

文章编号: 1004-1656(2013)03-0328-05

USP 制备高光电活性 Ti 掺杂 Fe_2O_3 薄膜

刘尚军 杨鑫 练小娟 续颖 田晶 王瑞林*

(四川大学材料科学与工程学院, 四川 成都 610065)

摘要: 本文报道了采用超声喷雾裂解法(USP)法制备 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 以及不同厚度的 Ti 掺杂 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 薄膜, 并通过 XRD、XPS、SEM、IPCE 表征了合成的薄膜。XRD 测试结果表明, Ti 掺杂和纯相 Fe_2O_3 均为 α 相并在 (110) 晶面优先生长; 从 AFM 图中看出 Fe_2O_3 晶粒呈尖峰状垂直于平面排列; 由 XPS 分析得知 Ti 离子在 Fe_2O_3 薄膜中以 Ti^{4+} 和 Ti^{3+} 两个价态存在; 由光电效率表征可知, 吸收光电转换效率(APCE) 值是随着样品薄膜厚度增加而减小, 在厚度为 20nm 时 APCE 为 58%, 对于粉末 Fe_2O_3 光催化材料是粒径尺寸越小光利用率越高; 然而 Fe_2O_3 薄膜的 IPCE 值在厚度为 60nm 时最高达到 23.5%, 此时光利用效率最大。

关键词: USP; Fe_2O_3 ; 厚度; 光催化; IPCE

中图分类号: O6111.62 文献标志码: A

Highly photoelectric performance of Ti doped hematite thin films prepared by USP

LIU Shang-jun, YANG Xing, LIAN Xiao-juan, XU Ying, TIAN Jin, WANG Rui-lin*

(College of Materials Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: Ti doped Fe_2O_3 thin films with different thickness were prepared by ultrasonic spray pyrolysis method. XRD, XPS, SEM and IPCE were used to characterize films. The results indicated that the film showed rhombohedral system and there was a preferential orientation of (110) direction. The peak like crystal grain grew vertically along the surface, with a height about 45nm. Ti atoms existed in the form of Ti^{4+} and Ti^{3+} analyzed by XPS. absorbed photon to current efficiencies(APCE) decreased with the film thickness increasing. When the film thickness reached 20 nm, APCE was 58%, with regard to Fe_2O_3 powder, the utilization of light became large with the grain size decreasing. However for the Fe_2O_3 film, it showed the best IPCE when the film thickness was 60 nm.

Key words: USP; Fe_2O_3 ; thickness; photocatalyst; IPCE

自 1972 年 Fujishima 和 Honda 发现 TiO_2 具有光催化活性以来, 太阳能光催化水解制氢引起了世界范围的广泛关注^[1], 其中 Fe_2O_3 禁带宽度 (2.0 ~ 2.2 eV)^[2] 与太阳光谱吻合、在 pH>3 时化学稳定性好且不易光腐蚀、储量丰富且无毒害等优点, 因此 Fe_2O_3 已成为目前研究的热点。

然而由于 Fe_2O_3 的光吸收系数小, 少数载流子的寿命短, 电子和空穴容易在材料内部复合^[3]、扩散距离小 (<5nm)^[4]、导电能力弱等缺点。半导体的光电转换性能主要是由光生电子-空穴对的分离能力和空间电荷层与薄膜厚度的匹配程度来决定的。半导体材料与电解液接触时, 材料与溶液

收稿日期: 2012-11-8; 修回日期: 2013-1-14

基金项目: 科技部 863 项目 (2006AA05Z102) 资助; 教育部科技创新工程重大项目培育资金项目 (707050) 资助; 成都市科技局攻关计划项目 (10GGYB380GX-023, 10GGYB828GX-023) 资助

