

多孔 $\text{TiO}_2/\text{Al}/\text{SiO}_2$ 纳米复合结构的 紫外光吸收特性研究*

马保宏¹⁾ 李 燕¹⁾ 王成伟^{1,2)†} 王 建¹⁾ 陈建彪¹⁾ 刘维民²⁾

1) 西北师范大学物理与电子工程学院, 兰州 730070)

2) 中国科学院兰州化学物理研究所固体润滑国家重点实验室, 兰州 730000)

(2007 年 5 月 25 日收到, 2007 年 6 月 5 日收到修改稿)

在 SiO_2 玻璃衬底上用脉冲激光沉积(PLD)技术, 分别沉积 Ti 和 Ti/Al 膜, 经电化学阳极氧化成功制备了多孔 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 和 $\text{TiO}_2/\text{Al}/\text{SiO}_2$ 纳米复合结构. 其中 TiO_2 薄膜上的微孔阵列高度有序, 分布均匀. 实验研究了 Al 过渡层对多孔 TiO_2 薄膜光吸收特性的影响. 结果表明, 无 Al 过渡层的多孔 TiO_2 薄膜其紫外吸收峰在 270 nm 处, 且峰强不随阳极氧化工艺参数调节, 而有 Al 过渡层的多孔 TiO_2 薄膜其紫外吸收峰红移至 293 nm 处, 峰强和峰形不仅受阳极氧化电压调节而且受 Al 过渡层厚度的影响也很敏感. 进一步分析了两种结构在吸收边附近的光跃迁特性. 这些结果对基于多孔 TiO_2 的光伏电池和紫外光传感器的应用研究非常有益.

关键词: 多孔 TiO_2 薄膜, 阳极氧化, 紫外光吸收

PACC: 7865M, 7850G, 4270G

1. 引 言

TiO_2 是一种宽带隙(约 3.0—3.2 eV)金属氧化物半导体材料, 仅对 340 nm 以下的紫外光线存在强吸收, 其独特的光敏、湿敏、气敏、光催化^[1]及强紫外吸收特性^[2,3]已在有机-无机异质结太阳能电池^[4-10]、光催化以及敏感器件^[11,12]等方面显示出诱人的应用前景. 虽然许多金属氧化物半导体材料均能以薄膜形态作为光电转换器件的光阳极材料^[13,14], 但比较而言, TiO_2 由于具有制备工艺简便、成本低、化学惰性以及光稳定性等优点, 因此成为所有候选材料中的佼佼者.

与 TiO_2 颗粒膜相比, TiO_2 纳米管阵列(或多孔)膜的特殊结构, 使它具有更大的比表面积和更强的吸附能力, 进而表现出更高的光催化性能和光电转化效率. 目前, TiO_2 纳米管阵列(或多孔)膜的主要制备方法是利用多孔氧化铝(AAO)模板在一定条件下的水热合成. 其优点是可通过选用不同结构参数的 AAO 模板, 便可制备出不同管径的 TiO_2 纳

米管, 但 AAO 模板本身并不是很好的电子传输材料, 且在结构中占据了很大的有效空间. 2001 年, 美国 Grimes 小组首先尝试直接将金属 Ti 片进行阳极氧化, 制备出 TiO_2 纳米管阵列膜^[15], 并于 2006 年将 Ti 衬底上制备的 TiO_2/Ti 纳米管阵列膜成功地用作染料敏化太阳能电池的光阳极^[16]. 他们的研究结果表明, 由电化学阳极氧化工艺制备的高度有序且垂直取向的 TiO_2 纳米管阵列(或多孔)膜, 不但在结构上形成很大的比表面积, 而且经退火晶化处理, 与有机材料形成的异质结在界面处表现出很高的电子输运效率. 此外, 通过电解液的选择和阳极氧化工艺参数的调整, 可实现对其结构参数(诸如管径、管壁厚度以及膜厚等)的有效控制, 以改善对光的吸收和散射能力. 最近还有文献报道^[17,18], 孔道垂直取向的多孔 TiO_2 薄膜能大大增强其光催化性能.

