

Zn 掺杂 Cu₂O 纳米薄膜的制备及其光电性能研究

丁 红¹ 赵英杰¹ 伍泳斌¹ 莫德清² 钟福新^{1*}

(1. 桂林理工大学化学与生物工程学院, 桂林 541004;
2. 桂林电子科技大学生命与环境科学学院, 桂林 541004)

摘 要 以醋酸钠(NaAc)和醋酸铜[Cu(Ac)₂]作为反应体系,采用电沉积法,在氧化铟锡(ITO)导电玻璃上制备了 Zn 掺杂的氧化亚铜(Cu₂O)(Zn/Cu₂O)纳米薄膜,考察了 Cu(Ac)₂ 浓度、沉积温度、沉积时间、沉积电压和溶液 pH 等制备条件对 Cu₂O 纳米薄膜光电性能的影响及乙酸锌[Zn(Ac)₂]掺杂量对 Zn/Cu₂O 纳米薄膜光电性能的影响。结果表明,当反应液中含 0.04mol/L Cu(Ac)₂、0.02mol/L NaAc、0.0064mmol/L 十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、0.008mol/L Zn(Ac)₂、溶液 pH=5.5、沉积温度为 50℃时,施加 1.4V 电压沉积 40min,即可制备形貌较好、光电电压达 0.3054V 的 Zn/Cu₂O 薄膜,掺杂 Zn(Ac)₂ 的 Cu₂O 纳米薄膜比纯 Cu₂O 纳米薄膜具有更高的光电性能。紫外-可见分光光度计、X 射线衍射、场发射扫描电子显微镜和能量色散谱仪等表征结果显示,Zn(Ac)₂ 的掺杂使得 Cu₂O 纳米薄膜紫外吸收峰发生蓝移,择优面发生改变,薄膜表面粗糙度增加,形貌由星型结构变为花簇状结构,样品中 Zn 元素质量分数和原子分数分别为 4.03%和 2.78%。

关键词 电沉积法,氧化亚铜,Zn 掺杂,光电性能,制备

Preparation and photoelectric property of Zn-doped Cu₂O thin nanofilm

Ding Hong¹ Zhao Yingjie¹ Wu Yongbin¹ Mo Deqing² Zhong Fuxin¹

(1.College of Chemistry and Bioengineering,Guilin University of Technology,Guilin 541004;
2.College of Life and Environmental Science,University of Electronic Science and Technology,
Guilin 541004)

Abstract The Cu₂O nano-films doped with Zn were prepared on ITO with electrodeposition method using the reaction system of NaAc and Cu(Ac)₂ as the main reactants.The effects of preparation conditions such as Cu(Ac)₂ concentration, deposition temperature, deposition time, deposition voltage and solution pH on the photoelectric properties of the samples under simulated solar light radiation were investigated.At the same time, the effect of Zn doping amount on the photoelectric properties of Cu₂O thin films was investigated.The results show that the Zn/Cu₂O film reached the highest photovoltage of 0.3054V under the reaction conditions of 50℃ deposition temperature,1.4V deposition voltage for 40min in electrolyte of containing 0.04mol/L Cu(Ac)₂, 0.02mol/L NaAc, 0.0064mmol/L CTAB,0.008mol/L Zn(Ac)₂ and solution pH 5.5.Zn doping had higher photoelectric properties than pure Cu₂O thin films.The characterization results of ultraviolet-visible spectrophotometer (UV-Vis),the X-ray diffractometer (XRD), energy dispersive spectrometer (EDS),and scanning electron microscope (SEM) indicated that Zn doping made the UV absorption peak of Cu₂O thin film samples occurred blue shift, the preferred surface changed, the surface roughness increased,and the morphology changed from star structure to flower cluster structure,the mass percentage and atomic percentage of Zn in the sample were 4.03% and 2.78%, respectively.

Key words electrodeposition method,cuprous oxide(Cu₂O),Zn doping,photoelectric property,preparation

氧化亚铜(Cu₂O)具有价格低廉、储存方便、热稳定性好等诸多优点,作为一种窄带隙半导体材料备受关注。Cu₂O 价带与导带之间的禁带宽度约为 2.1eV,可直接利用太阳光,在太阳能光电转换、光

催化等领域应用广泛。Cu₂O 的空穴与电子容易复合,因而降低了光电转换效率,通过对 Cu₂O 进行掺杂改性,抑制其光生电子-空穴的快速复合,拓宽光响应范围,从而提高光电性能。目前,对 Cu₂O 掺杂

基金项目:国家自然科学基金资助项目(61264007)