联系人简介: 王瑞林 (1961-) 男, 教授, 博导, 主要从事新能源与新材料研究。E-mail: rl.wang@scu.edu.cn

接触表面电子耗尽会形成耗尽层,在耗尽层内所有产生的光电载流子对都能很好的分离。Fe₂O₃ 电极的载流浓度一般在 10¹⁹ 和 10¹⁷ cm⁻³ 之间,空间电荷层厚度通常在 30~300nm^[5],其空间电荷层厚度比薄膜厚度小得多,光生空穴没有达到电极表面就不能产生光电流,但是通过掺入其他元素可能会提高其光生电子-穴对的分离能力,然而掺杂会减小 Fe₂O₃ 的空间电荷层厚度,因此通过对 Ti 掺杂 Fe₂O₃ 薄膜电极的形貌控制和厚度的研究,可以更有效地促进光生电子-空穴对的分离,从而提高 Fe₂O₃ 薄膜电极的光催化效率。本研究采用超声雾化热裂解沉积系统(USP)制备了不同厚度的 Ti 掺杂 Fe₂O₃ 电极,并对薄膜 IPCE、M-S 等性能进行了研究。

1 实验部分

前驱液制备方法:称取 0.441g 乙酰丙酮铁(Ferric acetylacetonate, SIGMA-ALDRICH 99%)置于烧杯中,加入无水乙醇 100mL,用微量注射器加入微量的四异丙基钛(ACROS 98%)搅拌至完全溶解得到暗红溶液。使用自制的超声雾化沉积系统沉积薄膜。载气是高压氮气,采用脉冲式输气,沉积 5s、停顿 5s。基片为 FTO(2.5cm×3.0cm)导电玻璃,沉积时间分别为 3min、5min、7min、9min,在 500℃退火 2h 得到不同厚度的 Ti 掺杂 Fe₂O₃ 薄膜。

用 DX-2000 型 XRD(丹东方圆仪器有限公司)进行物相分析;采用 SEM(HITACHI S-4800)和 AFM(CSPM 4000 本原纳米科技有限公司)测试薄膜表面形貌。采用 XPS(KRATOS, XSAM800)在室温下测试组分浓度;采用紫外可见分光光度计(Beijing Purkinje General Instrument Co, Ltd, TU-1900)测试薄膜的吸光性质;采用 IPCE 测试测试系统薄膜对光电化学性能进行测试;使用台阶仪(Kla Tencor Alpha-Step D-100)测试样品薄膜厚度。

2 结果与讨论

2.1 XRD 表征

图 1 为 Fe₂O₃ 的 XRD 图谱,通过与标准卡片

(JCPDS card No. 33-0664) 对比分析可知纯相和 Ti 掺杂薄膜均为菱方晶系 α-Fe₂O₃。样品薄膜厚度为 60nm 比基片衬底 F 掺杂 SnO₂ 薄膜厚度 1μm 薄很多,导致样品薄膜 α-Fe₂O₃ 与衬底 SnO₂ 的衍射峰强度小很多。未掺杂样品在(110)、(116)均出现了衍射峰,掺杂样品(110)晶面的峰明显强于(104)、(116)晶面,说明 Ti 掺杂 Fe₂O₃ 薄膜在(110)晶面优先生长。由于晶体具有各向异性的特性,而 Fe₂O₃ 在(110)晶向的导电性比其他方向更强,有利于提高 Fe₂O₃ 光阳极的光电活性^[4]。

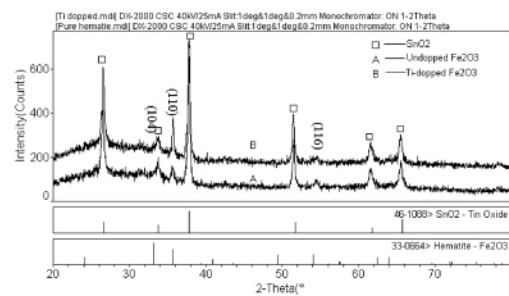


图 1 纯相 α-Fe₂O₃ 和 Ti 掺杂 Fe₂O₃ 薄膜的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of pure hematite films and Ti-doped hematite films