显然, 若将多孔 TiO_2 薄膜转移到透明基底上, 将更有利于光电转换器件的采光效率, 这是研究者非常感兴趣的问题. 已有人采用溶胶凝胶法, 在透明衬底上通过涂敷烧结工艺^[19-21]制备多孔 TiO_2 薄膜, 但却难以使膜上的孔道有序和高度取向. 受

* 国家自然科学基金(批准号:10774121), 西北师范大学三期科技创新工程项目(批准号: NWNNU-KJCG-03-22)和青年教师科研基金(批准号: NWNNU-QN-05-27)资助的课题.

† 通讯联系人, E-mail: cwwang@nwnu.edu.cn

Grimes 小组工作的启发,我们尝试采用阳极氧化法在玻璃衬底上制备多孔 TiO₂ 薄膜. 首先利用激光脉冲沉积(PLD)技术在 SiO₂ 玻璃衬底上沉积金属 Ti 膜(厚度约 800 nm), 尔后进行阳极氧化, 成功地制备出高度有序的多孔 TiO₂/SiO₂ 结构. 另外还在玻璃衬底和 Ti 膜之间沉积功函数与 Ti 非常相近的 Al 过渡层(几个 nm), 制备出多孔 TiO₂/Al/SiO₂ 复合结构. 分别考察了 TiO₂/SiO₂ 和 TiO₂/Al/SiO₂ 两种结构的光吸收特性, 比较了它们有趣的紫外光吸收特性, 发现 Al 过渡层的厚度和阳极氧化工艺参数对样品紫外吸收特性均有调制作用. 这两种结构不仅可用于光电转换器件, 而且对紫外探测器件的应用研究是有意义的.

2. 样品的制备及表征

样品制备过程分为两步. 第一步, 用 PLD 技术在 SiO₂ 玻璃衬底上沉积 Ti 膜. 激光光源采用 KrF 受激准分子激光器产生的脉冲激光, 波长为 248 nm, 脉冲频率为 4 Hz, 能量是 250 mJ/脉冲, 激光束经石英透镜聚焦至靶材表面, 功率密度为 100 MW/cm². 靶材分别选用纯度为 99.99% 的 Al 片和 99.9% 的 Ti 片(直径 75 mm, 厚度 5 mm). 衬底选用 SiO₂ 玻璃(25 mm × 10 mm × 3 mm), 经丙酮和乙醇溶液依次超声清洗、N₂ 气吹干后, 装至真空室可旋转的样品台上. 为使 Ti 膜沉积均匀, 调节靶衬距离为 45 mm, 样品台转速为 4 r/min. 在沉积过程中, 真空度为 6.0 × 10⁻⁴ Pa, 衬底温度保持在 500℃. 膜厚由沉积时间(或脉冲数)控制. 第二步, 对沉积 Ti 膜后

的样品进行阳极氧化. 电解液为 0.5 wt% 的 HF 溶液或含 0.25 wt% NH₄F 的乙二醇有机溶液, 电解池置于冰水浴中. 选用石墨片作对阴极, 阳极电压为 10 V—70 V. 通过氧化电流控制氧化时间直至 Ti 膜完全氧化. 实验中, 样品设计为两个系列. 第一个系列是按上述工艺条件直接在 SiO₂ 玻璃衬底上沉积 Ti 膜(约 800 nm) 然后阳极氧化, 得到多孔 TiO₂/SiO₂ 结构; 另一个系列是在玻璃衬底和 Ti 膜之间先沉积一层功函数与 Ti 非常相近的 Al 过渡层(约几个 nm), Ti 膜厚度以及其他工艺参数与前一个系列完全相同, 得到 TiO₂/Al/SiO₂ 复合结构.

用场发射扫描电子显微镜(FESEM)表征多孔 TiO₂ 薄膜的表面形貌结构, 用 UV/VIS 分光光度计分别测试 TiO₂/SiO₂ 和 TiO₂/Al/SiO₂ 两种结构的光吸收特性.