作者简介:丁红(1991-),男,硕士研究生,研究方向为半导体光电材料。

联系人:钟福新(1964-),女,教授,硕士生导师,从事纳米光电材料研究工作。

改性的方法有很多,包括化学沉淀法^[1]、超声浸渍法^[2]、脉冲激光沉积法^[3]、溶胶-凝胶法^[4]、磁控溅射法^[5]、低温液相法^[6]等。掺杂的类型主要包括金属掺杂^[7-8]和非金属掺杂^[9-11]。李微等^[12]采用等离子体增强原子层沉积技术,以 NH₃ 为氮源制备了 N 掺杂 Cu₂O 纳米薄膜。结果表明 N 掺杂的 Cu₂O 纳米薄膜禁带宽度增加,载流子浓度增大,光电性能提高。在元素周期表中,Zn 与 Cu 位于同一周期相邻的位置,是一种灰色的过渡金属元素。目前,有关 Zn 掺杂 Cu₂O 薄膜的制备鲜有报道,Heng 等^[13]采用低温水热法制备了 Zn²⁺ 掺杂的多种形貌的 Zn/Cu₂O 薄膜。研究结果显示,Zn²⁺ 的掺杂不仅会影响 Cu₂O 薄膜的形貌,同时也影响 Cu₂O 薄膜的光电性能,降低 Cu₂O 薄膜的电阻率。本研究采用电沉积法制备出 Zn 掺杂的 Cu₂O (Zn/Cu₂O) 纳米薄膜,考察了制备条件对 Zn/Cu₂O 纳米薄膜光电性能的影响。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

醋酸铜 Cu(Ac)₂、醋酸钠 (NaAc)、乙酸锌 [Zn(Ac)₂]、十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB)、醋酸 (HAc)、硫酸钠 (Na₂SO₄)、均为分析纯;二次蒸馏水;氧化铟锡 (ITO) 导电玻璃,深圳市通泰光电有限公司。

超声波清洗机 (KS-120EI 型),宁波海曙科生超声设备公司;太阳光模拟器 (9115X 型),美国 Newport 公司;电子天平 (AL240 型),梅特勒-托利多仪器有限公司;酸度计 (PHS-2C 型),上海电科学仪器股份公司;电化学工作站 (CHI660E 型),上海辰华有限公司;聚四氟乙烯水热反应釜 (KH-25 型),西安常仪仪器有限公司;电热恒温鼓风干燥箱 (DHG-9140A 型),上海沪粤明科学仪器公司;场发射扫描电子显微镜 (SEM, S-4800 型),日本高新科技公司;X 射线衍射仪 (XRD, X'Pert³ Powder 型),荷兰帕纳科公司;紫外-可见分光光度计 (UV-Vis, UV-2450 型),日本岛津公司。

1.2 Cu₂O、Zn/Cu₂O 纳米薄膜的制备

将 ITO 导电玻璃切割成 5.0cm×1.5cm 尺寸,依次用丙酮、无水乙醇、蒸馏水各超声清洗 10min,再用紫外灯照射其导电面 10min,储存备用。

将 40.00mL Cu(Ac)₂ 溶液 (0.10mol/L) 与 40.00mL NaAc 溶液 (0.50mol/L) 混合均匀,取 0.0mmol 或 0.8mmol Zn(Ac)₂ 溶解在 Cu(Ac)₂ 与

NaAc 的混合溶液中,再加入 5.00mL CTAB (0.128mmol/L),然后用 1.00mol/L 的 HAc 调节溶液 pH=5.5,最后定容至 100mL (混合液中 NaAc 和 CTAB 浓度分别为 0.02mol/L 和 0.0064mmol/L)。将配制好的溶液放入集热式恒温加热磁力搅拌器,水浴控制溶液温度至 50℃,然后以 Pt 片作为阳极,ITO 导电玻璃作为阴极,在 1.4V 的稳压直流电压下沉积 40min,制备出形貌可控的 Cu₂O 或 Zn/Cu₂O 纳米薄膜。

1.3 Cu₂O 纳米薄膜的表征及光电性能测试

采用紫外-可见分光光度计对纳米薄膜样品进行光学性能测试,波长范围 200~800nm。采用场发射扫描电子显微镜和能量色散谱仪 (EDS) 对纳米薄膜样品进行形貌和元素成分分析。采用 X 射线衍射仪分析样品的物相结构,测试条件:扫描步长 0.05°,扫描速率 0.1(°)/s,扫描范围 10~80°。

