

用于紫外光传感器的透明纳米TiO₂薄膜的制备

付姚 曹望和*

(大连海事大学光电子技术研究所, 大连 116026. * 联系人, E-mail: whcao@online.ln.cn)

摘要 采用溶胶-凝胶法于不同温度下制备出了不同厚度、均匀透明、机械性能和光电特性稳定的TiO₂多孔纳米薄膜。光电测试结果表明, 焙烧温度和膜厚能够显著影响薄膜电极的光电特性。450 °C焙烧制得的电极由结晶度高、光电活性相对较强的锐钛矿相构成, 其光电流最大。低于此温度, 薄膜结晶度较差, 膜内缺陷较多, 不利于光生载流子的传输; 而高于此温度, 薄膜因发生由锐钛矿到金红石的相变, 使得光电活性相对较弱的金红石含量不断增大, 从而降低了光电流。膜厚的增加有利于提高紫外光的吸收强度从而提高电极的光电活性, 但过厚的膜厚将加大光生电子-空穴对的复合几率, 引起电极光电活性的降低。另外, 薄膜电极的紫外光电流响应灵敏度和光生电流稳定性与电极电位有关。电位为 0.4 V时, 光电流趋于饱和, 其强度为 30.8 μA, 光电响应时间约 1 s, 基本具备了在紫外光传感器方面应用的性能。

关键词 特种功能无机非金属材料 纳米TiO₂薄膜 光电特性 紫外光传感器

纳米TiO₂是一种非常重要的无机半导体功能材料, 其禁带宽度为 3.0~3.2, 对紫外光具有显著的选择吸收性, 因此, 被广泛应用与光催化、太阳能电池、紫外光吸收涂层等领域, 人们对此也作了大量研究和报道^[1~3]。但是, 关于TiO₂纳米薄膜在紫外光吸收方面, 特别是紫外光电转换方面应用于器件的研究为数极少, 几乎未见报道。我们的研究表明, 纳米TiO₂只吸收紫外光的独特吸收特性正好可以用于制备紫外光传感器, 所制备的传感器将具有传统硅基紫外光传感器无法比拟的优点: () TiO₂较宽的禁带宽度决定了其对可见光的响应几乎为 0, 而对波长小于 340 nm的紫外光则具有很大的响应度^[4], 这一特性使其适用于在红外和可见光背景下进行的紫外光探测, 所以不仅具有很强的抗干扰能力, 而且灵敏度和分辨率会很高; () TiO₂的化学稳定性好、耐腐蚀、耐高温^[5], 适合于恶劣环境中的使用, 可广泛应用于紫外天文学、燃烧工程、火焰探测、导弹尾焰探测等领域。而且, 作为一种半导体器件, 利用纳米TiO₂薄膜制备的紫外光传感器还将具有体积小、响应快、灵敏度高优点, 便于实现传感器的多功能化、智能化^[6], 因此具有非常高的研究价值。要实现纳米TiO₂传感器, 首先必须制备出透光性好、机械性高、比表面积大、紫外光电响应迅速、光电特性稳定的TiO₂薄膜, 而且这也是至关重要的。本文采用溶胶-凝胶法于不同温度下制备出了不同厚度、透明牢固的纳米多孔TiO₂薄膜, 并对其紫外光电特性进行了系统研究, 为进一步研究TiO₂纳米薄膜紫外光传感器的整机提供

了可靠的实验依据。

1 实验

() 溶胶及薄膜的制备。以钛酸四丁酯(Ti(OC₄H₉)₄, 化学纯)为前驱体。将钛酸四丁酯和二乙醇胺溶于无水乙醇(占总量的 60%), 搅拌 60 min得到混合溶液。另将去离子水与无水乙醇(占总量的 40%)混和均匀后, 于不断搅拌下逐滴滴入到上述混合液中, 滴加结束后继续搅拌 60 min, 得到均匀、透明的淡黄色TiO₂溶胶。实验中, 各组分体积比为钛酸四丁酯 无水乙醇 去离子水 二乙醇胺 = 20 100 1 6。

分别以导电玻璃(8Ω/ , 用于光电测试)、石英玻璃(用于吸收光谱测试)和普通玻璃(用于形貌测试)为基片采用浸渍-提拉法制膜。基片经丙酮和质量分数为 10%的NaOH溶液超声清洗 20 min后, 于除油剂(NaOH, 76 g/L; Na₃PO₄, 26 g/L; Na₂CO₃, 30 g/L)中煮沸, 然后在沸腾的去离子水中清洗干净并自然凉干。用自制的拉膜机(速度精度 10 μm/s)提拉制膜, 提拉速度 2 mm/s, 每次拉膜后将基片放入温度为 120 °C的烘箱中干燥 20 min, 即完成一次涂膜过程。通过增加涂膜次数, 获得了不同厚度的初始薄膜样品。剩余溶胶经 70 °C干燥、研碎后, 同初始薄膜样品同时放入电阻炉中, 于不同温度下焙烧 60 min。之后样品随炉冷却至室温, 即得到不同焙烧温度下制得的均匀透明的TiO₂薄膜及相应粉晶样品。

