行了统计分析, 其晶粒尺寸分别为 129, 115, 83, 77 和 56 nm. 复合薄膜晶粒尺寸减小的原因可能是在 Au-BFO 纳米复合薄膜的结晶过程中, 弥散分布在薄膜中的 Au 纳米粒子优先析出, 作为异相形核点来促进钙钛矿 BFO 的成核. 这些研究结果表明, Au 含量会影响 Au-BFO 纳米复合薄膜

的微观组织, 关于其对复合薄膜性能的影响有待进一步分析.

图 4(a) 为 Au-BFO 纳米复合薄膜的紫外-可见光吸收光谱, 在 350–600 nm 波段, 吸收率急剧增加, 这是由于薄膜的带隙跃迁引起的吸收边. 从图 4(a) 可以看出 Au-BFO 纳米复合薄膜在可见光区 (350–700 nm) 的吸收率稍高于 BFO 薄膜, 表明 Au 纳米粒子对复合薄膜的可见光和紫外光吸收性能的影响不大. 没有观察到 Au 的吸收峰的原因可能是 BFO 薄膜的吸收光谱与 Au 纳米粒子的局域表面等离子体吸收波长重叠, 这种现象同样出现在 Ag-BFO 纳米复合薄膜中^[19]. 根据 Tauc 方程 $(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g)$, 其中, A , α , $h\nu$ 和 E_g 分别是比例常数、吸收系数、光子能量和间接半导体带隙. 从复合薄膜的光吸收边可以估算出光学带隙 (E_g), 再根据 $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ 曲线, 利用直线部分外推至横坐标交点, 即为 Au-BFO 纳米复合薄膜的光学带隙, 具体结果如图 4(b) 所示. Au 含量为 0, 0.25 mol%, 0.5 mol%, 1 mol% 和 3 mol% 的 Au-BFO 纳米复合薄膜的光学带隙大致相同, 约为 $2.70 \text{ eV} \pm 0.1 \text{ eV}$, 表明 Au 纳米粒子对复合薄膜的有效带隙影响不大, 研究结果表明 Au-BFO 纳米复合薄膜中没有出现明显的表面等离子体共振效应.

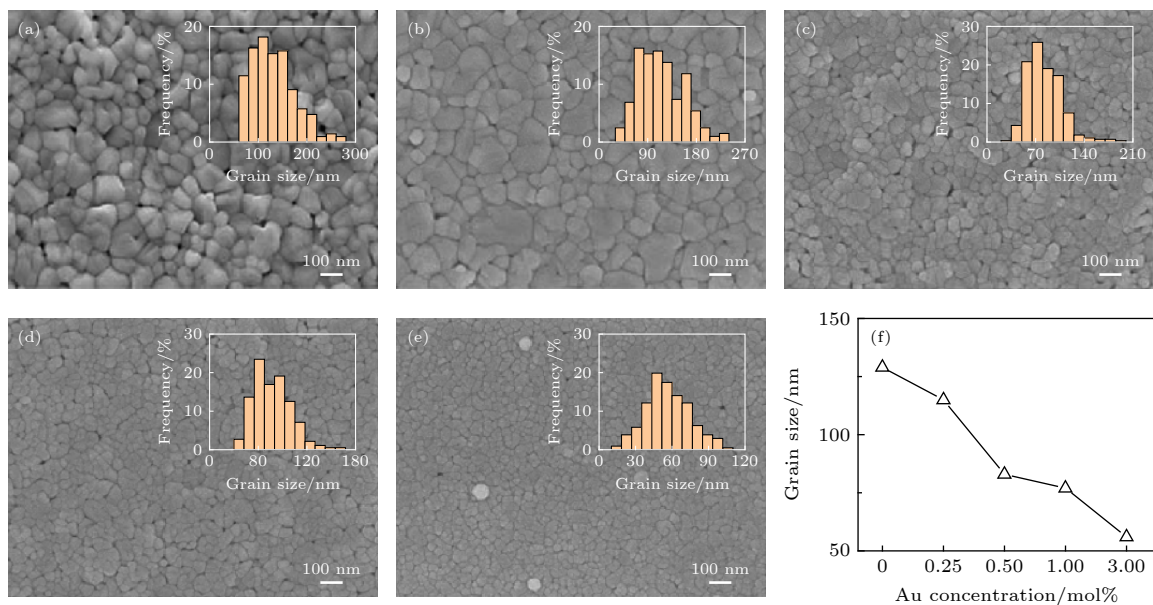


图 3 Au-BFO 纳米复合薄膜表面的 SEM 图像, 其中 Au 含量为 (a) 0, (b) 0.25 mol%, (c) 0.5 mol%, (d) 1 mol%, (e) 3 mol%; (f) 晶粒尺寸随 Au 含量的变化

Fig. 3. Surface SEM images of the Au-BFO nanocomposite films with (a) 0, (b) 0.25 mol%, (c) 0.5 mol%, (d) 1 mol%, (e) 3 mol% Au; (f) the variation of grain size with Au content.