用 0.5mol/L 的 Na₂SO₄ 作为支持电解液,以样品 Cu₂O/ITO 或 Zn/Cu₂O/ITO 作为工作电极,Pt 丝作为对电极,采用电化学工作站两电极体系,将工作电极置于光强为 100mW/cm² 的模拟太阳光下,测试样品对可见光开路电位 (φ) 的响应情况,以开路电位响应时间 (t_{light}) 为横坐标,绘制样品的可见光开路电位-开路电位响应时间 ($\varphi-t_{\text{light}}$) 关系曲线,根据式 (1) 计算样品的光电压。

$$U_{\text{ph}} = \varphi_{\text{ON}} - \varphi_{\text{OFF}} \quad (1)$$

式中, U_{ph} 为光电压,V; φ_{ON} 为光照时的开路电位,V; φ_{OFF} 为无光照时的开路电位,V。

2 结果与讨论

2.1 Cu₂O 和 Zn/Cu₂O 纳米薄膜的光电性能研究

2.1.1 Cu(Ac)₂ 浓度对 Cu₂O 纳米薄膜光电压的影响

按照 1.2 节的制备方法,不添加 Zn(Ac)₂ 并保持其他条件不变,在 Cu(Ac)₂ 浓度为 0.025mol/L、0.05mol/L、0.10mol/L、0.15mol/L、0.20mol/L 条件下,考察 Cu(Ac)₂ 浓度对 Cu₂O 纳米薄膜样品可见光开路电位响应及光电压的影响,结果见图 1、图 2。结合图 1 和图 2 可以看出:随着 Cu(Ac)₂ 浓度从 0.025mol/L 增加到 0.10mol/L,Cu₂O 晶体的生长速率提高,薄膜厚度逐渐增厚,光生电子-空穴的数量增加,因此 Cu₂O 纳米薄膜样品的光电压由 0.0735V 逐渐增加到 0.148V;Cu(Ac)₂ 浓度达到 0.10mol/L 时,Cu₂O 纳米薄膜样品的光电压达到最大 (0.148V)。Cu(Ac)₂ 浓度增加到 0.20mol/L

时,反应混合体系的酸性逐渐增强,而 Cu_2O 在酸性条件下会逐渐溶解,使生成的 Cu_2O 纳米薄膜厚度不均匀,影响光电效应,从而导致样品的光电压逐渐降低。混合前 $\text{Cu}(\text{Ac})_2$ 最佳浓度为 0.10mol/L ,经过换算其在反应体系中的浓度为 0.04mol/L 。

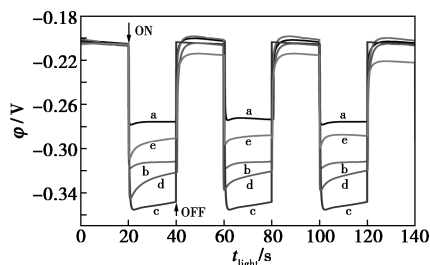


图 1 $\text{Cu}(\text{Ac})_2$ 浓度不同时 Cu_2O 纳米薄膜样品的

$\varphi-t_{\text{light}}$ 曲线图

[(a) 0.025mol/L ; (b) 0.05mol/L ; (c) 0.10mol/L ;

(d) 0.15mol/L ; (e) 0.20mol/L]

注: ON 表示开启光源; OFF 表示关闭光源,下同。

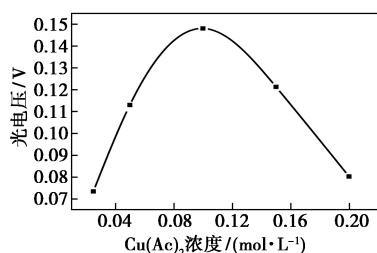


图 2 $\text{Cu}(\text{Ac})_2$ 浓度对 Cu_2O 纳米薄膜样品

光电压的影响

2.1.2 沉积温度对 Cu_2O 纳米薄膜光电压的影响

按照 1.2 节的制备方法,不添加 $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ 并保持其他条件不变,在沉积温度分别为 30°C 、 40°C 、 50°C 、 60°C 和 70°C 条件下,考察沉积温度对 Cu_2O 纳米薄膜样品可见光开路电位响应及光电压的影响,结果见图 3、图 4。结合图 3 和图 4 可以看出,当沉积温度从 30°C 增加到 50°C 时, Cu_2O 纳米薄膜样品的光电压从 0.1003V 增大至 0.1482V 。这是因为随着沉积温度的升高,反应速率加快, Cu_2O 晶体的生长速率逐渐提高,生成的 Cu_2O 对太阳光的利用率逐渐增大,被激发的电子数量增加,光生载流子浓度增大,所以光电压增大。当沉积温度达到 50°C , Cu_2O 纳米薄膜样品的光电压达到最大值 0.1482V ;沉积温度升高至 70°C 时, Cu_2O 纳米薄膜样品的光电压逐渐降低至 0.0766V 。宫泮伟等^[14]的研究表明,温度对 Cu_2O 成核与生长影响很大,晶体的生长经历一个成核、生长、溶解到再生长的循环过程。所以温度升高,循环过程加快,形成的新核与之前形成的核、核与大晶体之间接触碰撞的概率增

