

## 双金属/TiO<sub>2</sub>纳米管复合结构中增强的光电流

韩迪仪 顾阳 胡涛政 董雯 倪亚贤

### Enhanced photocurrent in bimetallic/TiO<sub>2</sub> nanotube composite structures

Han Di-Yi Gu Yang Hu Tao-Zheng Dong Wen Ni Ya-Xian

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 038103 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20201134

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201134>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

---

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

表面增强光学力与光操纵研究进展

Advances in surface-enhanced optical forces and optical manipulations

物理学报. 2019, 68(14): 144101 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190606>

同心椭圆柱-纳米管结构的双重Fano共振研究

Double Fano resonance in gold nanotube embedded with a concentric elliptical cylinder

物理学报. 2019, 68(6): 067301 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20182249>

Al纳米颗粒表面等离激元对ZnO光致发光增强的研究

Enhancement of photoluminescence from zinc oxide by aluminum nanoparticle surface plasmon

物理学报. 2019, 68(10): 107301 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190062>

基于等离激元纳米结构非线性响应的超快光开关及脉冲激光器

Ultrafast optical switches and pulse lasers based on strong nonlinear optical response of plasmon nanostructures

物理学报. 2020, 69(18): 189101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200456>

银纳米颗粒阵列的表面增强拉曼散射效应研究

Surface-enhanced Raman scattering effect of silver nanoparticles array

物理学报. 2018, 67(19): 197302 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180650>

基于超表面的Tamm等离激元与激子的强耦合作用

Strong coupling between metasurface based Tamm plasmon microcavity and exciton

物理学报. 2020, 69(1): 010201 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191225>

# 双金属/TiO<sub>2</sub> 纳米管复合结构中增强的光电流\*

韩迪仪<sup>2)</sup> 顾阳<sup>2)</sup> 胡涛政<sup>2)</sup> 董雯<sup>2)</sup> 倪亚贤<sup>1)†</sup>

1) (苏州大学东吴学院, 苏州 215006)

2) (苏州大学物理科学与技术学院, 苏州 215006)

(2020年7月16日收到; 2020年9月6日收到修改稿)

将传统半导体材料与金属微纳结构相结合, 利用其表面等离子共振效应, 可有效地增强复合结构的光电转换效率, 使其广泛地被用于光电化学和光电探测等领域. 本文以氧化铝纳米管为模板, 采用原子层沉积技术制备出高有序的 TiO<sub>2</sub> 纳米管, 并通过电子束热蒸发技术在大孔径的纳米管薄膜中分别负载金、铝和双金属金/铝纳米颗粒, 形成金属纳米颗粒/TiO<sub>2</sub> 纳米管复合结构. 研究表明, 相对于纯 TiO<sub>2</sub> 纳米管, Au/TiO<sub>2</sub> 复合纳米管在 568 nm 的可见光照射下, 其光电流密度约有 400% 的提高; 在 365 nm 紫外光照射下, Al/TiO<sub>2</sub> 复合纳米管的光电流提高约 50%; 同时负载双金属 Au 和 Al 纳米颗粒的 TiO<sub>2</sub> 纳米管在整个紫外-可见光区域光电流均显著增强.

**关键词:** 纳米管, 表面等离子共振, 金属纳米颗粒, 光电流**PACS:** 81.07.De, 78.67.Bf, 73.20.Mf, 82.47.Jk**DOI:** 10.7498/aps.70.20201134

## 1 引言

近年来, 随着化石能源的匮乏及环境污染等问题日趋严重, 太阳能的利用与开发成为国际研究热点之一. 在众多利用太阳能的技术中, 基于传统半导体材料直接将太阳能转化为化学能的光催化技术, 受到人们极大的关注<sup>[1-12]</sup>. 在这类传统的半导体光催化剂中, 二氧化钛 (TiO<sub>2</sub>) 因具有价廉、稳定性好和环境友好等优点, 成为最受欢迎的半导体光催化剂之一. 然而, TiO<sub>2</sub> 属于宽带隙半导体材料 (锐钛矿相的 TiO<sub>2</sub> 带隙约为 3.2 eV, 金红石相的带隙约为 3.0 eV), 只能吸收波长小于 387 nm 的紫外光, 对太阳光的利用率较低<sup>[13,14]</sup>. 此外, 在 TiO<sub>2</sub> 薄膜和颗粒体系中, 光生电子-空穴易复合, 使得材料的光催化效率比较低. 为了解决这一问题, 人们采用多孔的 TiO<sub>2</sub> 结构 (例如纳米管等), 利用其大的比表面积及良好的电荷转移特性限制光生电子-

空穴对的复合, 进而提高其光催化效率<sup>[15-18]</sup>.