3. 结果与讨论

图 1 给出了在 SiO₂ 玻璃衬底上按上述工艺制备的多孔 TiO₂ 薄膜表面的 FESEM 形貌照片. 易见, TiO₂ 薄膜上的微孔阵列高度有序, 分布均匀. 图 1(a)是在 HF 水溶液中(0.5 wt%, 0℃)阳极氧化(16 V)得到的样品的表面形貌, 其平均孔径为 7.8 nm, 孔密度约 1.0 × 10¹¹ cm⁻²; 图 1(b)则是在含有 NH₄F 的乙二醇有机溶液中(0.25 wt%, 0℃)阳极氧化(60 V)得到的样品的表面形貌, 其平均孔径为 24.7 nm, 孔密度约 2.1 × 10¹⁰ cm⁻². 由此可见, 易通过阳极氧化工艺条件(如氧化电压、电解液的选择和配比等)

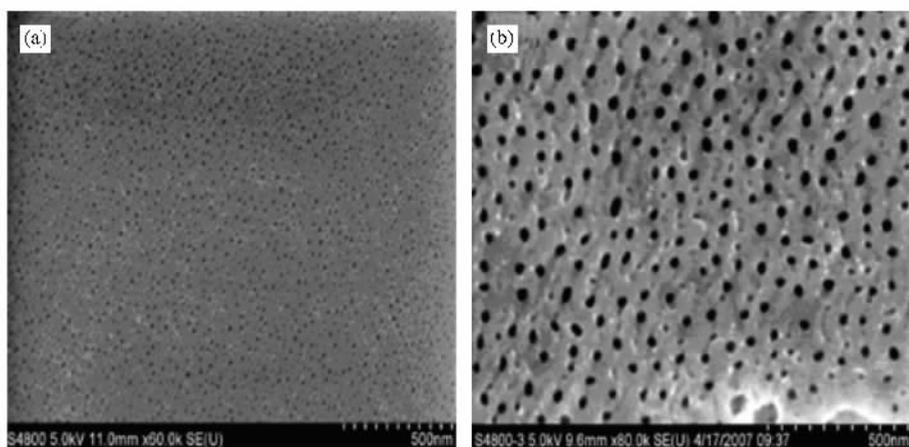


图 1 多孔 TiO₂ 薄膜表面的 FESEM 形貌照片 (a) HF 水溶液中阳极氧化得到的样品(工艺条件为 0.5 wt% 0℃, 16 V) (b) 含 NH₄F 的乙二醇有机溶液中氧化得到的样品(工艺条件为 0.25 wt% 0℃, 60 V)

来控制多孔 TiO₂ 薄膜的结构参数(如膜厚、孔径、孔密度等)。由于 Ti 膜较薄,因此在 HF 电解液中样品的整个阳极氧化过程很短,只有 2—3 min。图 2 给出两个系列样品在 HF 酸电解液中阳极氧化过程中典型的电流-时间(*I-t*)曲线。可见,各样品衬底上 Ti 膜的氧化深度可通过其阳极氧化过程中测得的 *I-t* 曲线关系来判断。曲线中 A-B 段(见图 2),对应于多孔 TiO₂ 层的稳定生长阶段,显然,随着多孔 TiO₂ 氧化层的不断增厚,Ti 膜随之减薄,则氧化电流逐渐减小,直至 Ti 膜被完全氧化。在实际操作中,当阳极电流减小至 2 μA 时,便可终止实验。关于工艺参数的设计与优化以及透明衬底上多孔 TiO₂ 成膜机理比较复杂,将于另文专门讨论。