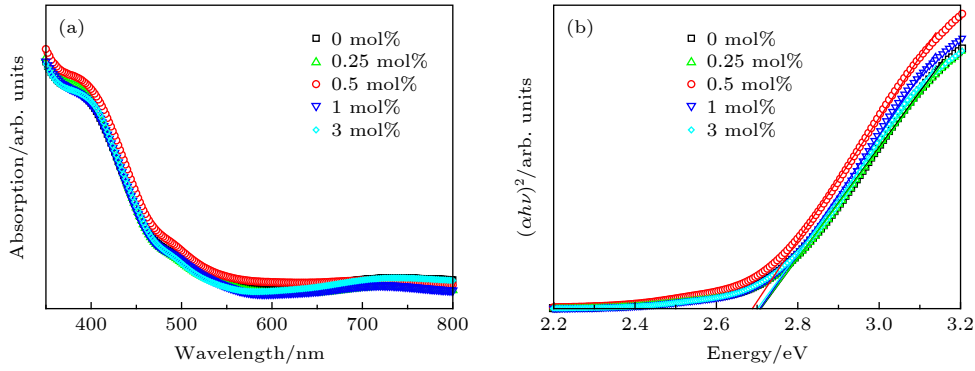


图 4 Au-BFO 纳米复合薄膜的 (a) UV-vis 吸收光谱和 (b) $(\alpha h\nu)^2$ 与 $h\nu$ 的关系曲线 (Au 含量为 0, 0.25 mol%, 0.5 mol%, 1 mol% 和 3 mol%)

Fig. 4. (a) UV-vis absorption spectra and (b) plot of $(\alpha h\nu)^2$ as a function of $h\nu$ for the Au-BFO nanocomposite films with 0, 0.25 mol%, 0.5 mol%, 1 mol%, and 3 mol% Au.

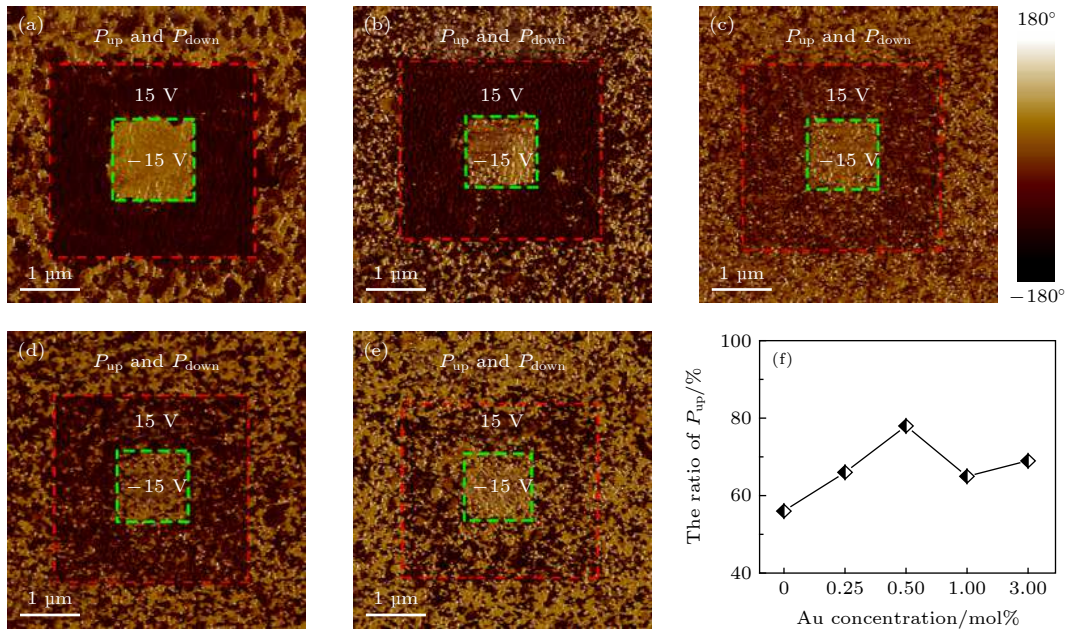


图 5 Au-BFO 纳米复合薄膜的面外 PFM 相位图像, 其中 Au 含量为 (a) 0 mol%, (b) 0.25 mol%, (c) 0.5 mol%, (d) 1 mol%, (e) 3 mol%; (f) 向上的自极化 P_{up} 所占比例随 Au 含量的变化

Fig. 5. Out-of-plane PFM phase images of the Au-BFO nanocomposite films with (a) 0 mol%, (b) 0.25 mol%, (c) 0.5 mol%, (d) 1 mol%, (e) 3 mol%; (f) the variation of the ratio of P_{up} with Au content.