除了改变 TiO<sub>2</sub> 的结构以外, 还可以利用金属纳米颗粒的表面等离子共振效应拓展 TiO<sub>2</sub> 的光吸收范围, 从而提高其光催化效率. Zhang 课题组<sup>[19]</sup> 利用光还原方法将 Au 纳米颗粒与 TiO<sub>2</sub> 纳米管复合, 发现复合结构在可见光作用下光水分解性能极大增强. 众所周知, 贵金属 (例如金、银以及铂等) 纳米颗粒的吸收波长在可见光范围, 因此它们可以促进宽带隙的半导体材料吸收可见光. 然而, 在紫外光照射下, 这类纳米颗粒无法增强 TiO<sub>2</sub> 薄膜的光吸收性能. 虽然在金属-TiO<sub>2</sub> 界面处的肖特基势垒能够促使 TiO<sub>2</sub> 薄膜中的电子转移到金属中, 从而降低其电子-空穴的复合, 但是大量的金属颗粒存在于 TiO<sub>2</sub> 表面, 其遮光效应也有可能降低 TiO<sub>2</sub> 薄膜对紫外光吸收能力的降低<sup>[20]</sup>. 与贵金属颗粒在可见光作用下产生表面等离子共振效应相比, Al 纳米颗粒的局域表面等离子共振频率可以从紫外光区调节到可见光区域, 只要合理控制 Al 纳

\* 国家自然科学基金 (批准号: 11474215) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: niyaxian@suda.edu.cn

米颗粒的结构、尺寸和周期性等结构参数<sup>[21]</sup>. 这一特点有效地解决了贵金属纳米颗粒只能在可见光区增强光吸收能力的限制.

本文采用电子束蒸发和原子层沉积相结合的方法制备了 Au/Al 双金属纳米颗粒负载 TiO<sub>2</sub> 纳米管的复合结构, 并对其光电性能进行了研究. 利用双金属 Au 和 Al 纳米颗粒的表面等离子共振频率互补的特点, 不仅有效地增强和拓宽了 TiO<sub>2</sub> 纳米管的光吸收, 而且实现了从紫外到可见光范围内的光电流增强.

## 2 实验部分

### 2.1 实验材料准备

金颗粒 (99.99%)、铝颗粒 (99.99%) 和钛靶 (99.99%) 均为科特·莱思科公司生产; 阳极氧化铝模板 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 为深圳拓朴精膜科技有限公司生产; 四氯化钛 (TiCl<sub>4</sub>) 为麦克林 (Macklin) 试剂公司生产; 盐酸 (HCl)、硫酸钠 (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 和无水乙醇 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH) 购自于国药集团化学试剂有限公司. 所有试剂均为分析纯, 没有做进一步的提纯和处理.

### 2.2 样品制备

以大面积有序的氧化铝纳米管为模板, 采用原子层沉积 (ALD) 技术制备 TiO<sub>2</sub> 纳米管的有序阵列. 具体制备方法如下: 固定 AAO 模板, 并放入 ALD 反应腔室中. 使用四氯化钛 (TiCl<sub>4</sub>) 作为反应的钛源, 高纯水 (H<sub>2</sub>O) 作为氧源, 沉积一定循环数, 获得不同厚度的 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列.

Al 和 Au 纳米颗粒采用电子束热蒸发技术制备. 将制备好的 TiO<sub>2</sub> 纳米管置于镀膜仪蒸发源的正上方, 以便金属材料可以垂直沉积在纳米管中. 镀膜仪的真空值设置为  $5 \times 10^{-4}$  Pa, 金属材料的蒸镀速率均为 0.1 Å/s, 通过控制沉积时间达到控制沉积厚度的目的. 本实验中, 沉积厚度约为 3—18 nm. 最后将制备好的样品在氩气氛围中 400 °C 退火 2 h. 本文采用双通的 AAO 模板, 所制备的 TiO<sub>2</sub> 纳米管也具有双通结构的特点, 孔径尺寸约为 300 nm.