() 薄膜的表征及光电性能测试。用日本岛津SHIMADZU X射线衍射仪-6000型(CuKα)进行粒度

估算和晶相分析. 通过美国 DINA-mo-3 原子力显微镜 (AFM) 进行表面形貌分析. 利用 Model V-550 紫外可见分光光度计测得样品吸收光谱.

制得的薄膜电极与 232 型饱和甘汞电极和铂丝电极一起组成标准三电极体系光电化学电池进行光电特性研究, 以等体积的 $C_8H_5KO_4$ (0.2 mol/L) 和 NaOH (0.2 mol/L) 混合液为电解液. 由 CMBP-1 型双恒电位仪提供恒电位, 并检测光生电流. 光源为经聚焦的 150 W 氙灯, 由 TiO_2 膜面一侧入射, 薄膜受光面积 1 cm^2 , 辐照白光功率密度 110 mW/cm^2 .

2 结果与讨论

2.1 晶相及形貌分析

由于所制备的薄膜厚度有限, 其衍射峰受玻璃基底的影响而无法分辨. 因此, 为了研究焙烧温度对薄膜电极晶相的影响, 采用了制备条件与薄膜电极相同的纳米粉晶进行 XRD 测试, 其结果如图 1 所示. 从图中可以看出, 焙烧温度可以显著影响薄膜的晶相及微结构. 350 焙烧的样品, 其 XRD 曲线上出现了微弱的锐钛矿相特征峰, 表明粉末已由无定形结构逐渐向锐钛矿相转变. 450 焙烧的样品为纯锐钛矿相, 并且其衍射峰更加尖锐, 说明晶化程度有所增强. 550 焙烧的样品, XRD 曲线上出现较强的金红石相特征峰, 粉体已开始发生相变. 650 焙烧的样品锐钛矿相已完全消失, 粉体全部转化为金红石相. 借助谢乐公式, 算得不同焙烧温度下制备的粉晶样

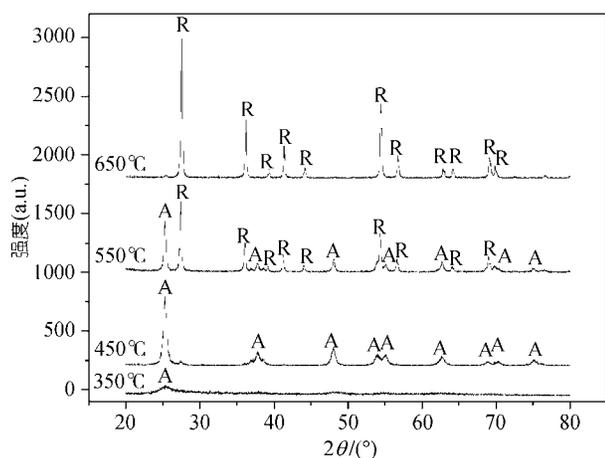


图 1 不同温度焙烧 1 h 的 TiO_2 纳米粉晶 XRD 图谱 ($CuK\alpha$)

品的平均晶粒尺寸分别为 350 , 5.64 nm; 450 , 15.22 nm; 550 , 32.37 nm; 650 , 38.06 nm. 薄膜中粒子的实际粒径要略小于纳米粉晶的粒径^[2].

经观察发现, 焙烧后的薄膜光滑致密, 非常均匀, 且完全透明. 经 450 焙烧的薄膜样品的 AFM 测试结果 (图 2) 显示, 薄膜表面颗粒基本为球形, 粒径约为 50 nm, 这与 XRD 测试结果不一致, 说明这些颗粒是由一次粒子经一定方式堆积而成的二次粒子. 另外, 薄膜表面颗粒分布均匀, 且明显呈现多孔结构. 这种多孔结构极大地提高了薄膜的表面积, 增大了薄膜与电解液的接触界面, 将为载流子在固-液界面的传输创造有利条件; 这种多孔结构还增加了光线在薄膜表面的反射次数, 提高了薄膜对光的吸收和利用率, 非常有利于薄膜光电特性的提高.