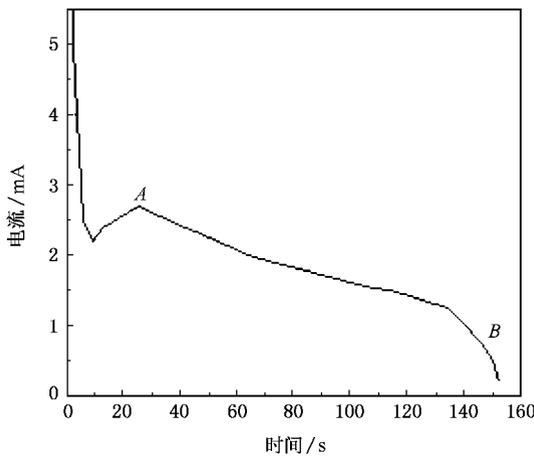
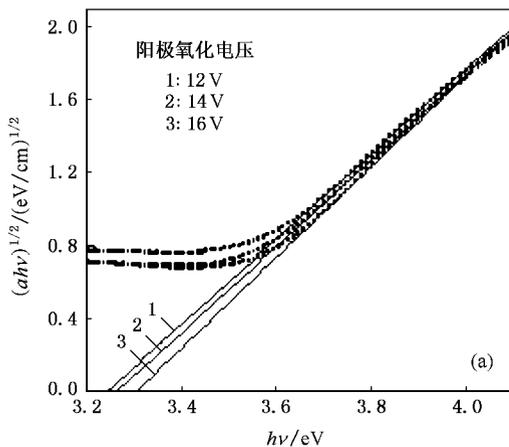


图 2 Ti 膜在 HF 电解液中阳极氧化电流随时间的变化曲线

图 3 是第一个系列 3 个多孔 TiO₂/SiO₂ 样品的紫外—可见(UV—VIS)光吸收谱。这 3 个样品 Ti 膜的沉积时间(80 min)及阳极氧化时电解液与温度条



件(0.5 wt% HF 0°C)均相同,只是阳极氧化电压不同。图 3 中 UV—VIS 光吸收谱 1、2、3 分别对应阳极氧化电压为 12 V、14 V 和 16 V 的样品。易见,它们的紫外吸收峰均在 270 nm 处,相对峰强约为 1.43、半高宽约为 62 nm。这表明,阳极氧化电压参数基本不影响该系列样品的光吸收特性。

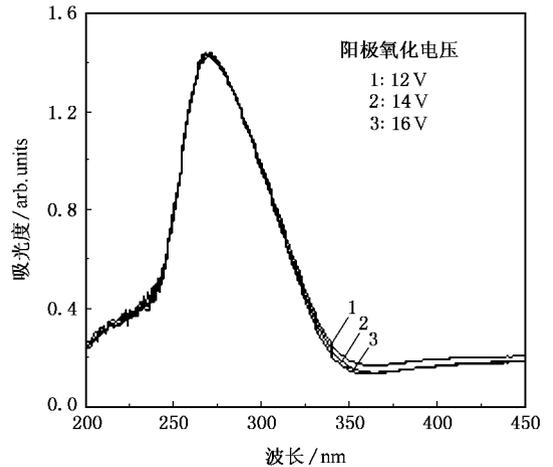


图 3 多孔 TiO₂/SiO₂ 的 UV—VIS 光吸收谱

图 4 所示为上述各样品吸收带边区域光吸收特性的拟合曲线,数据取自图 3 的光吸收谱。半导体材料吸收带边区域光吸收系数与入射光能量之间的依赖关系^[22]为

$$(ah\nu)^n = A(h\nu - E_g)^n,$$

式中 α 是吸光度, $h\nu$ 是入射光子能量, E_g 为光学带隙, A 是与跃迁概率有关的常数,指数 n 取 1/2 或 2 时分别对应于材料中电子的间接光跃迁或直接光跃迁。由图 4(a)和(b)中的拟合曲线可知,在吸收带边附近的两个区域内,入射光能量 $h\nu$ 分别与 $(ah\nu)^{1/2}$