### 2.3 样品形貌、结构、成分、吸收光谱表征

通过 X 射线光电子能谱 (X-ray photoelectron

spectroscopy, XPS, PHI5000 VersaProbe) 表征材料表面元素及其化学状态; 通过拉曼光谱 (Raman spectroscopy, Jobin Yvon HR800) 区分材料中分子的不同晶态, 其具有定性和定量功能, 测试条件为 785 nm 10% 强度激光, 曝光时间为 10 s. 通过紫外-可见-近红外光谱仪 (ANDO AQ-6315 A) 表征样品的吸收光谱, 该光谱仪工作范围为紫外 350 nm 到近红外 1750 nm.

### 2.4 电化学测量

样品的电化学性能表征是在室温下利用电化学工作站 (CHI660 E, 上海辰华仪器有限公司), 采用三电极测试系统进行测试. 三电极系统包括工作电极 (样品电极)、对电极 (Pt 电极) 和参比电极 (Ag/AgCl 电极). 在 0.1 mol/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 电解液中测试了样品在不同波长入射光照射下的光电流-时间曲线 (*i-t* 曲线). 研究在偏置电压一定时, 样品的光电流密度随时间和入射波长的变化.

## 3 结果与讨论

图 1 给出了纯 TiO<sub>2</sub> 纳米管和分别负载了 Au 或 Al 纳米颗粒的 TiO<sub>2</sub> 纳米管复合结构的 XPS 图谱. 从图 1(a) 中可以看到, 纯 TiO<sub>2</sub> 纳米管分别在 458.7 eV 和 464.4 eV 处显示出两个峰, 对应于 Ti 的 2p<sub>3/2</sub> 和 2p<sub>1/2</sub> 轨道电子. 在 Au/TiO<sub>2</sub> 和 Al/TiO<sub>2</sub> 复合纳米管薄膜的 XPS 光谱中也观测到了 Ti 的 2p<sub>3/2</sub> 和 2p<sub>1/2</sub> 峰, 分别位于 459.0, 464.7 eV 和 459.1, 464.8 eV. 通过与单纯的 TiO<sub>2</sub> 纳米管比较, 可以发现不管是 Au/TiO<sub>2</sub> 还是 Al/TiO<sub>2</sub>, 负载了金属以后, 纳米管薄膜的 XPS 峰值表现出较为明显的正偏移. 根据已有文献的报道, 产生偏移的主要原因是 TiO<sub>2</sub> 纳米管的氧空位到 Au 和 Al 的电子转移. 这种转移导致了复合结构中 Ti 2p 核心能级结合能的升高<sup>[22]</sup>.

图 1(b) 为 Au 的 4f 峰, 分别在 83.3 和 86.9 eV 处, 对应于 Au 的 4f<sub>7/2</sub> 和 4f<sub>5/2</sub> 轨道电子. 相比于 Au 单质的 4f 峰, 复合结构中 Au 的 4f 峰显现出一定的负偏移特性. 图 1(c) 为 Al/TiO<sub>2</sub> 的 XPS 曲线 (黑色), 可以看到在 72.7 eV 处存在 1 个明显的峰. 通过比对发现这峰对应于化合物氧化铝 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 中的 Al<sup>3+</sup> 2p 峰, 这是由于 Al 单质的氧化使得在其纳米颗粒表面形成了 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 因此会观察到 Al<sup>3+</sup>

峰. 为了更清楚地理解负载了 Al 纳米颗粒的复合结构的成分, 利用 XPS peak 软件对黑色曲线进行了分峰处理, 分别得到了绿色和蓝色两条曲线.

如图 1(c) 蓝色曲线所示, 在 71.6 eV 处发现了金属 Al 中的 Al<sup>0</sup> 2p 峰. 通过比较, 可以看到化合物 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 产生的峰比单质 Al 强, 这是因为 XPS 的扫描深度约几纳米, 所以 Al 2p 峰中 Al<sup>3+</sup> 的信号强