图 5(a) 显示了 BFO 薄膜中 $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ 正方形区域内的面外模式下 PFM 相位图, 首先约 $3 \mu\text{m} \times 3 \mu\text{m}$ 正方形区域先被正向 15 V 的直流偏置电压极化, 然后中心约 $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ 正方形区域被反向 -15 V 的直流偏置电压极化. 图 5(a) 中颜色与极化取向相对应, 根据图像右侧的对比条读取不同颜色区域的极化方向. 虽然多晶 BFO 薄膜处于多畴状态, 但未经极化 BFO 薄膜具有指向表面的宏观自极化现象. 对 PFM 相位图中 $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ 区域内和 $3 \mu\text{m} \times 3 \mu\text{m}$ 区域以外的面积进行统计分析, 同时存在向上的自极化 (P_{up}) 和向下

的自极化 (P_{down}), 向上的自极化所占的面积与总面积之比, 即向上的自极化所占比例约为 56%. 图 5(b)—(e) 分别给出了 Au 含量为 0.25 mol%, 0.5 mol%, 1 mol% 和 3 mol% 的 Au-BFO 纳米复合薄膜的 PFM 相位图, 结果表明未经极化时, 复合薄膜均具有类似 BFO 薄膜宏观向上的自极化现象. 经统计分析, Au 含量为 0.25 mol%, 0.5 mol%, 1 mol% 和 3 mol% 的 Au-BFO 纳米复合薄膜中向上的自极化所占比例分别约为 66%, 78%, 65% 和 69%, 如图 5(f) 所示. 这一结果表明 Au 含量为 0.5 mol% 时, Au-BFO 纳米复合薄膜具有最大向

上的自极化比例, 而复合薄膜铁电性能的差异并非主要源于薄膜晶粒尺寸的差异 (图 3), 因为铁电极化会随着晶粒尺寸的减小而减小^[25]. 在 BFO 薄膜中引起自极化现象的可能因素有氧空位和铁电薄膜中存在的内建电场^[11,12]. 在我们之前的工作中, 已经报道自极化现象与氧空位的分布有关^[11]. 已有研究学者探讨了 Au 的引入对铁电薄膜的铁电性能的影响及其作用机制. Tsutsumi 等^[26] 把铁电薄膜铁电性能的增强归因于 Au 纳米粒子与铁电薄膜的界面极化. 铁电薄膜中 Au 纳米粒子与薄膜界面处有效电场的增强和局部极化失配补偿也可能是复合薄膜铁电性能提高的关键因素^[27,28]. 此外, 从图 5(a)–(e) 观察到外加极化电压为 15 V 时, 随着 Au 含量的增加, Au-BFO 纳米复合薄膜中向上的极化表现为更难反转为相反的状态; 外加极化电压为 -15 V 时, 向下的极化较容易反转为向上的极化, 这种现象表明 Au-BFO 纳米复合薄膜具有不对称反转行为. Kim 等^[29] 把这种不对称反转行为归因于随着多晶铁电薄膜中晶界的增加, 晶界效应 (the grain boundary effect) 和极化反向反转 (polarization backswitching) 效应造成薄膜的极化较难反转为相反的稳定极化状态. 这表明复合薄膜的自极化在较低外加电场作用下不易反转, 这有利于铁电薄膜光电流的稳定.

对 Ag/Au-BFO/FTO 结构的电流密度与电压 (J - V) 的关系进行了测量, 所述测量在室温暗态下进行, 且铁电薄膜均未进行任何极化处理, 结果如图 6 所示. 铁电薄膜的导电机理主要有界面控制和体控制. 其中, 界面控制的导电机理主要有肖特基发射 (Schottky emission), 用 Schottky-Simmons 公式来描述其导电机理, J - V 关系可描述为^[30]

$$J = A^* T^2 \exp \left[-\frac{q}{kT} \left(\phi_B - \sqrt{\frac{qE}{4\pi\epsilon_0\epsilon_{op}}} \right) \right], \quad (1)$$

其中 J 为电流, A^* 为 Richardson 常数, k 为玻尔兹曼常数, T 为温度, q 为电子电量, ϕ_B 为零偏压时的肖特基势垒, ϵ_0 是真空介电常数, ϵ_{op} 是高频下材料的介电常数, E 是电场强度. 根据 (1) 式, 在肖特基发射机制中, 电流密度和电压的关系满足 $\ln(J)$ 与 $V^{1/2}$ 线性相关.