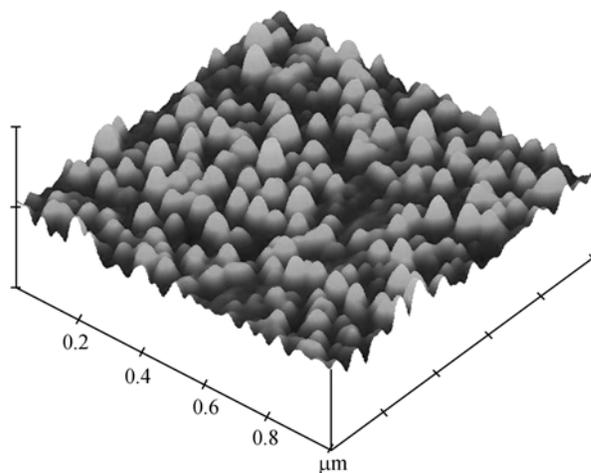


图 2 450 焙烧 1 h 的 TiO_2 纳米薄膜 AFM 照片 (涂 5 层)

2.2 紫外吸收特性分析

以石英玻璃为基底制备的涂 5 层的 TiO_2 纳米薄膜的 UV-VIS 吸收光谱如图 3 所示, 以空气作为参比. 所制备的 TiO_2 纳米薄膜在 378~900 nm 的可见-近红外区基本没有吸收, 而在紫外光 (200~378 nm) 范围内却存在一个很强的吸收带, 且吸收边显得非常陡峭. 由此可见, 该薄膜的吸收范围几乎覆盖了整个紫外光区域, 且光的吸收强度受波长的影响较小, 表现出本征 TiO_2 显著的紫外光吸收特性, 为其在紫外光传感器方面的应用提供了重要的实验依据. 另外, 在可见光区域内还可以观察到一系列非常弱的吸收峰, 它们并不是 TiO_2 薄膜本身的吸收造成的, 而是由薄膜的干涉作用引起的.

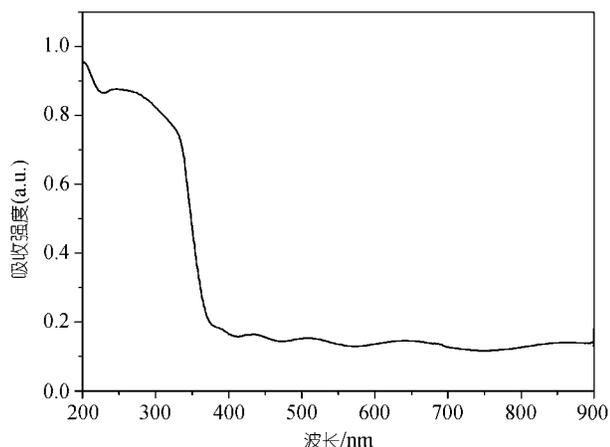


图 3 涂于石英玻璃上的纳米TiO₂薄膜紫外-可见吸收光谱, 450 焙烧 1 h(涂 5 层)

2.3 紫外光电特性分析

在紫外光的照射下, 纳米TiO₂薄膜吸收光子能量后, 因发生带间跃迁而产生电子和空穴载流子. 如果能够有效的分离光生电子-空穴对, 并通过电极将电子传导至外电路, 就可以实现整个电路中的电子迁移, 从而将光信号转化为电信号, 达到紫外光探测的目的. 对于具有不同形态结构的薄膜, 其晶相结构、粒径大小和薄膜厚度等因素会显著影响TiO₂薄膜电极中光生载流子的迁移及复合特性. 因此, 为了提高薄膜电极的光电转化效率, 通过三电极体系的光电化学电池, 以所制备的TiO₂电极为阳极, 研究了焙烧温度(膜厚定为 5 层)和膜厚(焙烧温度定为 450)对纳米TiO₂薄膜电极光电特性的影响, 其结果如图 4 所示.

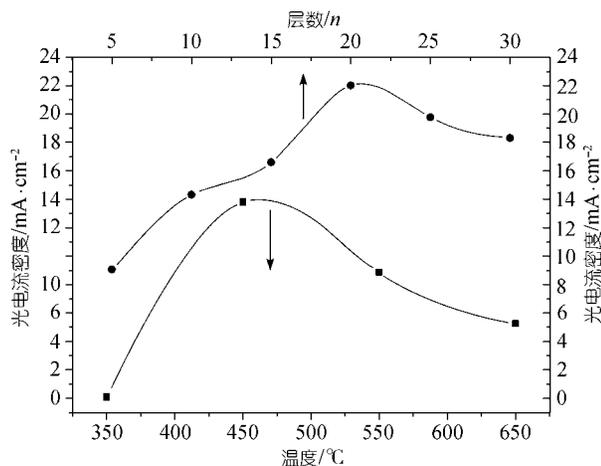


图 4 焙烧温度和涂膜次数对纳米TiO₂薄膜电极光电特性的影响(白光照射, 电极电位 0 V)

