

TiO₂介孔薄膜的制备及紫外光电响应性质

木 锐, 戴树奎, 程 纲, 武艳强, 张兴堂, 杜祖亮
(河南大学特种功能材料教育部重点实验室, 开封 475004)

摘要 采用蒸发诱导自组装法制备了高度有序的 TiO₂ 介孔薄膜. 利用 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)和透射电子显微镜(TEM)等分析手段对其进行了表征. 结果表明, 所得样品的孔径约为 5 nm, 孔道规则, 且骨架为纯锐钛矿结构. 紫外-可见光谱(UV-Vis)的表征结果表明, 制备的 TiO₂ 介孔薄膜对波长小于 380 nm 的紫外线有很强的吸收. 对 TiO₂ 介孔薄膜的 *I*-*V*(电流-电压)特性进行了表征, 发现加光后其 *I*-*V* 曲线由暗态时的肖特基特性转变为欧姆特性, 表明 TiO₂ 介孔薄膜对紫外光有很敏感的光电响应.

关键词 TiO₂ 介孔薄膜; 电流-电压特性; 紫外光电响应

中图分类号 O614.41; O472

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2009)12-2344-05

介孔材料是一类具有规则孔道排布, 孔尺寸在 2 ~ 50 nm 范围内连续可调的材料. 自 1992 年美国 Mobil 公司的 Kresge 等^[1]首次合成 M41 系列介孔材料以来, 介孔材料就以其孔径在一定范围内连续可调、巨大的比表面积以及在催化、吸附、分离及光、电、磁等领域有着潜在应用价值等特点而迅速引起材料科学研究领域的关注, 介孔二氧化钛就是其中非常重要的一种材料. 因为晶体 TiO₂ 是一种重要的半导体材料, 具有适宜的禁带宽度(3.2 eV), 介孔 TiO₂ 薄膜材料因其比表面积较大且孔道较规则而在光催化^[2,3]、化学传感器^[4]、发光材料^[5]、电致变色器件^[6,7]和太阳能电池^[8]等领域发挥着越来越重要的作用.

紫外光电探测器在军用和民用领域有着广泛的应用, 包括消防、环保、生物、天文、光通信和导弹发射检测等领域^[9]. 禁带较宽的半导体(如 GaN, SiC 等)因其本身对可见光不具有活性, 而有可能成为下一代的紫外光电探测器^[9,10]. TiO₂ 是一种宽禁带半导体, 对紫外光非常敏感, 对可见光和红外光则无响应. 张利伟等^[11]采用直流反应磁控溅射法在 ITO 石英衬底上制备了 TiO₂ 薄膜, 并研究了其紫外光响应. 与普通的 TiO₂ 薄膜相比, TiO₂ 介孔薄膜具有较大的比表面积和孔道结构, 有利于表面物种的吸附, 促进紫外光的吸收, 从而产生更大的光电流, 对紫外光将有更好的光电响应. 目前根据文献检索, 尚未见 TiO₂ 介孔薄膜紫外光电响应方面的报道. 本文采用蒸发诱导自组装(EISA)法^[10]制备出有序度较高且孔道规则的 TiO₂ 介孔薄膜, 并以此为基础制成了紫外光电响应器件, 研究了该器件的光电特性.

1 实验部分

1.1 试剂

三嵌段高分子共聚物 PEO-PPO-PEO [HO(CH₂CH₂O)₁₀₆(CH₂CH(CH₃)O)₇₀(CH₂CH₂O)₁₀₆H, F127], BASF 公司生产; TiCl₄ 和无水乙醇为分析纯; 实验用水为三次蒸馏水.

1.2 测试方法

XRD 测试采用荷兰 Philips 生产的 X'PertPro MPD 型 X 射线衍射仪(XRD), 辐射源为 Cu K α 辐射, $\lambda = 0.154060$ nm, 管压为 40 kV, 管流 40 mA. 用日本电子株式会社的 JSM-5600LV 型扫描电子显微镜(SEM)观察 TiO₂ 介孔薄膜的厚度, 用日本电子株式会社的 JEM-100CX-II 型透射电子显微镜(TEM)观

收稿日期: 2009-05-26.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 90306010, 10874040)和河南省教育厅自然科学基金(批准号: 2009A140001)资助.

