

钛箔上生长 α -Fe₂O₃ 纳米氧化膜及其光电性质研究

史占花¹ 王 蓉¹ 蔡芳共¹ 杨 峰^{*,1} 贾永芳¹ 黎 颖¹ 程翠华² 赵 勇^{*,1,2}

(¹ 西南交通大学超导与新能源研究开发中心, 材料先进技术教育部重点实验室, 成都 610031)

(² 新南威尔士大学材料科学与工程学院, 悉尼 2052)

摘要: 利用电镀法在钛箔上沉积一层铁镀层, 通过热氧化法将铁镀层氧化。利用 X 射线衍射谱(XRD)、场发射扫描电子显微镜(FESEM)、背散射电子像(BEI)和 X 射线能量分散谱(EDX)对氧化产物的晶体结构、形貌和组成进行了表征, 利用表面光电压谱(SPS)和相位谱(PS)研究了氧化产物的表面光电性质, 同时测定了氧化产物的 I - V 特性。结果表明, 铁镀层的表面被热氧化后生成了含 α -Fe₂O₃ 纳米带和纳米片的纳米氧化膜, α -Fe₂O₃ 纳米氧化膜在 300~600 nm 之间出现了一个与带-带跃迁相关的光伏响应, 相位谱显示纳米膜呈 n 型半导体的导电特征。 I - V 测试表明在 AM 1.5G 100 mW·cm⁻² 标准光强作用下, 0.23 V(vs. Ag/AgCl)的偏压下能产生的电流密度为 0.58 mA·cm⁻²。

关键词: α -Fe₂O₃ 纳米氧化膜; α -Fe₂O₃ 纳米带; α -Fe₂O₃ 纳米片; 表面光电压谱

中图分类号: O614.41⁺1 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2012)07-1338-05

Preparation and Photoelectronic Properties of α -Fe₂O₃ Nanostructure Films on Titanium Foils

SHI Zhan-Hua¹ WANG Rong¹ CAI Fang-Gong¹ YANG Feng^{*,1} JIA Yong-Fang¹

LI Ying¹ CHENG Cui-Hua² ZHAO Yong^{*,1,2}

(¹Superconductivity and New Energy R&D Center, Key Laboratory of Advanced Technology of Materials (Ministry of Education of China), Mail Stop 165#, Southwest Jiaotong University, Chengdu, Sichuan 610031, China)

(²School of Materials Science and Engineering, University of New South Wales, Sydney, 2052, Australia)

Abstract: A layer of iron deposit was deposited on titanium foil through electroplating method, and then thermal oxidation of this deposit was carried out. The crystalline phase, morphology and composition of obtained thermal oxidation products were characterized by X-ray diffraction (XRD), field emission scanning electron microscopy (FESEM), back-scattered electron imaging (BEI) and energy-dispersive X-ray (EDX) spectroscopy, surface photovoltage and photoelectrochemical properties of these thermal oxidation products were studied by surface photovoltage spectrum (SPS), phase spectrum (PS) and I - V curve test. The results show that α -Fe₂O₃ nanostructure film was obtained after thermal oxidation of iron deposit. The α -Fe₂O₃ nanostructure film was composed of nanobelts and nanoplates. A surface photovoltage response related to band-band transfer in 300~600 nm was found in α -Fe₂O₃ nanostructure film. According to phase spectrum, α -Fe₂O₃ nanostructure film exhibits n-type semiconductor electronic conductivity. The I - V curve of α -Fe₂O₃ nanostructure film showed that 0.58 mA·cm⁻² of short circuit current density (J_{sc}) was achieved at 0.23 V vs. Ag/AgCl under 100 mW·cm⁻² simulated AM1.5 sunlight.

Key words: α -Fe₂O₃ nanostructure film; α -Fe₂O₃ nanobelts; α -Fe₂O₃ nanoplates; surface photovoltage spectrum

收稿日期: 2011-10-11。收修改稿日期: 2012-03-22。

中央高校基本科研业务费专项资金(SWJTU12CX017, SWJTU11ZT31, SWJTU11ZT16); 国际热核聚变实验堆(ITER)计划专项(2011GB112001); 四川省基金(2011JY0031, 2011JY0130)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: yf@home.swjtu.edu.cn; yzhao@home.swjtu.edu.cn