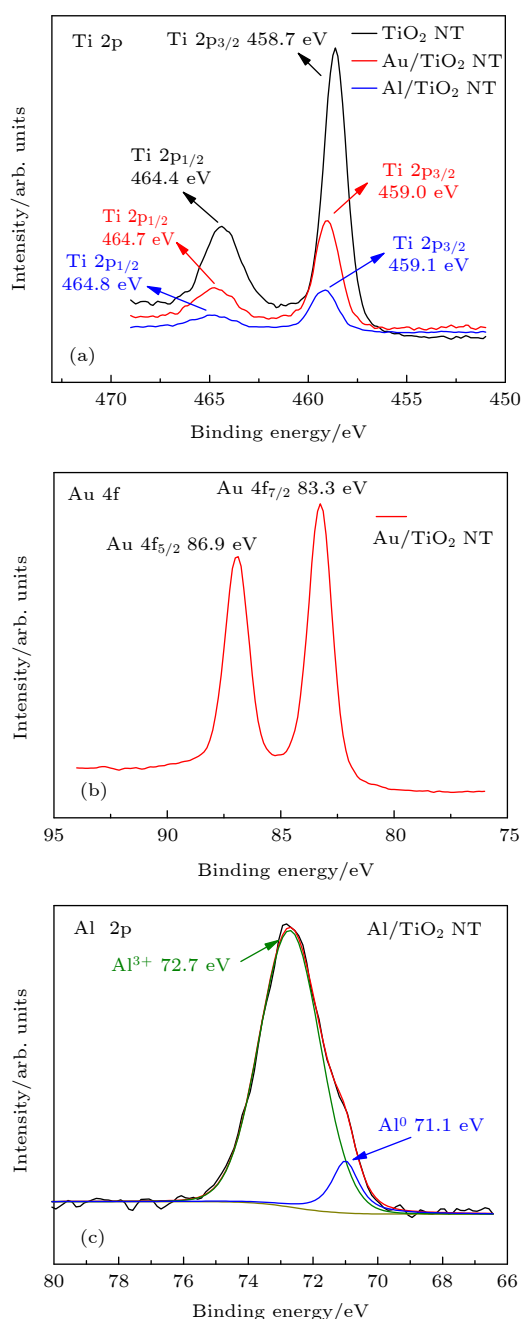


图 1 纯 TiO<sub>2</sub> 纳米管 (NT) 和负载了 Au 或 Al 纳米颗粒的 TiO<sub>2</sub> 纳米管 (NT) 复合结构的 XPS 图谱 (a) Ti 2p; (b) Au 4f; (c) Al 2p

Fig. 1. XPS spectra of pure TiO<sub>2</sub> nanotubes (NT), Au/TiO<sub>2</sub> and Al/TiO<sub>2</sub> nanotubes: (a) Ti 2p; (b) Au 4f; (c) Al 2p.

度大于 Al<sup>0</sup>. 为了进一步验证图 1(c) 曲线给出的结果, 将绿色和蓝色曲线进行了拟合, 得到了与实验测量得到的黑色曲线符合得非常好的红色曲线. 此外, 在 Al/TiO<sub>2</sub> 样品中也观察到 Al 的 XPS 峰也表现出负偏移特性.

复合结构中 Au 4f 峰和 Al 2p 峰表现出的负偏移与 Ti 2p 峰的正偏移是相对应的. 根据 Arrii 等<sup>[23]</sup> 的研究, 金属纳米颗粒的量子尺寸效应和金属与半导体材料功函数的差值导致了 Au 4f 和 Al 2p 结合能向低结合能方向移动. 首先, 由于金属颗粒尺寸小, 表面原子数在总原子数中占据了较大的比例, 那么表面原子能级的移动会对整个颗粒产生较大的影响, 从而引起金属中相应的电子轨道能级向低结合能方向移动. 此外, 两种材料功函数的不同导致电子从功函数小的半导体流向功函数大的金属, 使金属表现出俘获电子的特性.

对纯 TiO<sub>2</sub> 纳米管, 以及 Au/TiO<sub>2</sub> 和 Al/TiO<sub>2</sub> 复合纳米管结构的拉曼光谱进行了表征 (图 2). 从图 2 可以看出, 当使用波长 785 nm 激光激发时, 141 (E<sub>g</sub>), 394 (B<sub>1g</sub>), 516 (A<sub>1g</sub>), 635 (E<sub>g</sub>) cm<sup>-1</sup> 位置处分别出现 4 个拉曼峰, 这 4 个峰对应于锐钛矿结构的 TiO<sub>2</sub> 的特征峰<sup>[24]</sup>. 复合纳米管拉曼信号的减弱表明结构内缺陷增加<sup>[25]</sup>. 但缺陷的存在对于俘获光电子和抑制电荷复合是有利的. 此外, 复合结构中的金属纳米颗粒可起到电子陷阱的作用, 这有利于光电子的转移, 进一步降低载流子的复合<sup>[26]</sup>.

