

文章编号: 0253-2239(2003)12-1502-5

光电变色器件用纳米晶氧化钛薄膜的微结构与特性*

唐洁影¹ 张旭莘² 孟莉莉¹

(¹ 东南大学微电子机械系统教育部重点实验室, 南京 210096)
(² 南京大学光通信工程研究中心, 南京 210093)

摘要: 纳米晶 TiO₂ 薄膜在光电变色器件中具有很重要的作用。它的微结构直接影响染料的吸附、光的散射以及电荷输运的特性。因此,探索 TiO₂ 薄膜的微结构(如粒径、表面形貌和厚度等)及光电性能是非常有意义的。采用电子束蒸发工艺制备了光电变色器件用纳米晶 TiO₂ 薄膜,利用原子力显微镜、X 射线衍射、俄歇电子能谱等手段对纳米晶 TiO₂ 薄膜的表面形貌、结晶状态及组分进行了分析。从理论上研究和讨论了纳米晶 TiO₂ 薄膜晶粒尺寸对光电性能的影响,并用量子限制效应解释了吸收光谱峰值波长随粒径减小而发生蓝移的现象。

关键词: 薄膜物理; 光电变色器件; 纳米晶; 氧化钛; 微结构

中图分类号: TN366 文献标识码: A

1 引 言

电致变色材料具有光学性能连续可调、低工作电压、低功耗、无辐射、宽视角、开路记忆等特点,因而在信息显示器件、透反射率可调节能灵巧窗、低功耗信息存储器、变色太阳镜、无眩光反射镜等方面有着广阔的应用前景^[1~3]。光电变色器件是利用敏化 TiO₂ 纳米晶太阳能电池的光电转换性能,给电致变色材料提供电源的一种新型器件^[4]。在光电变色器件中,光的吸收(发生在光电薄膜上)和变色(发生在变色薄膜上)是两个分离的过程,可以分别进行优化。由于电致变色和敏化纳米晶 TiO₂ 太阳能电池电极工艺具有互补性,我们可以把典型的敏化纳米晶 TiO₂ 太阳能电池的一半和典型的电致变色电池的一半结合起来,电致变色薄膜沉积在敏化纳米晶 TiO₂ 太阳能电池的对电极上。开路时,敏化纳米晶 TiO₂ 太阳能电池产生了一个光电压。短路时,从 TiO₂ 中迁移出来的电子通过外部电路进入 WO₃ 薄膜内部,同时由于电解质中离子的双重注入,薄膜的颜色产生变化。

光电变色器件的结构如图 1 所示。

图 1 中的 TiO₂ 是一种宽禁带的半导体材料,只能吸收紫外光,但是使用具有宽光谱吸收范围的吸附染料光敏化剂对其进行修饰后,可以使光转换特性大大提高。TiO₂ 在光电变色器件中具有很重

要的作用,TiO₂ 不仅作为敏化染料的支持体,而且作为电子的受体和导体。器件利用大禁带宽度的 TiO₂ 接受激发态染料的电子,并传导出去做电功。

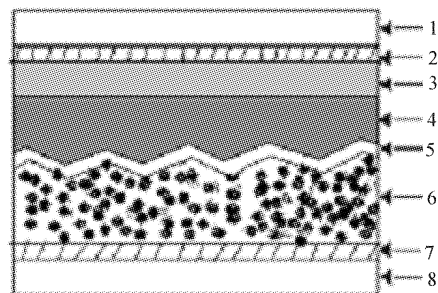


Fig. 1 The structure of an photoelectrochromic devices.
1,8: glass; 2,7: transparent conductor; 3: WO₃;
4: electrolyte; 5: photo-sensitizer; 6: TiO₂

显然,纳米晶 TiO₂ 薄膜的微结构直接影响染料的吸附、光的散射以及电荷输运的特性。染料敏化太阳能电池高光电转化效率的获得,关键就在于纳米多孔 TiO₂ 电极的引入。在引入纳米晶半导体电极之前,人们无法同时提高染料的光吸收率和光量子效率。因此,探索 TiO₂ 薄膜的微结构(如粒径、表面形貌和厚度等)及光电性能是非常有意义的。