加,碰撞结合使晶粒变大,光生载流子的传输距离增大,导致光生载流子在样品中的复合效率增大,所以 Cu_2O 纳米薄膜样品的光电压降低。通过实验确定样品制备的最佳沉积温度为 50°C 。

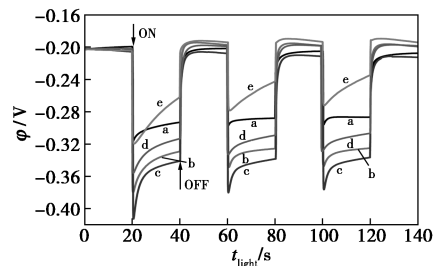


图 3 沉积温度不同时 Cu_2O 纳米薄膜样品的

$\varphi-t_{\text{light}}$ 曲线图

[(a) 30°C ; (b) 40°C ; (c) 50°C ; (d) 60°C ; (e) 70°C]

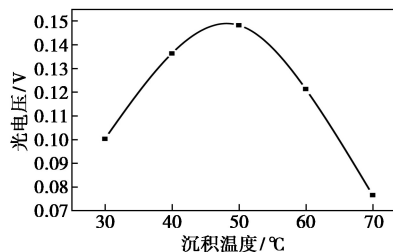


图 4 沉积温度对 Cu_2O 纳米薄膜样品

光电压的影响

2.1.3 沉积时间对 Cu_2O 纳米薄膜光电压的影响

按照 1.2 节的制备方法,不添加 $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ 并保持其他条件不变,在沉积时间分别为 20min、30min、40min、50min 和 60min 条件下,考察沉积时间对 Cu_2O 纳米薄膜样品可见光开路电位响应及光电压的影响,结果见图 5、图 6。结合图 5 和图 6 可以看出,当沉积时间从 20min 增加到 40min 时, Cu_2O 纳米薄膜样品的光电压从 0.1276V 增大到 0.1827V 。这是因为随着沉积时间的延长, Cu_2O 纳米薄膜的厚度逐渐增加,单位面积生成的光生载流子数量增加,因此样品的光电压增大。当沉积时间为 40min 时, Cu_2O 纳米薄膜样品的光电压达到最大值 0.1827V ;沉积时间延长至 60min 时, Cu_2O 纳米薄

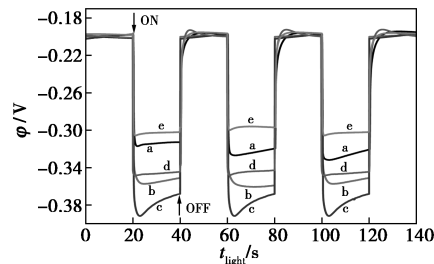
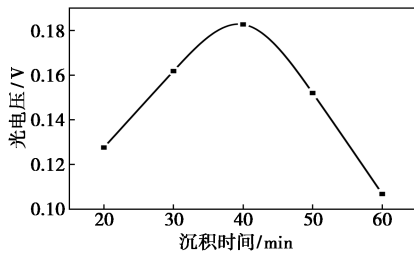


图 5 沉积时间不同时 Cu_2O 纳米薄膜样品的

$\varphi-t_{\text{light}}$ 曲线图

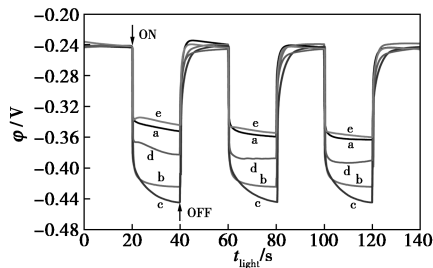
[(a) 20min; (b) 30min; (c) 40min; (d) 50min; (e) 60min]

图6 沉积时间对 Cu_2O 纳米薄膜样品光电压的影响

膜样品的厚度继续增加,导致光生电子和空穴的传输距离增大,从而加大了电子空穴的复合概率,从而导致 Cu_2O 纳米薄膜样品的光电压降低。通过实验确定样品制备的最佳沉积时间为 40 min。

