

文章编号: 1000-324X(2006)02-0453-06

## 纳米 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ 异质结薄膜电极的制备和表征

唐一文<sup>1</sup>, 陈志钢<sup>1,2</sup>, 张丽莎<sup>1</sup>, 贾志勇<sup>1</sup>, 张新<sup>1</sup>

(1. 华中师范大学纳米科技研究院, 武汉 430079; 2. 复旦大学先进材料实验室, 上海 200433)

**摘要:** 通过阴极还原在纳米  $\text{TiO}_2$  膜上电沉积  $\text{Cu}_2\text{O}$ , 获得了  $p\text{-Cu}_2\text{O}/n\text{-TiO}_2$  异质结电极. 研究了沉积温度对  $\text{Cu}_2\text{O}$  膜厚、纯度和形貌的影响, 制备出纯度较高、粒径为 40~50nm 的  $\text{Cu}_2\text{O}$  薄膜. 纳米  $\text{Cu}_2\text{O}$  膜在 200°C 烧结后透光性最好, 禁带宽度为 2.06eV. 光电化学测试表明纳米  $p\text{-Cu}_2\text{O}/n\text{-TiO}_2$  异质结电极呈现较强的  $n$ -型光电流响应并且能够提高光电转换效率.

**关键词:** 氧化亚铜薄膜; 二氧化钛膜; 异质结电极; 光电化学

**中图分类号:** O646; O484; O649 **文献标识码:** A

### 1 引言

氧化亚铜是能被可见光激发的半导体材料, 其禁带宽度约为 2.0eV, 无毒, 制备成本低, 理论利用效率较高 (9%~11%)<sup>[1,2]</sup>. 据估计, 只要达到 5% 的转换效率,  $\text{Cu}_2\text{O}$  在太阳能电池上的应用就会有较高的经济价值<sup>[3]</sup>. 大量实验表明, 多晶态的  $\text{Cu}_2\text{O}$  可反复使用而不会被还原为  $\text{Cu}(0)$  或氧化成  $\text{Cu}(\text{II})$ , 即稳定性很好, 因此  $\text{Cu}_2\text{O}$  是一种应用潜力很大的太阳能半导体材料<sup>[1,4]</sup>. Hara 利用  $\text{Cu}_2\text{O}$  最早实现了可见光照下催化分解水, 并且经过 1900h 后性能也没有明显的衰减<sup>[4]</sup>.  $\text{Cu}_2\text{O}$  薄膜作为光电极应用于太阳能电池也备受关注<sup>[3,5,6]</sup>, 但是至今为止获得的光电转换效率较低 (<1%). 目前, 实现  $\text{Cu}_2\text{O}$  的  $n$  型掺杂很困难, 因而也难以制备  $\text{Cu}_2\text{O}$  同质结电池<sup>[7]</sup>. 当前的研究致力于制备具有 Schottky 势垒的或异质结的  $\text{Cu}_2\text{O}$  太阳能电池, 例如  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$  的 Schottky 势垒电池、 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$  和  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CdO}$  异质结电池等都有报道<sup>[7,8]</sup>. 本文研究在多孔纳米  $\text{TiO}_2$  薄膜上电沉积纳米  $\text{Cu}_2\text{O}$  膜, 并对纳米  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$  异质结薄膜进行了表征.

### 2 实验

按照文献<sup>[9]</sup>报道的方法, 在透明导电玻璃 (TCO: 普通玻璃表面有一层掺 F 的  $\text{SnO}_2$ , 电阻 10Ω/□, 日本 Asahi 公司) 上沉积一层 2~3μm 厚的多孔纳米  $\text{TiO}_2$  薄膜, 然后将其在 450°C 烧结 30min. 采用三电极电解池, 以  $\text{TiO}_2/\text{TCO}$  为工作电极, 铂片为辅助电极, 饱和甘汞电极作参比电极, 用二次蒸馏水配置的  $\text{CH}_3\text{COONa}$ (0.1mol/L) 和  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}$ (0.02mol/L)

收稿日期: 2005-03-07, 收到修改稿日期: 2005-05-09

基金项目: 国家自然科学基金 (20207002); 教育部留学回国人员科研启动基金

作者简介: 唐一文 (1968-), 女, 博士, 副教授. E-mail: ywtang@phy.cnu.edu.cn;

混合液为电解液. 电解池置于恒温槽中, 并不断搅拌. 利用 263A 型恒电位 / 电流仪 (美国, Princeton Applied Research) 在  $-245\text{mV}(vs\ \text{SCE})$  沉积  $\text{Cu}_2\text{O}$  薄膜 [2].