2.2 形貌表征

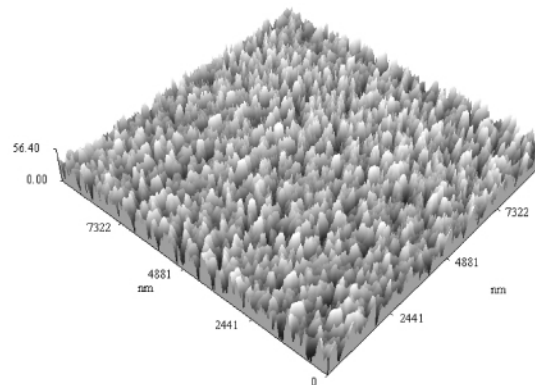


图 2 厚度约 60nm 的 Ti 掺杂 α-Fe₂O₃ 的 AFM 图

Fig. 2 AFM image of Ti doped hematite about 60 nm

从图 2 可以看出,Fe₂O₃ 晶粒列紧密并呈尖峰状纳米结构。尖峰高度最高为 56.4nm,经台阶仪测试平均高度约为 45nm,其中扫描参数为,采用金刚石接触模式,接触压力 80μg,扫描长度为 2mm,扫描速度 5mm/min。与平板结构 Fe₂O₃ 电极相比,尖峰状纳米结构与溶液的接触面积更大,在相同样品面积的情况下,其耗尽层厚度与溶液

的接触面积变大,更有利于空穴与溶液反应从而提高光阳极的光电流。

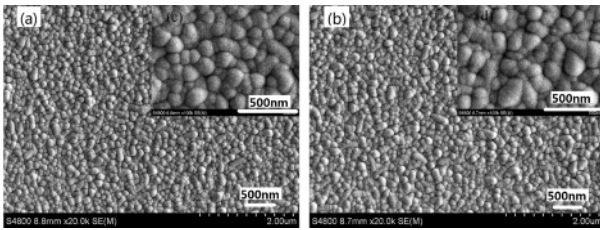


图 3 未掺杂 (a) 和 Ti 掺杂 (b) Fe_2O_3 样品的 SEM 图

Fig. 3 SEM image of pure hematite films and Ti-doped hematite films

从图 3 可以看出用 USP 法制备掺 Ti 后样品的形貌变化。图 3(a) 为未掺杂样品表面形貌,表面均匀致密,颗粒主要为球形。图 3(b) 为 Ti 掺杂量 4.6% 为样品表面形貌,其中前驱体中 Ti 与 Fe 的原子比为 7%,同图 2 的 AFM 图谱对比可以发现 AFM 测试结果为尖峰状而 SEM 测试结果为椭圆形,可能是因为 SEM 测试在样品表面镀了 10nm 左右厚的金粒子掩盖了尖峰的细节部分。

2.3 XPS 表征

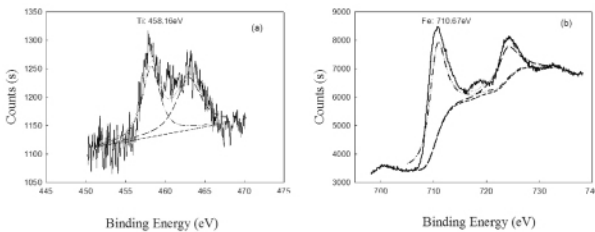


图 4 Ti 掺杂 Fe_2O_3 样品的 (a) Ti 2p 和 (b) Fe 2p XPS 图谱

Fig. 4 XPS (a) Ti 2p (b) Fe 2p high-resolution spectra for the Ti-doped hematite thin film

图 4 为 Ti 掺杂 Fe_2O_3 薄膜样品的 Ti 和 Fe 元素的 XPS 图谱,通过面积积分计算 Ti 和 Fe 的原子比为 4.6%,与前驱体中 Ti 与 Fe 的原子比为 7% 较为吻合。图中 Ti 2p 结合能是 458.2eV 比标准 TiO_2 的 Ti 2p 结合能 458.7eV 要低 0.5eV,可能是因为图谱中的由 458.7eV Ti 2p 和 454eV Ti $2p_{3/2}$ 的双峰组成,可以看出 Ti 离子在薄膜中存在两个价态,一个是 Ti^{4+} 另一个是 Ti^{3+} ;是由于 Ti 离子替代了 Fe^{3+} 时形成 Ti^{4+} ,由 M-S 测试可知,Ti 离子掺杂 Fe_2O_3 为 n 型半导体,晶格中存在 O 空位,所以有部分 Ti、Fe 离子都以低价态 Ti^{3+} 、 Fe^{2+} 形式存在,从而提高了 Fe_2O_3 薄膜的导电能力。也与 Fe 2p 的结合能是 710.7eV 比标准结合能峰要小