体控制的导电机理主要有空间电荷限制电流和 Pool-Frenkel 发射等. 在铁电薄膜中, 空间电荷限制电流机制的 J - V 关系如下^[31]:

$$J \propto \mu\epsilon_0\epsilon_r V^\alpha / d, \quad (2)$$

其中 μ 为载流子迁移率, ϵ_0 为真空介电常数, ϵ_r 为相对介电常数, α 为与陷阱相关的指数因子, d 为薄膜厚度. 根据 (2) 式, 在空间电荷限制电流机制中, 电流密度和电压的关系满足 $\ln(J)$ 与 $\ln V$ 线性相关.

从图 6(a) 中观察到 BFO 薄膜的 J - V 曲线具

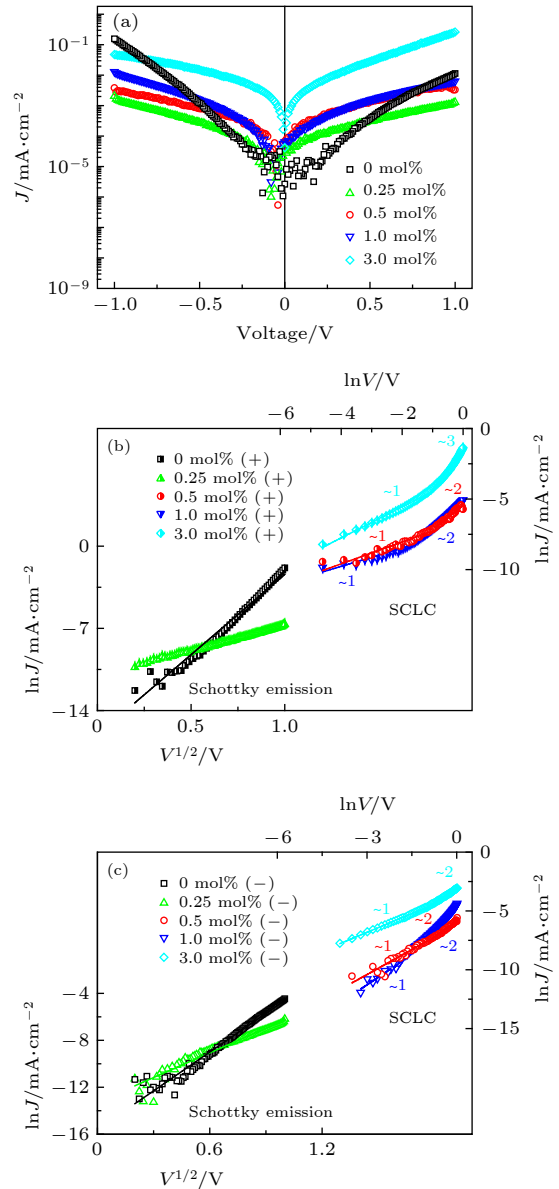


图 6 Au-BFO 纳米复合薄膜在 (a) 暗态下的电流密度-电压 (J - V) 曲线; (b) 正电压段和 (c) 负向电压段的 $\ln J$ - $V^{1/2}$ 和 $\ln J$ - $\ln V$ 曲线分别符合肖特基发射和空间电荷限制电流机制

Fig. 6. Current density vs. voltage (J - V) characteristics of the Au-BFO nanocomposite films (a) in dark; $\ln J$ vs. $V^{1/2}$ curves fitted using the Schottky emission and $\ln J$ vs. $\ln V$ curves fitted using space-charge limited current for the (b) positive and (c) negative branches.