2 实 验

2.1 纳米晶 TiO₂ 薄膜的制备

本实验采用电子束沉积法制备 TiO₂ 薄膜,利用聚焦电子束直接对被蒸发材料进行轰击加热。实验中使用的电子束蒸发设备是北京仪器厂 DMDE450 光学多

* 国家自然科学基金(69978003)资助课题。

E-mail: tangjy@seu.edu.cn

收稿日期:2003-05-16; 收到修改稿日期:2003-08-15

层镀膜机。镀膜室的尺寸为 $\phi 450 \text{ mm} \times 537 \text{ mm}$, 极限真空为 $6.67 \times 10^{-4} \text{ Pa}$, 达到 $1 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 的抽气时间 $\leq 30 \text{ min}$ 。蒸发源为高温烧结的 TiO_2 晶体, 基片采用沉积有氧化铟锡(ITO)导电膜的玻璃。

在薄膜的制备过程中, 影响薄膜性能的主要因素有: 晶粒尺寸、表面形貌以及成份。而这些又与基片温度、沉积速率、沉积时间等有关。实验过程中通过改变基片温度、电子束流等工艺参量制备了多片样品, 利用原子力显微镜(AFM)和俄歇谱仪的分析, 确定了电子束沉积法制备 TiO_2 薄膜的工艺参量为: 电子枪高压为 7.5 kV , 磁偏转电流为 1.5 A , 灯丝电压为 56 V , 灯丝电流为 0.56 A , 蒸发时间为 7 min , 气压为 $(6 \sim 7) \times 10^{-1} \text{ Pa}$, 电子束流分别为 30 mA , 50 mA 和 80 mA , 基片温度为 $100 \text{ }^\circ\text{C}$, $150 \text{ }^\circ\text{C}$, $250 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

2.2 TiO_2 薄膜晶型的确定

对制备的样品(电子束流为 50 mA 、基片温度为 $100 \text{ }^\circ\text{C}$)进行了 X 射线衍射(XRD)分析, 分析结果如图 2 所示, 我们将其和 TiO_2 X 射线衍射的标准数据进行了对比可知, 其结构为锐钛矿形。

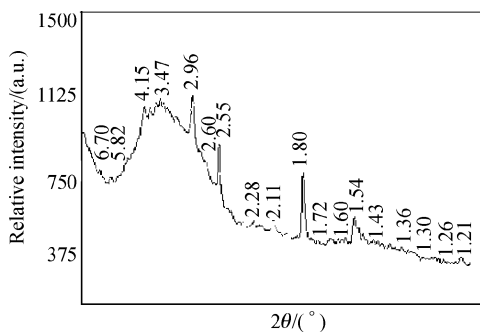
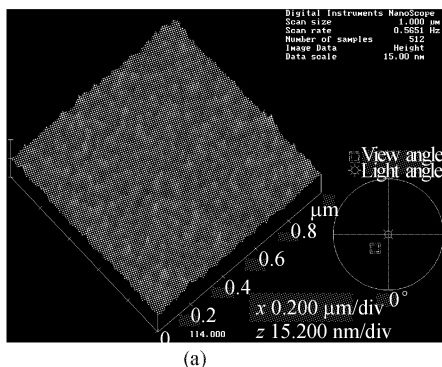


Fig. 2 The X-ray diffraction of TiO_2 film

X 射线衍射分析采用的是 Shimadzu XD-3A 型 X 射线衍射仪。X 射线为 Cu 靶 $\text{K}\alpha_1$ 标识线, 波长为 0.1548 nm 。



(a)

2.3 TiO_2 薄膜的表面成份

利用俄歇谱仪(AE-350, Anelva Co. Japan, 分辨率为 0.3%)对样品(电子束流为 50 mA 、基片温度为 $100 \text{ }^\circ\text{C}$)进行了表面成份分析, 结果如图 3 所示。