为了探究负载金属纳米颗粒对 TiO<sub>2</sub> 纳米管光电性能的影响, 在保证各入射波长的功率相同的情况下, 分别测试了纯 TiO<sub>2</sub> 纳米管和分别负载不同数量和尺寸的 Al 纳米颗粒的 TiO<sub>2</sub> 纳米管在紫

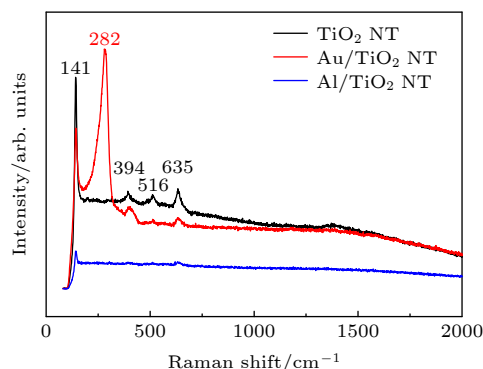


图 2 纯 TiO<sub>2</sub> 纳米管 (黑线)、负载 Au 纳米颗粒 (红线) 和负载 Al 纳米颗粒 (蓝线) 的 TiO<sub>2</sub> 纳米管的拉曼光谱

Fig. 2. Raman spectra of pure TiO<sub>2</sub> nanotubes (black line), Au/TiO<sub>2</sub> (red line) and Al/TiO<sub>2</sub> (blue line).



外和可见光照射下的光电流 (如图 3 所示). 其中, 图 3(a) 给出了在 310—375 nm 紫外光的照射下, 各样品的光电流曲线. 可以看到, 负载 Al 颗粒后的 TiO<sub>2</sub> 纳米管光电流均有不同程度的增强, 最大增强幅度达到了 50%, 并且 Al 纳米颗粒的负载量最优值为沉积了 8 nm 厚度的 Al 薄膜, 然后退火所形成的 Al 纳米颗粒负载的 TiO<sub>2</sub> 复合纳米管结构. 图 3(b) 给出了样品在可见光照射下 (450—800 nm) 的光电流曲线. 图中曲线显示 TiO<sub>2</sub> 纳米管在可见区域有较微弱的光响应, 这主要是由于 TiO<sub>2</sub> 纳米管在生长过程中存在缺陷和表面态, 从而引起了可见光吸收. 由于 Al 纳米颗粒的等离激元共振位置处于紫外区域, 所以在紫外光作用下, 复合结构的光电流有所增加. 然而, 在可见光作用下, Al 颗粒的存在反而会抑制 TiO<sub>2</sub> 纳米管对光的吸收, 因此 Al/TiO<sub>2</sub> 复合结构的光电流有所下降.

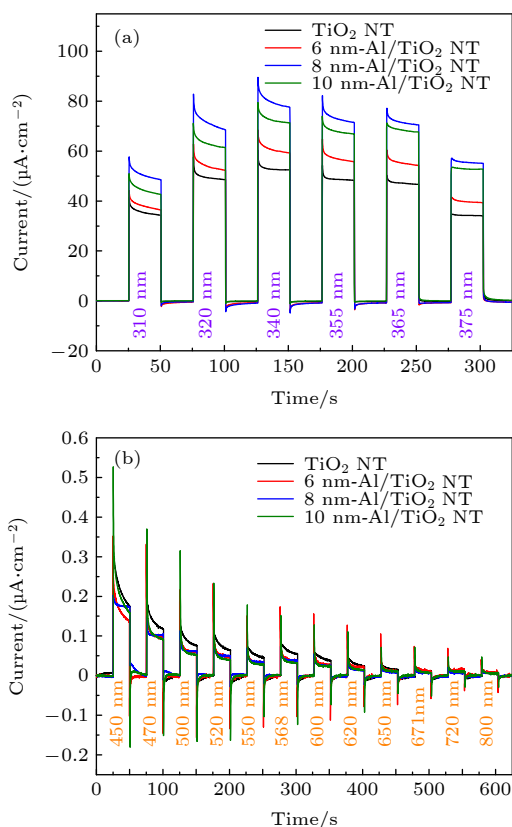


图 3 纯 TiO<sub>2</sub> 纳米管和 Al-TiO<sub>2</sub> 复合纳米管的电流-时间曲线 (a) 入射光为紫外区域 310—375 nm; (b) 入射光为可见区域 450—800 nm

Fig. 3. Photocurrent of pure TiO<sub>2</sub> nanotubes and Al/TiO<sub>2</sub> composite nanotubes: (a) The incident light is 310—375 nm in ultraviolet (UV) region; (b) the incident light is 450—800 nm in visible region.

