

纳米 TiO_2 : Zn 薄膜电极紫外光电特性研究*

付 姚 曹望和**

(大连海事大学 光电子技术研究所, 大连 116026)

摘 要 采用 sol-gel 法制备了 Zn^{2+} 掺杂的锐钛矿相纳米 TiO_2 薄膜电极. 通过光电流作用谱和电流-电位 ($I-U$) 曲线研究了掺杂不同浓度 Zn^{2+} 的 TiO_2 薄膜电极的光电特性. 由光电流作用谱可知, Zn^{2+} 的掺杂可显著影响薄膜电极的光电流大小, 且掺杂的最佳浓度与薄膜晶粒尺度有关. 在 320nm 单色光照射下, 掺杂浓度(摩尔浓度)为 0.1% 的薄膜电极光电流最大, 与未掺杂的本征薄膜电极相比增幅达 40%. $I-U$ 曲线表明, 光照下, 随电极电位由正到负逐渐降低, 不同掺杂浓度的 TiO_2 薄膜电极中均出现了阳极电流向阴极电流转换的现象, 且 Zn^{2+} 掺杂浓度可影响电极阳极电流的初始电位. 另外, 无光照的暗态下, 各薄膜在负电位区域观察到了相似的随电位降低而迅速增大的阴极暗电流.

关键词 特种功能无机非金属材料; 紫外光电特性; 光电转化; 纳米 TiO_2 : Zn 薄膜

中图分类号 O472.8 **文献标识码** A

0 引言

纳米 TiO_2 作为一种宽带隙 n-型半导体材料, 具有优良的紫外光选择吸收性和光电转换特性^[1,2]. 加之其化学稳定性好^[3]、抗光腐蚀、安全无毒、成本不高等优点, 使其可应用于紫外光传感器的制造. 但研究表明, 本征纳米 TiO_2 中, 紫外光辐射产生的电子-空穴对在 TiO_2 纳米粒子内部和表面重新复合的几率较大, 从而降低了 TiO_2 的光电活性. 有机染料光敏化虽然可以有效分离光生电子-空穴对^[4], 但许多染料的长期稳定性受到置疑, 且不适合在液体中使用. 而金属离子掺杂的纳米 TiO_2 薄膜不仅具有极佳的稳定性, 适合于各种复杂环境的使用, 而且可以有效延长光生载流子的寿命, 提高 TiO_2 薄膜的紫外光电活性^[5]. 目前, 有人对不同过渡金属离子掺杂改性的 TiO_2 薄膜及粉末材料的光催化活性和光电特性作了比较, 在众多的过渡金属中, Zn^{2+} 的掺杂对光生载流子的分离效果最为明显^[6]. 本文通过溶胶-凝胶法, 以 ITO 导电玻璃为基底制备了不同掺锌浓度的纳米 TiO_2 薄膜电极, 并通过光电测试进一步深入研究了 Zn^{2+} 掺杂 TiO_2 薄膜电极的光电特性, 为 TiO_2 薄膜紫外光传感器的制备提供了实验依据.

1 实验

1.1 薄膜电极的制备

实验所用试剂除钛酸四丁酯 ($\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$) 为化

学纯外, 其它均为分析纯. 按一定掺杂标准(0%, 0.1%, 0.5%, 1%, 2%, 5%, 摩尔浓度), 称取适量 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 溶于 30 mL 无水乙醇, 再加入 10 mL 钛酸四丁酯和 3 mL 二乙醇胺, 搅拌 60 min 得到混合溶液. 另将 0.5 mL 去离子水与 10 mL 无水乙醇混和均匀, 在不断搅拌下逐滴滴入上述混合液中, 滴加结束后继续搅拌 60 min, 得到均匀、透明的 TiO_2 溶胶.

以洁净的导电玻璃 ($8\Omega/\square$) 为基底, 用自制的拉膜机(速度准确度 $10\ \mu\text{m/s}$) 采用浸渍-提拉法制膜, 提拉速度 2 mm/s, 每次提膜后将基片放入温度为 100°C 的烘箱中干燥 10 min. 上述过程共进行 5 次, 得到不同掺锌浓度未经煅烧的初始薄膜样品. 剩余溶胶经 100°C 干燥、研碎后, 同初始薄膜样品一起放入电阻炉中, 以 $4^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度升温至 450°C 恒温 60 min. 样品随炉冷却至室温, 即得到不同掺锌浓度的均匀透明, 厚度约 $0.5\ \mu\text{m}$ 的 TiO_2 薄膜电极及相应纳米晶样品. 样品标记方法: $\text{TiO}_2\text{-Zn}0.5$, 即 Zn^{2+} 掺杂浓度为 0.5% 的 TiO_2 薄膜电极样品, 其余类推.