联系人简介: 杜祖亮, 男, 博士, 教授, 主要从事纳米结构材料与器件研究. E-mail: zld@henu.edu.cn

察 TiO₂ 介孔材料的形貌. 用刀片在玻璃基片上的 TiO₂ 介孔薄膜上切刮, 得到微量的粉末状样品, 经乙醇分散后滴加在铜网上进行电镜观察. 采用美国 Perkin Elmer 公司的 LAMBDA35 型紫外-可见吸收光谱仪测定样品的吸收光谱. 采用美国 KEITHLEY 仪器公司的 4200-SCS 半导体表征仪器对样品进行 *I-V* 测试, 基底为普通玻璃. 采用北京师范大学光电探测研究室的 UV-A 紫外辐射计测量紫外光的强度.

1.3 实验过程

将镀膜用的基底(单晶硅、载玻片、导电玻璃和石英基底等)分别在去离子水、丙酮和无水乙醇中超声清洗 20 min, 干燥后备用.

将 0.67 g F127 溶解于 23.4 mL 无水乙醇中, 再将 1.1 mL TiCl₄ 缓慢加入到 F127 的无水乙醇溶液中, 快速搅拌. 为抑制其剧烈反应, 操作在冰水浴中进行. 反应 10 min 后, 撤掉冰水浴, 向反应烧瓶中加入 1.8 mL 三次蒸馏水, 继续快速搅拌, 于常温下反应 4 h.

将经过清洗的基底(单晶硅、普通载玻片、导电玻璃和石英玻璃等)匀速浸入上述配制好的溶胶中, 以 1 mm/s 的速度浸渍提拉(Dip-coating)基片. 将膜片在密闭的容器内陈化 48 h, 然后置入管式炉中, 在空气中煅烧, 以 1 °C/min 的速率升温至 350 °C 进行热处理, 保温 4 h, 自然冷却到室温^[12-14], 即得到透明的 TiO₂ 介孔薄膜.

1.4 *I-V* 的测定

图 1 为测量 TiO₂ 介孔薄膜的 *I-V* 曲线装置的结构示意图. 在薄膜的中央, 采用真空溅射镀上 2 个 Mo 电极(电极间距为 1 mm), 用半导体测试仪测试其 *I-V* 曲线, 施加的偏压范围为 -6 ~ +6 V. 测试紫外光照下 *I-V* 的方法和暗态条件基本相同, 采用主波长 365 nm 的紫外灯为光源, 经紫外辐照计测得照射在样品上的光强为 300 μW/cm².

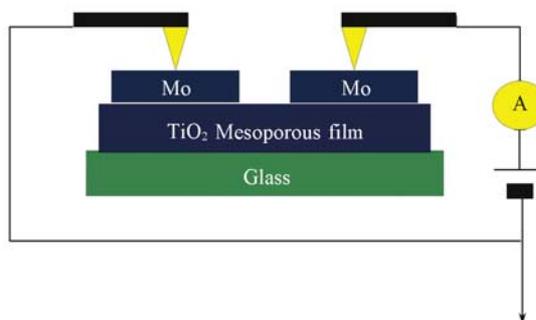


Fig. 1 Schematic of a TiO₂ mesoporous thin film device(not to scale)

2 结果与讨论

2.1 TiO₂ 介孔薄膜的结构和形貌表征

图 2(A) 和(B) 分别为 TiO₂ 介孔薄膜的小角和广角 X 射线衍射谱. 由图 2(A) 可以看出, TiO₂ 介孔薄膜在 $2\theta = 2.0^\circ$ 处有尖锐且强烈的衍射峰出现, 表明样品具有长程有序的周期结构. 由图 2(B) 可以看出, TiO₂ 介孔薄膜的广角 XRD 出现多重衍射峰, 其中在 2θ 为 25.1° , 37.9° , 47.9° , 53.9° , 55.2° , 62.5° 处的衍射峰分别对应于 TiO₂ 的(101), (004), (200), (105), (211) 和(204)晶面的衍射. 这些衍射峰的峰位和相对衍射强度与锐钛矿 TiO₂ 的标准图谱(JCPDS Card 21-1272)一致, 表明所得样品为锐钛矿结构. 根据 XRD 线性宽化法, 利用锐钛矿相(101)衍射峰, 通过 Scherrer 公式 $D = 0.189\lambda/\beta\cos\theta$ 可计算出 TiO₂ 介孔薄膜的平均粒径, 其中 β 为积分半高宽度, θ 为锐钛矿相(101) 峰衍射角($2\theta =$