有明显的不对称性, 这表明薄膜的导电机制可能是由界面效应决定. 在图 6(b) 和图 6(c) 中正电压段和负电压段, 对 J - V 曲线进行线性拟合, $\ln(J)$ 与 $V^{1/2}$ 均呈线性关系, 印证了 BFO 薄膜的导电机制为肖特基发射模型. 依据电流密度-电压的关系, Au 含量为 0.25 mol% 的 Au-BFO 纳米复合薄膜的导电机制也为肖特基发射. Ag 和 FTO 的功函数分别约为 4.3 和 4.4 eV, BFO 的电子亲和能和带隙分别约为 3.3 和 2.7 eV, P 型半导体 BFO 的功函数大于 4.65 eV^[32]. 我们之前的研究工作表明, BFO/电极界面处的氧空位是影响界面效应的关键因素^[11]. 随着 Au 含量的增加, Au-BFO 纳米复合薄膜的 J - V 曲线由不对称逐渐变得近乎对称, 这意味着薄膜的导电机制可能发生了变化. Au 含量为 0.5 mol%, 1 mol% 和 3 mol% 的 Au-BFO 纳米复合薄膜, 在正电压段和负电压段, $\ln(J)$ 与 $\ln V$ 均呈线性关系, 拟合直线斜率约为 2—3, 印证了复合薄膜的导电机制为空间电荷限制电流, 这与复合薄膜的晶界和缺陷相关^[31]. 研究结果表明随着 Au 含量增加, 复合薄膜的导电机制发生了改变, 由界面肖特基发射模型转变为空间电荷限制电流.

测量了在 FTO 基片上沉积的 Au-BFO 纳米复合薄膜在蓝紫光 (405 nm, 100 mW·cm⁻²) 照射下的光伏响应, 具体结果如图 7(a) 所示. 该测量在室温下进行, 并且铁电薄膜均未进行任何的极化处理. Au 含量为 0, 0.25 mol%, 0.5 mol%, 1 mol% 和 3 mol% 的 Au-BFO 纳米复合薄膜的开路电压分别为 -0.11, -0.27, -0.33, -0.23 和 -0.04 V, 相应的短路光电流密度分别为 10.0, 25.3, 49.4, 14.2 和 1.7 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$. 研究结果表明, 随着 Au 含量的增加, Au-BFO 纳米复合薄膜的开路电压和短路电流均先增加后减小, 当 Au 含量为 0.5 mol% 时, 复合薄膜具有最佳的光伏性能, 其开路电压和短路电流分别是 BFO 薄膜的近 3 和 5 倍, 如图 7(b) 所示. Au-BFO 纳米复合薄膜光伏性能的差异并非来源于类似的晶体结构和光学带隙 (图 1(b) 和图 4(b)), 而与复合薄膜的自极化现象密切相关. Au-BFO 纳米复合薄膜的光电流与退极化场具有相同的方向, 表明退极化场为光生电子-空穴对的分离提供驱动力, 且向上的自极化比例决定了 Au-BFO 纳米复合薄膜的光伏性能, 这与上述 Au 含量为 0.5 mol% 时, 复合薄膜具有最大向上的自极化比例相符. 另一方面, Au-BFO 纳米复合薄膜导电机制的变化也影响

了薄膜的光伏性能. 当 Au 含量为 0 和 0.25 mol% 时, 薄膜/电极界面处的内建电场方向与薄膜光电流方向相反, 不利于电子-空穴对的分离, 这在我们原来的研究工作中已经被证实^[11]. 随着 Au 含量的增加 (0.5 mol%, 1 mol% 和 3 mol%), Au-BFO 纳米复合薄膜的导电机制发生变化, 由界面肖特基发射模型转变为空间电荷限制电流, 界面处的内建电场作用减弱, 在退极化场的作用下, 促进光生电子-空穴对的分离.

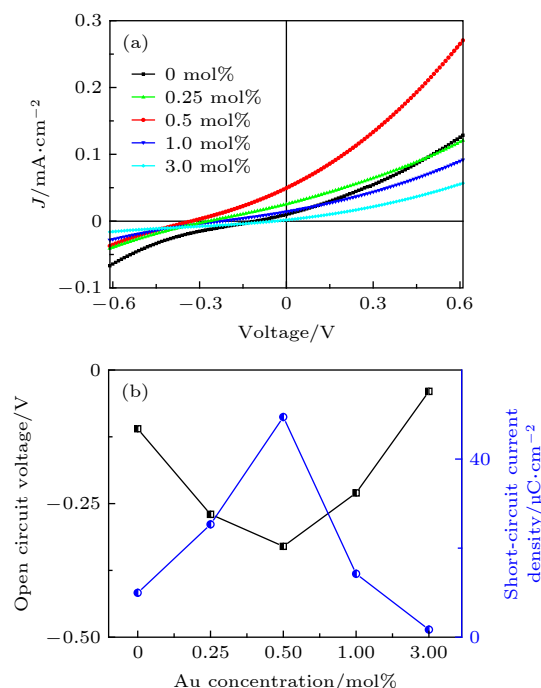


图 7 Au-BFO 纳米复合薄膜的 (a) 光电流密度-电压 (J - V) 曲线 (Au 含量为 0, 0.25 mol%, 0.5 mol%, 1 mol% 和 3 mol%) 和 (b) 开路电压和短路电流密度随 Au 含量的变化