1.2 薄膜的表征及光电性能测试

纳米晶的粒度估算和晶相分析借助日立 DMAX-3A 型 X-射线衍射仪进行, 以 $\text{CoK}\alpha$ 作为辐射源. 薄膜表面形貌分析通过美国 DINAmo-3 原子力显微镜完成. 样品吸收光谱由 Model V-550 紫外可见分光光度计测得.

制得的薄膜电极与 232 型饱和甘汞电极和 213 型铂电极一起组成三电极体系的光电化学电池进行光电化学特性测试, 电解液为 0.2 mol/L 的 Na_2SO_4 水溶液. 由 CMBP-1 型双恒电位仪提供恒电位, 并检测光生电流. 光源为 150 W 氙灯, 经聚焦, 有效

*国家自然科学基金资助(60274040)

** Tel: 0411-84728586 Email: whcao@online.ln.cn

收稿日期: 2005-05-24

功率 110 mW, 并借助单色仪获得不同波长的单色光. 光源由 TiO₂ 膜面一侧入射, 薄膜受光面积为 1 cm², 辐照光功率密度 110 mW/cm².

2 结果与讨论

2.1 薄膜的表征

TiO₂ 纳米粒子经 400~500℃ 煅烧后可获得结晶较好、活性较高的锐钛矿相纳米晶^[7,8]. 因此, 本实验将煅烧温度定为 450℃. 图 1 为不同掺 Zn²⁺ 浓度的 TiO₂ 纳米粒子经 450℃ 煅烧后的 X 射线衍射 (XRD) 图谱. 从图中可以看出, 经 450℃ 煅烧后, 各 TiO₂ 纳米晶样品均为锐钛矿相, 且未发现 ZnO 的特征峰. 借助谢乐公式, 算得不同锌离子掺杂浓度的纳米晶尺寸均为 15 nm 左右. 由于制得的薄膜样品厚度不能满足 XRD 设备的测试标准, 故利用同条件下制得的纳米晶的 XRD 测试结果对薄膜性质进行推测: 据文献[9]报导, 在制备条件相同的情况下, 纳米 TiO₂ 薄膜由锐钛矿→金红石的相变温度比纳米晶的相变温度高约 150℃, 且薄膜中粒子粒径略小于纳米晶的粒径, 因此, 实验中制得的掺锌纳米 TiO₂ 薄膜样品应为锐钛矿相, 且粒径略小于 15 nm.

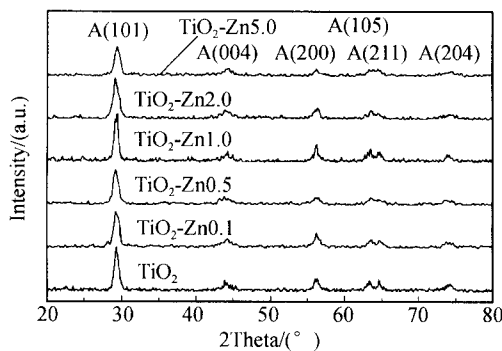


图 1 不同掺锌浓度的 TiO₂ 纳米晶 XRD 曲线 (CoK α)
Fig. 1 The XRD pattern for TiO₂ nanocrystals with different concentrations of Zn²⁺ (CoK α)

2.2 薄膜吸收光谱分析

图 2 为涂于 ITO 导电玻璃上的掺杂不同浓度 Zn²⁺ 的纳米 TiO₂ 薄膜的吸收光谱 (以 ITO 导电玻璃作为参比). 从图中可以看出, 掺杂不同浓度 Zn²⁺ 的纳米 TiO₂ 薄膜对紫外光均有较强的吸收, 但吸收强度略有不同. 初步分析, 其原因应归因于薄膜制备过程中造成的微小的厚度差异, 而非 Zn²⁺ 掺杂浓度的影响. 另外, 各薄膜样品吸收边均位于 365 nm 左右, 与体相材料 (393 nm) 相比, 蓝移约 28 nm, 表现出明显的尺寸效应. 而在长波区域, 各薄膜吸收光谱中所观察到的弱吸收带是由薄膜的干涉作用造成的.