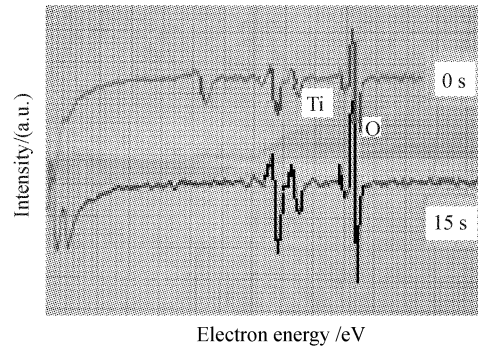
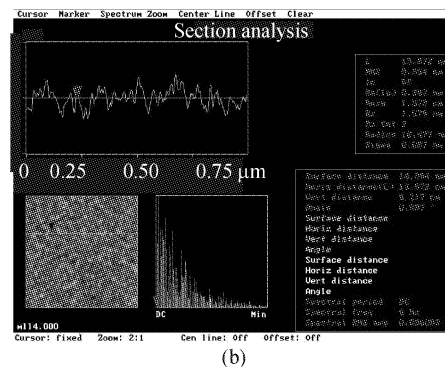


Fig. 3 The Auger spectrum of TiO_2 film

Ti 原子的灵敏度为 0.44 , O 原子的灵敏度为 0.68 , 我们由图 3 可以看出 Ti 原子和 O 原子的高度。利用公式: 含量 = 高度 / 灵敏度, 我们可以算出 Ti 原子和 O 原子的含量比。根据图 3 中的曲线, 通过计算可知, 刻蚀时间为 0 s 和 15 s 的两条曲线, 其 Ti 原子和 O 原子的含量比基本相同。对刻蚀时间为 15 s 的曲线进行计算得到样品中 Ti 和 O 原子个数的百分比分别为 31.7 和 68.3 , 表明所制备的样品化学计量比偏移较小, 即为 TiO_2 。

2.4 TiO_2 薄膜的表面形貌

TiO_2 薄膜的表面形貌和粒径大小, 由原子力显微镜观测。图 4(a)、图 4(b)分别为利用原子力显微镜测得的三维图像和截面分析图像。由原子力显微镜提供的信息可知, 我们所制备的 TiO_2 薄膜(电子束流为 50 mA 、基片温度为 $100 \text{ }^\circ\text{C}$)表面呈现多孔网络状, 粒径大小为 14 nm 左右。



(b)

Fig. 4 The analysis of TiO_2 film by atomic force microscope. (a) The three-dimensional image by atomic force microscope; (b) The cross-section image by atomic force microscope

3 TiO₂ 薄膜的晶粒大小对光电性能的影响

3.1 光电转换性能

半导体 TiO₂ 薄膜具有良好的光稳定性,但它的带隙较宽,只能吸收紫外光,必然存在能量转换效率低的问题。然而,通过光谱敏化可使吸收波长范围扩展到可见光^[5],大大改善其光电性能。要提高纳米晶太阳能电池的光电转换效率,应当(i)尽可能多地吸附染料敏化剂;(ii)尽量增加光子在纳米晶多孔膜中的路程;(iii)尽量缩短电子在膜内的输运距离。而这些都直接与 TiO₂ 薄膜的晶粒尺寸有关。

比表面

在敏化太阳能电池中,敏化剂在 TiO₂ 表面吸附的情况如图 5 所示。

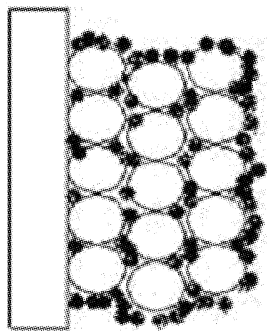


Fig. 5 The absorption in dye-sensitized solar cells

显然,致密平整的膜能够吸附的染料很少,将 TiO₂ 薄膜制备成多孔网络状使得它的总表面积远大于其几何面积,有利于增加染料的吸附量,从而大大地提高了对太阳光的吸收能力。