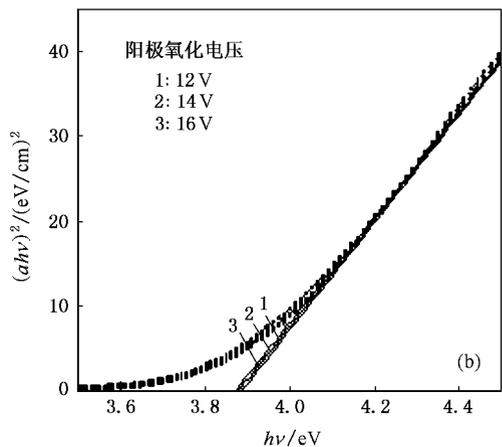


图 4 多孔 TiO₂/SiO₂ 薄膜的 $(ah\nu)^{1/2}-h\nu$ 和 $(ah\nu)^2-h\nu$ 的拟合曲线

和 $(ah\nu)^2$ 具有较好的线性关系. 这表明,间接光跃迁和直接光跃迁同时存在于多孔 TiO₂/SiO₂ 结构中. 将图中两种线性关系外推,分别使 $(ah\nu)^2 = 0$ 和 $(ah\nu)^2 = 0$,便得到该结构间接跃迁的光学带隙约为 3.26 eV (见图 4(a)),直接跃迁的光学带隙约为 3.87 eV (见图 4(b)). 这种同时存在间接跃迁和直接跃迁两种模式的现象也见诸于其他方法制备的 TiO₂ 材料中^[23,24],但它们的光学带隙略有差异.

图 5 是第二个系列有 Al 过渡层的 4 个多孔 TiO₂/Al/SiO₂ 样品的紫外—可见(UV—VIS)光吸收谱. 这 4 个样品 Al 过渡层的沉积时间(30 s),Ti 膜的沉积时间(80 min)及阳极氧化时电解液与温度条件(0.5 wt% HF,0℃)均相同,不同的只是阳极氧化电压. 图 5 中曲线 1、2、3 和 4 分别对应阳极氧化电压为 10 V、12 V、14 V 和 16 V 的样品. 从该图可以看出,沉积 Al 过渡层以后 4 个 TiO₂/Al/SiO₂ 样品的紫外吸收峰位均红移至 293 nm 处,吸收峰的相对强度分别约为 0.65、0.87、1.1 和 1.2,半高宽分别约为 50 nm、49 nm、47 nm 和 44 nm. 显然,随着阳极氧化电压的增加,吸收峰强逐渐增大,峰形变锐,但吸收峰位未见明显频移. 与图 3 比较不难发现,沉积 Al 过渡层后,不仅使多孔 TiO₂/Al/SiO₂ 复合结构的紫外吸收峰位比之 TiO₂/SiO₂ 发生较大红移(频移量约为 23 nm),而且阳极氧化电压对该复合结构紫外吸收峰的相对峰强也有较大幅度的调制作用.

同理,图 6 为第二个系列各样品吸收带边区域光吸收特性的拟合曲线. 数据取自图 5 的光吸收谱. 由图 6(a)和(b)中的拟合曲线可见,在吸收带边附近的两个区域内,入射光能量 $h\nu$ 分别与 $(ah\nu)^2$ 和 $(ah\nu)^{1/2}$ 具有较好的线性关系. 这表明,间接光跃迁

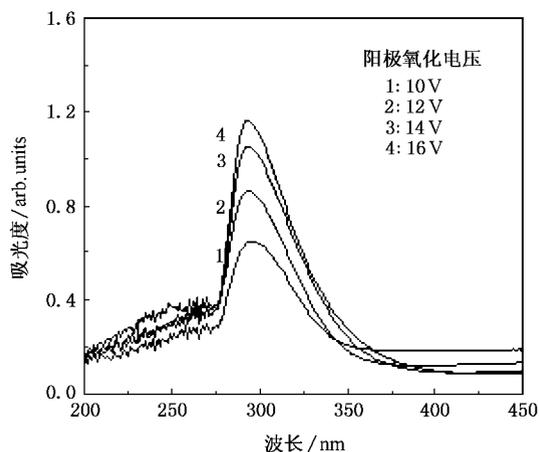


图 5 多孔 TiO₂/Al/SiO₂ 的 UV—VIS 光吸收谱

和直接光跃迁也同时存在于多孔 TiO₂/Al/SiO₂ 结构中,而与 TiO₂/SiO₂ 结构不同的是前者两种跃迁的光学带隙均变窄,分别约为 3.10 eV (见图 6(a))和 3.74 eV (见图 6(b)). 这正是导致多孔 TiO₂/Al/SiO₂ 复合结构紫外吸收峰红移的原因.