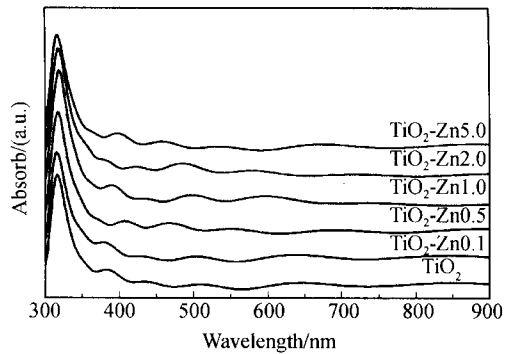


图 2 涂于导电玻璃上的不同掺锌浓度的纳米 TiO₂ 薄膜吸收光谱 (参比导电玻璃)

Fig. 2 The absorption spectra of TiO₂ nanocrystalline films coated on conducting glasses with different concentrations of Zn²⁺ (reference sample: conducting glass)

2.3 薄膜电极光电特性研究

图 3 为掺杂不同浓度 Zn²⁺ 的纳米 TiO₂ 薄膜电极的光电流作用谱, 电极电位为 0 V. 如图 3, 薄膜电极的光生电流大小随照射光波长的增加呈先增大后减小的变化趋势, 并在 320 nm 处达到最大值, 且该变化规律不受薄膜中 Zn²⁺ 掺杂浓度的影响. 从图 3 还可以看出, 在 320 nm 处, TiO₂-Zn0.1 (本实验最低掺杂浓度) 电极的光电流最大, 为 5.63 μ A, 而纯 TiO₂ 电极仅为 4.03 μ A, 相比之下增幅 40%. 从总的变化趋势来看, 在所选掺杂浓度范围内, 当浓度 $\leq 0.5\%$ 时, Zn²⁺ 的掺杂有利于薄膜光生电流的提高; 而浓度 $\geq 1.0\%$ 时, Zn²⁺ 的掺杂使薄膜光生电流降低, 且光电流随掺杂浓度的增大而逐渐减小, 可见 Zn²⁺ 掺杂浓度可显著影响 TiO₂ 薄膜光生电流的大小. 但由 XRD 测试结果可知, 这种影响作用并不是通过 ZnO-TiO₂ 半导体耦合实现的, 它应与 Zn²⁺ 掺杂所形成的电子陷阱有关. Zn²⁺ 的电子结构为 3d¹⁰4s⁰, 其具有全充满的稳定结构, 作为掺杂剂的 Zn²⁺ 可对光生电子进行捕获, 且捕获的电子易重新释放出来, 即形成浅度捕获. 在 TiO₂ 纳米粒子中, 对于高效分离光生电子-空穴对存在一个最佳的 Zn²⁺ 掺杂浓度. 当 Zn²⁺ 掺杂浓度 $\leq 0.5\%$ 时, 这种浅度捕获有益于提高光生电子-空穴对的分离效率, 延长光生载流子的寿命, 进而提高光生电流值; 但当掺杂浓度 $\geq 1.0\%$ 时, 大量的光生电子遭捕获而被束缚于 Zn²⁺ 所形成的受主能级上, 被束缚的光生电子加大了其与光生空穴的复合几率, 成为复合中心, 使薄膜光电流降低. 另外, 少量 Zn²⁺ 的掺杂在 TiO₂ 晶体中形成晶格缺陷, 使得 TiO₂ 的 Fermi 能级升高, 表面能量壁垒随之增高, 从而降低了电子-空穴在表面的复合几率^[10]. 随掺杂浓度的增大, 晶格缺陷增多, 电子-空穴对在晶格缺陷处较易复合, 这也是 TiO₂ 薄膜光生电流随 Zn²⁺ 掺杂浓度发生变化的

原因. 由上述分析结果可知, 掺杂的 Zn^{2+} 通过改变电子-空穴对的复合几率来影响光生电流的大小, 其本身对紫外光的吸收没有贡献, 即 Zn^{2+} 掺杂浓度不会影响 TiO_2 薄膜电极对紫外光的吸收强度, 如图 2.