纳米 TiO₂ 多孔电极表面吸附的染料分子比普通电极表面所能吸附的染料分子数多几十倍以上,而且几乎每个染料分子都与 TiO₂ 分子直接接触。微粒尺寸越小,比表面积越大,能够吸附的染料分子就越多。固体颗粒的比表面积与粒径的关系由(1)式表示^[6]:

$$S_w = K/PD, \quad (1)$$

式中: S_w 为粒子的比表面积(m^2/g); K 为形状因子,对于球型、立方体粒子 $K = 6$; P 为粒子的理论密度; D 为粒子的平均粒径。利用 Matlab 软件绘制出的比表面积与粒径的关系如图 6 所示。

从图 6 看出,当粒径减小到 20 nm 以下时,比表面积随粒径的减小会急剧增大。因此要保证大的比表面积来有效地吸附染料分子,一般希望粒径小于 20 nm。

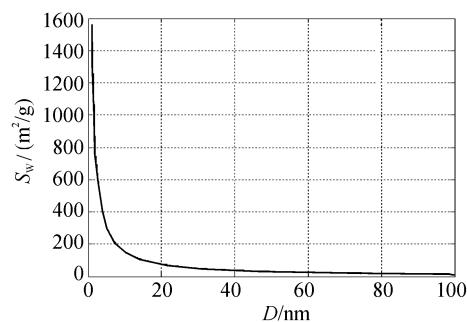


Fig. 6 The relation between specific surface area and particle size

光散射

为了增加光子在纳晶多孔膜中的路程,一是增加膜厚,再则是使入射光能够在膜中多次散射。但膜厚的增加会增大电子输运中的欧姆损失和电荷复合几率,深层的染料敏化剂没有光照不能产生电子,同时膜也容易发生脱落,并且会成为电子输运的势垒,导致光电流效率降低。因此,更适合的途径是利用粒子的光散射效应,使光在 TiO₂ 多孔膜中多次散射,从而增长光子的吸收路程。

研究表明, TiO₂ 粒子具有很强的光散射效应^[7],根据瑞利公式,散射强度为

$$I = \frac{24\pi^3 NV^2}{\lambda^4} \left(\frac{n_1^2 - n_2^2}{n_1^2 + n_2^2} \right) I_0, \quad (2)$$

式中 λ 是波长; N 为单位体积中的粒子数; V 为单个粒子的体积; n_1 和 n_2 分别为分散相(这里为纳米粒子)和分散介质的折射率; I_0 为入射光的强度。

从(2)式看出,散射光强度与粒子的体积平方即与粒径的六次方成正比,粒径越大,散射效应越显著,但是当粒径大于入射光波长时,光将被粒子反射,而不发生散射。此外,散射光强度与单位体积中的粒子数成正比。研究认为^[8],如果要有有效地散射光线,二氧化钛粒子的直径应该略小于散射光线波长的一半。

