

The Enhancement of Au Nanoparticles/ BFO/ZnO Composite Structure at Photoelectrochemical Properties

Shoulin Gu, Xingbo Wu, Kai Liu

College of Physics, Optoelectronics and Energy, Soochow University, Suzhou Jiangsu
Email: 20144208042@stu.suda.edu.cn

Received: Oct. 20th, 2016; accepted: Nov. 14th, 2016; published: Nov. 18th, 2016

Copyright © 2016 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

Polycrystalline BiFeO₃ (BFO) film was synthesized on the ITO conductive glass by magnetron sputtering technique, and the appropriate amount of gold nanoparticle (Au Nps) was successfully loaded to improve the photocurrent of the sample. The surface plasma resonance (LSPR) effect of gold nanoparticles, and the formation of the Schottky barrier of metal/semiconductor interface are beneficial to accelerate the separation of electronic-hole. The BFO/10 nm ZnO films show denser and smoother surface and higher degree crystallization, which is beneficial to reduce the leakage current density and achieve larger double-remant-polarization value. The generation of depolarization field by polarizing BFO film also promotes the separation of the electronic-hole, and prevents the rapid recombination of photogenic charge carrier, which can obtain better photoelectrochemical properties.

Keywords

Au Nanoparticles, Thin BFO Films, ZnO Buffer Layer, Photoelectrochemical Properties

Au纳米颗粒/BFO/ZnO复合结构的 光电化学性质的提高

古寿林, 吴星波, 刘 凯

苏州大学物理与光电能源学部, 江苏 苏州
Email: 20144208042@stu.suda.edu.cn

收稿日期：2016年10月20日；录用日期：2016年11月14日；发布日期：2016年11月18日

摘要

本文通过磁控溅射技术在ITO导电玻璃上制备了多晶的铁酸铋(BFO)薄膜，并负载了适量的Au纳米颗粒来提高样品的光电流。Au纳米颗粒的表面等离子共振效应以及金属/半导体界面处形成的肖特基势垒均有利于提高电子-空穴对的分离。10 nm ZnO过渡层的引入使得BFO薄膜表面的平整度，致密性，结晶度得到了很好的改善，从而减小了BFO薄膜的漏电流，提高了BFO薄膜的剩余极化。BFO薄膜经过极化后产生的退极化场也促进了电子-空穴对的分离，减少了光生载流子的复合，从而可以获得更好的光电化学性能。

关键词

Au纳米颗粒，BFO薄膜，ZnO过渡层，光电化学性能

1. 引言

光电化学或者光分解水的研究已经有几十年的历史了，到目前为止在光电化学系统中，用得比较多的光电极还是传统的 ZnO 和 TiO₂，但是这些基本都是宽禁带半导体，这就抑制了在可见光方面的广泛应用，在可见光波段，也出现了比如 Bi₂O₃，BiVO₄，WO₃，MoO₂，BFO 等光电极材料，由于 BFO 是一个多铁性的材料，且具有比较大的剩余极化和较小的带隙(2.1~2.7 eV)，它便成为了在可见波段一个比较热门的研究材料[1] [2]，但是其中 BiFeO₃在光电化学方面的报道并不是很多。前面已经有不少的研究者报道了修饰 Au 属颗粒比如 Ag [3] [4]，Pt [5] [6]，Au [7] [8]，Pd [9] [10]等的电极材料在光电化学性能方面有明显的改善，王春燕等人通过溶胶 - 凝胶制得 PZT 薄膜，并通过中段脉冲电沉积的方法在 PZT 表面修饰了 Ag 纳米颗粒，修饰 Ag 纳米颗粒后的 PZT 薄膜的光电流密度提高了近 10 倍，开路电压提高了近 1.6 倍，所以通过在 BFO 表面负载适量的 Au 纳米颗粒来提高 BFO 电化学性是一个不错的途径，由于 Au 与 BFO 功函数的不同，Au 与 BFO 接触面处可以形成肖特基势垒，而且 Au 纳米颗粒可以产生较强的表面等离子共振效应(LSPR)，这些都提高了电子空穴对的迁移速率，减少了电子 - 空穴对的复合[7] [8]，朱成龙等人采用溶胶 - 凝胶的方法在底电极与 BFO 薄膜之间引入了 10 nm 的 TiO₂ 过渡层，研究表明引入 10 nm TiO₂ 过渡层后，BFO 表面颗粒更加均匀平整，介电损耗明显下降且很大程度上改善了 BFO 薄膜的剩余极化，Shankar Dutta 等人采用溶胶 - 凝胶的方法在 Pt/Ti/SiO₂/Si 基底上制备了 PZT-BFO/ZnO 异质结构，研究表明 ZnO 过渡层的引入很好的减小了异质结构的漏电流，剩余极化(2Pr)是没有 ZnO 过渡层的两倍。BFO 薄膜可采用溶胶 - 凝胶[11]，脉冲激光沉积[12]，磁控溅射[13]等方法制得，由于磁控溅射所获得的薄膜具有污染小，沉积速率高，与基片结合较好，溅射工艺可重复性好，可在大面积基片上获得厚度均匀的薄膜等优点，本文主要采用了磁控溅射的方法在 ITO 导电玻璃上制备了 Au Nps/BFO/ZnO 复合体系，并研究了 Au NPs/BFO/ZnO 复合体系在光电化学方面的应用。

2. 实验部分

2.1. 样品的制备

BFO 薄膜，ZnO 薄膜以及 Au 纳米颗粒均使用了磁控溅射制备而成，首先将 ITO 导电玻璃通过丙酮，无水乙醇超声清洗 20 分钟，烘干后待用，在 ITO 基底上制备 ZnO 薄膜，制备工艺为：使用 2 英寸的 ZnO

靶材, 将腔体真空抽至 10^{-5} 帕, 溅射时基底温度加热到 400° , 使用 100 w 功率在全氩气($\text{Ar} = 40 \text{ sccm}$)气氛下并控制溅射气压为 1.2 pa 溅射 2 分钟, 得到 10 nm 的 ZnO 薄膜, 在制备好 ZnO 薄膜的样品上面再镀一层 250 nm 左右的 BFO 薄膜, 具体的制备工艺为: 也使用了 2 英寸的 BFO 靶材, 将腔体真空抽至 10^{-5} 帕, 使用 100 w 功率, 控制好基底温度为 450° , 氧气与氩气的比例为 1:4 (8:32 sccm), 溅射气压为 1.2 pa, 溅射时间为 60 min, 最终得到 250 nm 的 BFO 薄膜, Au 纳米颗粒的制备使用了 2 英寸的纯黄 Au 靶材, 将腔体真空抽至 10^{-5} 帕, 在 50 w 的功率, 全氩气气氛(40 sccm)下, 控制好溅射气压为 1.0 pa, 分别溅射 10 s, 20 s, 40 s, 后将基底温度以 $1^{\circ}/\text{min}$ 的速率升至 450° 并保持 3 h, 最终得到不同颗粒大小的 Au 纳米颗粒。