α -Fe₂O₃ 是一种重要的 n 型半导体材料,禁带宽度为 2.2 eV,对可见光具有很强的光吸收能力,是外界条件下最稳定的铁氧化物,无毒且环境友好,广泛用作磁性记录的软磁材料、铁氧体的制备原料、气敏传感器、无机颜料、药物载体、陶瓷材料、磁共振造影增强剂等^[1-4]。 α -Fe₂O₃ 纳米片因其独特的准一维结构和高比表面积在场发射器件、光探测器、场效应晶体管等方面表现出优异的性能,具有制备方法简单,可根据不同的需要选择相应的基底等优点^[5-7]。目前,将 α -Fe₂O₃ 纳米结构用作光解水制氢的催化剂是一个重要的研究热点。Grätzel 等利用常压化学气相沉积法在氟掺杂 SnO₂ 导电玻璃(FTO)上制备的树枝状硅掺杂 α -Fe₂O₃ 纳米结构获得了 2.2 mA·cm⁻² 的高电流密度 (0.23V vs. Ag/AgCl)^[8];Hiralal 等利用直流磁控溅射在 FTO 上沉积铁,在 255 °C 下将铁热氧化为 α -Fe₂O₃ 纳米结构,这种纳米结构展现的电流密度为 0.18 mA·cm⁻² (0.23V vs. Ag/AgCl),为制备高性能 α -Fe₂O₃ 纳米结构光催化剂提供了新方法^[9]。在惰性金属如钛箔上生长 α -Fe₂O₃ 纳米结构可直接用作锂离子电池的电极,同时有望用作其它对化学稳定性要求高的电极材料^[10]。本文通过电镀的方式在钛箔上先沉积一层铁膜,然后通过热氧化法的方式将铁膜氧化成含 α -Fe₂O₃ 纳米带和纳米片的纳米氧化膜,利用表面光电压谱和相位谱表征了钛箔上 α -Fe₂O₃ 纳米氧化膜的表面光电性质,同时利用三电极体系测试了 α -Fe₂O₃ 纳米氧化膜在 AM 1.5G 标准光照下的光化学性能。

1 实验部分

钛箔上电镀铁^[11-12]:取不锈钢片和钛片,使其面积比为 2.5,依次用 400,600,800 目砂纸抛光,并用去离子水和无水乙醇清洗 3~5 次;将洗净的上述材料放在无水乙醇中超声一段时间,取出晾干。利用稳压稳流直流电源(北京先导宏志电子技术有限公司)进行电镀:镀液为 50 mL 浓度为 450 g·L⁻¹ 的 FeCl₂ 溶液,稳定剂为抗坏血酸 0.0722 g,氟化铵 0.044 4 g,复合氨基酸 0.034 4 g,1 mol·L⁻¹ 的盐酸 2.7 mL 提供酸性环境;柠檬酸 0.004 3 g,作为缓冲剂;钛片做阴极,不锈钢片做阳极,电镀过程中电流为 0.1 A,时间为 2 min,控制室温 30 °C,电镀结束后用去离子水多次冲洗并干燥。

热氧化法制备 α -Fe₂O₃ 纳米氧化膜:将干燥好的含铁镀层的钛箔放入马弗炉(Nabertherm)中进行

氧化,温度 350 °C,时间 10 h。

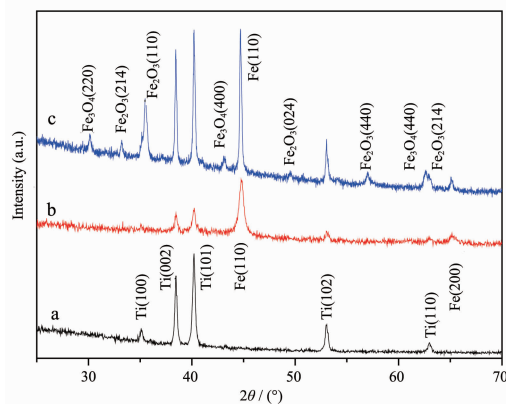
产物表征:采用场发射扫描电子显微镜(FESEM, JSM-7001F, JEOL) 和 X 射线衍射仪(D/MAX-PC 2500 型号) 表征电镀层及热氧化产物的表面形貌和晶体结构。