0.1eV 的 Fe^{2+} 形成现象相吻合。

2.4 M-S 曲线

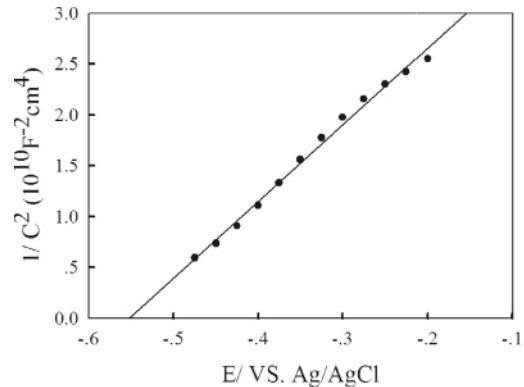


图 5 Ti 掺杂 Fe_2O_3 薄膜的 M-S 曲线

Fig. 5 M-S spectra of Ti doped hematite film

半导体的平带电压等于 M-S 曲线的在 x 轴上的截距,由公式:

$$C_{SC}^{-2} = \frac{2}{\epsilon\epsilon_0 e N_D} (Z(E - E_{fb}) - kT/e) \quad (1)$$

ϵ 是 Fe_2O_3 的相对介电常数 ($\epsilon = 80^{[6]}$), ϵ_0 是真空介电常数 ($8.854 \times 10^{-12} \text{ CV}^{-1} \text{ m}^{-1}$), e 电子电荷常数, N_D 是掺杂浓度, k 是波尔兹曼常数, T 是绝对温度, Z 为 +1 时是 n 型半导体,为 -1 时是 p 型半导体。图 5 为 Ti 掺杂 Fe_2O_3 的 M-S 曲线,在暗室中测试,扫描电压从 0.2V 到 -0.5V,扫描频率为 10K Hz, $T = 293\text{K}$,从图 5 中可以看出 Ti 掺杂 Fe_2O_3 薄膜的平带电压为 -0.55V vs. Ag/AgCl。由公式 (1) 计算出 Ti 掺杂 Fe_2O_3 电极的载流子浓度为 $2.32 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 。

往往由于费米能级 (E_F) 和溶液的电位 (E_S) 不同,为了达到平衡,半导体能带弯曲形成平带电压 (E_{fb}),和耗尽层。耗尽层厚度由以下公式计算:

$$W = \sqrt{\frac{2\epsilon\epsilon_0(V - E_{fb})}{qN_D}} \quad (2)$$

其中 W 表示耗尽层厚度, N_D 为掺杂浓度, V 为外加电压,由图 5 和公式 (2) 可以算出 Ti 掺杂 Fe_2O_3 薄膜的耗尽层厚度为 15.6nm。

在 n 型半导体中,空穴在复合前传输的距离称之为空穴迁移长度用 L_p^{drift} 表示。

$$L_p^{drift} = \mu E \tau \quad (3)$$

其中 μ 是空穴迁移率,在 Fe_2O_3 半导体中为空穴迁移率为 $0.2 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1[7]}$, E 为电场强度, τ 为

空穴寿命为 4.2ps^[8]。如果外加电压直接加在耗尽层两边,则:

$$E = (V - E_{fb}) / W \quad (4)$$

当外加偏压为 0.1V 时,得到 Ti 掺杂 Fe₂O₃ 空穴迁移长度分别为 7.8nm,因此可以算出耗尽层厚度与空穴迁移长度的和为 23.4nm。

2.5 UV-vis 光谱

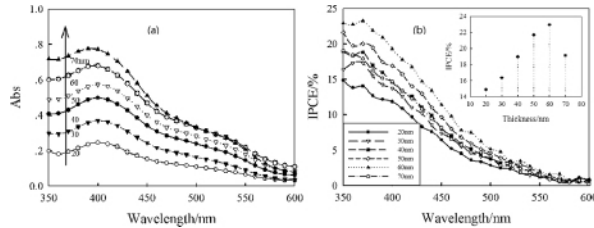


图 6 (a) 不同厚度 Ti 掺杂 Fe₂O₃ 薄膜的吸光度图谱;