在本文中, 为了测量光电流所有样品连接到电化学工作站(CHI660E)作为工作电极, Ag/AgCl 饱和溶液做为参比电极, 铂丝电极作为对电极, 0.1M Na_2SO_4 ($\text{pH} = 6.8$) [14]溶液作为电解质溶液, 直接用一个 300 w 的疝气光源的白光照下的光进行光电流测量, 控制样品的光照面积为 0.25 cm^2 , 用光强计调节光照强度为 $100 \text{ mw}/\text{cm}^2$ (图 1)。

2.2. 表征技术

实验中所用到的表征仪器如表 1。

3. 结果与讨论

3.1. Au 纳米颗粒的表征

使用了透射电子显微镜来测量 Au 纳米颗粒的大小, 图 2 给出了最好溅射时间 20 s Au 纳米颗粒的 TEM 图, 由图可知虽然存在不同尺寸的 Au 纳米颗粒, 但 20 s Au 纳米颗粒的大小最多的还是在 40 nm 左右。借助 SEM 测量了 20 s Au Nps/BFO 薄膜的 X 射线能谱(EDAX), 内嵌图是在样品上任意选择一个区域来测量的, 从 EDAX 图中可以看到 Au 元素的存在。

窄扫了 20 s Au 纳米颗粒的 X 射线光电子光谱(XPS), 由图 3 可以得到在 84.9 eV 和 88.4 eV 时分别对应着 Au 纳米颗粒的 $\text{Au}04f_{7/2}$ 和 $\text{Au}04f_{5/2}$ 轨道, 两者之差为 3.5 eV 与文献报道的相同[8] [15], 由 XPS 和 EDAX 以及 TEM 可以表明在本实验中 BFO 薄膜的表面确实存在 Au 纳米颗粒, 且 20 sAu 颗粒的大小在 40 nm 左右。

3.2. Au Nps/BFO 薄膜的 XRD 分析

BFO 薄膜和 Au Nps/BFO 薄膜晶体结构通过 XRD 可以获得, 2θ 从 20° 扫到 65° , 如图 4 所示得到了结晶度比较好的纯相 BFO 薄膜(JSPDS No.21-1272), 由于 Au 纳米颗粒数量比较的少且尺寸非常的小, 并没有观察到明显的 Au 纳米颗粒的峰位, XRD 图表明通过磁控溅射的方法得到的 BFO 薄膜和 Au 纳米颗粒并没有明显的杂相产生。

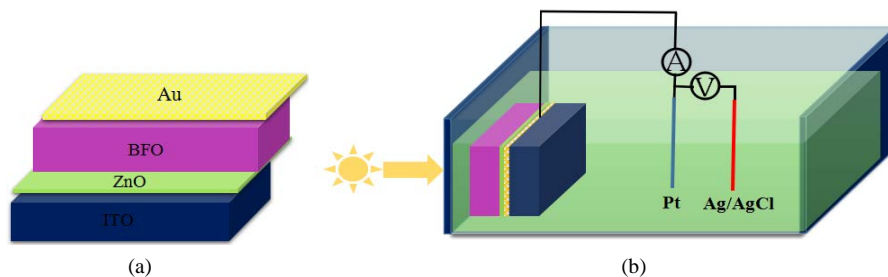


Figure 1. (a) (b) The diagram of composite structure of Au Nps/BFO/ZnO/ITO glass and the diagram of sample to measure photocurrent

图 1. (a) (b) Au Nps/BFO/ZnO/ITO glass 复合结构示意图和样品测量光电流的示意图

3.3. Au Nps/BFO 薄膜的 UV-Vis 分析

借助紫外可见光谱仪分别测量了 BFO, 10 s Au Nps/BFO, 20 s Au Nps/BFO, 40 s Au Nps/BFO 薄膜的吸收谱, 如图 5(a)所示四个样品在可见光区域内均有很好的光吸收, 但在 500~850 nm 波段, 表面有 Au 纳米颗粒的 BFO 薄膜比纯的 BFO 薄膜有一个更强的吸收, 在 730 nm 左右达到了最大的吸收强度, 其中以 20 s Au 纳米颗粒的吸收强度为最佳, 10 s Au 数量太少 40 s Au 数量太多均没有达到很好的吸收效果, 在 500~850 nm 波段吸收的增强主要归结于 Au 纳米颗粒的表面等离子共振效应[8] [15] [16]。图 5(b) 图是 $(\alpha h\nu)^2-(h\nu)$ 图像, α 代表吸收系数, h 代表普朗克常量, ν 代表光子频率, 从图中可以估算出沉积 0 s, 10 s, 20 s, 40 s Au 纳米颗粒的 BFO 薄膜的光学带隙约在 2.15 eV 左右, 这符合报道的(2.0~2.7 eV) [1] [2] 范围。