光电性能测试:使用 LK2006A 型电化学工作站(天津,兰力科公司)测试 α -Fe₂O₃ 纳米氧化膜/钛电极的光化学性能。采用自组装的多功能光电作用谱设备测定 α -Fe₂O₃ 纳米氧化膜/钛电极的表面及场诱导光电压谱、相位谱,表面光电压池为导电玻璃(ITO)/ α -Fe₂O₃ 纳米氧化膜/钛箔的夹心三明治结构^[13-15]。入射光作用于 ITO 一侧,施加的电场以入射光侧为正。采用三电极法测试 *I-V* 曲线,样品为工作电极,在 KCl 溶液中的 Ag/AgCl 为参比电极,铂片为对电极,电解液为 0.01 mol·L⁻¹ 的 Na₂SO₄ 溶液;CHF-XM-500W 型短弧氙灯作为 AM1.5G 的模拟太阳光,输入光强为 100 mW·cm⁻²。

2 结果与讨论

2.1 X 射线衍射分析

图 1a 为电镀前钛箔的 XRD 图,为纯钛(PDF No.44-1294)。图 1b 为电镀铁后钛箔的 XRD 图,除钛箔的衍射峰之外,新增加的 2 个衍射峰对应为立方相的铁(PDF No.06-0696),说明在钛箔上沉积了一层铁镀层;图 1c 为含铁镀层的钛箔在 350 °C 热氧化 10 h 后的 XRD 图,由于钛在空气中稳定性高,不会被热氧化,因此其衍射峰仍存在;由于氧化不完全铁的衍射峰仍存在;除去钛箔和铁镀层的衍射峰,还存



a: Ti substrate; b: Fe deposit on Ti substrate; c: thermal oxidation products of iron deposit

图1 钛箔上铁镀层及其热氧化产物的 XRD 图
Fig.1 XRD patterns of iron deposit and its thermal oxidation products on titanium foil

在立方相 Fe_3O_4 (220),(311),(400),(511),(440)晶面的衍射峰(PDF No.65-3107)和六方相 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (104),(110),(024),(214)晶面的衍射峰(PDF No.33-0664)。

2.1 FESEM 分析

以 FeCl_2 溶液为镀液的电镀工艺通常存在两种不利因素:一是由于 Fe^{2+} 极易被空气中的氧气氧化为 Fe^{3+} , 而 Fe^{3+} 易水解使镀液失效;二是镀液分散能力差,镀层粗糙、脆性大,与基底的结合力差。因此,需要加入稳定剂来提高镀液的稳定性和铁镀层的致密度^[11]。在镀液中加入抗坏血酸、氟化铵、复合氨基酸作为复合稳定剂可细化晶粒、提高镀层质量。复合稳定剂的作用机理为:氟化铵释放出 F^- , Fe^{2+} 被空气中的氧气氧化成的 Fe^{3+} 与 F^- 配位形成配位离子,可避免 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀的形成;氨基酸中的氨基和抗坏血酸都可将 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} , 同时对 Fe^{2+} 具有一定的配位作用,大大提高了镀液的稳定性^[11]。镀液中加入柠檬酸起缓冲和络合剂的作用。图 2 为添加复合稳定剂的电镀液所获得铁镀层的 FESEM 图,从图 2A 中可以看出铁镀层表面大部分区域表面光滑,部分地方出现隆起和凹陷,但整体连续。从断面图像(图 2B)可以看出整个铁镀层致密,厚度约为 $2\text{ }\mu\text{m}$ 。表面的不平整可能的原因一是由于 H^+ 吸附在阴极,析出氢气所致;原因二是由于铁镀层中存在应力所致^[12]。

图 3 所示为热氧化后铁镀层的表面形貌和成分分析。从图 3A 可以看出热氧化后铁镀层表面出现大量纳米带,长度在 $0.5\sim 3\text{ }\mu\text{m}$ 之间,纳米带很薄,厚