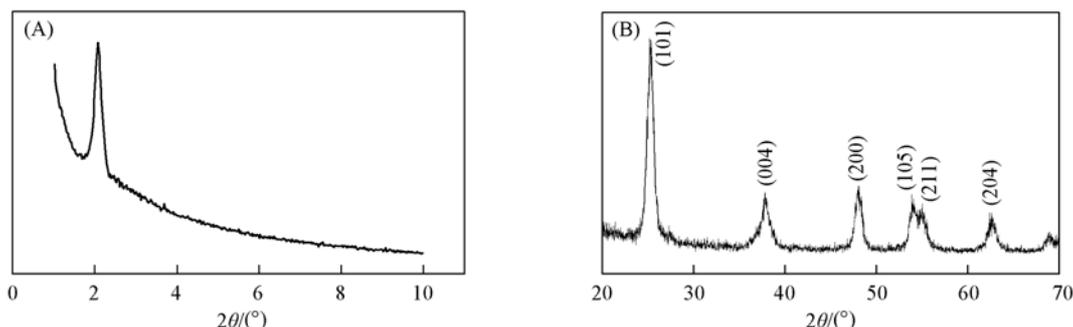


Fig. 2 Small-angle(A) and wide-angle XRD patterns(B) of TiO₂ mesoporous films

25.128°), λ 为 X 射线波长($\lambda = 0.15406$ nm). 结果表明样品的平均粒径大小为 6.8 nm, 与文献[12]报道的结果较为一致.

图 3(A) 为 TiO₂ 介孔薄膜表面的 SEM 图, 可以看出, 所得样品的表面平整无裂痕. 图 3(B) 为所得样品截面的 SEM 图, 如箭头所示. 白色部分即为 TiO₂ 介孔薄膜, 厚度约为 500 nm. 图 3(C) 为从 TiO₂ 介孔薄膜上刮下粉末样品的 TEM 形貌图, 可以看出, TiO₂ 介孔薄膜的有序度较高, 孔道规则且取向均一. 薄膜孔径约为 5 nm, TiO₂ 壁厚约为 7 nm. 图 3(D) 为样品的选区电子衍射图(SAED), 可以看到有明显的电子衍射环. 经过计算与广角 XRD 的衍射峰相对应, 表明 TiO₂ 骨架为多晶的锐钛矿相.

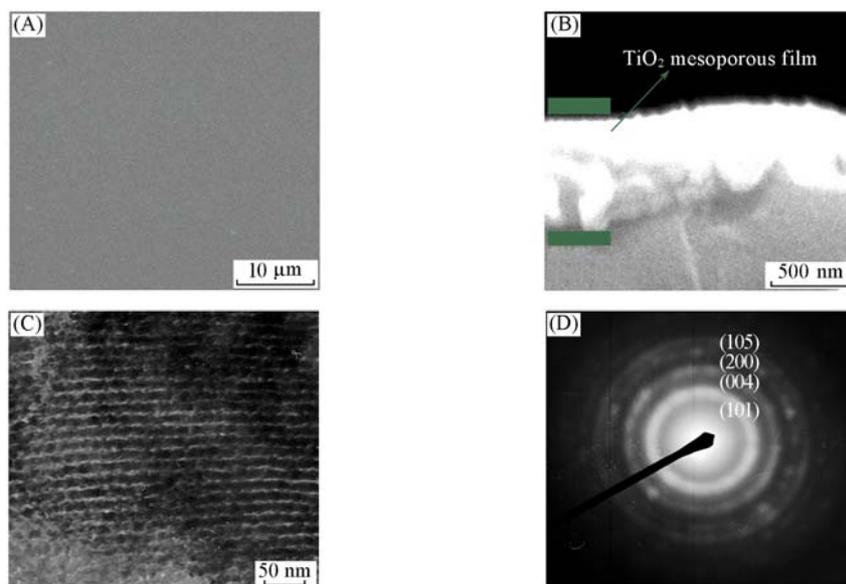


Fig. 3 Surface and cross-sectional SEM images(A, B), TEM image(C) and SAED pattern(D) of TiO₂ mesoporous films