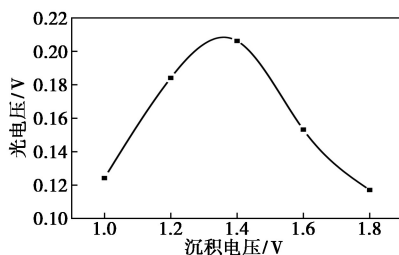
2.1.4 沉积电压对 Cu_2O 纳米薄膜光电压的影响

按照 1.2 节的制备方法,不添加 $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ 并保持其他条件不变,在沉积电压分别为 1.0 V、1.2 V、1.4 V、1.6 V 和 1.8 V 条件下,考察沉积电压对 Cu_2O 纳米薄膜样品可见光开路电位响应及光电压的影响,结果见图 7、图 8。结合图 7 和图 8 可以看出,随着沉积电压从 1.0 V 增大到 1.4 V, Cu_2O 纳米薄膜样品的光电压从 0.1242 V 增大到 0.2062 V。这是因为沉积电压提高, Cu_2O 晶体的生长速率加快, Cu_2O 纳米薄膜厚度增加,同时晶体尺寸也逐渐增大,晶体的取向排列程度提高,对模拟太阳光的利用率增大,光生载流子数量增加,导致光电压逐渐提高。当沉积电压增大到 1.4 V 时, Cu_2O 纳米薄膜样品的光电压达到最大值 0.2062 V。继续增大沉积电

图7 沉积电压不同时 Cu_2O 纳米薄膜样品的

$\phi-t_{\text{light}}$ 曲线图

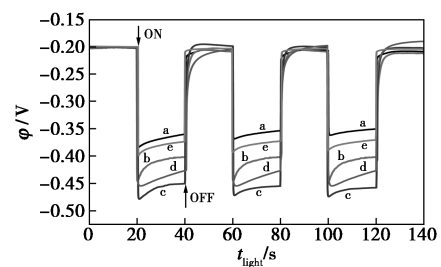
[(a) 1.0 V; (b) 1.2 V; (c) 1.4 V; (d) 1.6 V; (e) 1.8 V]

图8 沉积电压对 Cu_2O 纳米薄膜样品光电压的影响

压,晶核形成速度加快,导致大量的 Cu_2O 晶核出现团聚,纳米薄膜表面粗糙,且样品生长过程中易引入杂质,从而导致光生载流子复合中心增多,生长速率加快,随着 Cu_2O 纳米薄膜样品厚度的继续增加,光生电子-空穴的传输距离加大,从而增加了光生电子-空穴的复合概率,导致光电压降低。通过实验确定样品制备的最佳沉积电压为 1.4 V。

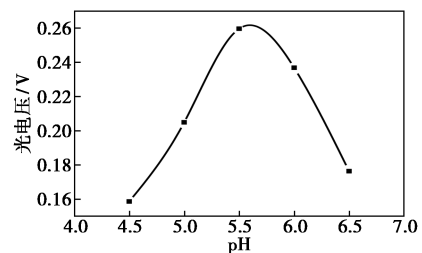
2.1.5 pH 对 Cu_2O 纳米薄膜光电压的影响

按照 1.2 节的制备方法,不添加 $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ 并保持其他条件不变,在溶液 pH 分别为 4.5、5.0、5.5、6.0 和 6.5 条件下,考察 pH 对 Cu_2O 纳米薄膜样品可见光开路电位响应及光电压的影响,结果见图 9、图 10。由于 Cu_2O 纳米薄膜在酸性条件下容易被腐蚀,溶液酸性增强导致 Cu_2O 表面蚀刻成孔,样品比表面积增大。结合图 9 和图 10 可以看出,随着 pH 从 4.5 增大到 5.5, Cu_2O 纳米薄膜样品的光电压从 0.1587 V 增大到 0.2596 V,这是因为随着 pH 增大,溶液弱酸性逐渐减弱, Cu_2O 纳米薄膜样品的腐蚀减弱,薄膜样品厚度增加,单位面积生成的光生载流子数量增加,因此样品的光电压增大。当 pH=5.5 时, Cu_2O 纳米薄膜样品光电压达到最大值 0.2596 V。当溶液 pH 增大至 6.5 时,溶液的弱酸性无法对 Cu_2O 纳米薄膜样品表面进行蚀刻, Cu_2O 纳米薄膜表面蚀刻的孔数变少,并且孔径变小,薄膜样品厚度增加,光生电子-空穴复合加剧,所以光电压逐渐降低。通过实验确定样品制备的最佳 pH 为 5.5。

