

CdSe/TiO₂ 复合薄膜的制备及光电性能研究

Preparation and Characterization of
Nano-heterojunction CdSe/TiO₂ Film

薛晋波^{1,2,3}, 李雪方¹, 梁 伟^{1,3}, 王红霞¹

(1 太原理工大学 材料科学与工程学院, 太原 030024;

2 太原理工大学 山西省新材料工程技术研究中心, 太原 030024;

3 太原理工大学 新材料界面科学与工程教育部重点实验室, 太原 030024)

XUE Jin-bo^{1,2,3}, LI Xue-fang¹, LIANG Wei^{1,3}, WANG Hong-xia¹

(1 College of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology,

Taiyuan 030024, China; 2 Shanxi Research Center of Advanced Materials Science
and Technology, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China;

3 Key Laboratory of Interface Science and Engineering in Advanced
Materials (Ministry of Education), Taiyuan University of
Technology, Taiyuan 030024, China)

摘要: 以 SeO₂, CdCl₂ · 5/2H₂O, H₂SO₄ 为原料, 采用三电极体系, 分别在 ITO 玻璃和 TiO₂ 纳米管阵列基底上沉积 CdSe 薄膜。研究了不同沉积电压(−0.6, −0.7, −0.8, −0.9V, 均相对于 SCE)下制备的复合薄膜的晶体结构和微观形貌, 并测试了其光电性能。结果表明: 制备出的纳米粒子呈不均匀团聚状态; 随沉积电压的增大, 光吸收增强, 光响应电流增大, 在沉积电压为 −0.8V 时复合薄膜的光响应电流达到最大值, 但此沉积电压下的薄膜容易剥落。综合考虑薄膜质量和光响应电流, 沉积电压为 −0.7V 时制备的复合薄膜最佳。

关键词: 电化学沉积; TiO₂ 纳米管; 沉积电压; CdSe 纳米晶薄膜

doi: 10.3969/j.issn.1001-4381.2013.01.005

中图分类号: TM914 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2013)01-0021-04

Abstract: CdSe thin films were fabricated on ITO glass substrate and TiO₂ nanotube arrays by electrochemical method in a three-electrode system in electrolyte containing SeO₂, CdCl₂ · 5/2H₂O and H₂SO₄ at room temperature. The crystalline structure and morphology of the composite films prepared under different deposited potentials (−0.6, −0.7, −0.8, −0.9V, vs SCE) were investigated, and the optical properties of the composite films were measured. The results show that the prepared CdSe nanoparticles are agglomerated inhomogeneously. The optical absorption and photoelectric current of composite films are enhanced with the deposited potential increasing. The film deposited under −0.8V exhibits the maximum photoelectric current, but it is easy to peel from the substrate. According to the fastness and photocurrent response of the composite film, the suitable deposition voltage is around −0.7V for obtaining the optimum film.

Key words: electrochemical deposition; TiO₂ nanotube; deposited voltage; CdSe nanoparticle

TiO₂ 是一种重要的无机半导体功能材料, 具有湿敏、气敏、介电效应、光电转化及优越的光催化性能等特性, 在传感器、介电材料、自清洁材料、太阳能电池、光催化降解污染物等高科技领域有着重要的应用前景, 已成为国内外竞相研究的热点之一^[1-3]。但是由

于 TiO₂ 的禁带宽度为 3.2eV, 只能被波长较短的紫外线($\lambda < 387\text{nm}$)激发, 而这部分光尚不到照射至地面太阳光谱的 5%, 因此太阳光辐射的利用率很低^[4]; 同时由于光激发产生的电子和空穴复合, 导致吸收光的量子效率很低^[5]。

为了提高 TiO_2 对可见光的吸收,拓宽其光谱响应范围,需要进行两方面的改性:一是抑制其光生电子和光生空穴的复合,二是拓宽其光谱吸收范围。采用窄禁带系的纳米晶可以改善 TiO_2 纳米管对可见光的吸收性能和光生电子与空穴复合的问题。 CdSe 是一种窄禁带半导体,能够用来修饰 TiO_2 纳米管,并且其制备方法很多,有电化学沉积^[6]、化学沉积^[7]、化学气相沉积^[8]、高温热解^[9]等。