Fig. 7. (a) Photovoltaic (J - V) curves of the Au-BFO nano-composite films with 0, 0.25 mol%, 0.5 mol%, 1 mol%, and 3 mol% Au, and (b) variation of open-circuit voltages and short-circuit photocurrent densities with Au content.

图 8 为施加以周期为 40 s 的光照和无光循环照射的 Au-BFO 纳米复合薄膜, 其中“on”对应于入射光照射, “off”对应于暗态. 从图 8 中观察到 Au-BFO 纳米复合薄膜的光电流密度在入射光照射时迅速增加后减小达到稳态值. 这是由于 BFO 薄膜的光学带隙约在 2.70 eV, 会吸收该波段的光产生电子-空穴对, 在自极化诱导的退极化场的驱动下, 促进电子-空穴对的分离, 这与上述结果中 Au-BFO 纳米复合薄膜的吸收波长接近于辐照光 (蓝紫光) 一致. 另外, 当复合薄膜受到入射光照射时, 薄膜表面的温度升高, 会引起热释电效应^[19].

此外, Au-BFO 纳米复合薄膜的光伏效应随着 Au 含量的变化先增强后减弱. Maruyama 等^[19] 在多层 BFO 薄膜中间加入 Ag 纳米粒子层, 研究表明复合薄膜的铁电性能没有明显的变化, 而 Ag 纳米粒子的表面等离子体共振效应可使复合薄膜的光电流密度提高近 2—4 倍. 同样, Li 等^[22] 通过在 BLFO 薄膜表面沉积 Au 纳米粒子层, 利用表面等离子体共振提高了复合薄膜对可见光的吸收, 其光电压和光电流密度分别是 BLFO 薄膜的近 1.5 和 3 倍. 研究学者多利用贵金属纳米粒子的表面等离子体共振吸收来提高铁电薄膜的光电流. 但是, 有关 Au 纳米粒子弥散分布在 BFO 薄膜中, Au 的引入对复合薄膜的光伏性能的影响尚不可知. 在本文中, Au-BFO 纳米复合薄膜光伏性能增加的主要原因是: 1) Au 的引入可以有效增强复合薄膜的自极化现象, 这可能与 Au/BFO 薄膜的界面相关; 2) 由界面肖特基发射模型转变为空间电荷限制电流, 界面处的内建电场作用减弱, 在退极化场的作用下, 促进光生电子-空穴对的分离. 此外, 复合薄膜中可能还存在 Au 纳米粒子的微弱局域表面等离子体共振效应, 增强了对可见光的捕获能力, 诱导电子-空穴的产生^[18], 在退极化场的作用下促进电子-空穴对的分离.

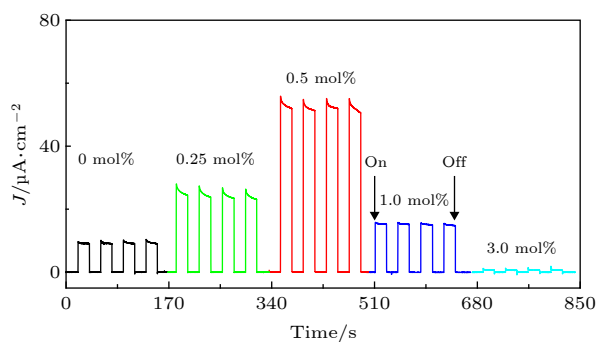


图 8 Au-BFO 纳米复合薄膜 (Au 含量为 0, 0.25 mol%, 0.5 mol%, 1 mol% 和 3 mol%) 的光电流密度-时间 (J - T) 曲线
Fig. 8. Time-dependence of photocurrent density (J - T) curves of the Au-BFO nanocomposite films with 0, 0.25 mol%, 0.5 mol%, 1 mol%, and 3 mol% Au under the short-circuit condition.