采用 Talysurf CCI 3000 台阶仪 (英国, Taylor Hobson 公司) 测量薄膜的厚度; 并用 XSAM800 型电子能谱仪 (英国, Kratos 公司) 分析表面元素含量及铜的结合态, 光电子由  $\text{MgK}\alpha(1253.6\ \text{eV})$  X 射线激发; 用 JSM-6700F 扫描电镜 (日本, JEOL) 观察薄膜表面形貌; 将样品在不同温度下烧结 30min 后, 使用 UV-2550 紫外与可见光分光光度计 (日本, Shimadzu 公司) 测量薄膜的光谱透过率. 光电化学实验采用带石英窗口的三电极电解池, 工作电极为纳米  $p\text{-Cu}_2\text{O}/n\text{-TiO}_2$  异质结电极, 对电极为 Pt 片, 参比电极为饱和甘汞电极 (SCE), 文中所报电位均相对于此参比电极, 电解液为用丙烯碳酸酯 (PC) 配制的  $0.3\text{mol/L}\ \text{KI}$  和  $0.03\text{mol/L}\ \text{I}_2$  溶液. 以太阳光模拟器 (美国, Oriol 公司) 为外照光源. 电化学实验均在室温下完成, 单扫伏安实验在 263A 型恒电位 / 电流仪上进行.

### 3 结果和讨论

图 1 给出了不同池温、时间与  $\text{Cu}_2\text{O}$  膜厚关系图. 刚开始沉积时, 由于多孔纳米  $\text{TiO}_2$  薄膜的表面积大, 沉积速度都较大;  $3\sim 5\text{min}$  后,  $\text{Cu}_2\text{O}$  已将纳米  $\text{TiO}_2$  表面的空隙填满, 形成浅黄色薄膜, 导致电极面积快速减小, 同时由于产生了浓差极化和电化学极化, 因此沉积速度都快速减小. 另外, 温度对沉积速度也有明显的影响, 当沉积 30min 后, 池温为  $0^\circ\text{C}$  时膜厚几乎不再增加, 保持在约  $60\text{nm}$ , 然而当池温为  $30^\circ\text{C}$ 、 $45^\circ\text{C}$  和  $60^\circ\text{C}$  时, 沉积速度分别为  $3.5$ 、 $3.6$  和  $8.3\text{nm}/\text{min}$ . 这是因为池温升高, 电极反应的液相传质过程和电化学反应都加快, 从而有利于  $\text{Cu}_2\text{O}$  膜的电沉积. 沉积动力学表明了膜厚随着温度和时间的增加而变厚.

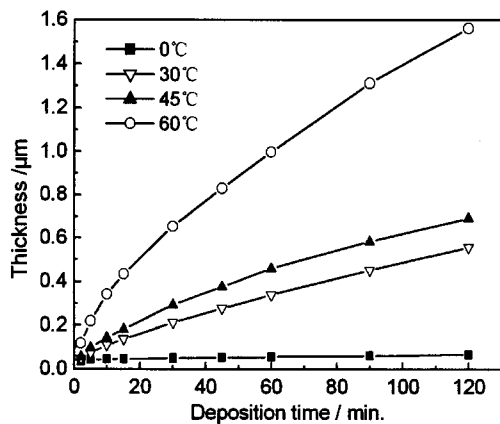


图 1 不同池温和沉积时间的  $\text{Cu}_2\text{O}$  膜厚  
Fig. 1 Different thickness of  $\text{Cu}_2\text{O}$  films deposited at various bath temperatures and time

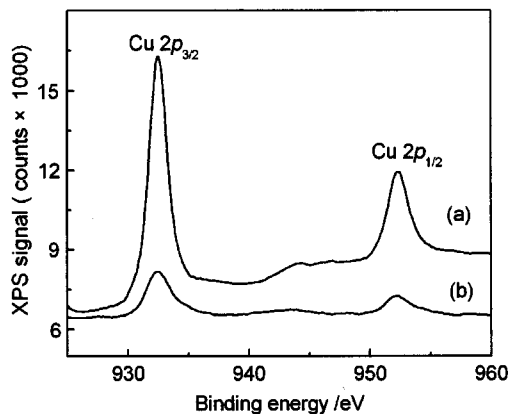


图 2 不同温度沉积的  $\text{Cu}_2\text{O}$  膜  $\text{Cu}2p$  谱图  
Fig. 2  $\text{Cu}2p$  X-ray photoemission spectra of  $\text{Cu}_2\text{O}$  thin films deposited at different bath temperatures (a)  $60^\circ\text{C}$ ; (b)  $0^\circ\text{C}$