TiO_2 可以制备成纳米晶或纳米管阵列, TiO_2 纳米管阵列具有规则的结构,大的比表面积,易作表面修饰。电化学方法具有简单、易操作等优点。本工作在采用阳极氧化法制备有序 TiO_2 纳米管阵列的基础上,通过电化学沉积法在 TiO_2 纳米管阵列表面沉积 CdSe 纳米颗粒,实现窄禁带半导体和宽禁带半导体的复合,拓宽 TiO_2 光谱吸收范围,提高其光催化效率。

1 实验

1.1 试剂与基片

实验所用的 $\text{CdCl}_2 \cdot 5/2\text{H}_2\text{O}$ ($\geq 99.0\%$), SeO_2 ($\geq 99.0\%$), H_2SO_4 均为分析纯,实验用水为去离子水。实验在常温下进行。

纯钛片以及 ITO 玻璃先用丙酮超声清洗,去除表面油渍和灰尘,然后用无水乙醇超声清洗,去除残留丙酮和污渍,最后用去离子水超声清洗,空气中晾干。

1.2 试样制备

1.2.1 TiO_2 纳米管的制备

配制 $0.25\text{M H}_3\text{PO}_4 + 0.2\text{M NH}_4\text{F}$ 的电解液,在 HY1712-3 型双路可跟踪直流稳压电源和 HJ-2A 型双头磁力搅拌器上,纯 Ti 片作为阳极, Pt 作为阴极,电压为 20V , 40°C 加热搅拌 4h 。最后样品在 450°C 烧结 2h ,随炉冷却。

1.2.2 CdSe 纳米晶负载 TiO_2 纳米管阵列的制备

配制 $0.3\text{M CdCl}_2 + 0.018\text{M H}_2\text{SeO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ ($\text{pH}=2$),在 CHI660D 电化学工作站上用三电极体系,ITO 与 TiO_2 作为工作电极,甘汞电极作为参比电极,铂片作为对比电极。室温下分别在 -0.6 , -0.7 , -0.8 , -0.9V 做恒电压沉积 180s ,沉积结束后用去离子水冲洗干净,室温晾干,并在 350°C 氩气氛围烧结 1h 。

1.3 样品表征

采用 Rigaku D/max-Ra (Cu K_α , $\lambda = 0.1542\text{nm}$) 型 X 射线衍射仪分析样品的晶体结构,工作电压和电流分别为 40kV 和 100mA ,扫描速率 $8^\circ/\text{min}$,扫描范围为 $20 \sim 80^\circ$ 。采用 JSM-6700F 型扫描电子显微镜

(SEM) 观察样品的微观形貌。利用 756-PC 紫外可见分光光度计作 CdSe 薄膜的光吸收性能测试。CHF-XM-500W 短弧氙灯/汞灯结合 CHI660D 电化学工作站对复合薄膜进行光电流性能测试,采用三电极体系, CdSe/TiO_2 作为工作电极,甘汞电极作为参比电极,铂片作为对比电极, 0.5M 的 Na_2SO_4 作为电解液,其外加偏压为 0V 。

2 结果与讨论

2.1 CdSe/TiO_2 复合薄膜的 XRD 分析

图 1 是不同沉积电压下 CdSe 纳米晶负载 TiO_2 纳米管的 XRD 图谱。从曲线(a)可以看出 TiO_2 纳米管阵列主要以锐钛矿为主。从曲线(c), (d), (e) 可以看出在 $2\theta = 25.3^\circ$ 处衍射峰明显宽化,这主要是因为出现了一个新的衍射峰,在 42.3° 和 49.4° 处分别出现了两个比较弱的峰,这三个峰分别对应着 CdSe 立方晶相的 (111), (220), (311) 晶面。曲线(b)沉积电压小,反应速率慢, CdSe 的生长慢,相同时间沉积的 CdSe 量很少,故几乎看不到 CdSe 的衍射峰。随着沉积电压的增加,电流密度增大,沉积厚度增加,进而 CdSe 的衍射峰逐渐明显。在 -0.9V 沉积时,出现灰色物质,初步推测为 Cd 单质,曲线(e)中 34.4° 出现了一个弱的小峰,对应 Cd 的 (100) 晶面。这是因为在较大的沉积电压下 Cd^{2+} 的还原反应迅速, Cd 沉积迅速并可继续参加反应,但 Cd^{2+} 的还原速率大于 Cd 的氧化速率,且溶液中 Cd^{2+} 的浓度大,故沉积物中存在 Cd 单质。