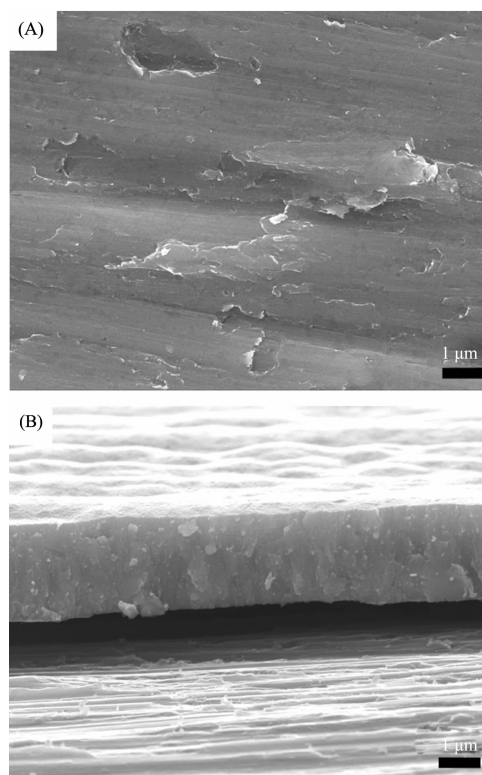


图 2 铁镀层的 FESEM 图: (A) 表面, (B) 断面
Fig.2 FESEM images of iron deposit: (A) top view, (B) intersection view

度为 $7\sim 10\text{ nm}$, 宽度为 $100\sim 150\text{ nm}$ 且从底端到顶部逐步变窄,最后形成尖端。从高倍的 FESEM 图(图 3B)可以看出,纳米带生长的基底有很多尺度在 150 nm 交叉分布的纳米片。比较同一位置热氧化后铁镀

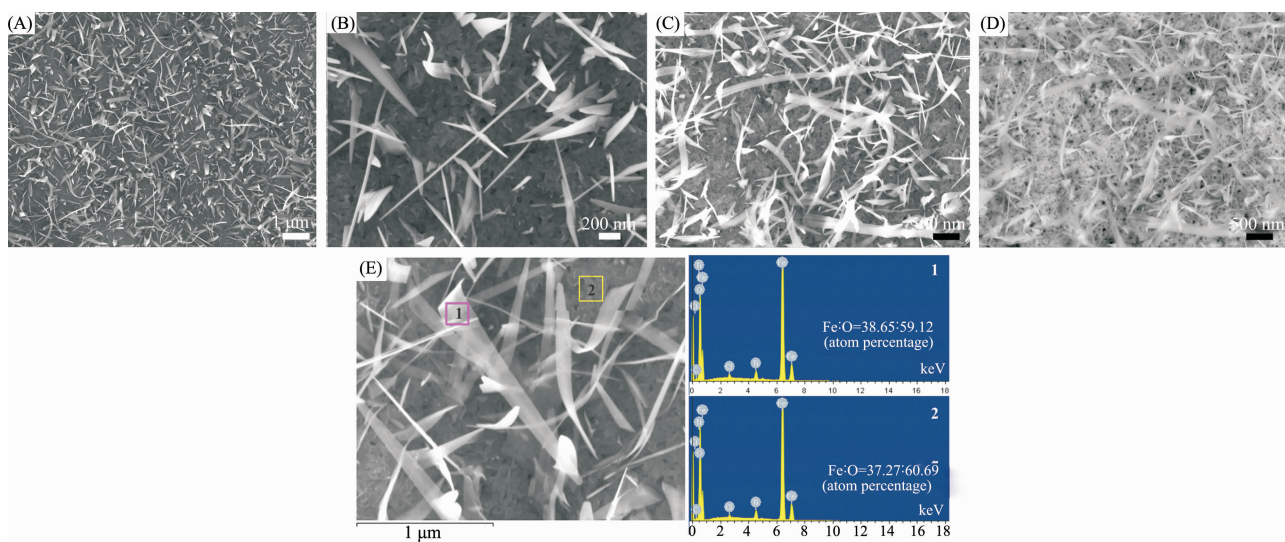


图 3 热氧化后铁镀层的 FESEM 图(A,B,C),图 C 对应的背散射电子像(D),能谱分析(E)
Fig.3 FESEM images (A, B, C), corresponding BEI image (D) of image C, EDX spectroscopy (E) of thermal oxidation products of iron deposit

层表面的二次电子扫描图(图3C)和背散射电子像(图3D),可以看出纳米带生长的基底与纳米带的灰度一致,因此有可能为同一相;同时通过背散射电子像可以看出纳米带生长的基底有很多尺度在10~30 nm间的空洞。大量的研究表明铁在热氧化过程中首先生成FeO,FeO靠近金属基底,FeO再转变为 Fe_3O_4 ,最后在氧化层表面与空气接触的 Fe_3O_4 逐步被氧化为 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 并形成纳米线或纳米带等结构^[1,3,5,7]。如图3E所示为热氧化后铁镀层表面的能谱分析图,纳米带(区域1)及纳米片(区域2)对应的能谱显示含有Fe、O两种元素,且两者之比均接近2:3,同时结合XRD结果,热氧化后铁镀层中含有 Fe_3O_4 、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$,因此可以证明纳米带及纳米片对应的氧化产物为 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。