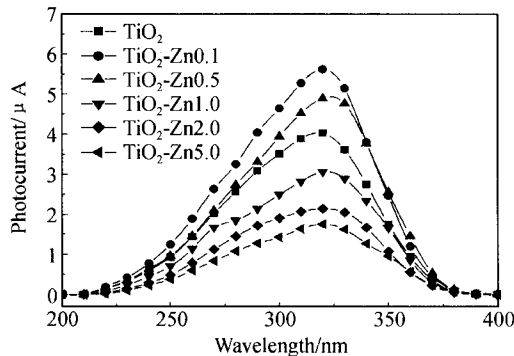


图 3 不同掺锌浓度的 TiO_2 薄膜电极光电流作用谱 (电极电位为 0V)
Fig. 3 The photocurrent action spectra for TiO_2 electrodes with different concentrations of Zn^{2+} (electrode potential 0V)

本实验中, Zn^{2+} 的最佳掺杂浓度在 0.1% 以下, 这与 Wang 等人^[6]报导的结果 (0.5%) 不一致. 其原因在于, 粒子尺度对最佳掺杂度产生了影响. 在掺杂浓度不变的情况下, 随着粒子粒径的增大, 光生电子、空穴从体相扩散到表面的时间增长, 光生电子被 Zn^{2+} 捕获的几率增大, 从而导致光生电子-空穴对复合几率升高. 因此, 最佳掺杂浓度会随粒子粒径的增大而降低. 本实验中薄膜粒子尺寸为 15 nm 左右, 约为 Wang 等人报导结果 (8 nm) 的 2 倍, 故最佳掺杂浓度低于 Wang 等人的报导.

图 4 为掺杂不同浓度 Zn^{2+} 的纳米 TiO_2 薄膜电极在白光照和暗态条件下的 $I-U$ 曲线. 如曲线 a-f, 白光照射下, 随电极电位由 1.0 V 到 -0.4 V 逐渐降低, 各薄膜电极中均出现了阳极电流向阴极电流转化的现象, 且阳极电流初始电位介于 -0.24 ~ -0.15 V 之间, 其具体大小与 Zn^{2+} 掺杂浓度有关

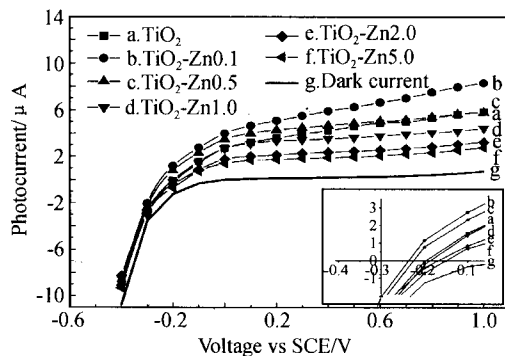


图 4 掺锌纳米 TiO_2 薄膜电极在白光照和暗态条件下的 $I-U$ 曲线
Fig. 4 The $I-U$ curve of Zn^{2+} -doped TiO_2 electrodes under the conditions of white light illumination and dark

(见图 4 插图). 电极电位大于阳极电流初始电位时产生的阳极电流随电位升高而逐渐增大, 并在 0.1 V 后趋于稳定; 相反, 电极电位小于阳极电流初始电位时观察到了阴极电流, 且其大小随电位降低而迅速增大. 在无光照的暗态下 (如图 4 中曲线 g), 各薄膜电极在正电位下的暗电流几乎为零, 而在负电位下则产生随电位降低而迅速增大的暗态阴极电流.

光照下, 随电位的降低, 各电极中出现的阳极电流向阴极电流的转化表明, 电极电位能够显著影响薄膜中电子、空穴的传输特性, 其影响机制尚在研究中. 而暗态下的阴极电流可能来自于 SnO_2 中电子在负电位的作用下向电解液中的注入. 另外, 薄膜电极阳极电流初始电位随 Zn^{2+} 掺杂浓度而改变的原因与薄膜中电子-空穴对的复合有关. 大量 Zn^{2+} 的掺杂使 TiO_2 薄膜中电子-空穴对的复合几率升高, 进而导致薄膜阳极电流初始电位发生了正向移动. 较低的掺杂浓度则产生相反的效果.

3 结论

采用 sol-gel 法制备了掺杂不同浓度 Zn^{2+} 的锐钛矿相纳米 TiO_2 薄膜电极, 粒径约 15 nm. 光电流作用谱表明, 各电极光电流均随光源波长的增加而先增大后减小, 并在 320 nm 处达到最大值, 该变化规律与 Zn^{2+} 掺杂浓度无关. 但 Zn^{2+} 的掺杂可显著影响薄膜电极的光电流大小, 且最佳掺杂浓度与 TiO_2 薄膜晶粒尺度有关. 在 320 nm 单色光照射下, 掺杂浓度为 0.1% 的样品光电流最大, 与未掺杂的样品相比增幅达 40%. 另外, $I-U$ 曲线证实, 随电极电位由正到负逐渐降低, 各电极中均出现了阳极电流向阴极电流转换的现象, 且 Zn^{2+} 掺杂浓度通过改变薄膜中光生电子-空穴对的复合几率而对电极阳极电流的初始电位产生了影响. 暗态下, 不同掺杂浓度的 TiO_2 薄膜电极在负电位区域观察到了随电位降低而迅速增大的阴极暗电流.