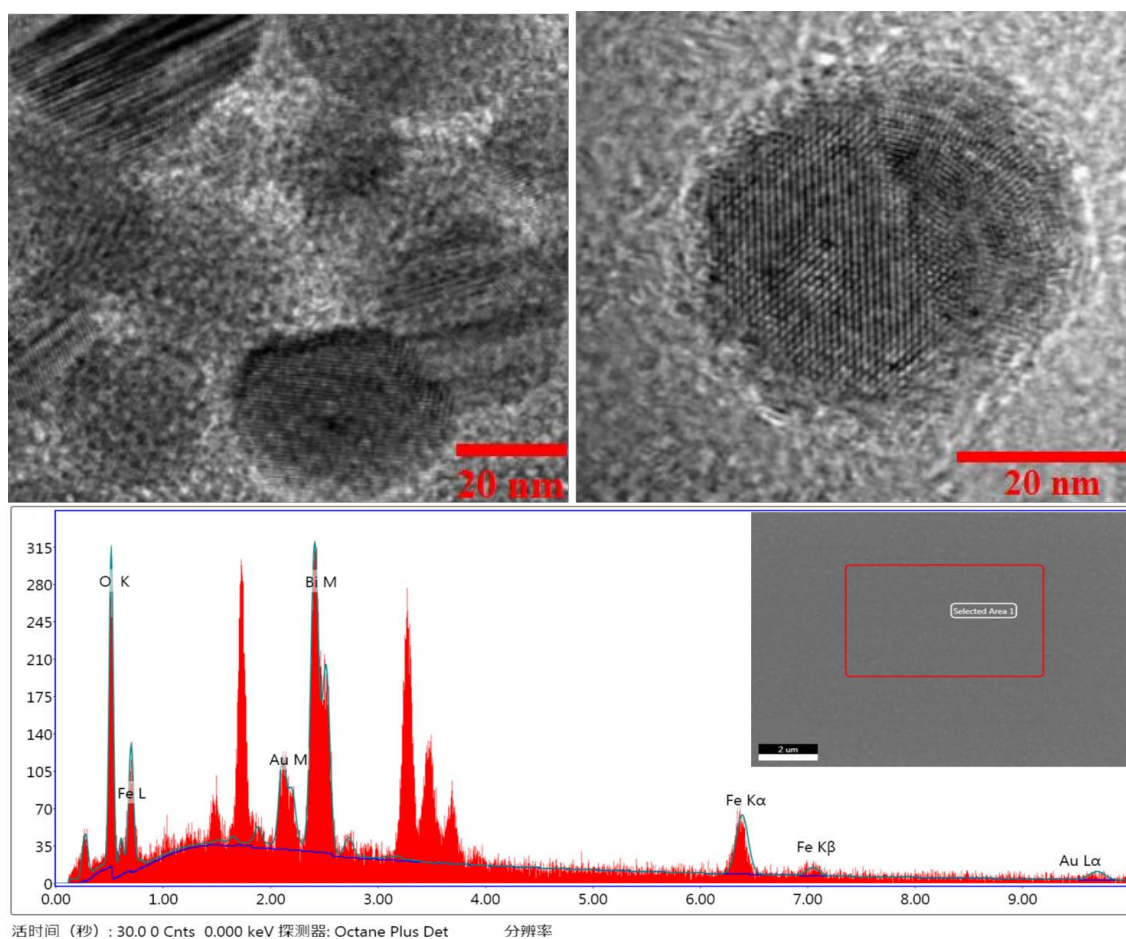


Figure 2. TEM of 20s Au nanoparticles and the EDAX TEAM of Au nanoparticles/BFO
图 2. 20 s Au 纳米颗粒的 TEM 和 Au 纳米颗粒/BFO 的 EDAX TEAM 图

3.4. Au Nps/BiFeO₃ 薄膜的光电化学性能测试

图 6(a)是沉积不同时间的 Au Nps/BFO 薄膜的电流密度-时间曲线图(Vs Ag/AgCl, 0 V), 从图中可以看出随着 Au 纳米颗粒沉积时间的增加, 样品的光电流密度也随之增加, 纯 BFO 薄膜的光电流密度为 12 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, 其中 20 s Au Nps/BFO 薄膜的光电流密度达到最大值 25 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。然而随着 Au 纳米颗粒的沉积时间进一步增加, 样品的光电流密度出现了减小的情况。这可能是因为随着沉积时间的增加, Au 纳米颗粒出现了团聚

Table 1. The measuring instruments used in experiment
表 1. 实验中使用的测量仪器

| 测量项目 | 仪器名称 | 仪器型号 | 仪器商家 |
|------------|--------------|-----------------------|----------------------|
| 薄膜的晶相生长 | X 射线衍射 (XRD) | D/MAX3C | Rigaku |
| 薄膜的表面形貌 | 原子力显微镜(AFM) | NT-MDT Solver P47-Pro | Russia |
| 薄膜厚度及 EDAX | 扫描电子显微镜(SEM) | Hitachi S-4700 | Hitachi |
| Au 纳米颗粒的大小 | 透射电子显微镜(TEM) | Tecnai G2 F20 S-TWIN | FEI |
| 薄膜的元素成分 | 电子能谱仪测定(XPS) | ESCALAB250 | Thermo-VG Scientific |
| 紫外-可见吸收光谱 | 紫外-可见分光光度计 | Lambda 750UV/Vis/NIR | PerkinElmer |
| 光致发光光谱 | X 射线荧光光谱仪 | AXIOS advanced | PANalytical |
| 薄膜的铁电性 | 铁电测试系统 | Precision Workstation | radiant |
| 薄膜漏电流 | 静电计/高阻计 | 6517B | Keithley |
| IPCE 的测量 | 内外量子效率测试仪 | IPCE/QE200 | Newport |
| 光电化学性能测试 | 电化学工作站 | CHI-600D | 上海辰华 |

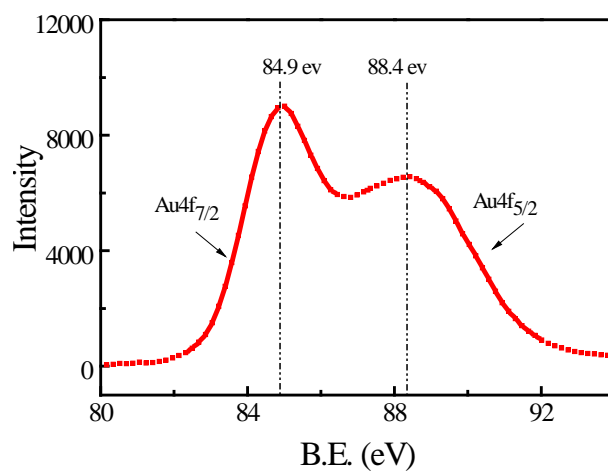


Figure 3. Narrow sweep Xps figure of 20 s Au nanoparticles
图 3. 窄扫 20s Au 纳米颗粒的 Xps 图

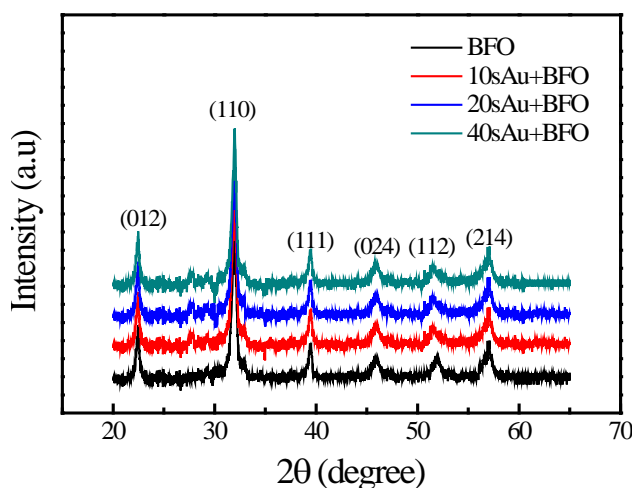


Figure 4. The XRD pattern of Au Nps/BFO film
图 4. Au Nps/BFO 薄膜的 XRD 图

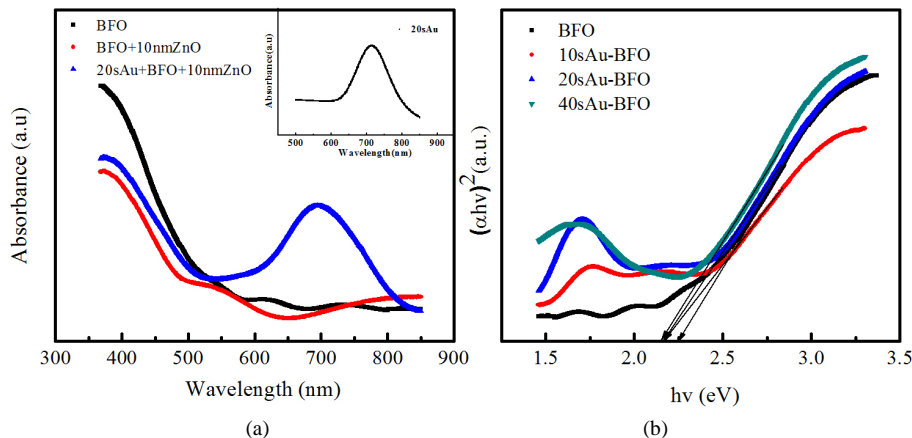


Figure 5. (a) The Uv-Vis absorption spectra of Au Nps/BFO film, the Uv-Vis absorption spectra of Au nanoparticles shown in inset picture; (b) The band gap figure of Au Nps/BFO film