图 6 (b) 不同厚度 Ti 掺杂 Fe₂O₃ 薄膜在 0.1V vs Ag/AgCl 的 IPCE 图谱

Fig. 6 (a) UV-Vis Absorption spectra of Ti doped hematite with different thickness

Fig. 6 (b) IPCE spectra of Ti doped hematite with different thickness at 0.1V vs Ag/AgCl

从图 6 (a) 中可以看出所有样品的吸光起始点约在 560nm,对应的禁带宽度在 2.1 ~ 2.2eV 之间与许多报道结果相同^[3,9,10]。其中的样品厚度是由 Alpha Step D-100(KLA Tencor) 台阶仪测试,其测量误差为 2nm。通过调节溶液的浓度,喷嘴到样品之间的距离,载气流量可以得到不同的沉积速率。在本次实验中,其沉积速率约为 10nm · min⁻¹。朗伯比尔定律: $A = \alpha bc$ 其中 A 为吸光度, c 为吸光物质的浓度,单位 mol · L⁻¹ (在固体中取 1), b 为吸收层厚度,单位 cm, α 为吸光系数。计算出在 410nm 处的吸光系数为 1.1 × 10⁵ cm⁻¹ 与文献^[11]报道一致。

2.6 光电转换效率表征 IPCE/APCE

$$IPCE = \frac{1240 \times j_{ph}}{\lambda \times I} \quad (5)$$

IPCE 是由公式 (5) 来计算,其中 j_{ph} (A · cm⁻²) 为光电流密度, λ 为入射单色光波长, I 为照射在样品表面的光强。图 6 (b) 为不同厚度 Ti 掺杂 Fe₂O₃ 薄膜在 0.1V 偏压下的 IPCE 图谱,从图中可以看出厚度从 20nm 到 60nm 时 IPCE 随厚度的增加而增加,60nm 到 70nm 时 IPCE 值反而减小。图 2 为样品薄膜厚度为 60nm 的 AFM 图可以看出 Fe₂O₃ 尖峰的平均起伏度约为 45nm。样品与

溶液接触后形成的能带弯曲示意图如图所示,与平面表面接触相比增加了与溶液的接触面积有利于空穴的反应;尖峰高度 45nm 再加上耗尽层厚度和空穴迁移长度的和为 67nm,当样品厚度约为 60nm 时,样品表面和内部产生的空穴在复合前能到达样品表面与溶液反应,因而 IPCE 值最高,当再增加样品厚度时,只能增加死层的厚度,增加光生电子-空穴对的复合机率,不但对增加 IPCE 没有贡献反而会使 IPCE 值降低。

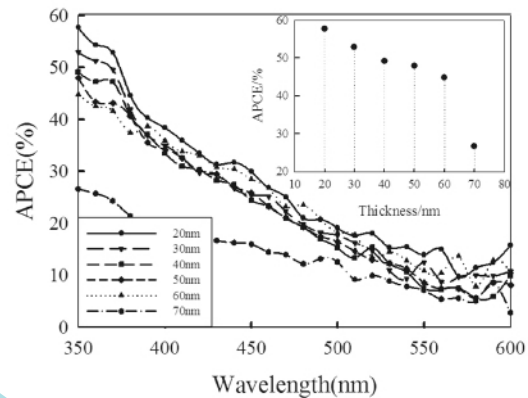


图 7 Ti 掺杂 Fe₂O₃ 薄膜不同厚度时

在 0.1V vs Ag/AgCl 偏压下的 APCE 图谱

Fig. 7 IPCE spectra of Ti doped hematite with different thickness at 0.1V vs Ag/AgCl