图 2 给出了池温为  $0$  和  $60^\circ\text{C}$  时电沉积的  $\text{Cu}_2\text{O}$  膜的 XPS 能谱图. 可看出二个在  $932.5$ 、 $952.4\text{eV}$  处的峰, 分别相应于  $\text{Cu}_2\text{O}$  的  $\text{Cu}2p_{3/2}$  和  $\text{Cu}2p_{1/2}$  结合能, 并且池温越高, 峰越强. 特别是在  $\text{Cu}2p_{3/2}$  和  $\text{Cu}2p_{1/2}$  峰之间没有伴峰, 表明没有或很少  $\text{Cu}$  和  $\text{CuO}$  共存在  $\text{Cu}_2\text{O}$  膜中, 说明了用这种方法能在较宽的温度范围沉积纯度较高的  $\text{Cu}_2\text{O}$  膜.

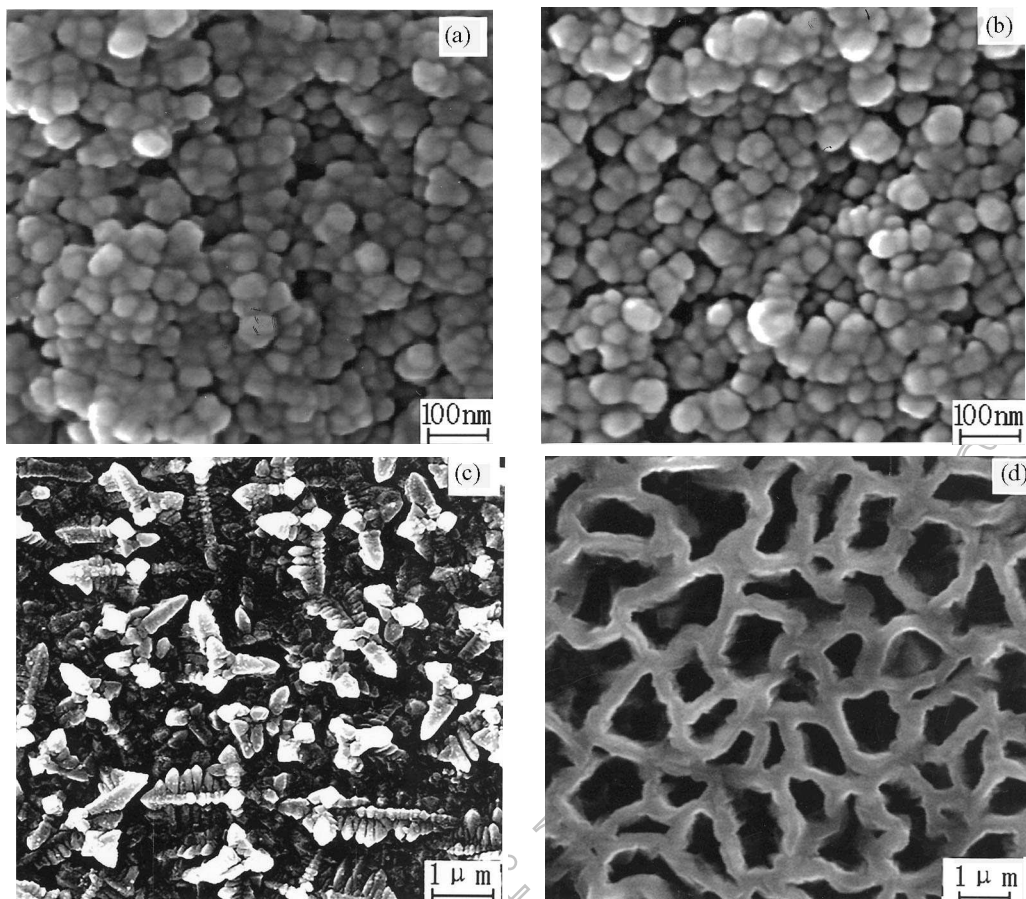


图 3 不同温度沉积的  $\text{Cu}_2\text{O}$  膜的表面形貌

Fig. 3 SEM photographs of  $\text{Cu}_2\text{O}$  films deposited at various bath temperatures