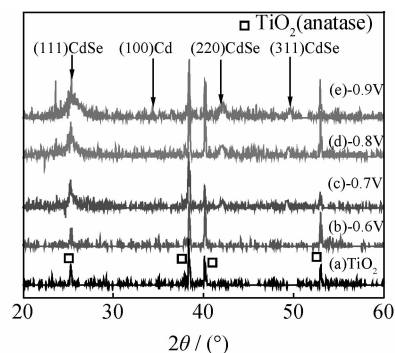


图 1 不同沉积电压下 CdSe/TiO_2 膜的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of CdSe/TiO_2 films deposited at different deposition voltages

2.2 CdSe/TiO_2 复合薄膜的微观形貌

图 2 为不同沉积电压下 CdSe/TiO_2 复合薄膜的扫描电子显微图像。图 2(a) 可以清晰地看到阳极氧化制备的 TiO_2 纳米管均匀致密,管径在 100nm 左右。

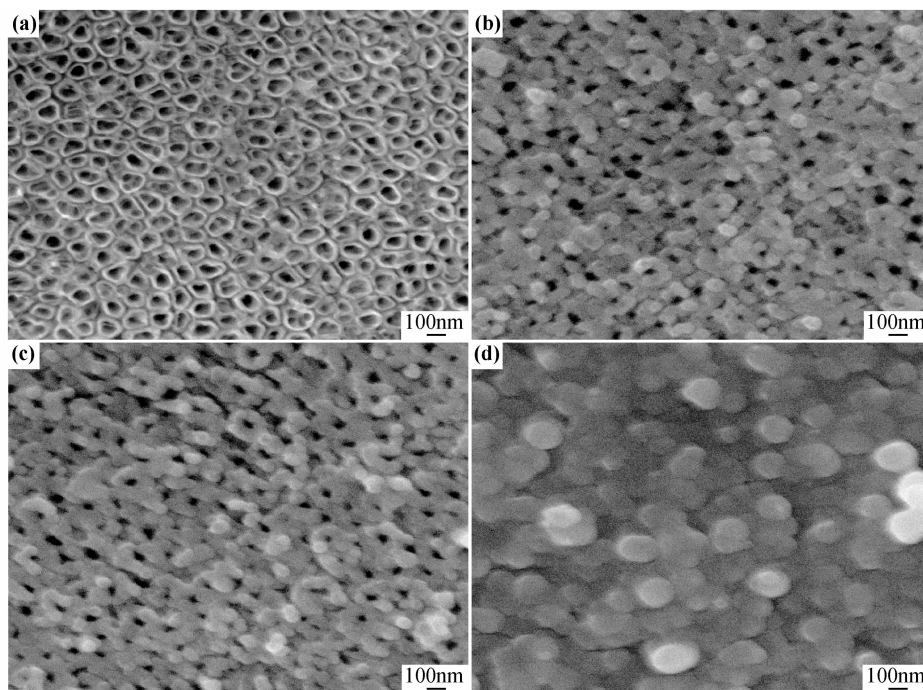


图2 不同沉积电压下 CdSe/TiO₂ 复合薄膜的 SEM 形貌 (a) -0.6V; (b) -0.7V; (c) -0.8V; (d) -0.9V

Fig. 2 SEM morphology of CdSe/TiO₂ films deposited at different deposition voltages

(a) -0.6V; (b) -0.7V; (c) -0.8V; (d) -0.9V

图 2(b), (c) 可以清晰地看到 CdSe 颗粒沿管壁和管缝均匀地分布。电压过大(见图 2(d))或电压过小(见图 2(a))均不利于 CdSe 的生长, 因此 CdSe 必须在合适的电压下沉积。如 -0.8V 和 -0.9V 沉积时反应速率快, 生成的薄膜颗粒较大, 沉积量多, 使得薄膜附着不牢, 出现剥落, 尤其在 -0.9V 沉积时, 由于 Cd²⁺ 的还原速率快, 造成薄膜呈现暗灰色。-0.6V 时, 沉积电流小, Cd²⁺ 离子的运动速率也慢, 生成的 CdSe 可继续与 H₂SeO₃ 反应生成 Cd²⁺ 离子^[10], 同时该电压下沉积量很少, 所以只能看到薄薄一层近乎透明的膜。-0.7V 电压(图 2(b))下, 溶液中的 H₂SeO₃ 与氢离子首先生成 H₂Se, Cd²⁺ 离子与其可直接生成 CdSe^[10], 沉积制得的 CdSe 颗粒尺寸为 80nm 左右, 且与 TiO₂ 结合得很好。通过相应沉积电压下能谱中的元素原子分数可知, 随着沉积电压的增加, Cd 和 Se 的含量增加, 并且 Cd 的含量相对于 Se 增加尤为明显。