4 结 论

本文采用溶胶-凝胶法在 FTO 导电玻璃上沉积了 Au 纳米粒子弥散分布在 BFO 薄膜中的 Au-BFO 纳米复合薄膜, 研究了 Au 含量对复合薄膜

微观组织、电学和光伏性能的影响. 研究表明, 随 Au 含量的增加, Au-BFO 纳米复合薄膜的向上的自极化比例先增加后减小, Au 含量为 0.5 mol% 时, 复合薄膜具有较强的自极化现象. 随着 Au 含量的变化, Au-BFO 纳米复合薄膜的导电机制由界面肖特基发射模型转变为空间电荷限制电流机制. 通过调控复合薄膜的自极化现象和导电机制, Au-BFO 纳米复合薄膜的光伏性能先增加后减小, 当 Au 含量为 0.5 mol% 时, 复合薄膜具有最佳的光伏性能, 其开路电压和短路电流分别是 BFO 薄膜的近 3 倍和 5 倍. 该研究表明通过调控薄膜中 Au 含量, 可以实现复合薄膜自极化现象的增强和导电机制的转变, 来进一步优化 Au-BFO 纳米复合薄膜的光伏性能.

参考文献

- [1] Cai T Y, Ju S 2018 *Acta Phys. Sin.* **67** 157801 (in Chinese) [蔡田怡, 睢胜 2018 物理学报 **67** 157801]
- [2] Li D, Zheng D X, Jin C, Li P, Liu X J, Zheng W C, Bai H L 2018 *Adv. Electron. Mater.* **4** 1800171
- [3] Guo R, You L, Zhou Y, Lim Z S, Zou X, Chen L, Ramesh R, Wang J 2013 *Nat. Commun.* **4** 1990
- [4] Wu J, Fan Z, Xiao D, Zhu J, Wang J 2016 *Prog. Mater. Sci.* **84** 335
- [5] Zhu L F, Pan W Y, Xie Y, Zhang B P, Yin Y, Zhao G L 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 217701 (in Chinese) [朱立峰, 潘文远, 谢燕, 张波萍, 尹阳, 赵高磊 2019 物理学报 **68** 217701]
- [6] Wu J 2018 *Advances in Lead-Free Piezoelectric Materials* (New York: Springer) pp301–378
- [7] Wang L, Jin K J, Ge C, Wang C, Guo H Z, Lu H B, Yang G Z 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 252907
- [8] Kamala Bharathi K, Lee W M, Ho Sung J, Soo Lim J, Jin Kim S, Chu K, Won Park J, Hyun Song J, Jo M H, Yang C H 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 012908
- [9] Bai Y, Wang Z J, He B, Cui J Z, Zhang Z D 2017 *ACS Omega* **2** 9067
- [10] Zhang W, Yang M M, Liang X, Zheng H W, Wang Y, Gao W X, Yuan G L, Zhang W F, Li X G, Luo H S, Zheng R K 2015 *Nano Energy* **18** 315
- [11] Zhang Y, Zheng H, Wang X, Li H, Wu Y, Zhang Y, Su H, Yuan G 2020 *Ceram. Int.* **46** 10083
- [12] Swain A B, Rath M, Pal S, Ramachandra Rao M S, Subramanian V, Murugavel P 2018 *Appl. Phys. Lett.* **113** 233902
- [13] Xie Z, Yang Y, Fang L, Wang Y, Ding X, Yuan G, Liu J M 2019 *Appl. Phys. Lett.* **115** 112902
- [14] Wang Y, Nan C W 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 052903
- [15] Wang H L, Ning X K, Wang Z J 2015 *RSC Adv.* **5** 76783
- [16] Wang Z, Hu T, Tang L, Ma N, Song C, Han G, Weng W, Du P 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 222901
- [17] Li Y Z, Wang Z J, Bai Y, Liu W, Zhang Z D 2019 *J. Am. Ceram. Soc.* **102** 5253
- [18] Zhang P, Wang T, Gong J 2015 *Adv. Mater.* **27** 5328
- [19] Maruyama R, Sakamoto W, Yuitoo I, Takeuchi T, Hayashi