(a)  $0^\circ\text{C}$ ; (b)  $30^\circ\text{C}$ ; (c)  $45^\circ\text{C}$ ; (d)  $60^\circ\text{C}$

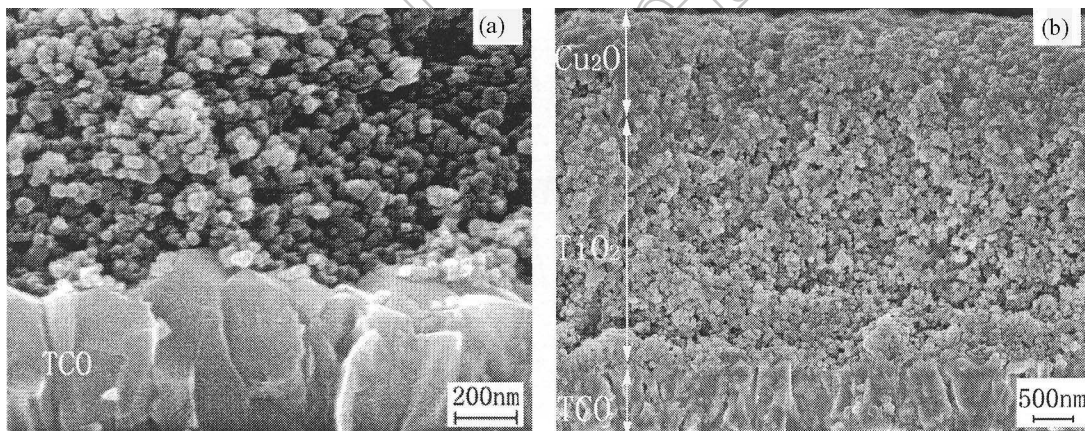


图 4  $\text{TiO}_2/\text{TCO}$ (a) 和  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2/\text{TCO}$ (b) 断面形貌

Fig. 4 Cross section of  $\text{TiO}_2/\text{TCO}$ (a) and  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2/\text{TCO}$ (b)

图 3 为在不同池温下沉积 2h 的  $\text{Cu}_2\text{O}$  膜的表面形貌. 在 0 和  $30^\circ\text{C}$  的样品中可看到 40~50nm 球形  $\text{Cu}_2\text{O}$  微粒. 随着池温的进一步升高,  $\text{Cu}_2\text{O}$  微粒开始长大, 在  $45^\circ\text{C}$  下沉积

时, 出现了如图 3(c) 所示的典型晶枝结构, 粒径约为 200~500nm. 当池温升到 60°C 时, 200~500nm 微粒堆积在一起, 组成如图 3(d) 所示的多孔网络结构, 孔径约为 1~2 $\mu$ m, 这可能是池温升高后, 沉积速度加快, 晶枝进一步生长连接成环形. 因此, 为了得到纳米晶 Cu<sub>2</sub>O 膜, 池温必须控制在 0~30°C.

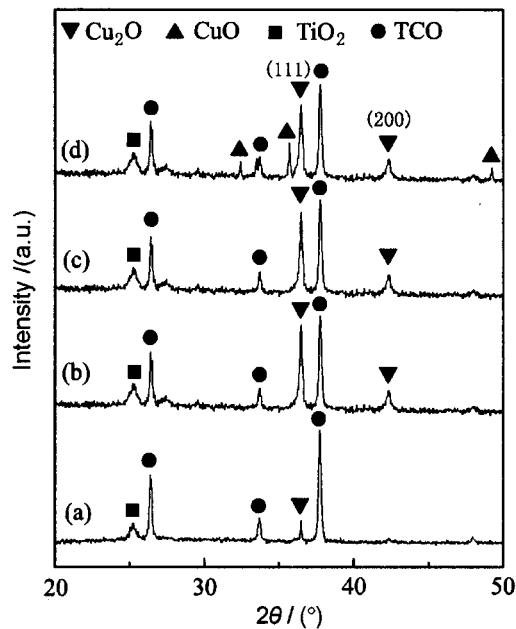


图 5 0°C(a)、30°C(b) 新制的 Cu<sub>2</sub>O 薄膜和 300°C(c)、400°C(d) 烧结后 Cu<sub>2</sub>O 薄膜的 XRD 谱图