我们还考察了 Al 过渡层厚度对多孔 TiO₂/Al/SiO₂ 复合结构紫外光吸收特性的影响,测试结果如图 7 所示. 图中 1 和 3 依次对应样品中 Al 过渡层的沉积时间分别为 30 s、45 s 和 60 s. 阳极氧化电压均为 14 V,此外样品的其他工艺参数与前两个系列完全相同. 由图 7 可知,谱线 1、2 和 3 的紫外吸收峰位均在 293 nm 处,吸收峰相对强度分别约为 1.1、1.5 和 1.8,半高宽依次约为 47 nm、46 nm、41 nm. 总之,随着 Al 层沉积时间的延长,即 Al 层厚度的增加,多孔 TiO₂/Al/SiO₂ 复合结构的吸收峰相对强度逐渐增大,峰形依次变锐. 但 Al 过渡层的厚度并不

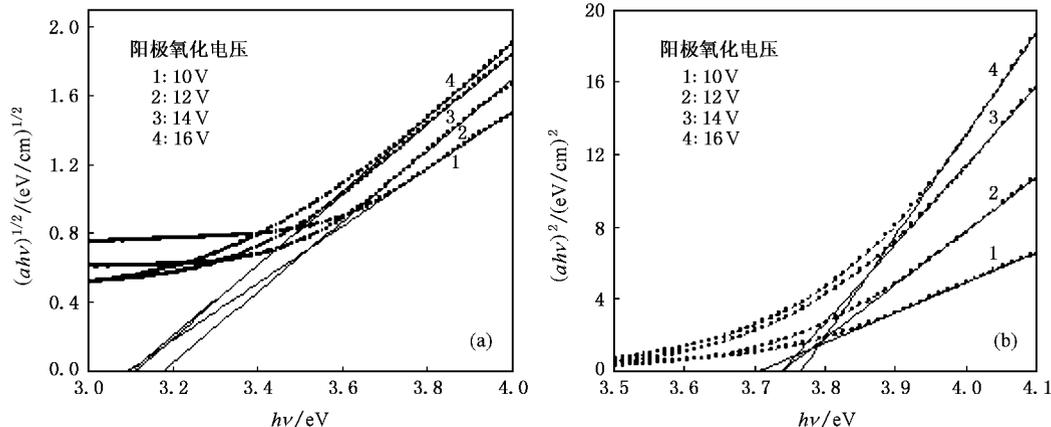


图 6 多孔 TiO₂/Al/SiO₂ 薄膜的 $(ah\nu)^2-h\nu$ 和 $(ah\nu)^{1/2}-h\nu$ 的拟合曲线

改变该复合结构的吸收峰位。

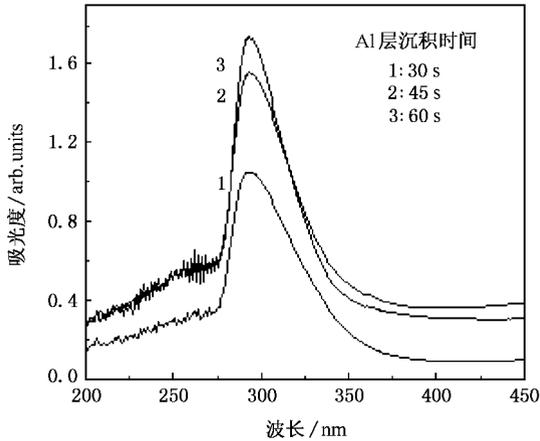


图 7 不同 Al 过渡层厚度的 $\text{TiO}_2/\text{Al}/\text{SiO}_2$ 的 UV—VIS 光吸收谱

4. 结 论

我们在 SiO_2 玻璃衬底上用脉冲激光沉积 (PLD) 技术, 分别沉积 Ti 和 Ti/Al 膜, 由电化学阳极氧化法成功制备了多孔 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 和 $\text{TiO}_2/\text{Al}/\text{SiO}_2$ 纳米复合结构. 其中 TiO_2 薄膜上的微孔阵列高度有序, 分布