由于Fe(1 538 °C)、 Fe_3O_4 (1 538 °C)和 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (1 566 °C)的熔点都很高,同时纳米带的尖端并未发现球形液滴,因此不能用传统的气-液-固生长机制来表述 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的形成原因。根据高分辨FESEM图像(图3B,E), $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米带顶端很薄且狭窄,符合顶端生长机制^[16-19]。随着热氧化的进行,在铁的氧化层表面形成 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米片后,纳米片中双晶孪晶和晶界的面缺陷为纳米带提供尖端生长台阶,铁离子(Fe^{2+} , Fe^{3+})通过表面或体相扩散致缺陷反应而不断生长。通过背散射电子像可以明显的发现很多空洞(图3D),因此我们认为铁离子的扩散主要是沿着氧化铁晶粒间的空洞形成的通道扩散致表面,然后沿着纳米片的边缘扩散致顶端与氧气反应,孪晶界为铁的扩散起辅助作用;另一方面,孪晶的形成增强了侧面的扩散,导致片状氧化物的形成^[1,16]。随纳米带的生长,铁离子从内部及表面向生长尖端扩散的路径也越来越长,造成纳米带顶端的铁供应不足,使顶部细化形成尖端^[16]。氧化铁晶粒间的空洞形成可能与氧的化学势能分布和氧化铁晶粒形成过程中内应力的释放有关^[18]。

2.2 光电性能测试

虽然XRD表明铁镀层经热氧化形成了 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的复合氧化层,但 Fe_3O_4 的禁带宽度很小(0.1 eV), $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 产生的光生电荷仍然可以在 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 界面分离传输,进而产生光电效应^[20]。

图4A为 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米带的表面光电压谱,光伏响应起始于560 nm左右,与 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的禁带宽度(2.2 eV)一致,说明300~600 nm波段的光伏响应对应于 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的带-带跃迁($\text{O}2p \rightarrow \text{Fe}3d$)。从场诱导表面光伏响应可以看出 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米带的SPS不随外场的变化而改变,符合带-带跃迁(价带-导带)的特征^[13]。然而, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米带的SPS与块体 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的光伏响应范围一致,没有表现出量子尺寸效应,一方面,纳米带是二维纳米材料,只有在厚度上尺度很小;另一方面可能与铁镀层表面不平导致热氧化后形成的150 nm大小的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米片与光伏器件中的ITO电极接触而表现出块体 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的特征。因此,300~600 nm波段产生的表面光电压应为 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米带和纳米片共同作用的结果。由于 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米氧化膜(纳米带/纳米片)的带-带跃迁随外场的变化不明显,不能通过FISPS判断其导电类型。根据相位谱(图4B), $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米氧化膜与块体 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的相位始终位于 $-10^\circ \sim -50^\circ$ 之间,说明纳米氧化膜与块体 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的导电类型一致,为n型半导体^[14-15]。

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米带的形成并未引起 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米氧化膜的导电类型发生改变。 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米氧化膜的I-V特性如图4C所示,在AM 1.5G 100 $\text{mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 标准光强作用下,在0.23 V(vs. Ag/AgCl)的偏压下能产生的电流密度为0.58 $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$,与电沉积法制备的多孔 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 薄膜(0.52 $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)^[21]和阳极氧化法制备的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米管阵列(一次阳极氧化:0.32 $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$;二次阳极氧化:0.82 $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)^[22]所产生的电流密度相当。

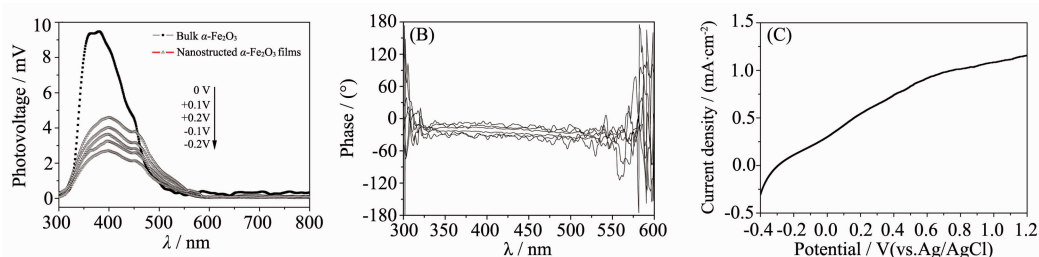


图4 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米氧化膜的表面光电压谱(A),相位谱(B)及I-V曲线(C)