Fig. 5 XRD patterns for the Cu<sub>2</sub>O films prepared at 0°C (a) and 30°C (b) and for the Cu<sub>2</sub>O films prepared at 30°C for 2h annealed at 300°C (c) and 400°C (d)

衍射峰. 将 Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub> 样品 (30°C 沉积 2h) 在空气中 300 和 400°C 烧结 30min, 它们的 X 射线衍射图谱见图 5(c) 和 (d). 300°C 烧结后样品的衍射峰没有明显变化; 然而 400°C 烧结后, 明显出现了几个属于 CuO 的衍射峰, 这说明高于 300°C 烧结会导致 Cu<sub>2</sub>O 的氧化.

原始的和经不同温度烧结的 Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub> 样品 (30°C 沉积 2h) 的透射光谱见图 6. 测试中, 用 TiO<sub>2</sub>/TCO 作为参比样品. 从图中可以看出, 随着波长往短波方向减少, 样品的透射率随之减小, 200°C 烧结的样品相对于其他的样品具有更高的透射率. 这可能是因为相对于原始样品, 200°C 烧结后薄膜具有更高的致密度, 有利于光透过; 但在 300°C 或更高温度烧结后, 部分纳米微粒变得不规则或者团聚长大, 增加了对光的散射<sup>[5]</sup>. 对于直接带隙半导体, 吸收系数  $\alpha$  满足方程  $(\sigma h\nu)^2 = A(h\nu - E_g)$  ( $\sigma$  为吸收系数,  $h\nu$  是光子能量,  $E_g$  为半导体带隙,  $A$  为与材料有关的常数)<sup>[6]</sup>. 为了确定吸收边, 将未经热处理的原始样品的透射光谱进行处理; 并作  $(\sigma h\nu)^2 \sim h\nu$  的关系曲线, 可以求得  $E_g=2.06\text{eV}$ , 烧结后样品的  $E_g$  几乎不变.

为了观察纳米 Cu<sub>2</sub>O 和 TiO<sub>2</sub> 微粒之间的接触情况, 图 4 给出了 TiO<sub>2</sub>/TCO 和 Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub>/TCO(30°C 沉积) 的断面形貌.

从图 4(a) 可看到沉积 Cu<sub>2</sub>O 前, 粒径约为 30nm 的 TiO<sub>2</sub> 微粒组成多孔薄膜; 由图 4(b) 可看出沉积 Cu<sub>2</sub>O 后, 薄膜断面明显分为两层, 上层是由 40~50nm Cu<sub>2</sub>O 微粒紧密堆积在一起组成的膜, 在下层 TiO<sub>2</sub> 和上层 Cu<sub>2</sub>O 之间有一个过渡区, 从下到上小孔明显减少, EDAX 分析进一步表明了 TiO<sub>2</sub> 层中部含 Cu、Ti、O 的原子数目分别为: 17.47%、23.85%、58.68%, 这些都表明了 Cu<sub>2</sub>O 填充到 TiO<sub>2</sub> 层的小孔中, 导致 Cu<sub>2</sub>O 和 TiO<sub>2</sub> 在纳米尺度犬牙交错, 极大地增加了 Cu<sub>2</sub>O 和 TiO<sub>2</sub> 之间的接触面积, 有利于载流子在纳米 Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub> 异质结间的转移.

图 5(a) 和 (b) 给出了 0 和 30°C 沉积的 Cu<sub>2</sub>O 膜的 X 射线衍射图谱. 除了 TCO 衬底和 TiO<sub>2</sub> 的衍射峰外, 36.419°、42.298° 的峰分别相应于 Cu<sub>2</sub>O 晶体的 (111) 和 (200) 晶面的衍射峰, 并且衍射峰随着池温的升高而增强, 同时也没有检测出 Cu 和 CuO 的衍射峰.