均匀. 通过阳极氧化工艺条件 (如阳极氧化电压、电解液的选择和配比等) 来控制多孔 TiO_2 薄膜的结构参数 (如孔径、孔密度等). 本文重点考察了 Al 过渡层对多孔 TiO_2 薄膜光吸收特性的影响. 结果表明: 无 Al 过渡层的多孔 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 结构其紫外吸收峰在 270 nm 处, 且相对峰强并不受阳极氧化电压调节; 沉积 Al 过渡层后, 使多孔 $\text{TiO}_2/\text{Al}/\text{SiO}_2$ 复合结构的紫外吸收峰位比之前者发生较大红移, 频移量约为 23 nm, 并且阳极氧化电压对多孔 $\text{TiO}_2/\text{Al}/\text{SiO}_2$ 复合结构紫外吸收峰的相对峰强也有较大幅度的调制作用; 另外, 随着 Al 层沉积时间的延长, 即 Al 层厚度的增加, 多孔 $\text{TiO}_2/\text{Al}/\text{SiO}_2$ 复合结构的吸收峰强度逐渐增大, 峰形依次变锐, 但并不改变该复合结构的吸收峰位.

进一步分析了两种结构在吸收边附近的光跃迁特性. 结果表明, 间接光跃迁和直接光跃迁同时存在于多孔 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 结构和 $\text{TiO}_2/\text{Al}/\text{SiO}_2$ 结构中, 而不同的是后者两种跃迁的光学带隙较前者变窄, 从而导致多孔 $\text{TiO}_2/\text{Al}/\text{SiO}_2$ 复合结构紫外吸收峰位有较大的红移. 这些结果对基于多孔 TiO_2 的光伏电池和紫外光传感器的研究是非常有益的.

- [1] Zhou F, Liang K M, Wang G L 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 2863 (in Chinese) [周 锋、梁开明、王国梁 2006 物理学报 **54** 2863]
- [2] Zhang Y, Tang C Q, Dai J 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 323 (in Chinese) [张 勇、唐超群、戴 君 2006 物理学报 **54** 323]
- [3] Huang H, Luo H J, Yao X 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 1881 (in Chinese) [黄 晖、罗宏杰、姚 熹 2002 物理学报 **51** 1881]
- [4] Lin Y J, Wang L, Chiu W Y 2006 *Thin Solid Films* **511-512** 199
- [5] Lancelle-Beltran E, Prené P, Boscher C, Belleville P, Buvat P, Lambert S, Guillet F, Boissière C, Grosso D, Sanchez C 2006 *Chem. Mater.* **18** 6152
- [6] Yang H, Yu C Z, Song Q L, Xia Y Y, Li F Y, Chen Z G, Li X H, Yi T, Huang C H 2006 *Chem. Mater.* **18** 5173
- [7] Waldauf C, Morana M, Denk P, Schilinsky P, Coakley K, Choulis S A, Brabec C J 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 233517
- [8] Hu L H, Dai S Y, Wang K J 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 1914 (in Chinese) [胡林华、戴松元、王孔嘉 2005 物理学报 **54** 1914]
- [9] Dai S Y, Kong F T, Hu L H, Shi C W, Fang Q X, Pan X, Wang K J 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 1919 (in Chinese) [戴松元、孔凡太、胡林华、史成武、方琴霞、潘 旭、王孔嘉 2005 物理学报 **54** 1919]
- [10] Xu W W, Dai S Y, Fang Q X, Hu L H, Kong F T, Pan X, Wang K J 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 5943 (in Chinese) [徐炜炜、戴松元、方琴霞、胡林华、孔凡太、潘 旭、王孔嘉 2005 物理学报 **54** 5943]
- [11] Francioso L, Presicce D S, Siciliano P, Ficarella A 2007 *Sensors and Actuators B* **123** 516
- [12] Su P G, Huang L N 2007 *Sensors and Actuators B* **123** 501
- [13] Zeng LY, Dai S Y, Wang K J, Shi C W, Kong F T, Hu L H, Pan X 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 53 (in Chinese) [曾隆月、戴松元、王孔嘉、史成武、孔凡太、胡林华、潘 旭 2006 物理学报 **54** 53]
- [14] Aroutiounian V M, Arakelyan V M, Shahnazaryan G E, Stepanyan G M, Khachatryan E A, Wang H L, Turner J A 2006 *Solar Energy* **80** 1098
- [15] Gong D, Grimes C A, Varghese O K, Hu W C, Singh R S, Chen Z, Dickey E C 2001 *J. Mater. Res.* **16** 3331
- [16] Paulose M, Shankar K, Varghese O K, Mor G K, Hardin B, Grimes C A 2006 *Nanotechnology* **17** 1
- [17] Zhu K, Neale N R, Miedaner A, Frank A J 2007 *NanoLetters* **7** (1) 69
- [18] Quan X, Yang S G, Ruan X L, Zhao H M 2005 *Environ. Sci. Technol.* **39** 3770
- [19] Eu S, Hayashi S, Uemeyama T, Oguro A, Kawasaki M, Kadota N, Matano Y, Imahori H 2007 *J. Phys. Chem. C* **111** 3528
- [20] Neale N R, Kopidakis N, Lagemaat J V D, Grätzel M, Frank A J 2005 *J. Phys. Chem. B* **109** 23183