2.3 CdSe 纳米晶的光吸收分析

图 3 是 ITO 导电玻璃上沉积的 CdSe 纳米晶薄膜的紫外-可见光吸收光谱。如图 3 所示, 各沉积电压下制得的 CdSe 纳米晶薄膜均在可见光区(400 ~ 700nm)有吸收, 随着沉积电压的增大, 薄膜厚度的增加, 光吸收也随之增强, 其吸收边与 CdSe 的体相材料(717nm)^[11] 相近。在 -0.9V 沉积时, 因为有少量的 Cd 存在, Cd 与 CdSe 接触的表面形成电子阻挡层^[12],

使得半导体光生电子跃迁到导带所需要的能量比本征吸收边带隙增大, 造成蓝移。

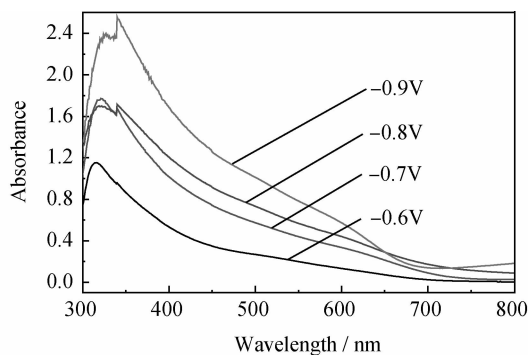


图3 CdSe 纳米晶薄膜的紫外-可见光吸收曲线

Fig. 3 UV-Vis absorption curves of CdSe nanocrystalline thin films

2.4 CdSe/TiO₂ 光响应分析

图 4 是 CdSe/TiO₂ 复合薄膜的可见光光响应曲线, 可以看出, CdSe 复合到 TiO₂ 后, -0.8V 下沉积的薄膜的光电流值最大。纯 TiO₂ 薄膜光催化特性仅限于紫外光区, 本实验用 $\lambda > 400\text{nm}$ 的光源照射, 由图 4 可知, 纯 TiO₂ 纳米管薄膜在可见光区基本没有光响应。而复合薄膜出现了较明显的光响应, 可见 CdSe 可将 TiO₂ 的光谱吸收范围拓宽到可见光区。当 $\lambda > 400\text{nm}$ 的光照射复合薄膜时, 由于光激发, p-n 结表面

产生电子和空穴, CdSe 比 TiO_2 的导带高^[13], 光生电子容易从 CdSe 的导带跃迁到 TiO_2 的导带, 而光生空穴则聚集在 CdSe 的价带, 从而达到光生载流子的分离。由图 4 还可看出 CdSe/ TiO_2 复合薄膜在可见光区光电流随沉积电压的增大、沉积量的增加而增大。但在 -0.9V 时, 由于沉积了少量的 Cd 单质, 并且薄膜沉积太厚, 光照产生的电子空穴对无法达到深处 CdSe/ TiO_2 的接合面, 不能有效分离而复合, 同时由于纳米管表层覆盖的 CdSe/Cd 形成的肖特基势垒的影响, 使得复合了 CdSe 的 TiO_2 的光响应下降。