Fig.4 SPS (A), PS (B) and I-V curve (C) of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanostructure film

3 结 论

利用电镀法在钛箔表面沉积了铁镀层,厚度为2 μm 左右。将铁镀层热氧化10 h后,在镀层表面形成了 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米氧化膜,这一氧化膜由 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米带和纳米片构成。纳米带的长度在0.5~3 μm 之间,厚度在7~10 nm左右,宽度为100~150 nm且从底端到顶部逐步变窄,形成尖端。 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米带生长的基底是由 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米片堆叠而成的,纳米片的大小在150 nm左右。 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米氧化膜在300~600 nm波长范围内存在由带-带跃迁引起的表面光伏响应,表现出 n 型半导体的特征。同时 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米氧化膜表现出一定的光化学性能,在AM 1.5G 100 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 标准光强作用下,0.23 V(vs Ag/AgCl)的偏压下能产生的电流密度为0.58 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。

参考文献:

- [1] Voss D A, Butler E P, Mitchell T E. *Metall. Trans. A*, **1982**, **13A**(5):929-935
- [2] Lukowski M A, Jin S. *J. Phys. Chem. C*, **2011**, **115** (25): 12388-12395
- [3] Hsu L C, Li Y Y, Hsiao C Y. *Nanoscale Res. Lett.*, **2008**, **3** (9):330-337
- [4] WAN Li-Juan(万丽娟), WANG Zhi-Qiang(王治强), YANG Zai-San(杨再三), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2011**, **27**(4):747-751
- [5] Zheng Z, Chen Y Z, Shen Z X, et al. *Appl. Phys. A*, **2007**, **89**(1):115-119
- [6] Hsu L C, Kuo Y P, Li Y Y. *Appl. Phys. Lett.*, **2009**, **94**(13): 133108
- [7] Yu T, Zhu Y W, Xu X J, et al. *Small*, **2006**, **2**(1):80-84
- [8] Kay A, Cesar I, Gra'tzel M. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, **128** (49):15714-15721
- [9] Hiralal P, Saremi-Y S, Bayer B C, et al. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2011**, **95**(7):1819-1825
- [10] Song Y Q, Qin S S, Zhang Y W, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2011**, **114**(49):21158-21164
- [11] GENG Qiu-Ju(耿秋菊), FENG Li-Ming(冯立明), XIA Xiang-Hua(夏祥华). *Electroplating & Finishing (Diandu Yu Tushi)*, **2007**, **26**(8):14-16
- [12] ZHANG Wei(张威), YIN Jin-Jie(殷锦捷), LIU Yi(刘忆). *Electroplating & Finishing (Diandu Yu Tushi)*, **2009**, **28**(2): 11-12
- [13] Lin Y H, Wang D J, Zhao Q D, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2004**, **108**(10):3202-3206
- [14] Jiang T F, Xie T F, Zhang Y, et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2010**, **12**(47):15476-15481
- [15] Donchev V, Kirilov K, Ivanov T, et al. *Mater. Sci. Eng., B*, **2006**, **129**(1/2/3):186-192
- [16] GONG Xiao-Dan(龚晓丹), WU Qi-Bai(吴起白), HUANG Na-Can(黄拿灿), et al. *Mater. Rev. (Cailiao Daobao)*, **2007**, **21**(8):117-120
- [17] Wen X G, Wang S H, Ding Y, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2005**, **109**(1):215-220
- [18] Bertrand N, Desgranges C, Poquillon D, et al. *Oxid. Met.*, **2010**, **73**(1/2):139-162
- [19] Chueh Y L, Lai M W, Liang J Q, et al. *Adv. Funct. Mater.*, **2006**, **16**(17):2243-2251
- [20] Tian Y, Wu D, Jia X, et al. *J. Nanomater.*, **2010**, **2011**: 837123
- [21] Hu Y S, Shwarscstein A K, Forman A J, et al. *Chem. Mater.*, **2008**, **20**(12):3803-3805
- [22] Rangaraju R R, Raja K S, Panday A, et al. *Electrochim. Acta*, **2010**, **55**(3):785-793