采用蒸发诱导自组装(Evaporation induced self-assembly, EISA)技术制备 TiO₂ 介孔薄膜, 最初是由 Brinker 小组^[10]提出, 其过程是在制备的 TiO₂ 溶胶中缓慢地浸渍-提拉(Dip-coating)基底, 然后将样品置于洁净容器内陈化(室温, 相对湿度为 80%). 随着基片上溶胶中乙醇溶液的自然挥发, 使表面活性剂和无机相组成的溶胶不断浓缩, 表面活性剂的浓度逐渐增加, 最后达到并超过胶束的临界浓度(Critical micelle concentration, cmc), 表面活性剂会自组装形成胶束团. 亲油端(有机相)在胶束团的内部, 组成胶束团的憎水部分, 而无机相分布在胶束团外部的亲水部分, 在各种分子间力的作用下, 诱导自组装形成周期性排列的不同中间相(六方、立方或层状). 最后, 将 TiO₂ 薄膜在空气气氛下高温煅烧, 即可除去 F127 制得介孔 TiO₂ 薄膜, 同时得到晶化的 TiO₂ 孔壁.

2.2 UV-Vis 光谱表征

图 4 为 TiO₂ 介孔薄膜的紫外-可见吸收光谱, 可以看出, 薄膜对波长在 380 nm 以下的紫外光均有吸收, 对波长大于 380 nm 的入射光基本透明. 由半导体带隙宽度与波长的关系式 $\lambda = 1240/E_g$ 可得, $E_g = 1240/\lambda$, 计算得到 TiO₂ 介孔薄膜的禁带宽度约为 3.44 eV, 比常规 TiO₂ 体相材料(3.2 eV)增大约 0.24 eV, 这是由于产物达到了纳米量级, 量子尺寸效应导致了能带宽度的增大.

2.3 TiO₂ 介孔薄膜的紫外光电响应特性

图 5 为 TiO₂ 介孔薄膜在暗态(曲线 a)和在紫外光照下(曲线 b)的 I-V 曲线, 所施加的偏压范围均为 -6.0 ~ +6.0 V. 图 5 曲线 a 表明, 在暗态情况下, 得到的是非线性的且非对称的 I-V 曲线. 非线性表明金属和半导体之间形成了肖特基势垒; 而非对称是由于 TiO₂ 介孔薄膜与 2 个 Mo 电极之间的接触不对称所引起的. 这种不对称性既可以是接触面积不同所致, 也可以是在金属和半导体的界面处形成了不同的表面态, 进而引起 2 个肖特基势垒的高度不同所致. 图 5 曲线 b 是 TiO₂ 介孔薄膜在紫外光照下的 I-V 曲线, 表现为明显的欧姆特征.

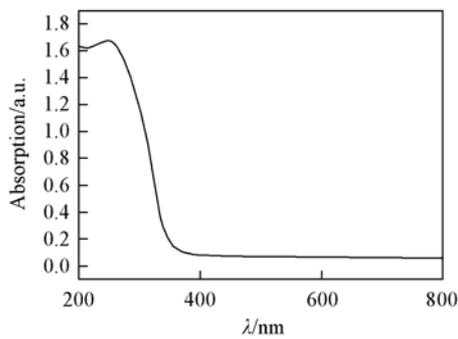


Fig. 4 UV-Vis absorption of TiO₂ mesoporous thin films

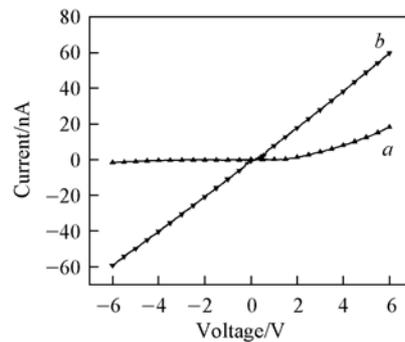


Fig. 5 *I-V* curves of TiO₂ mesoporous thin films without (a) and with UV illumination (b)