- K, Yogo T 2016 *Jpn. J. Appl. Phys.* **55** 10TA14
- [20] Almusallam A, Luo Z, Komolafe A, Yang K, Robinson A, Torah R, Beeby S 2017 *Nano Energy* **33** 146
- [21] Yang X, Su X, Shen M, Zheng F, Xin Y, Zhang L, Hua M, Chen Y, Harris V G 2012 *Adv. Mater.* **24** 1202
- [22] Li F Z, Zheng H W, Zhu M S, Zhang X A, Yuan G L, Xie Z S, Li X H, Yue G T, Zhang W F 2017 *J. Mater. Chem. C* **5** 10615
- [23] Eerenstein W, Morrison F D, Dho J, Blamire M G, Scott J F, Mathur N D 2005 *Science* **307** 1203a
- [24] Fang L, Liu J, Ju S, Zheng F, Dong W, Shen M 2010 *Appl. Phys. Lett.* **97** 242501
- [25] Zhao Z, Buscaglia V, Viviani M, Buscaglia M T, Mitoseriu L, Testino A, Nygren M, Johnsson M, Nanni P 2004 *Phys. Rev. B* **70** 024107
- [26] Tsutsumi N, Kosugi R, Kinashi K, Sakai W 2016 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8** 16816
- [27] Paik H, Choi Y Y, Hong S, No K 2015 *Sci. Rep.* **5** 13209
- [28] Cheng C W, Tseng Y C, Wu T B, Chou L J 2004 *J. Mater. Res.* **19** 1043
- [29] Kim Y, Cho Y, Hong S, Bühlmann S, Park H, Min D K, Kim S H, No K 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 172909
- [30] Sun W, Zhou Z, Luo J, Wang K, Li J F 2017 *J. Appl. Phys.* **121** 064101
- [31] He B, Wang Z 2016 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8** 6736
- [32] Yang T, Wei J, Guo Y, Lv Z, Xu Z, Cheng Z 2019 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11** 23372

SPECIAL TOPIC—Dielectric materials and physics

Optimization of electrical and photovoltaic properties of Au-BiFeO₃ nanocomposite films*

Zhang Ya-Ju¹⁾ Xie Zhong-Shuai²⁾ Zheng Hai-Wu^{1)†} Yuan Guo-Liang²⁾

1) (National Demonstration Center for Experimental Physics and Electronics Education, School of Physics and Electronics, Henan University, Kaifeng 475004, China)

2) (School of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

(Received 28 February 2020; revised manuscript received 21 March 2020)

Abstract

Ferroelectric films, are an important class of photoelectric functional material, which possess the following characteristics: the breaking of their symmetry can lead to self-polarization and this polarization state can be regulated by external stimuli. The photovoltaic properties of ferroelectric films have been extensively investigated due to their potential applications in the field of photodetection, energy conversion harvesting and nonvolatile storage. In view of the small photocurrent density and the degradation of photovoltaic property caused by the depolarization effect in ferroelectric films, it is necessary to explore an approach to improving the self-polarization phenomenon and regulating the conduction mechanism to further optimize their photovoltaic properties. Here in this work, BiFeO₃ (BFO) films dispersed with Au nanoparticles are deposited on FTO glass substrates by the sol-gel method to obtain the Au-BFO nanocomposite films. Moreover, the relationships between Au content (0 mol%, 0.25 mol%, 0.5 mol%, 1 mol% and 3 mol%) and microstructure, electrical and photovoltaic properties of Au-BFO nanocomposite films are investigated to determine the optimal Au content. Piezoresponse force microscopy studies show that the Au-BFO nanocomposite film with 0.5 mol% Au has the strong self-polarization phenomenon. With the increase of Au content, the conduction mechanism of the Au-BFO nanocomposite films is described by the space-charge limited current theory but not the Schottky emission model any more. The photovoltaic properties of the Au-BFO nanocomposite films first increase and then decrease. When Au content is 0.5 mol%, the Au-BFO nanocomposite film has the best photovoltaic property. The open-circuit voltage and short-circuit photocurrent density of the Au-BFO nanocomposite film with 0.5 mol% Au increase nearly 3 and 5 times counterparts of the BFO film, respectively. The photovoltaic effects of Au-BFO nanocomposite films are improved mainly by regulating the self-polarization phenomenon and conduction mechanism. This study demonstrates the merits of BFO films dispersed with Au nanoparticles, specifically, the photovoltaic properties of Au-BFO nanocomposite films are further optimized. In this work, we propose a simple and effective method to regulate the electrical and photovoltaic properties of ferroelectric films, which provides a new perspective for further understanding the photovoltaic effects of ferroelectric films.

Keywords: BiFeO₃, electrical property, photovoltaic property

PACS: 77.90.+k, 77.84. Lf, 73.90.+f, 73.50.Pz

DOI: 10.7498/aps.69.20200309

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51872074, 61874055), the Scientific and Technological Project of Henan Province, China (Grant No. 172102210013), and the Program for Innovative Research Team in Science and Technology in Universities of Henan Province, China (Grant No. 19IRTSTHN019).

† Corresponding author. E-mail: zhenghaiw@ustc.edu