参考文献

- Lindgren T, Lu J, Hoel A, *et al.* Photoelectrochemical study of sputtered nitrogen-doped titanium dioxide thin films in aqueous electrolyte. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2004, **84**(1-4): 145~157
- Lin Y, Xiao X R, Li W Y, *et al.* Influence of chemical treatments on the photoinduced charge carrier kinetics of nanocrystalline porous TiO_2 films. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2003, **159**(1): 41~45
- 胡晓云. TiO_2 溶胶-凝胶光学膜制备工艺对其光学性质的影响. *光子学报*, 1998, **27**(8): 757~759
Hu X Y. *Acta Photonica Sinica*, 1998, **27**(8): 757~759

- 4 宁光辉, 赵晓鹏. 一种新型的染料敏化紫外光电池. 光子学报, 2003, **32**(6): 665~668
Ning G H, Zhao X P. *Acta Photonica Sinica*, 2003, **32**(6): 665~668
- 5 Wang Y Q, Cheng H M, Zhang L, *et al.* The preparation, characterization, photoelectrochemical and photocatalytic properties of lanthanide metal-ion-doped TiO₂ nanoparticles. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2000, **151**(1-2): 205~216
- 6 Wang Y Q, Cheng H M, Hao Y Z, *et al.* Photoelectrochemical properties of metal-ion-doped TiO₂ nanocrystalline electrodes. *Thin Solid Films*, 1999, **349**(1-2): 120~125
- 7 付姚, 曹望和, 夏天, 等. TiO₂ 纳米粒子热处理过程相变原因研究. 功能材料, 2005, **36**(2): 250~251
Fu Y, Cao W H, Xia T, *et al.* *Journal of Functional Materials*, 2005, **36**(2): 250~251
- 8 张德恺, 胡晓云, 李婷, 等. TiO₂ 纳米薄膜微观结构及光学性能研究. 光子学报, 2004, **33**(8): 982~985
Zhang D K, Hu X Y, Li T, *et al.* *Acta Photonica Sinica*, 2004, **33**(8): 982~985
- 9 夏天, 曹望和, 周立新, 等. TiO₂ 纳米晶和薄膜的制备及微观性质研究. 精细化工, 2004, **21**(Z): 75~78
Xia T, Cao W H, Zhou L X, *et al.* *Fine Chemicals*, 2004, **21**(suppl.): 75~78
- 10 Heller A, Degani Y, Johnson D W, *et al.* Controlled suppression and enhancement of the photoactivity of titanium dioxide (Rutile) pigment. *J Phys Chem*, 1987, **91**(23): 5987~5991

Study on UV Photoelectric Properties of Nanocrystalline TiO₂ : Zn Film Electrodes

Fu Yao, Cao Wanghe

Optoelectronic Technology Institute, Dalian Maritime University, Dalian 116026

Received date: 2005-05-24

Abstract The Zn²⁺-doped nanocrystalline anatase-type TiO₂ film electrodes were prepared by sol-gel method. The photoelectric properties of the electrodes with different concentration of Zn²⁺ were studied by photocurrent action spectra and current-potential (*I-U*) curves. According to the action spectra, the concentration of Zn²⁺ can affect the photocurrent magnitude remarkably and its optimum is dependent on the particle-size of TiO₂. Illuminated by 320 nm monochromatic light, Zn²⁺-doped TiO₂ film electrode with the concentration of 0.1 mol% produced the largest photocurrent which increased 40% compared with which produced by undoped electrode. The *I-U* curves show that the conversion from anodic current to cathodic current occurs in all illuminated TiO₂ film electrodes during the potential dropping from 1.0V to -0.4V, and the onset potential of anodic current was affected by the concentration of Zn²⁺. In the region of cathodic potential, in addition, similar cathodic dark current was observed for each electrode and it increased rapidly with a dropping potential.

Keywords Special function inorganic nonmetallic materials; UV photoelectric properties; Photo-to-current conversion; Nanocrystalline TiO₂ : Zn film



Fu Yao received his B. S. in Physics Dept. of Liaoning Normal University in 2003. Now he is pursuing the M. S. degree in Optoelectronic Technology Institute of Dalian Maritime University and majoring in information function materials. His research presently focuses on UV sensor of nanocrystalline TiO₂ film.