从电流运输的角度看,晶粒尺寸过小,界面太多,晶界势垒阻碍载流子的输运,载流子迁移率低。

综上所述, TiO₂ 晶粒尺寸与纳晶薄膜的比表面积、光的散射以及电子输运有着密切的关系,直接影响着纳晶太阳能电池的光电转换效率。

3.2 吸收光谱

利用 UV-2001 紫外可见分光光度计对不同粒径的 TiO₂ 薄膜样品进行了吸收光谱测试,结果如图 7 所示。

图 7 表明随着 TiO₂ 粒径的减小,吸收光谱峰值波长向短波方向移动,即发生了蓝移。这种现象

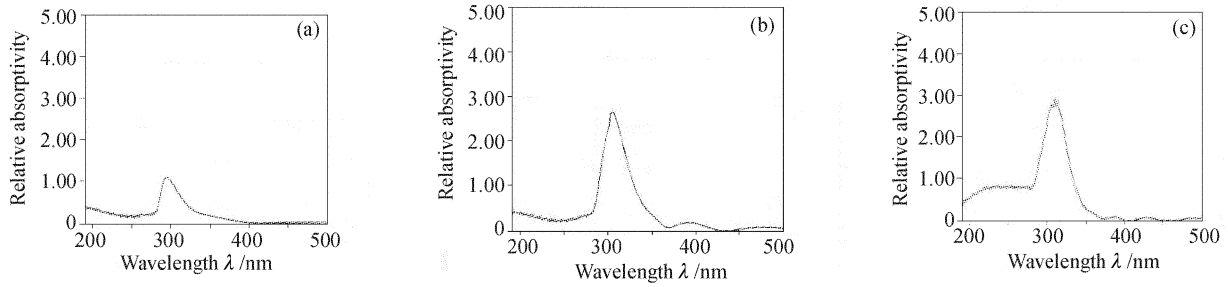


Fig. 7 The absorption spectrum for different particle sizes of TiO_2 films. (a) 9.903 nm; (b) 13.822 nm; (c) 14.084 nm 的产生可以用量子限制效应 (quantum confinement effect) 的理论来解释。 TiO_2 薄膜近似看作是多孔、柱状结构, 且孔隙和柱状结构都是纳米量级的 (见图 8)。所谓量子效应, 就是指电子和空穴被束缚于纳米量级的量子线上时, 有效禁带宽度将增加。对进入量子线中的电子和空穴就有一个能量势垒 ΔE_c 和 ΔE_v 。严格采用量子力学分析 TiO_2 薄膜中的电子状态是较复杂的, 我们采用沟道势阱做近似分析。其物理模型如图 9 所示, 考虑一根量子线, 其中的载流子只在 z 方向作自由运动, 而在 x 和 y 方向受到限制。

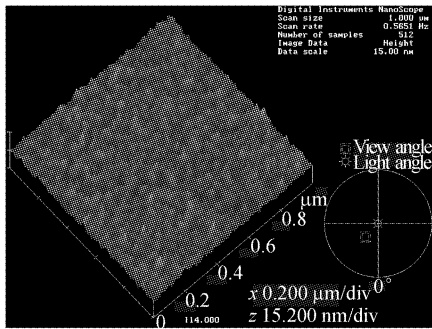


Fig. 8 The three-dimensional image of TiO_2 films by atomic force microscope

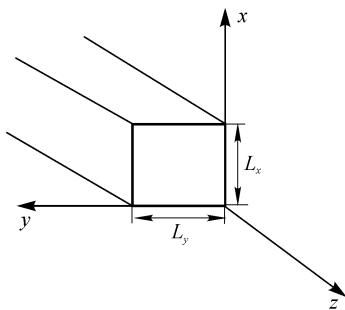


Fig. 9 The quantum-line model for TiO_2 films

TiO_2 薄膜中的电子波函数应满足三维的薛定谔方程:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m^*} \nabla^2 + V(x) + V(y) \right] \varphi = E\varphi, \quad (3)$$

式中 $V(x)$ 、 $V(y)$ 分别为 x 和 y 方向的势垒, m^* 为有效质量。将方程中的哈密顿标符分解为 x 、 y 、 z 三个分量, 相应的波函数取如下形式:

$$\varphi(x, y, z) = \varphi(x)\varphi(y)\varphi(z), \quad (4)$$

三个方向的薛定谔方程式分别为

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m^*} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V_x \right) \varphi(x) = E_x \varphi(x), \quad (5)$$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m^*} \frac{\partial^2}{\partial y^2} + V_y \right) \varphi(y) = E_y \varphi(y), \quad (6)$$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m^*} \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \varphi(z) = E_z \varphi(z), \quad (7)$$

式中 E_x 、 E_y 和 E_z 分别表示 x 、 y 和 z 方向的能量本征值。粒子 z 方向是自由的, 而在 x 、 y 方可用无限深势阱近似来讨论。

令粒子能量

$$E_j = \frac{\hbar^2}{2m^*} k_j^2, \quad j = x, y, z$$

考虑到边界条件

$$\begin{cases} \varphi(x)|_{x=0} = \varphi(y)|_{y=0} = 0, \\ \varphi(x)|_{x=L_x} = \varphi(y)|_{y=L_y} = 0, \end{cases} \quad (8)$$

因此, 在无限深二维限制势阱中运动的粒子能量为

$$E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m^* L_x^2} n^2 + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m^* L_y^2} m^2 + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m^*} k_z^2, \quad (9)$$