图 5. (a) Au Nps/BFO 薄膜的紫外-可见吸收光谱, 内嵌图为 Au 纳米颗粒的紫外-可见吸收光谱; (b) Au Nps/BFO 薄膜的带隙图

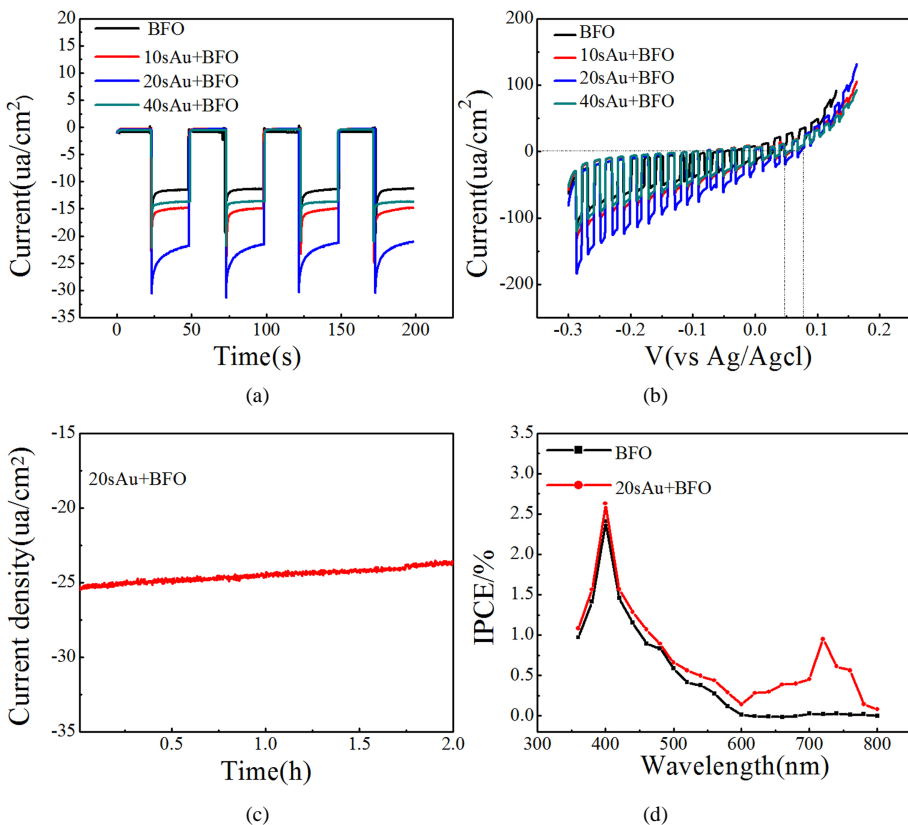


Figure 6. Time-current density curves of Au Nps/BFO film at different depositional time (Vs Ag/Agcl, 0 V)

图 6. 沉积不同时间的 Au Nps/BFO 薄膜的电流密度-时间曲线图(Vs Ag/Agcl, 0 V)

的情况,从而阻挡了 BFO 薄膜的光照面积,同时过多的 Au 纳米颗粒也可能会成为光生载流子的复合中心,这就能解释了 40 sAu Nps/BFO 薄膜的光电流密度比 20 s Au Nps/BFO 的光电流密度要小[3] [4] [8]。图 6(b) 是 Au Nps/BFO 薄膜电压-电流密度的曲线图(Vs Ag/Agcl), 在不同偏压下 20 sAu Nps/BFO 薄膜的光电流密

度大约是 BFO 薄膜光电流密度的两倍,从图中还可以看出 BFO 薄膜的开路电压为 0.05 v (Vs Ag/Agcl),而沉积不同时间 Au Nps/BFO 薄膜的开路电压为 0.067 v (Vs Ag/Agcl),这表明沉积 Au 纳米颗粒不仅可以增大 BFO 薄膜的光电流密度还在一定程度上提高了 BFO 薄膜的开路电压,但沉积 Au 纳米颗粒的 BFO 薄膜的开路电压增大的并不是很大。图 6(c)是 20 s Au Nps/BFO 薄膜的长时间-电流密度图,从图中可以看出样品经过 2 h 小时的光照虽然电流密度有衰减的趋势,但是电流密度基本维持在 25 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 左右。图 6(d)测试了 BFO, 20 s Au Nps/BFO 薄膜的单色光电转化效率(IPCE),从图中观察到在 350~500nm 的波段沉积 20 s Au Nps/BFO 薄膜虽比 BFO 薄膜的 IPCE 稍微高点但基本保持不变,但在 500~850 nm 波段由于 Au 纳米颗粒表面等离子体共振效应的存在,20 s Au Nps/BFO 薄膜的 IPCE 有一个明显的增强,其中在 730 nm 左右 IPCE 达到了最大值,这基本与紫外-可见光吸收谱相吻合。

3.5. Au Nps/BiFeO₃ 薄膜光电化学性能增强的机理研究

为了测试不同样品的光生载流子分离和传输能力,测试了 BFO,10 s Au Nps/BFO,20 s Au Nps/BFO,40 s Au Nps/BFO 的交流阻抗谱(EIS)。电子的漂移和扩散性质可以从阻抗谱得到一些信息,即电子的传输阻力大小决定了半圆的曲率半径大小,EIS 谱中曲率半径越小,就说明在光电极和电解液表面具有更小的电子传输阻力,也就说明光生载流子可以更有效地被分离[3] [17]。从图 7(a)可以看出,20 s Au Nps/BFO 薄膜的 EIS 谱曲率半径最小,而纯 BFO 薄膜的 EIS 谱曲率半径最大,这也说明了 20 s Au Nps/BFO 薄膜确实具有很好的光生载流子分离和传输能力。

为了进一步研究于光生载流子的分离和传输能力,我们还对不同样品进行了 PL 测试。PL 谱的峰值越低意味着电子-空穴对的复合越少,即光生载流子的分离效率越高[3] [8] [18]。由图 7(b) PL 谱可知,纯 BFO 薄膜具有最高峰强的 PL 峰,而 20 s Au Nps/BFO 薄膜则具有最低峰强的 PL 峰,这与前面的 EIS 分析结果也完全相同。