图 4(a) 是在紫外光照射下纯 TiO<sub>2</sub> 纳米管和 Au/TiO<sub>2</sub> 复合纳米管的光电流曲线. 可以看出, Au/TiO<sub>2</sub> 复合纳米管的光电流相较于 TiO<sub>2</sub> 纳米管有不同程度的降低, 这是由于金纳米颗粒的存在影响了 TiO<sub>2</sub> 对紫外光的吸收. 在样品制备过程中, 金纳米颗粒是通过对金薄膜退火获得的, 因此颗粒尺寸分布不均匀, 在 563 nm 附近表现出宽带吸收特性. Au/TiO<sub>2</sub> 纳米管在 450—800 nm 区域的光电流均有一定程度的增加, 最大增幅出现在 568 nm 处, 其光电流增大了约 400%. 由此可以得出结论: Al 纳米颗粒的存在增强了 TiO<sub>2</sub> 纳米管紫外光区域光电流, 但同时抑制了可见光区域光电流, Au 纳米颗粒的存在能够增强 TiO<sub>2</sub> 纳米管在可见光区域的光电流, 但会抑制其在紫外光区域光电流. 由此, 我们想到在 TiO<sub>2</sub> 纳米管中同时沉积 12 nm 厚度的 Au 薄膜及 8 nm 厚的 Al 薄膜, 退火后得到双金属纳米颗粒负载的 Au/Al/TiO<sub>2</sub> 复合结构.

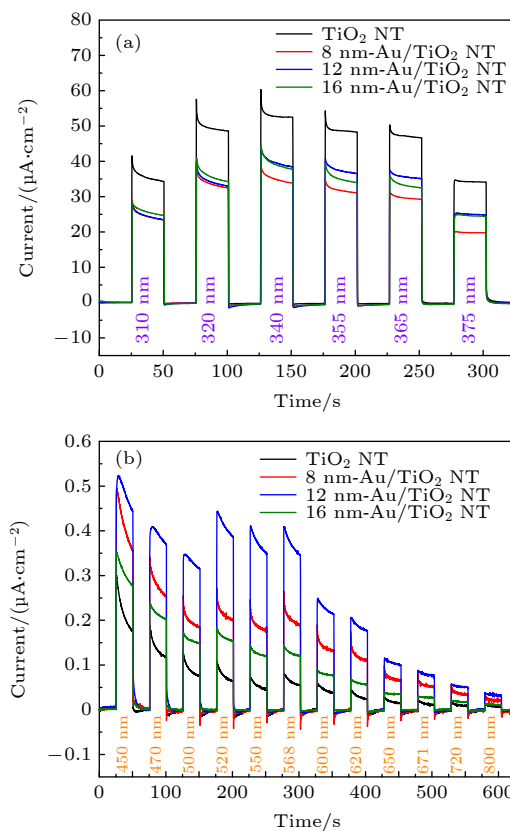


图 4 纯 TiO<sub>2</sub> 纳米管和负载不同量 Au 纳米颗粒 TiO<sub>2</sub> 纳米管的电流-时间曲线 (a) 入射光为紫外区域 310—375 nm; (b) 入射光为可见区域 450—800 nm

Fig. 4. Photocurrent of pure TiO<sub>2</sub> nanotubes and Au/TiO<sub>2</sub> composite nanotubes: (a) The incident light is 310—375 nm in UV region; (b) the incident light is 450—800 nm in visible region.

在对其可见光区和紫外光区的光电流进行了测量(如图5所示)后发现,同时负载了 Au 和 Al 双金属纳米颗粒后,利用它们等离激元共振位置的互补的特点,使得复合纳米管在整个紫外-可见光区域的光电流都得到明显的增强。