TiO₂ 介孔薄膜的 *I-V* 特性在光照下发生质变的原因和 TiO₂ 介孔薄膜具有较多的表面态有关. 通常暗态时, O₂ 自发在 TiO₂ 介孔薄膜的表面发生吸附, 并捕获其自由电子 [O₂ (g) + e → O₂⁻] [图 6 (C)], 这一过程导致在薄膜的近表面出现了向上的能带弯曲[图 6(A)], 形成了肖特基势垒, 导致暗态时 TiO₂ 介孔薄膜 *I-V* 为肖特基特性. TiO₂ 介孔薄膜吸收紫外光后, 产生电子空穴对 [$h\nu \rightarrow h^+ + e^-$], 空穴在位梯度的作用下, 漂移到薄膜的表面, 并在表面与氧负离子复合 [h⁺ + O₂⁻ → O₂] [图 6 (D)], 释放出氧气, 减小了耗尽层宽度, 从而引起了界面势垒高度的降低, 最终由肖特基接触变成了欧姆接触, 导致紫外光照下 TiO₂ 介孔薄膜的 *I-V* 特性表现为欧姆性质^[15-17]. 这种显著的光电响应, 可以使这类 TiO₂ 介孔薄膜在紫外光电器件等方面具有潜在的应用前景.

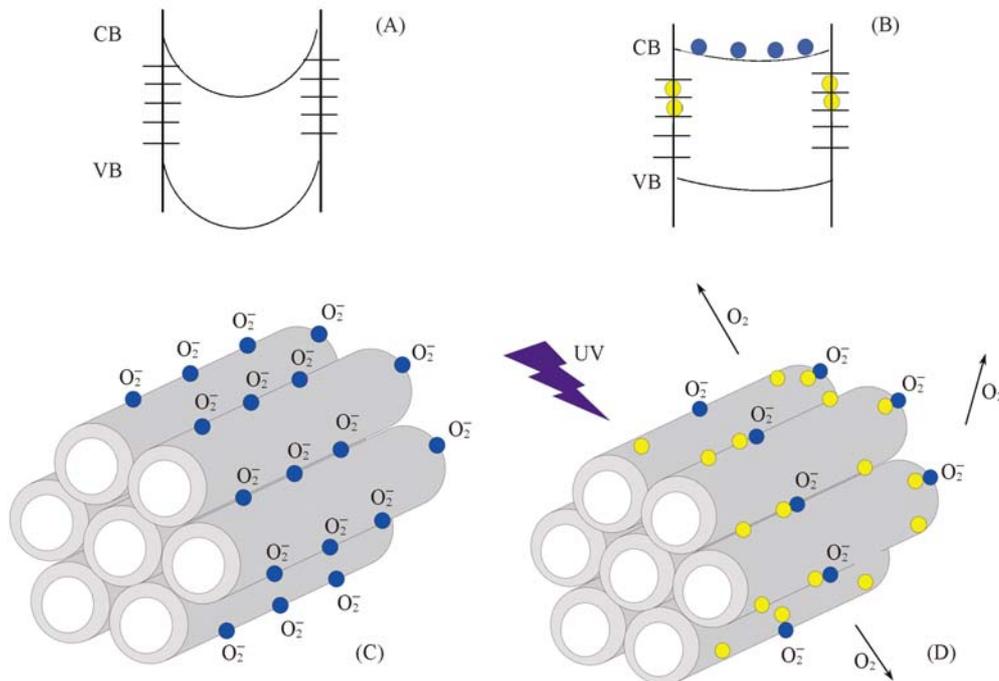


Fig. 6 Schematic of the energy band photoconduction in TiO₂ mesoporous thin films

Blue dots = electrons, and yellow dots = holes.