由(9)式可看出, 载流子的能量在 z 方向是连续的, 在 x 、 y 方向取分立值。

显然能量低于 $E = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m^* L_x^2} + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m^* L_y^2}$ 的状态是不存在的, 对于电子和空穴有同样的结果, 考虑 $m, n = 1$ 的基态, 令 $L_x = L_y = q$, 对于进入量子线中的电子和空穴, 就有一个能量势垒 ΔE :

$$\Delta E = \frac{\hbar^2}{4m^* q^2}, \quad (10)$$

TiO_2 整个有效禁带宽度增加, 其增量 ΔE 为

$$\Delta E = \Delta E_c + \Delta E_v = \frac{\hbar^2}{4m_c^* q^2} + \frac{\hbar^2}{4m_h^* q^2}, \quad (11)$$

有效禁带宽度 E 为

$$E = E_0 + \Delta E, \quad (12)$$

式中 E_0 表示普通 TiO_2 的带宽, $E_0 = 3.2 \text{ eV}$, ΔE 就是因为量子限制效应而增加的带宽, ΔE 随着 $1/q^2$ 的增加而增加。因此, 当 TiO_2 粒径减小时, 吸收光谱峰值波长向短波方向移动。

结论 1) 采用电子束蒸发法可制备纳米、多孔网络状的 TiO_2 膜, 且化学计量比良好。2) TiO_2 膜粒径越小, 比表面积越大, 吸附的有机染料敏化剂越多, 越利于提高效率。但从光的散射和电流输运角度看, 粒径不宜太小。3) TiO_2 膜吸收光谱的峰值波长随粒径的减小向短波方向移动, 这是量子限制效应所致。

参 考 文 献

- 1 Fan Zhixin, Pan Liangyu, He Liangming. The theoretical calculation of optimum doping content in tungsten trioxide electrochromic films. *Acta Optica Sinica* (光学学报), 2002, **22**(11):1303~1306 (in Chinese)
- 2 Zhang Xuping. Study on LiNbO_3 ion conductor thin film used in electrochromic devices. *Acta Optica Sinica* (光学学报), 1998, **18**(6):803~807 (in Chinese)
- 3 Ye Hui, Li Xiaoyao. Preparation of amorphous tungsten trioxide thin film and electrochromic device by the method of sol-gel process. *Acta Optica Sinica* (光学学报), 1999, **19**(4):532~539 (in Chinese)
- 4 Bechinger C, Ferrere S, Zaban A *et al.*. Photoelectrochromic windows and displays. *Nature*, 1996, **383**(6601):608~610
- 5 O'Regan B, Gratzel M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO_2 films. *Nature*, 1991, **353**(6347):737~739
- 6 Zhang Lide, Mou Jimei. *Nano-Materials and Nano-Structure*. Beijing: Science Press, 2001. 148 (in Chinese)
- 7 Lawandy N W, Balachandran R M, Gomes A S L *et al.*. Laser action in strongly scattering media. *Nature*, 1994, **368**(6469):436~438
- 8 Jorg Ferber, Joachim Luther. Computer simulation of light scattering and absorption in dye-sensitized solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 1998, **54**(3):265~275

Microstructure and Characteristics of Nanocrystalline TiO_2 Thin Films for Photoelectrochromic Devices

Tang Jieying¹ Zhang Xuping² Meng Lili¹

¹ Key Laboratory of Micro-Electro-Mechanical Systems of Education Ministry of China, Southeast University, Nanjing 210096
² Research Center of Optical Communication Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093

(Received 16 May 2003; revised 15 August 2003)

Abstract: The nanocrystalline TiO_2 thin films plays an important role in the photoelectrochromic devices. The microstructure of nanocrystalline TiO_2 has effects on the properties of absorption of dyes, diffraction of light and transportation of charges. Nanocrystalline TiO_2 thin films were prepared by the electron beam evaporation. The surface morphology, crystal state and composition were analyzed with atomic force microscope (AFM), X-ray diffraction (XRD) and Auger electronic spectroscopy (AES). The photoelectric performances affected by particle size were discussed theoretically. And the blue-shift phenomenon of the absorption peak value was explained by quantum confinement effect.

Key words: thin film physics; photoelectrochromic device; nanocrystalline; titanium oxide; micro-structure