为了观察载流子转移、光电流与外加电势的关系, 在  $-0.5 \sim 0.7\text{V}$  (*vs* SCE) 范围内, 用三电极体系测定了纳米  $p\text{-Cu}_2\text{O}/n\text{-TiO}_2$  异质结电极 ( $30^\circ\text{C}$  电沉积 2h, 空气中  $200^\circ\text{C}$  烧结 30min) 在模拟太阳光 (光强  $53\text{mW}/\text{cm}^2$ ) 激发下光电流随外加电势变化的关系, 如图 7 所示. 尽管  $\text{Cu}_2\text{O}$  是  $p$  型, 但是纳米  $p\text{-Cu}_2\text{O}/n\text{-TiO}_2$  异质结电极呈现了典型的  $n$  型光响应, 暗电流在电势高于  $0.3\text{V}$  时才开始出现, 但是光电流在  $0\text{V}$  时就出现了. 单纯的  $\text{TiO}_2$  电极在白光照射下只有极其微弱的  $n$  型光响应, 这说明了光电流基本上是纳米  $\text{Cu}_2\text{O}$  产生的. 对于纳米  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$  电极, 空间电荷区分别存在于  $\text{Cu}_2\text{O}/$  电解液、 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$  界面. 对于已扩散到  $\text{Cu}_2\text{O}$  表面的光生电子, 存在一个竞争转移: 转移到电解液或者转移到  $\text{TiO}_2$ , 由于异质结电极呈现典型的  $n$  型光响应, 表明了后者是主要的. 这可能是由于相对于  $\text{TiO}_2$  导带,  $\text{Cu}_2\text{O}$  具有更负的导带位置; 另外在纳米尺度犬牙交错的  $\text{Cu}_2\text{O}$  与  $\text{TiO}_2$  之间具有极大的接触面积. 因此在白光激发下, 电子和空穴能很快扩散到纳米  $\text{Cu}_2\text{O}$  表面, 其中空穴被电解质消除, 而光生电子迅速地注入  $\text{TiO}_2$  导带, 然后被收集并通过外电路流向对电极. 这种载流子转移的机理类似于染料敏化纳米  $\text{TiO}_2$  电池<sup>[10]</sup> 和  $\text{CdS}$ 、 $\text{PbS}$ <sup>[11]</sup> 等敏化宽带隙半导体微粒.

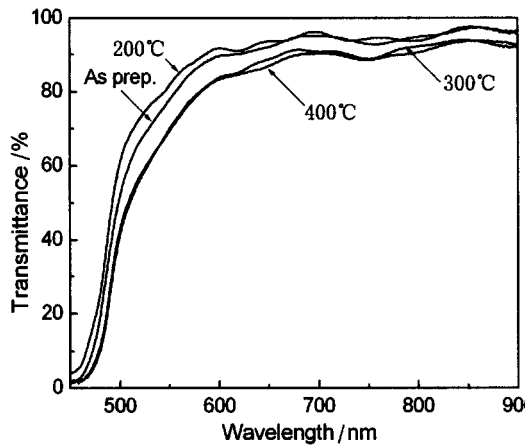


图 6 不同温度烧结的  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$  膜的光吸收  
Fig. 6 Optical transmission spectra of the  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$  annealed at different temperatures

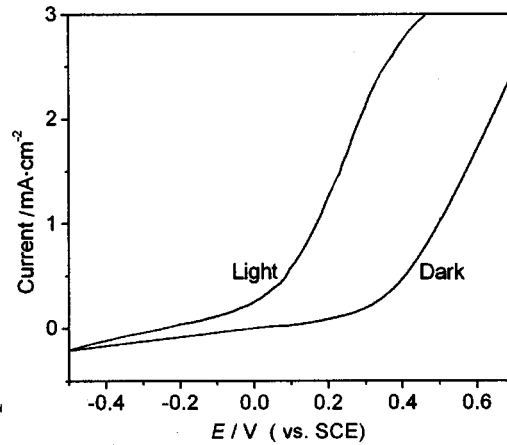


图 7  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$  异质结电极光电流与电极电势关系曲线  
Fig. 7 Photocurrent *vs*  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$  potential plots

可以看出纳米  $p\text{-Cu}_2\text{O}/n\text{-TiO}_2$  异质结电极具有四个明显的优点: 第一, 由于  $\text{Cu}_2\text{O}$   $2.0\text{eV}$  的带隙适合对可见光吸收, 从而将  $\text{TiO}_2$  纳米晶网络电极的光响应从紫外区扩展到可见区, 提高了对太阳光的利用效率; 第二, 光生载流子能够很快从纳米  $\text{Cu}_2\text{O}$  本体扩散到表面; 第三, 由于  $\text{Cu}_2\text{O}$  导带位置高于  $\text{TiO}_2$  的导带位置和它们之间极大的接触面积,  $\text{Cu}_2\text{O}$  产生的光生电子能很快转移到  $\text{TiO}_2$  的导带上, 降低了  $\text{Cu}_2\text{O}$  上电子空穴对复合的几率, 增加了向电极传输的光生电子的密度, 从而使光电转换效率提高; 第四,  $\text{Cu}_2\text{O}$  及  $\text{TiO}_2$  之间形成的能垒能阻止  $\text{TiO}_2$  激发的光生载流子反向转移到电解液, 减少了电极 / 溶液界面上的法拉第电流, 提高了阳极光电流的响应. 所以, 和单一半导体电极相比, 这种结构提高了阳极光电流响应的稳定性, 也能够改善对太阳光的利用效率.