3 结 论

通过蒸发诱导自组装 (EISA) 法制备了高度有序的 TiO₂ 介孔薄膜. 采用 TEM 和 XRD 等对其进行了结构分析, 结果表明, TiO₂ 介孔薄膜的结构高度有序, 骨架为锐钛矿晶相. 紫外-可见吸收光谱结果表明, TiO₂ 介孔薄膜只对波长小于 380 nm 的紫外光有吸收. 在紫外光照射后, 其 *I-V* 曲线发生了很大的变化, 由暗态时的肖特基特性转变为欧姆特性, 表明 TiO₂ 介孔薄膜对紫外光有很敏感的光电响应.

参 考 文 献

- [1] Kresge T. , Leonowicz M. E. , Roth W. J. . Nature[J], 1992, **359**: 710—712
- [2] Matsusita S. I. , Miwa T. , Tryk D. A. , *et al.* . Langmuir[J], 1998, **14**: 6441—6447
- [3] Subramanian V. , Wolf E. , Kamal P. V. . J. Phys. Chem. B[J], 2001, **105**: 11439—11446
- [4] Carotta M. C. , Ferroni M. , Martinelli G. , *et al.* . Adv. Mater. [J], 1999, **11**(11): 943—946
- [5] Wijnhoven J. E. G. J. , Vos W. L. . Science[J], 1998, **281**: 802—804
- [6] Hagfeldt A. , Walder L. , Gratzel M. . SPIE[J], 1995, **2531**: 60—69
- [7] Cinnsealch R. , Boschloo G. , Fitzmaurice D. , *et al.* . Sol. Energy Mater. Sol. Cells[J], 1999, **57**: 107—112
- [8] O'Regan B. , Graetzel M. . Nature[J], 1991, **353**: 737—740
- [9] Goldberg Y. A. . Semicond. Sci. Technol. [J], 1999, **14**: R41—R60
- [10] Brinker C. J. , Lu Y. , Sellinger A. , *et al.* . Adv. Mater. [J], 1999, **11**: 579—585
- [11] ZHANG Li-Wei(张利伟), YANG Shi-Er(杨仕娥), ZHANG Bing-Lin(张兵临), *et al.* . Journal of Functional Materials and Devices (功能材料与器件学报)[J], 2005, **11**(2): 238—240
- [12] Crepaldi E. L. , Grosso D. , Sanchez C. , *et al.* . J. Am. Chem. Soc. [J], 2003, **125**: 9770—9786
- [13] Grosso D. , Babonneau F. , Sanchez C. , *et al.* . Adv. Mater. [J], 2001, **13**: 1085—1090
- [14] Jang K. S. , Song M. G. , Kim J. D. , *et al.* . Chem. Commun. [J], 2004: 1514—1515
- [15] Jin Y. Z. , Wang J. P. , Blakesley J. C. , *et al.* . Nano Lett. [J], 2008, **8** (6): 1649—1653
- [16] Liao Z. M. , Xu J. , Yu D. P. , *et al.* . Appl. Phys. Lett. [J], 2008, **93**: 023111-1—023111-3
- [17] Keem K. , Sung M. Y. , Kim S. , *et al.* . Appl. Phys. Lett. [J], 2004, **84**: 4376-1—4376-3

Preparation and Ultraviolet Photoelectric Response of TiO₂ Mesoporous Thin Films

MU Rui, DAI Shu-Xi, CHENG Gang, WU Yan-Qiang, ZHANG Xing-Tang, DU Zu-Liang*

(Key Laboratory of Special Functional Materials, Henan University, Kaifeng 475004, China)

Abstract Highly ordered TiO₂ mesoporous thin films were synthesized through evaporation induced self-assembly(EISA). The as-synthesized samples were characterized by X-ray diffraction(XRD), scanning electron microscope(SEM), and transmission electron microscope(TEM). The results show that the mesoporous sample has a highly organized and nanocrystalline anatase framework with pore size of about 5 nm. The UV-Vis spectra reveal that TiO₂ mesoporous thin films have strong absorbance to UV light($\lambda < 380$ nm). The *I-V*(current-voltage) properties of TiO₂ mesoporous thin films were characterized. The results show that the *I-V* characteristics have changed when UV light is on and off, which indicate that TiO₂ mesoporous thin films have sensitive ultraviolet photoelectric response.

Keywords TiO₂ mesoporous thin film; *I-V* characteristic; Ultraviolet photoelectric response

(Ed.: F, G)