从图 4 中可以看出, TiO₂薄膜电极的光电特性显著依赖于薄膜的焙烧温度. 焙烧温度为 350 时, 光电流几乎为零. 随着焙烧温度的升高, 光电流逐渐增大, 并在 450 时达到最大, 随后其大小开始随焙烧温度的进一步升高而逐渐降低. 这是因为, 当焙烧温度低于 350 时, 过低的焙烧温度使得薄膜的结晶度较差, 膜内含有大量缺陷及尚未除去的有机物质, 它们极大地阻碍了光生载流子在薄膜内的传输, 甚至成为光生电子-空穴对的复合中心, 使得扩散到ITO导电基底的光生电子数量几乎为零, 因此难以观察到光电流. 随着焙烧温度的升高, 薄膜的结晶度提高, 膜内缺陷数量及有机成分减少, 扩散到ITO基底的光生电子数量增大, 因此光电流也随之增大, 并在 450 达到最大值; 随着温度的继续升高, TiO₂纳米粒子开始由光电活性较高的锐钛矿相转变为光电活性较弱的金红石相, 且金红石的含量随温度的进一步升高而增大, 从而导致了光电流随焙烧温度的升高而逐渐降低. 锐钛矿的光电活性高于金红石的原因主要与以下几个因素有关: () 锐钛矿较高的禁带宽度(3.2 eV)使得光激发下产生的电子-空穴对比金红石(3.0 eV)不易发生复合; () 锐钛矿所具有的宽吸收带和较小的电子有效质量, 使得光生电荷载流子具有更高的迁移率^[8]; () 锐钛矿晶粒具有较小的尺寸和较大的比表面积有利于光电特性的提高.

另外, 从图 4 中还可以看出, 涂膜次数对薄膜电极光电特性也有很大的影响. 当涂膜次数低于 20 次时, 光电流随涂膜次数的增加而增大, 并在 20 次时达到最大. 进一步增加涂膜次数, 光电流开始逐渐降低. 上述现象与不同厚度的薄膜对紫外光的吸收强度和光生载流子在薄膜中的传输特性有关. 众所周知, 光的透射深度与其波长成正比. 当薄膜较薄时, 波长较长的紫外光能够穿透薄膜而很少被吸收, 薄膜对紫外光的吸收强度有限, 所产生的光生载流子较少, 因此光电流较小; 随着薄膜厚度的增加, 越来越多的长波长紫外光被薄膜吸收, 并激发产生光生载流子, 从而增大了光生电流的大小; 随着膜厚的进一步增加, 薄膜对紫外光的吸收达到极限, 激发产生的光生载流子数目不再随膜厚的增加而增大. 同时, 过厚的膜厚增大了光生载流子向ITO导电基底扩散的距离, 光生电子-空穴对的复合几率增大, 从而使得光电流开始随膜厚的增加而逐渐减小. 上述结果说明TiO₂薄膜电极的厚度存在一个最佳值.

为了研究所制备薄膜在紫外光照射下产生光电流的灵敏度和所产生光电流的稳定性,测试了经 20 次涂膜于 450 °C 下焙烧的薄膜电极在不同偏压下的瞬态光电流谱,如图 5 所示.从图中可以看出,当电极电位 -0.2 V 时,光照瞬间即可产生 $25 \mu\text{A}$ 左右的阳极光电流,并在约 1 s 内达到稳定;而挡光瞬间,电流迅速减小,并在约 1 s 内恢复为稳定的暗态电流,表现出较高的灵敏度.当电极电位为 -0.4 V 时,光照瞬间产生的阳极光电流逐渐减小,且在 20 s 内未达到稳定;而挡光瞬间,电流迅速减小并产生一瞬态阴极电流,随后逐渐恢复为稳定的暗态电流.另外,电极稳态光电流的大小随电极电位的升高而增大,当电位升至 0.4 V 时稳态光电流趋于饱和.薄膜电极在不同偏压下表现出的不同的光电特性说明,只有在较正的偏压下 (-0.2 V) 才可以获得响应度高、稳定性好的光生电流;而在较负的偏压 (<-0.4 V), 光生电流不仅不够稳定,而且在挡光瞬间电极中还出现了瞬态阴极电流.通过比较可知,电位为 0.4 V 时,电极光电活性和光电响应灵敏度最佳,其光电流强度为 $30.8 \mu\text{A}$, 响应时间约 1 s.