3.6. BFO/ZnO 薄膜的 SEM,AFM 分析

使用扫描电子显微镜(SEM)测量了 Au Nps/BFO/ZnO/ITO glass 的截面图(如图 8),从图中可以看出成功制得 250 nm 厚的 BFO,10 nm 厚的 ZnO,图 9 是借助了原子力显微镜(AFM)测量了 BFO/ZnO/ITO glass 表面的形貌图,BFO 薄膜的表面平整度由未加过渡层时的 10 nm 降到了 6 nm,这表明引入 ZnO 过渡层大大的改善了 BFO 薄膜的表面平整度。

3.7. BFO/ZnO 薄膜的 XRD 分析

如图 10 所示分别测量了 BFO 薄膜和 BFO/ZnO 复合薄膜的 XRD,从 XRD 图中可以观察得到:由于 ZnO 薄膜的厚度只有 10nm 左右,所以尽管出现了 ZnO 的峰但峰强并不是很强,BFO/ZnO 复合薄膜在 2θ 值为 32.06° , 45.75° , 57.16° 处的(110), (024), (214), 峰强相对于 BFO 薄膜得到了很明显的增强,这表明加入 ZnO 过渡层的 BFO 薄膜的结晶度得到了好的改善[19] [20]。

3.8. BFO/ZnO 薄膜的铁电性能分析

借助铁电测试仪测试了 BFO 薄膜和 BFO/ZnO 薄膜在室温下测试频率为 1kHz 的电滞回线,由图 11(a)可以看出 BFO 薄膜的剩余极化 $2P_r$ 为 $54 \mu\text{C}/\text{cm}^2$,而引入 10 nm ZnO 过渡层后剩余极化达到了 $83 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, $2P_r$ 是纯 BFO 薄膜的 1.54 倍,又测试了 BFO 薄膜和 BFO/ZnO 薄膜的漏电流,如图 11(b)所示,10 nm ZnO 过渡层的引入大大的改善了 BFO 薄膜的漏电流[20] [21]。Lee 等人曾报道过:BFO 薄膜的表面平整度是导致 BFO 薄膜存在大的漏电的重要原因[22]。表面平整度的改善为 BFO 薄膜的铁电性能的提高提供了条件[20] [21] [22],由于 ZnO 过渡层为 BFO 薄膜提供了最初的成核点,促进了 BFO 薄膜晶核的形成这点可

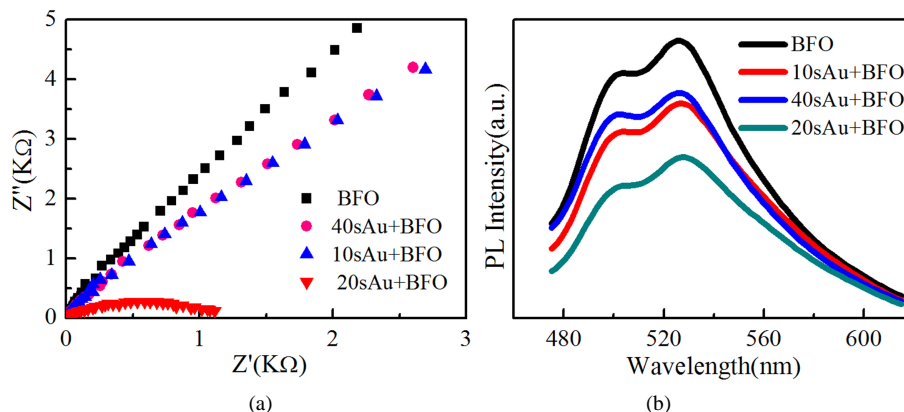


Figure 7. (a) (b) The EIS and PL spectra of Au Nps/BFO film at different depositional time
图 7. (a) (b)分别是不同沉积时间 Au Nps/BFO 薄膜的交流阻抗谱图和光致发光光谱

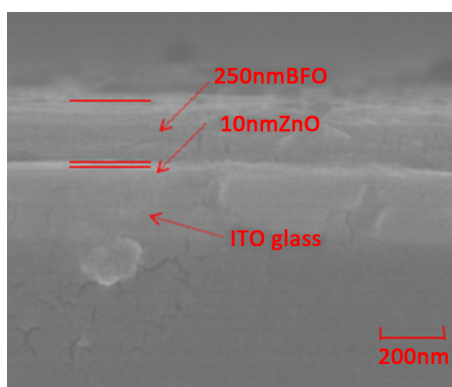


Figure 8. The section of composite structure of Au Nps/BFO /ZnO/ITO glass measured by SEM

图 8. Au Nps/BFO/ZnO/ITO glass 复合结构样品的 SEM 截面图

以从 XRD 得到验证, 从而使得引入过渡层后的 BFO 薄膜表面比较均匀致密, 平整光滑, 铁电性能得到了大大的改善。

3.9. Au Nps/BFO/ZnO 复合薄膜的光电化学性能测试

图 12(a)是 BFO, BFO/ZnO, 20 sAu Nps/BFO/ZnO 薄膜的时间-电流密度曲线图(Vs Ag/Agcl, 0 V), 相比 BFO 薄膜 BFO/ZnO 薄膜的电流密度略微减小可能与 ZnO 有一定的电阻有关, 20 sAu Nps/BFO/ZnO 的电流密度达到了 24 uA/cm^2 左右, 与 20 sAu Nps/BFO 薄膜的电流密度基本保持不变, 可见 10 nm ZnO 的引入并没有明显的减小电流密度。图 12(b)是 BFO 薄膜经过 -8 v 极化后的电压-电流密度的曲线图(Vs Ag/Agcl), 由图观察可知 BFO 薄膜经过 -8 v 极化后电流密度减小很多同时开路电压也减小到 0.02 v (Vs Ag/Agcl, 0 V), 说明负向电压极化后产生的退极化场阻碍了电子空穴的有效分离, 光生载流子的复合增加[23] [24]。故下面主要讨论正向极化后的退极化场对光电化学性能的影响。图 12(c)是 BFO 薄膜经过 8 v 正向极化后的电压-电流密度的曲线图(Vs Ag/Agcl), 由图可以观察到 $+8$ 极化后 BFO 薄膜的短路电流密度为 -28 uA/cm^2 , 开路电压变为 0.108 v (Vs Ag/Agcl), 图 12(d)是 20 sAu Nps/BFO/10 nm ZnO 薄膜经过 8 v 正向极化后的电压 - 电流密度的曲线图(Vs Ag/Agcl), 由图可以观察到 $+8 \text{ v}$ 极化后 20 sAu Nps/BFO/10 nm ZnO 薄膜的短路电流密度为 62 uA/cm^2 , 开路电压变为 0.186 v (Vs Ag/Agcl), 短路电流密度和开路电压均