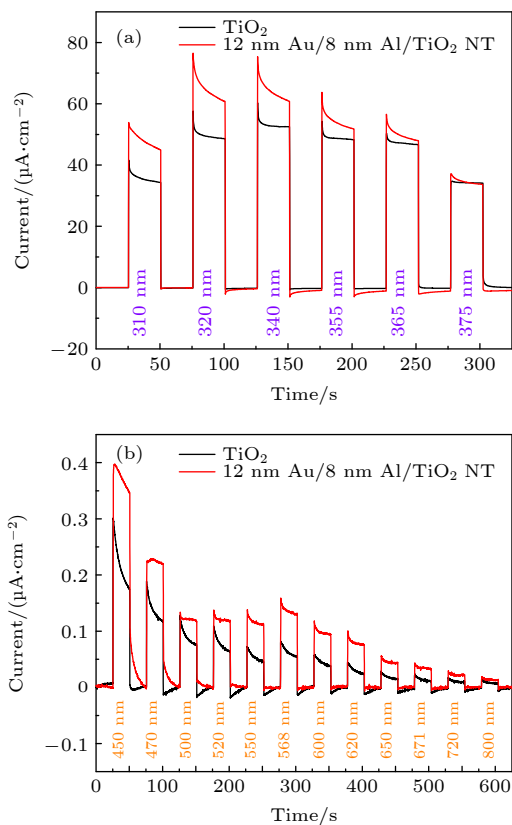


图5 纯 TiO<sub>2</sub> 纳米管和同时负载 Au 和 Al 纳米颗粒 TiO<sub>2</sub> 纳米管的 *i-t* 曲线 (a) 入射光为紫外区域 310—375 nm; (b) 入射光为可见区域 450—800 nm

Fig. 5. Photocurrent of pure TiO<sub>2</sub> nanotubes and Au/Al/TiO<sub>2</sub> composite nanotubes: (a) The incident light is 310–375 nm in UV region; (b) the incident light is 450–800 nm in visible region.

## 4 结 论

本文采用双通的 AAO 模板制备了 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列,利用金和铝纳米颗粒的等离激元共振效应增强和拓宽了 TiO<sub>2</sub> 纳米管的光吸收性能.并在此基础上,分别研究了金属纳米颗粒对复合纳米管结构光电流密度的影响.研究表明: Au/TiO<sub>2</sub>

复合结构在可见光区光电流相比较 TiO<sub>2</sub> 纳米管均有增强,其单波长下最大增幅在 400%; Al/TiO<sub>2</sub> 复合结构在紫外光区光电流相比较 TiO<sub>2</sub> 纳米管均有增强,其单波长下最大增幅在 50%;利用金和铝金属纳米颗粒等离激元共振频率互补特性, Au/Al/TiO<sub>2</sub> 复合结构实现了在整个紫外-可见光区域光电流的增强。

## 参考文献

- [1] Fujishima A, Honda K 1972 *Nature* **238** 37
- [2] Archer M D 1975 *J. App. Electrochem.* **5** 17
- [3] Takata T, Tanaka A, Hara M, Kondo J N, Domen K 1998 *Catal. Today* **44** 17
- [4] Khaselev O, Turner J A 1998 *Science* **280** 425
- [5] Kudo A, Miseki Y 2009 *Chem. Soc. Rev.* **38** 253
- [6] Parida K M, Martha S, Das D P, Biswal N 2010 *J. Mater. Chem.* **20** 7144
- [7] Biswal N, Das D P, Martha S, Parida K M 2011 *Int. J. Hydrogen Energy* **36** 13452
- [8] Hardee K L, Bard A J 1977 *J. Electrochem. Soc.* **124** 215
- [9] Scaife D E 1980 *Solar Energy* **25** 41
- [10] Mor G K, Shankar K, Paulose M, Varghese O K, Grimes C A 2005 *Nano Lett.* **5** 191
- [11] Nowotny J, Bak T, Nowotny M K, Sheppard L R 2007 *Int. J. Hydrogen Energy* **32** 2609
- [12] Alexander B D, Kulesza P J, Rutkowska I, Solarska R, Augustynski J 2008 *J. Mater. Chem.* **18** 2298
- [13] Youngblood W J, Lee S H A, Kobayashi Y, et al. 2009 *J. Am. Chem. Soc.* **131** 926
- [14] Khan S U M, Al-Shahry M, Ingler W B 2002 *Science* **297** 2243
- [15] Mun K S, Alvarez S D, Choi W Y, Sailor M J 2010 *ACS Nano* **4** 2070
- [16] He H, Xiao P, Zhang Y, Jia Y, Yang Y, Qiao Z 2012 *J. Alloys Comp.* **522** 63
- [17] Ye M, Xin X, Lin C, Lin Z 2011 *Nano Lett.* **11** 3214
- [18] Lu Y H, Wang W G, Weng Y Y, Dong W 2015 *Chin. Phys. Lett.* **32** 108101
- [19] Zhang Z, Zhang L, Hedhili M N, Zhang H, Wang P 2013 *Nano Lett.* **13** 14
- [20] Liu Z, Hou W, Pavaskar P, Aykol M, Cronin S B 2011 *Nano Lett.* **11** 1111
- [21] Knight M W, King N S, Liu L, Everitt H O, Nordlander P, Halas N J 2014 *ACS Nano* **8** 834
- [22] Kruse N, Chenakin S 2011 *Appl. Catal. A: Gen.* **391** 367
- [23] Arrii S, Morfin F, Renouprez A J, Rousset J L 2004 *J. Am. Chem. Soc.* **126** 1199
- [24] Yang L, Luo S, Liu S, et al. 2008 *J. Phys. Chem. C* **112** 8939
- [25] Parker J C, Siegel R W 1990 *Appl. Phys. Lett.* **57** 943
- [26] Idakiev V, Tabakova T, Naydenov A, Yuan Z Y, Su B L 2006 *Appl. Catal. B: Environ.* **63** 178