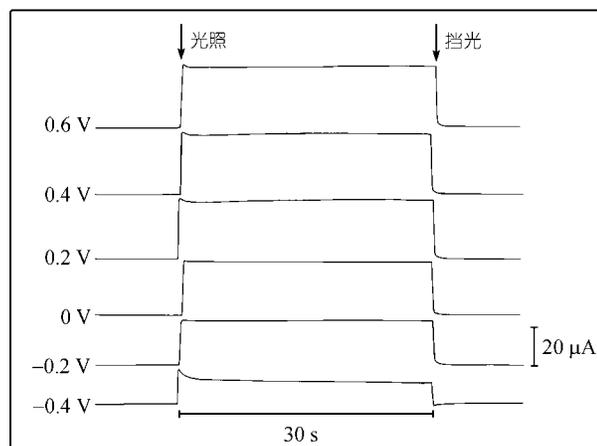


图 5 经 20 次涂膜 450 °C 焙烧的纳米 TiO_2 薄膜不同电位下的瞬态光电流谱(白光照射)

为检验所制备薄膜电极的稳定性,6 个月后重新对薄膜电极的光电特性进行了测试.结果发现,薄膜膜面不仅无任何开裂和脱落现象,而且电极的光电特性也无任何降低.这一事实说明,所制备薄膜既有极高的透明度、机械牢固度,又表现出很高的化学稳定性和抗腐蚀性.

3 结论

焙烧温度和膜厚能够显著影响薄膜电极的光电特性.焙烧温度低于 450 °C 时,薄膜由光电活性强的锐钛矿相纳米晶组成.其光电活性随焙烧温度升高而增强.随着焙烧温度的进一步升高,薄膜发生相变,光电活性相对较弱的金红石相的含量不断增大,电极的光电活性因此而逐渐降低.膜厚的增加有利于提高紫外光的吸收强度从而提高电极的光电活性.随着膜厚的进一步增大,光生电子-空穴对的复合几率随之提高,同时光吸收强度趋于饱和,进而使得电极光电活性逐渐降低.本实验结果表明,涂膜次数为 20 次时电极的光电特性最佳.另外,薄膜电极的紫外光电响应灵敏度和光生电流稳定性与电极电位有关.电位为 0.4 V 时,电极光电活性最佳,光电流强度为 $30.8 \mu\text{A}$, 响应时间约 1 s.

与太阳能电池注重获得较大的光生电流不同,对光电传感器来说,如何获得高的紫外光电响应灵敏度和分辨率更为重要.本实验所获得的实验数据表明,该工艺制备的薄膜电极非常适于紫外光电传感器器件的制造.

致谢 本工作为国家自然科学基金资助项目(批准号:60274040).

参 考 文 献

- Baiju K V, Siby C P, Rajesh K, et al. An aqueous Sol-Gel route to synthesize nanosized Lanthana-doped Titania having an increased Anatase phase stability for Photocatalytic application. *Mater Chem Phys*, 2005, 90(1): 123 - 127 [DOI]
- 李斌, 王立铎, 张德强, 等. Grätzel 电池用 TiO_2 致密膜的制备和表征. *科学通报*, 2003, 48(22): 2328 - 2332
- Wang W D, Serp P, Kalck P, et al. Photocatalytic degradation of Phenol on MWNT and Titania Composite Catalysts prepared by a modified Sol-Gel method. *Appl Cataly B: Environ*, 2005, 56(4): 305 - 312 [DOI]
- Lindgren T, Lu J, Hoel A, et al. Photoelectrochemical study of sputtered Nitrogen-doped titanium dioxide thin films in aqueous Electrolyte. *Solar Energy Mater Solar Cells*, 2004, 84(1-4): 145 - 157 [DOI]
- 褚道葆, 周幸福, 林昌健, 等. 电化学法制备高热稳定性锐钛矿型纳米 TiO_2 . *电化学*, 1999, 5(4): 443 - 447
- 张维新, 朱秀文, 毛贇如. 半导体传感器(第 1 版). 天津: 天津大学出版社, 1990. 1 - 2
- 夏天, 曹望和, 周立新, 等. TiO_2 纳米晶和薄膜的制备及微观性质研究. *精细化工*, 2004, 21(增): 75 - 78
- Mo S D, Ching W Y. Electronic and optical properties of three phase of titanium dioxide: Rutile, anatase, and brookite. *Phys Rev B*, 1995, 51 (19): 13023 - 13031 [DOI]

(2005-07-06 收稿, 2005-12-31 接受)