## 4 结论

采用电沉积方法在 TiO<sub>2</sub> 膜上得到了纯度高的 Cu<sub>2</sub>O 膜, 池温对沉积 Cu<sub>2</sub>O 膜的生长动力学有很大的影响, 只有在不高于 30°C 的温度下才能沉积得到致密的纳米晶 Cu<sub>2</sub>O 薄膜, 光学测量结果表明, 200°C 烧结后纳米 *p*-Cu<sub>2</sub>O/*n*-TiO<sub>2</sub> 异质结电极具有较高的透光性, 光电化学测试表明纳米 *p*-Cu<sub>2</sub>O/*n*-TiO<sub>2</sub> 异质结电极具有强烈的 *n* 型光响应, 能够提高光电转换效率.

## 参考文献

- [1] de Jongh P E, Vanmaekelbergh D, Kelly J J. *J. Electrochem. Soc.*, 2000, **147**: 486–489.
- [2] 陈志钢, 唐一文, 贾志杰, 等 (Chen Zhi-Gang, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2005, **20(2)**: 367–372.
- [3] Georgieva V, Risov M. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2002, **73**: 67–73.
- [4] Hara M, Kondo T, Komoda M, *et al.* *Chem. Commun.*, 1998: 357–358.
- [5] Yoon K H, Choi W J, Kang D H. *Thin solid films*, 2000, **372**: 250–256.
- [6] Mahalingam T, Chitra J S P, Ravi G, *et al.* *Surf. Coat. Tech.*, 2003, **168**: 111–114.
- [7] Musa A O, Akomolafe T, Carter M J, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 1998, **51**: 305–316.
- [8] Trivich U, Wang E Y, Komp R J, *et al.* Proc.13th IEEE Photovoltaic Spec. Conf., Washington, IEEE, New York, 1978.174–183.
- [9] Nazeeruddin M K, Kay A, Rodicio I, *et al.* *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, **115**: 6382–6390.
- [10] Kalyanasundaram K, Gratzel M. *Coordin. Chem. Rev.*, 1998, **77**: 347–414.
- [11] Vogel R, Hoyer P, Weller H. *J. Phys. Chem.*, 1994, **98**: 3183–3188.

## Preparation and Characterization of Nanocrystalline Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub> Heterojunction Film Electrode

TANG Yi-Wen<sup>1</sup>, CHEN Zhi-Gang<sup>1,2</sup>, ZHANG Li-Sha<sup>1</sup>, JIA Zhi-Yong<sup>1</sup>, ZHANG Xin<sup>1</sup>

(1. Institute of Nano-science and Technology, Central China Normal University, Wuhan 430079, China; 2. Laboratory of Advanced Materials, Fudan University, Shanghai 200433, China)

**Abstract:** This paper introduced the electrochemical deposition of Cu<sub>2</sub>O thin films on TiO<sub>2</sub> films by cathodic reduction to form *p*-Cu<sub>2</sub>O/*n*-TiO<sub>2</sub> heterostructure electrode. The effects of bath temperature on film thickness, purity and morphology of Cu<sub>2</sub>O films were studied. Pure spherically shaped Cu<sub>2</sub>O grains with 40~50nm diameter were obtained. It is found that annealing at 200°C can improve the spectral transmittance of the Cu<sub>2</sub>O film and the film has a band gap of 2.06eV. The measurements of photoelectrochemical behavior of the nanocrystalline *p*-Cu<sub>2</sub>O/*n*-TiO<sub>2</sub> heterostructure electrode show that such heterostructure electrode produces strong *n*-type spectral response and can improve the photoelectron conversion efficiency.

**Key words** cuprous oxide thin film; TiO<sub>2</sub> film; heterojunction electrode; photoelectrochemistry