# Enhanced photocurrent in bimetallic/TiO<sub>2</sub> nanotube composite structures\*

Han Di-Yi<sup>2)</sup> Gu Yang<sup>2)</sup> Hu Tao-Zheng<sup>2)</sup> Dong Wen<sup>2)</sup> Ni Ya-Xian<sup>1)†</sup>

1) (*Soochow College, Soochow University, Suzhou 215006, China*)

2) (*School of Physical Science and Technology, Soochow University, Suzhou 215006, China*)

( Received 16 July 2020; revised manuscript received 6 September 2020 )

## Abstract

In recent years, due to the shortage of fossil energy and environmental pollution, the harvesting and conversion of solar energy using semiconductors has attracted more and more attention. Among many kinds of traditional semiconductor photocatalysts, the titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) has become one of the most popular semiconductor photocatalysts because of its low cost, good stability and environmental friendliness. However, TiO<sub>2</sub> has a relatively wide band gap (i.e., 3.2 eV for anatase and 3.0 eV for rutile), which can only absorb ultraviolet light with a wavelength less than 387 nm, and has a low utilization rate of sunlight. Moreover, the photo-generated electron-hole pairs in the system of TiO<sub>2</sub> film and particle are easy to recombine, which makes the photocatalytic efficiency of the material relatively low. In order to solve these problems, TiO<sub>2</sub> structure with porous (such as nanotube) is used to restrain the recombination of photo-generated electron-hole pairs due to its large specific surface area and good charge transfer characteristics, thereby improving its photocatalytic efficiency. In addition to changing the structure of traditional semiconductor materials, using the surface plasmon resonance effect of metal micro-nano structures to improve its photoelectric conversion efficiency has many potential applications in the fields of photovoltaic, photocatalysis and photoelectric detection. In this paper, we prepare different metallic nanoparticles loaded TiO<sub>2</sub> nanotube composite structures by atomic layer deposition method and electron beam thermal evaporation technology and investigate the photocatalytic properties of the composite structures. It is shown that comparing with the pure TiO<sub>2</sub> nanotubes, the photocurrent of TiO<sub>2</sub> nanotubes loaded with Au nanoparticles increases by about 400% under 568 nm visible light irradiation; the photocurrent of TiO<sub>2</sub> nanotubes loaded with Al nanoparticles increases by about 50% under 365 nm ultraviolet (UV) irradiation; the photocurrent of TiO<sub>2</sub> nanotubes loaded with bimetallic Au and Al nanoparticles increases by about 50% in the whole UV-visible light region: it is significantly enhanced. Based on the fact that the surface plasmon resonance frequency of Au and Al nanoparticles are complementary, not only is the optical absorption of TiO<sub>2</sub> nanotubes enhanced and broadened, but also the photocurrent is enhanced from ultraviolet to visible light. We believe that these results will contribute to the further development of photocurrent in semiconductor nanotubes.

**Keywords:** nanotube, surface plasmon, metallic nanoparticles, photocurrent

**PACS:** 81.07.De, 78.67.Bf, 73.20.Mf, 82.47.Jk

**DOI:** [10.7498/aps.70.20201134](https://doi.org/10.7498/aps.70.20201134)

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11474215).

† Corresponding author. E-mail: [niyaxian@suda.edu.cn](mailto:niyaxian@suda.edu.cn)