图9 溶液 pH 不同时 Cu_2O 纳米薄膜样品的

$\phi-t_{\text{light}}$ 曲线图

[(a) 4.5; (b) 5.0; (c) 5.5; (d) 6.0; (e) 6.5]

图10 溶液 pH 对 Cu_2O 纳米薄膜样品光电压的影响

2.1.6 $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ 掺杂量对 $\text{Zn}/\text{Cu}_2\text{O}$ 纳米薄膜光电电压的影响

按照 1.2 节的制备方法,控制其他条件不变,在 $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ 掺杂量为 0mmol、0.5mmol、0.8mmol、1.4mmol、2.0mmol 条件下,考察 $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ 掺杂量对 $\text{Zn}/\text{Cu}_2\text{O}$ 纳米薄膜样品可见光开路电位响应及光电压的影响,结果见图 11、图 12。结合图 11 和图 12 可以看出: Zn 掺杂可以提高 $\text{Zn}/\text{Cu}_2\text{O}$ 纳米薄膜样品的光电性能;当 $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ 掺杂量从 0 增大到 0.8mmol 时, $\text{Zn}/\text{Cu}_2\text{O}$ 纳米薄膜样品的光电压从 0.2596V 增大到 0.3054V;且当 $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ 掺杂量为 0.8mmol 时, $\text{Zn}/\text{Cu}_2\text{O}$ 纳米薄膜样品光电压达到最大为 0.3054V,比纯 Cu_2O 纳米薄膜的光电压(0.2596V)提高了 0.0458V。这可能是因为 $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ 掺杂量增加,载流子浓度逐渐增大,因此光电压提高。 $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ 掺杂量提高到 2.0mmol 时, $\text{Zn}/\text{Cu}_2\text{O}$ 纳米薄膜样品的光电压则减小到 0.2540V,比纯 Cu_2O 纳米薄膜的光电压(0.2596V)降低了 0.0056V。这可能是因为 $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ 掺杂量太大,过多的 Zn 进入 Cu_2O 晶格中,替代 Cu 原子或进入 Cu_2O 晶格间隙中引起晶格的严重畸变,或过多的 Zn 原子掺杂进入 Cu_2O 晶格,在晶界处发生聚集,加速了电子-空穴对的复合,导致电子迁移率降低,从而影响载流子浓度,导致光电压下降。因此,掺杂适量的 $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ 可以提高 Cu_2O 纳米薄膜的光电性能。通过实验确定 $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ 最佳掺杂量

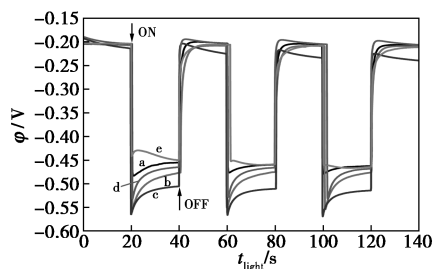


图 11 $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ 掺杂量不同时 $\text{Zn}/\text{Cu}_2\text{O}$ 纳米薄膜样品的 $\varphi-t_{\text{light}}$ 曲线图

[(a)0;(b)0.5mmol;(c)0.8mmol;(d)1.4mmol;(e)2.0mmol]

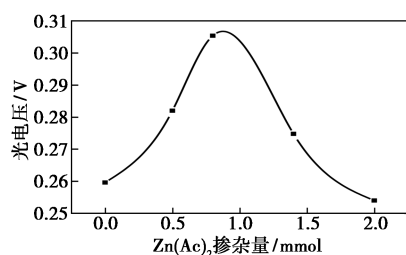


图 12 $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ 掺杂量对 $\text{Zn}/\text{Cu}_2\text{O}$ 纳米薄膜样品光电压的影响

为 0.8mmol,经过换算其在反应体系中浓度为 0.008mol/L。

2.2 结构分析

2.2.1 UV-Vis 分析

图 13 为 $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ 掺杂量不同的 $\text{Zn}/\text{Cu}_2\text{O}$ 纳米薄膜样品的 UV-Vis 谱图。从图可以看出,在波长 300~800nm 范围内, $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ 掺杂量不同的 $\text{Zn}/\text{Cu}_2\text{O}$ 纳米薄膜样品较纯 Cu_2O 纳米薄膜的吸收强度明显提高,这可能是因为 Zn 成功掺杂到 Cu_2O 晶格中,金属 Zn 的强吸收所致。另外,在波长 300~500nm 之间有一个较为宽泛的吸收峰,与纯 Cu_2O 纳米薄膜样品相比, $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ 掺杂量不同的 $\text{Zn}/\text{Cu}_2\text{O}$ 纳米薄膜样品的吸收边均发生蓝移。蓝移的原因可能是 Zn^{2+} 离子的掺杂引入了杂质能级,延长了电子-空穴的复合时间,也可能是因为 Cu_2O 中激子转移导致的量子尺寸效应。