- [21] Sabataityte J , Oja I , Lenzmann F , Volobujeva O , Krunk M 2006 *C. R. Chimie* **9** 708
- [22] Shen X C 1992 *Semiconductor Optics* (Beijing : Science Press) p53 (in Chinese) [沈学础 1992 半导体光学 (北京 科学出版社) 第 53 页]
- [23] Serpone N , Lawless D , Khairutdinov R 1995 *J. Phys. Chem.* **99** 16646
- [24] Cui Y F , Yuan Z H 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 5173 (in Chinese) [崔永锋、袁志好 2006 物理学报 **55** 5173]

Investigation of the UV absorption of porous TiO₂/Al/SiO₂ nanostructures *

Ma Bao-Hong¹⁾ Li Yan¹⁾ Wang Cheng-Wei^{1,2)†} Wang Jian¹⁾ Chen Jian-Biao¹⁾ Liu Wei-Min²⁾

¹⁾ College of Physics and Electronic Engineering , Northwest Normal University , Lanzhou 730070 , China)

²⁾ State Key Laboratory of Solid Lubrication , Lanzhou Institute of Chemical Physics , Chinese Academy of Sciences , Lanzhou 730000 , China)

(Received 25 May 2007 ; revised manuscript received 5 June 2007)

Abstract

The porous TiO₂/SiO₂ and TiO₂/Al/SiO₂ nanostructures are successfully fabricated by anodic oxidation of titanium or titanium/aluminum thin films deposited on transparent SiO₂ glass substrates with pulsed laser deposition (PLD) technique. The optically transparent titania films , with highly ordered and uniformly arrayed pores are characterized by field emission scanning electron microscope (FESEM). The influence of Al buffer layer on the optical absorption of the porous TiO₂ thin films was investigated. The results show that without Al buffer layer the UV absorption peak of the porous TiO₂ films was fixed at 270 nm and the intensity of absorption peak was not modulated by the anodic potential. However , with an Al buffer layer , the UV absorption peak will shift to 293 nm , and the intensity of absorption peak was not only modulated by anodic potential , but also sensitively influenced by the thickness of Al buffer layer. Moreover , the optical transition property of the two nanostructures at the absorption edge was analysed.

Keywords : porous TiO₂ thin film , anodic oxidation , UV absorption

PACC : 7865M , 7850G , 4270G

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10774121) , the Foundation of Northwest Normal University , Gansu Province , China (Grant Nos. NWNNU-KJCXGC-03-22 and NWNNU-QN-05-27).

† Corresponding author. E-mail : cwwang@nwnu.edu.cn