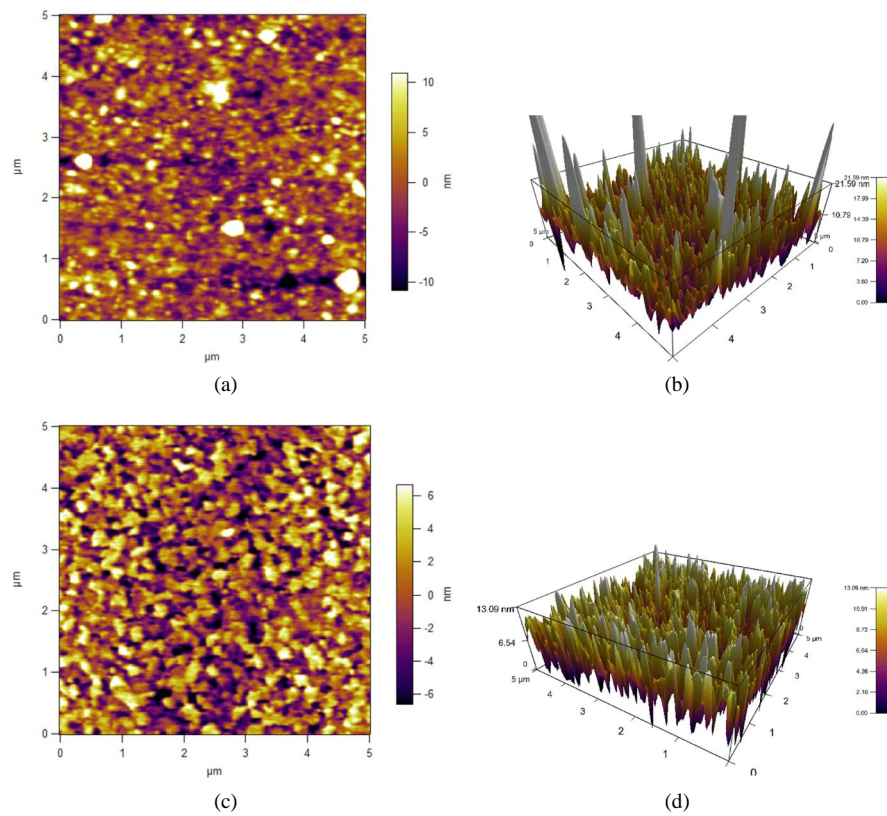


Figure 9. (a) (b) AFM 2D and 3D surface topography of BFO/ITO glass; (c) (d) AFM 2D and 3D surface topography of BFO/ZnO/ITO glass

图 9. (a) (b) 分别为 BFO/ITO glass AFM 二维和三维表面形貌；(c) (d) 分别为 BFO/ZnO/ITO glass AFM 二维和三维表面形貌

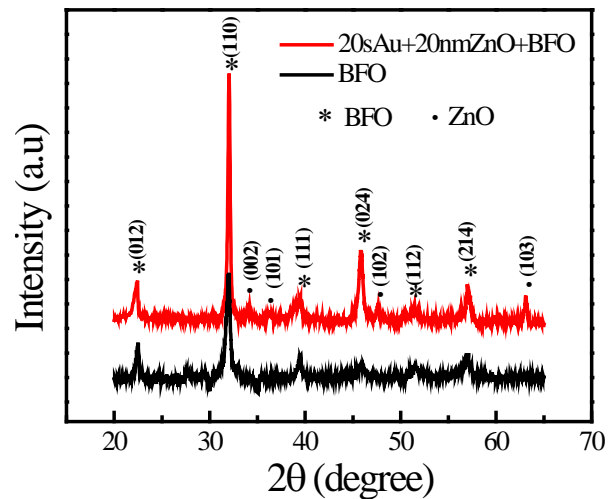


Figure 10. The XRD of BFO and BFO/ZnO composite thin films

图 10. BFO 薄膜和 BFO/ZnO 复合薄膜的 XRD

有比较大的提高。

当没有负载 Au 纳米颗粒时，BFO 光照产生的电子-空穴对比较容易复合，因 Au 纳米颗粒的 LSPR

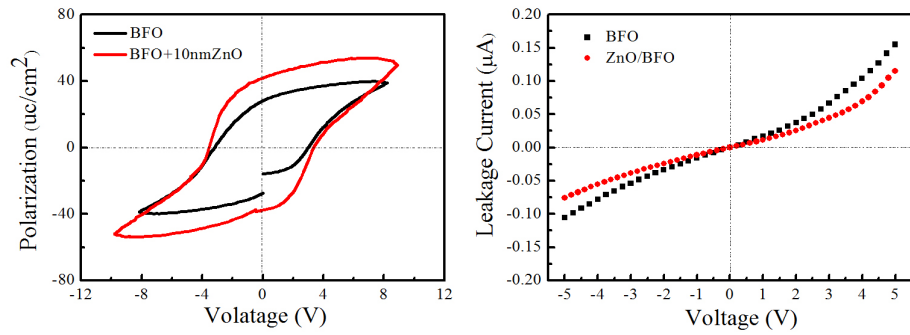


Figure 11. (a) (b) The electric hysteresis loop and leakage current of BFO film and BFO/ZnO film

图 11. (a) (b)分别是 BFO 薄膜和 BFO/ZnO 薄膜的电滞回线和漏电流

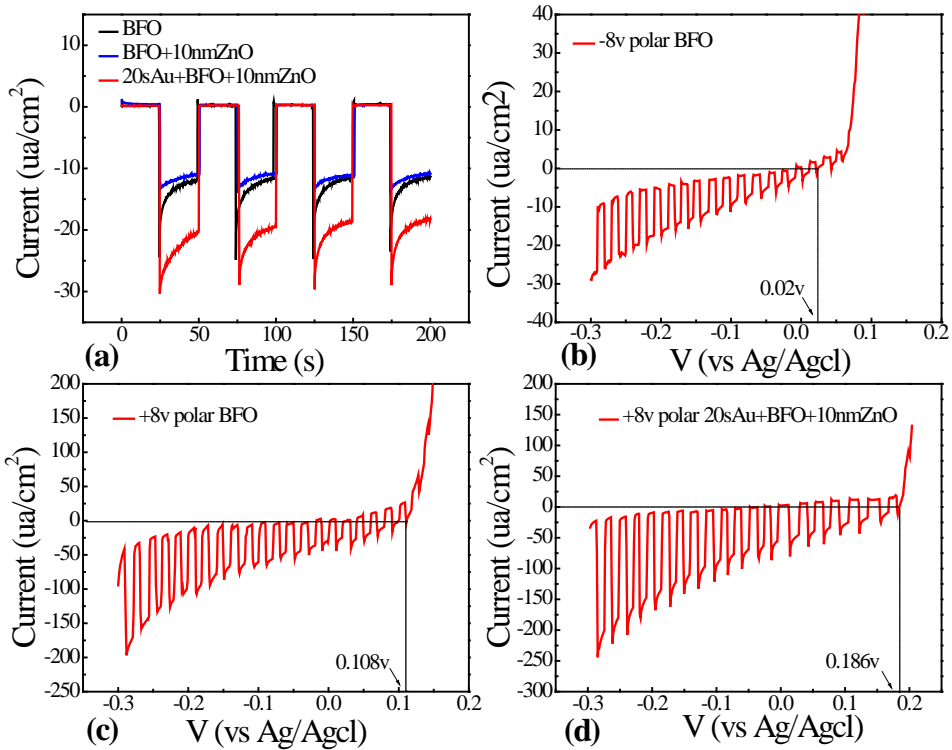


Figure 12. Time-current density curves of BFO, BFO/ZnO, 20 s Au Nps/BFO/ZnO thin films (Vs Ag/Agcl, 0 V)