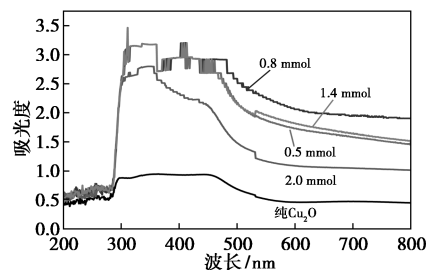


图 13 $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ 掺杂量不同的 $\text{Zn}/\text{Cu}_2\text{O}$ 纳米薄膜样品的 UV-Vis 谱图

2.2.2 XRD 分析

图 14 为纯 Cu_2O 纳米薄膜和 $\text{Zn}/\text{Cu}_2\text{O}$ 纳米薄膜样品的 XRD 谱图。从图可以看出, $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ 掺杂纳米 Cu_2O 前后均出现了 Cu_2O 和 Cu 的衍射峰,其中金属 Cu 是伴随反应 $\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^+$ 而发生的副反应 $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$ 得到的。掺杂前后衍射角 2θ 分别位于 29.58° (110)、 36.44° (111)、 42.33° (200)、 52.49° (211)、 61.41° (220)、 73.56° (311) 和 77.42° (222) 的衍射峰对应于 Cu_2O 标准卡 (PDF # 01-078-2076),表明合成的样品为 Cu_2O 。

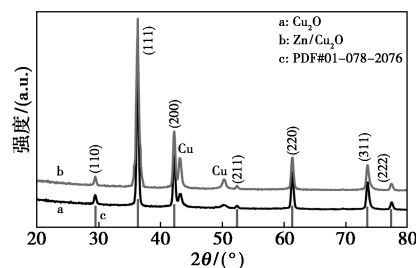


图 14 纯 Cu_2O 纳米薄膜和 $\text{Zn}/\text{Cu}_2\text{O}$ 纳米薄膜样品的 XRD 谱图

而 Zn/Cu₂O 纳米薄膜样品的 (110)、(200)、(211)、(220)、(311) 晶面衍射峰强度比 Cu₂O 都有一定程度的降低, 但 (111) 晶面的衍射峰却明显增强, 衍射峰出现了一定程度的宽化, 说明 Zn 的掺杂促使 Cu₂O 择优面发生了改变, 有助于 (111) 晶面的生长。

2.2.3 SEM 分析

图 15 分别为纯 Cu₂O 纳米薄膜、Zn(Ac)₂ 掺杂量为 0.8mmol 的 Zn/Cu₂O 纳米薄膜样品的 SEM 图。从图 15(a) 可以看出, 纯 Cu₂O 纳米薄膜的形貌为星型枝叶状结构, 从图 15(b) 可以看出 Zn/Cu₂O 纳米薄膜的形貌为花簇状, 叶脉向四周生长且叶片边上附着许多小颗粒, 花簇中间生长了多个锥状的小颗粒, 与纯 Cu₂O 纳米薄膜结构相比, 其形貌上发生了很大的改变, 晶体表面粗糙度增加。

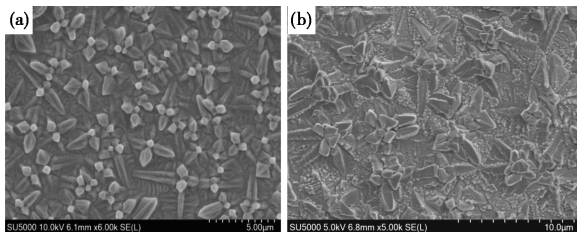


图 15 纯 Cu₂O 纳米薄膜(a)、Zn/Cu₂O 纳米薄膜(b)样品的 SEM 图

2.2.4 EDS 分析

图 16 为 Zn/Cu₂O 纳米薄膜样品的 EDS 能谱图。从图可以看出, 样品中含有 C、O、Cu、Zn 四种元素, 其中少量的 C 元素可能是电解液中的 CH₃COO⁻ 粘在 ITO 表面造成的。除此之外, 样品中只含有 Cu、O 和 Zn 三种元素。Zn/Cu₂O 纳米薄膜样品元素组成见表 1。从表可以看出, Zn 元素质量分数和原子分数分别为 4.03% 和 2.87%, Zn 含量很少, 可能是因为 Zn(Ac)₂ 掺杂量很少的缘故。