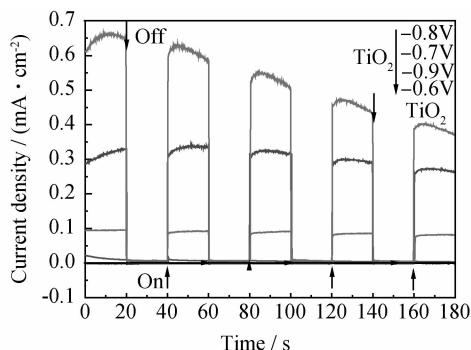


图 4 CdSe/ TiO_2 复合薄膜的光响应曲线

Fig. 4 The comparison of photoresponse curves of CdSe/ TiO_2 films

3 结论

(1) -0.7V 电压下沉积的薄膜的外观形貌完整、晶粒均匀, 晶粒尺寸为 80nm 左右。

(2) CdSe 薄膜的紫外-可见光吸收结果表明其在 $400\sim 700\text{nm}$ 波长范围内对可见光有吸收。

(3) 由 CdSe/ TiO_2 在可见光范围内的光响应结果可知, CdSe 可以提高 TiO_2 光生载流子的运输速率, 减小其载流子的复合, 从而提高其对可见光的响应程度; 在一定范围内随着沉积电压的增大, 薄膜厚度的增加, 光电流增大, 但沉积电压过大, 薄膜厚度过大, 并且造成 Cd 单质的存在, 反而影响光电流。

参考文献

- [1] ZHANG M F, DOBRIVAL P, CHEN J T, et al. Wetting transition in cylindrical alumina nanopores with polymer melts [J]. Nano Letters, 2006, 6(5): 1075—1079.
- [2] YVONNE J G, DAVID G N, PAUL E S. Preparation and synthesis of Ag_2Se nanowires produced by template directed synthesis [J]. Journal of Materials Chemistry, 2002, 12(8): 2433—

2434.

- [3] KAHAMA B J, JOHN C H, CHARIES R M. Ordered nanoporous arrays of carbon supporting high dispersions of platinum nanoparticles [J]. Nature, 2001, 412(6843): 169—172.
- [4] 沈毅, 张青龙, 吴国友, 等. 纳米 TiO_2 光催化材料研究新进展 [J]. 矿业研究与开发, 2006, 26(4): 39—43.
SHEN Y, ZHANG Q L, WU G Y, et al. New progress in study on photocatalytic material nano- TiO_2 [J]. Mining Research and Development, 2006, 26(4): 39—43.
- [5] TOMKIEWICZ M. Scaling properties in photocatalysis [J]. Catalysis Today, 2000, 58(2—3): 115—123.
- [6] CHENG M S, XIAO G Z, HU L L. Effect of pH on the electrochemical deposition of cadmium selenide nanocrystal films [J]. Materials Science and Engineering B, 2001, 84(3): 265—270.
- [7] NEMEC P, SIMURDA M, NEMECL, et al. Highly luminescent CdSe nanocrystalline films prepared by chemical bath deposition [J]. Journal of Crystal Growth, 2006, 292(1): 78—86.
- [8] CHENG J H, CHAO H Y, CHANG Y H, et al. Growth and characterization of CdSe nanoneedles and other one-dimensional CdSe nanostructures [J]. Physical E, 2008, 40(6): 2000—2003.
- [9] YADAY A A, BAROTE M A, MASUMDAR E U. Studies on cadmium selenide (CdSe) thin films deposited by spray pyrolysis [J]. Materials Chemistry and Physics, 2010, 121(1—2): 53—57.
- [10] 黄平, 李婧, 梁建, 等. CdSe 薄膜的制备及性能表征 [J]. 人工晶体学报, 2011, 40(1): 60—65.
HUANG P, LI J, LIANG J, et al. Preparation and characterization of CdSe thin films [J]. Journal of Synthetic Crystals, 2011, 40(1): 60—65.
- [11] 王维波, 林瑞峰, 林原, 等. 电化学沉积 CdSe 纳晶薄膜的性能及沉积机理 [J]. 感光科学与光化学, 1998, 16(2): 177—181.
WANG W B, LIN R F, LIN Y, et al. The properties of the electrochemical deposited CdSe nanocrystalline thin films and the mechanism of deposition [J]. Photographic Science and Photochemistry, 1998, 16(2): 177—181.
- [12] 刘恩科, 朱秉升, 罗晋生, 等. 半导体物理学 [M]. 北京: 国防工业出版社, 2003.
- [13] HO W K, YU J C. Sonochemical synthesis and visible light photocatalytic behavior of CdSe and CdSe/ TiO_2 nanoparticles [J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2006, 247(1—2): 268—274.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (51175363); 山西省科技攻关基金 (20090321071); 太原理工大学青年基金 (K201013)

收稿日期: 2012-01-10; 修订日期: 2012-03-01

作者简介: 薛晋波 (1982—), 男, 讲师, 从事功能材料方面研究工作, 联系地址: 山西省太原市迎泽西大街 79 号太原理工大学测试中心 (030024), E-mail: xuejinbo@tyut.edu.cn