图 12. BFO, BFO/ZnO, 20 s Au Nps/BFO/ZnO 薄膜的时间-电流密度曲线图(Vs Ag/Agcl, 0 V)

效应产生更多光生载流子，且在 Au 和 BFO 薄膜之间形成的肖特基势垒，促进了光生电子 - 空穴对的分离；虽然 BFO 本身具有一定的铁电性能但由于过大的漏电流，正向极化后退极化场的强度并不是很大，但 10nmZnO 过渡层引入很好的改善了 BFO 薄膜表面的平整度减小了漏电流从而正向极化后得到了较大的退极化场，极化后产生的退极化场有利于电子 - 空穴对的分离(图 13)。

4. 结论

本文利用磁控溅射技术在 ITO 导电玻璃上制备了 Au NPs/BFO/ZnO 复合薄膜，从上述实验结果可知，20 s Au 纳米颗粒具有最优的效果，Au 纳米颗粒对 BFO 薄膜的光电化学性能具有明显的提高作用，其中的机理可能有以下两方面：1)由于 Au 纳米颗粒的 LSPR 效应，增加了 Au Nps/BFO 薄膜的光吸收能力，

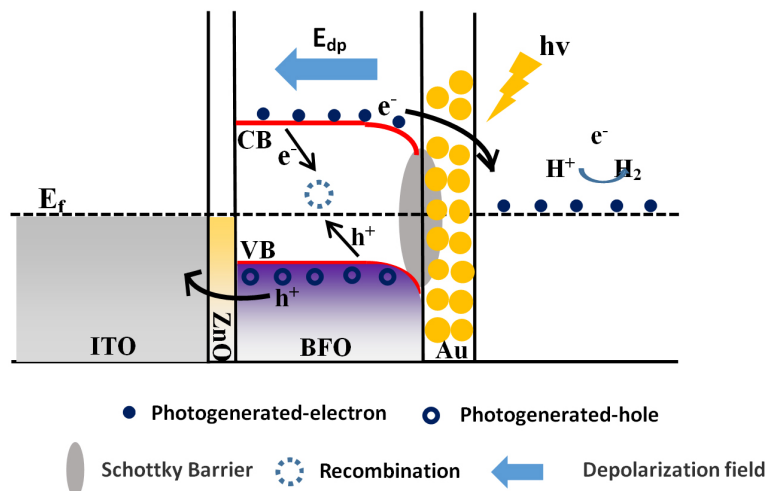


Figure 13. The diagram of photoelectrochemical performance mechanism of the composite system of Au NPs/BFO/ZnO under visible light irradiation
图 13. 可见光照射下 Au NPs/BFO/ZnO 复合体系的光电化学性能机理图

产生更多的光生载流子[3] [4] [8]; 2)当 Au 纳米颗粒与 BFO 薄膜接触后, 在 Au Nps 和 BFO 薄膜之间会形成肖特基势垒, 肖特基势垒会作为电子“陷阱”促进光生电子-空穴对的分离[25] [26] [27]。而 10 nm ZnO 过渡层的引入为 BFO 薄膜提供了最初的成核点, 很好的改善了 BFO 薄膜表面的致密度平整度从而提高了 BFO 薄膜的剩余极化, 在 Au 纳米颗粒表面等离子共振效应与正向极化后产生的退极化场的共同作用下, BFO 薄膜的光电流由 12 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 提高到 62 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, 提高了 5.2 倍, 开路电压由最初的 0.05 v 提高到 0.185 v (Vs Ag/AgCl), 提高了 3.7 倍, 光电转化效率由 0.3 提高到 0.68, 提高了 2.3 倍。

基金项目

本论文感谢国家自然科学基金(51272166)的资助; 感谢苏州大学的资助。

参考文献 (References)

- [1] Basu, S.R., Martin, L.W., Chu, Y.H., Gajek, M., Ramesh, R., Rai, R.C., and Xu, X. (2008) Photoconductivity in Bi-FeO₃ Thin Films. *Applied Physics Letters*, **92**, 091905. <http://dx.doi.org/10.1063/1.2887908>
- [2] Choi, T., Lee, S., Choi, Y.J., Kiryukhin, V. and Cheong, S.W. (2009) Switchable Ferroelectric Diode and Photovoltaic Effect in BiFeO₃. *Science*, **324**, 63-66. <http://dx.doi.org/10.1126/science.1168636>
- [3] Liu, Q., Zhou, Y., You, L., Wang, J.L., Shen, M.R. and Fang, L. (2016) Enhanced Ferroelectric Photoelectrochemical Properties of Polycrystalline BiFeO₃ Film by Decorating with Ag Nanoparticles. *Applied Physics Letters*, **108**, 022902. <http://dx.doi.org/10.1063/1.4939747>
- [4] Wang, C.Y., Cao, D.W., Zheng, F.G., Dong, D., Fang, L., Su, X.D. and Shen, M.R. (2013) Photocathodic Behavior of Ferroelectric Pb(Zr,Ti)O₃ Films Decorated with Silver Nanoparticles. *Chemical Communications*, **49**, 3769-3771. <http://dx.doi.org/10.1039/c3cc38545k>
- [5] Niu, F., Chen, D., Qin, L.S., Gao, T., Zhang, N., et al. (2015) Synthesis of Pt/BiFeO₃ Heterostructured Photocatalysts for Highly Efficient Visible-Light Photocatalytic Performances. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **143**, 386-396. <http://dx.doi.org/10.1016/j.solmat.2015.07.008>
- [6] Ge, L. (2008) Novel Visible-Light-Driven Pt/BiVO₄ Photocatalyst for Efficient Degradation of Methyl Orange. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **282**, 62-66. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molcata.2007.11.017>
- [7] Khan, R., Yun, J.H., Bae, K.B. and Lee, I.H. (2016) Enhanced Photoluminescence of ZnO Nanorods via Coupling with Localized Surface Plasmon of Au Nanoparticles. *Journal of Alloys and Compounds*, **682**, 643-646. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.05.036>
- [8] Zhang, Y., Cai, Z.Y. and Ma, X.M. (2015) Photocatalysis Enhancement of Au/BFO Nanoparticles Using Plasmon Resonance of Au NPs. *Physica B: Condensed Matter*, **479**, 101-106. <http://dx.doi.org/10.1016/j.physb.2015.09.045>