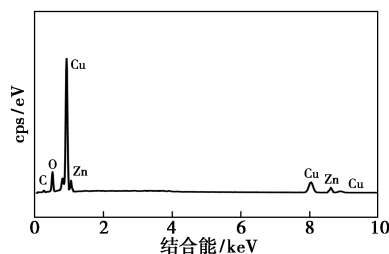


图 16 Zn/Cu₂O 纳米薄膜样品的 EDS 能谱图

表 1 Zn/Cu₂O 纳米薄膜样品的元素组成

元素	质量分数/%	原子分数/%
C	1.36	5.26
O	10.37	30.17
Cu	84.24	61.70
Zn	4.03	2.87

3 结论

以 NaAc 和 Cu(Ac)₂ 作为反应体系, 采用电沉积法在 ITO 上制备 Zn/Cu₂O 纳米薄膜是一种简单有效的方法。在反应液中加入 40.00mL Cu(Ac)₂ (0.1mol/L)、40.00mL NaAc (0.5mol/L)、5.00mL CTAB (0.128mmol/L)、掺杂 0.8mmol 的 Zn(Ac)₂, 调节溶液 pH=5.5, 在沉积温度 50℃、1.4V 电压下沉积 40min, 即可制备形貌较好、光电压达 0.3054V 的 Zn/Cu₂O 纳米薄膜。Zn(Ac)₂ 的掺杂使得 Cu₂O 纳米薄膜紫外吸收峰发生蓝移, 择优面发生改变, 薄膜表面粗糙度增加, 形貌由星型结构变为花簇状结构。EDS 分析表明样品中 Zn 元素质量分数和原子分数分别为 4.03% 和 2.87%。

参考文献

- [1] 刘静, 路媛媛, 赵雪, 等. N 掺杂氧化亚铜的制备及其可见光催化活性研究[J]. 中国科技论文在线, 2012, 5(24): 2333-2338.
- [2] 张忠铭, 钟福新, 黎燕, 等. Bi-TiO₂ 纳米管阵列的制备及其光催化性能[J]. 桂林理工大学学报, 2013, 33(4): 731-736.
- [3] Kikuchi N, Tonooka K, Kusano E. Mechanisms of carrier generation and transport in Ni-doped Cu₂O[J]. Vacuum, 2006, 80(7): 756-760.
- [4] 郭小华. 核壳结构纳米 Cu₂O/Ag 的制备、表征和应用研究[J]. 化学研究与应用, 2017, 29(7): 1056-1061.
- [5] 刘一鸣, 温婧, 王红霞. Ag 掺杂 Cu₂O 薄膜的制备及光催化性能研究[J]. 太原理工大学学报, 2015, 46(5): 504-507.
- [6] 田瑞海. 锌掺杂微/纳米 Cu₂O 的低温液相合成及其光催化性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨师范大学, 2015.
- [7] Martinez-Ruiz A, Moreno M G, Takeuchi N. First principles calculations of the electronic properties of bulk Cu₂O, clean and doped with Ag, Ni, and Zn[J]. Solid State Sciences, 2003, 5(2): 291-295.
- [8] 王崇均, 刘静, 王瑞琪, 等. Ce 掺杂 Cu₂O 复合物的制备及光催化性能研究[J]. 稀土, 2016, 37(3): 105-109.
- [9] 林龙, 李斌斌, 鲁林峰, 等. 射频反应磁控溅射法制备 N 掺杂 p 型氧化亚铜薄膜[J]. 真空科学与技术学报, 2011, 31(5): 570-573.
- [10] 自兴发, 叶青, 刘瑞明, 等. N 掺杂 Cu₂O 薄膜的低温沉积及快速热退火研究[J]. 材料导报, 2017, 31(16): 21-25.
- [11] Li H J, Pu C Y, Ma C Y, et al. Growth behavior and optical properties of N-doped Cu₂O films[J]. Thin Solid Films, 2011, 520(1): 212-216.
- [12] 李微, 潘景薪, 王登魁, 等. 氮 δ 掺杂 Cu₂O 薄膜的生长及物性研究[J]. 中国激光, 2018, 45(1): 0103003.
- [13] Heng B, Xiao T, Tao W, et al. Zn doping-induced shape evolution of microcrystals: the case of cuprous oxide[J]. Crystal Growth & Design, 2012, 12(12): 3998-4005.
- [14] 官泮伟, 姜磊, 翟玉春, 等. 超细氧化亚铜的制备研究[J]. 金属功能材料, 2008, 15(1): 16-18.

收稿日期: 2018-09-02

修稿日期: 2019-11-12