$$APCE(\lambda) = \frac{IPCE(\lambda)}{1 - 10^{-A(\lambda)}} \quad (6)$$

APCE 是由公式 (6) 计算,其中 $A(\lambda)$ 为吸光度。由上面的 IPCE 讨论知道,IPCE 与样品的厚度有关,而吸光度 $A(\lambda)$ 也是随样品厚度的变化而变化。由图 7 可以看出,当样品厚度与耗尽层厚度和迁移长度之和 21.4nm 接近时 APCE 值最高,是因为在耗尽层中的光生电子-空穴对的复合机率最小,20nm 厚的 Fe₂O₃ 在 350nm 光照射时 APCE 值为 58%。由于空穴的平均扩散长度 7.8nm 与样品厚度相比较小,所以随着样品的厚度的增加,光生电子-空穴对的复合机率大幅增加,到达样品表面进入溶液的空穴也随之减少,从而被收集的光电流也减少导致 APCE 值随着样品的厚度的增加而进一步降低。

3 结论

运用自制超声喷雾法制备了 Ti 掺杂氧化铁薄

膜光阳极 在(110)晶面有明显的择优取向, Fe_2O_3 晶粒呈尖峰状垂直排列。M-S 曲线计算出 Fe_2O_3 薄膜的耗尽层厚度 14nm, 空穴迁移长度 7.4nm。从而在样品厚度约为 20nm 时最有利于空穴的析出与水反应, 此时的吸收光的利用效率(APCE) 在

波长 350nm 时最高可达 58%。在 60nm 时对入射光的利用效率(IPCE) 在 350nm 时最高可为 23%。通过制备不同厚度和尖峰状表面提高了 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 薄膜光生电子-空穴对的分离能力, 增强了光利用效率。

参考文献:

- [1] Fujishima A. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode [J]. *Nature*, 1972, 238: 37-38.
- [2] 陈肇威, 张艳辉, 詹水华, 等. 超声喷雾法制备掺 Zn 和未掺 Zn $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 薄膜的研究 [J]. 化学研究与应用, 2009, 6(4): 873-876.
- [3] Ingler, Baltrus J P, Khan S U M. Photoresponse of p-Type Zinc-Doped Iron(III) Oxide Thin Films [J]. *JACS*, 2004, 126(33): 10238-10239.
- [4] 刘小峰, 姜春萍, 杨鑫, 等. 掺 Ti 和未掺 Ti 的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 薄膜光电性质的研究 [J]. 化学研究与应用, 2010, 22(6): 674-677.
- [5] Cesar I, Sivula K, Kay A, et al. Influence of feature size, film thickness, and silicon doping on the performance of nanostructured hematite photoanodes for solar water splitting [J]. *J Physical Chemistry C* 2008, 113(2): 772-782.
- [6] Benko F A L J, Koffyberg F P. A comparison of photochemical properties of amorphous and polycrystalline ferric oxide [J]. *Electrochemical Society*, 1985, 132(3): 609-613.
- [7] Mihailetchi V D, Wildeman J, Blom P W M. Space-charge limited photocurrent [J]. *Physical Review Letters* 2005, 94(12): 126602-126605.
- [8] Cherepy N J, Liston D B, Lovejoy J A, et al. Ultrafast studies of photoexcited electron dynamics in γ - and $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ semiconductor nanoparticles [J]. *J Physical Chemistry B*, 1998, 102(5): 770-776.
- [9] Cesar I, Kay A, Martinez J A G, et al. Translucent thin film Fe_2O_3 photoanodes for efficient water splitting by sunlight: nanostructure-directing effect of Si-doping [J]. *JACS* 2006, 128(14): 4582-4583.
- [10] Kleiman-Shwarsctein A, Huda M N, Walsh A, et al. Electrodeposited aluminum-doped $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ photoelectrodes: experiment and theory [J]. *Chemistry of Materials* 2009, 22(2): 510-517.
- [11] Klahr B M, Martinson A B F, Hamann T W. Photoelectrochemical investigation of ultrathin film iron oxide solar cells prepared by atomic layer deposition [J]. *Langmuir*, 2010, 27(1): 461-468.

(责任编辑 李方)