- [9] Ge, L. (2008) Novel Pd/BiVO₄ Composite Photocatalysts for Efficient Degradation of Methyl Orange under Visible light Irradiation. *Materials Chemistry and Physics*, **107**, 465-470. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2007.08.016>
- [10] Zhang, L., Zhou, L.Q., Yang, K.Z., Gao, D.D., Huang, C., Chen, Y.F., Zhang, F., Xiong, X., Li, L. and Xia, Q.H. (2016) Pd-Ni Nanoparticles Supported on MIL-101 as High-Performance Catalysts for Hydrogen Generation from Ammonia Borane. *Journal of Alloys and Compounds*, **677**, 87-95. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.03.234>
- [11] Jo, S.H., Lee, S.G. and Lee, Y.H. (2012) Ferroelectric Properties of PZT/BFO Multilayerthin Films Prepared Using the Sol-Gel Method. *Nanoscale Research Letters*, **7**, 54. <http://dx.doi.org/10.1186/1556-276X-7-54>
- [12] Singh, A.,Khan, Z.R., Vilarinho, P.M., Gupta, V. and Katiyar, R.S. (2014) Influence of Thickness on Optical and Structural Properties of BiFeO₃ Thin Films: PLD Grown. *Materials Research Bulletin*, **49**, 531-536. <http://dx.doi.org/10.1016/j.materresbull.2013.08.050>
- [13] Fan, Z., Yao, K. and Wang, J. (2014) Photovoltaic Effect in an Iridium-Tin-Oxide/ZnO/BiFeO₃/Pt Heterostructure. *Applied Physics Letters*, **105**, 162903. <http://dx.doi.org/10.1063/1.4899146>
- [14] Zhang, M., Jiang, C.X., Dong, W., Zheng, F.G., Fang, L., Su, X.D. and Shen, M.R. (2013) Composition Dependence of the Photochemical Reduction of Ag⁺ by As-Grown Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃ Films on Indium Tin Oxide Electrode. *Applied Physics Letters*, **103**, 501-509. <http://dx.doi.org/10.1063/1.4819490>
- [15] Hu, Y., Zhang, A.Q., Li, H.J., Qian, D.J. and Chen, M. (2016) Synthesis, Studyand Discrete Dipole Approximation Simulation of Ag-Au Bimetallic Nanostructures. *Nanoscale Research Letters*, **11**, 209. <http://dx.doi.org/10.1186/s11671-016-1435-4>
- [16] Luo, Y., Kong, F., Li, C., Shi, J., Lv, W. and Wang, W. (2016) One-Pot Preparation of Reduced Graphene Oxide-Carbon Nanotubedecorated with Au Nanoparticles Based on Protein for Non-Enzymatic electrochemical Sensing of Glucose. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **234**, 625-632. <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2016.05.046>
- [17] Fan, R., Min, J., Li, Y., Su, X., Zou, S., Wang, X. and Shen, M. (2015) N-Type Silicon Photocathodes with Al-Doped Rear P⁺ Emitter and Al₂O₃-Coated Front Surface for Efficient and Stable H₂ Production. *Applied Physics Letters*, **106**, Article ID: 213901. <http://dx.doi.org/10.1063/1.4921845>
- [18] De Lourdes Ruiz Peralta, M. and Sanchez, U.R. (2012) Photoluminescence (PL) Quenching and Enhanced Photocatalytic Activity of Au-Decorated ZnO Nanorods Fabricated through Microwave-Assisted Chemical Synthesis. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **4**, 4807-4816.
- [19] Dutta, S., Pandey, A., Jindal, K. and Gupta, V. (2015) Optical Properties of Pb (Zr_{0.52}Ti_{0.48}) O₃/BiFeO₃ Multilayerswith ZnO Buffer Layer. *Applied Physics A*, **120**, 53-58. <http://dx.doi.org/10.1007/s00339-015-9168-2>
- [20] Dutta, S., Pandey, A., Yadav, I., Thakur, O.P., Laishram, R., Pal, R. and Chatterjee, R. (2012) Improved Electrical Properties of PbZrTiO₃/BiFeO₃ Multilayers with ZnO Buffer Layer. *Journal of Applied Physics*, **112**, Article ID: 084101. <http://dx.doi.org/10.1063/1.4759123>
- [21] Yu, S., Chen, R., Zhang, G., Cheng, J. and Meng, Z. (2006) Ferroelectric Enhancement in Heterostructured ZnO/BiFeO₃-PbTiO₃ Film. *Applied Physics Letters*, **89**, Article ID: 212906. <http://dx.doi.org/10.1063/1.2393004>
- [22] Lee, Y.H., Wu, J., Chen, Y., Lu, Y. and Lin, H. (2005) Surface Chemistry and Nanoscale Characterizations of Multi-ferroic BiFeO₃ Thin Films. *Electrochemical and Solid-State Letters*, **8**, F43-F46. <http://dx.doi.org/10.1149/1.2035697>
- [23] Cao, D., Wang, Z., Wen, L., Mi, Y. and Lei, Y. (2014) Switchable Charge-Transfer in the Photoelectrochemical Energy Conversion Process of Ferroelectric BiFeO₃ Photoelectrodes. *Angewandte Chemie*, **53**, 11027-11031. <http://dx.doi.org/10.1002/anie.201406044>
- [24] Ji, W., Yao, K., Lim, Y. and Suwardi, A. (2013) Epitaxial Ferroelectric BiFeO₃ Thin Films for Unassisted Photocatalytic Watersplitting. *Applied Physics Letters*, **103**, Article ID: 062901. <http://dx.doi.org/10.1063/1.4817907>
- [25] Torimoto, T., Horibe, H. and Kameyama, T. (2011) Plasmon-Enhanced Photocatalytic Activity of Cadmium Sulfide-Nanoparticle Immobilized on Silica-Coated Gold Particles. *Journal of Physical Chemistry Letters*, **2**, 2057-2062. <http://dx.doi.org/10.1021/jz2009049>
- [26] Wang, H., You, T., Shi, W., Li, J. and Guo, L. (2012) Au/TiO₂/Au as a Plasmonic Coupling Photocatalyst. *Journal of Physical Chemistry C*, **116**, 6490-6494. <http://dx.doi.org/10.1021/jp212303q>
- [27] She, Z.W., Liu, S., Low, M., Zhang, S.-Y. and Liu, Z. (2012) Au-TiO₂ Photocatalysts with Strong Localization of Plasmonic Near-Fields for Efficient Visible-Light Hydrogen Generation. *Advanced Materials*, **24**, 2310-2314. <http://dx.doi.org/10.1002/adma.201104241>

期刊投稿者将享受如下服务：

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击：<http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱：app@hanspub.org