

n 型 Cu₂O 薄膜的简易水热法制备及其光电化学性能

熊良斌¹ 李双明¹ 李必慧^{*2} 曾庆栋¹ 王波云¹ 聂长江^{*,1}

(¹ 湖北工程学院电子与信息工程学院, 孝感 432100)

(² 湖北工程学院化学与材料科学学院, 孝感 432100)

摘要: 采用一种简单的水热法, 通过控制反应时间, 使用铜片在只含有 Cl⁻ 的非含铜前驱物的 NaCl 溶液中生长出了 n 型 Cu₂O 薄膜。对制备的样品进行了 X 射线衍射(XRD)、拉曼光谱(Raman)、扫描电子显微镜(SEM)、X 射线光电子能谱(XPS)和光电化学等表征或测试。本水热法相对其他的水热法工艺更简单, 成本更低且能进行快速大规模化的生产。且得到的 n 型 Cu₂O 薄膜晶化程度高, 经过 Cl⁻ 掺杂后, 载流子浓度高达 $9.75 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, 在可见光照射下表现出较好的光电转换性能。光电化学和电化学阻抗谱表明在中等浓度($0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) NaCl 溶液中 90 °C 的条件下水热反应 50 h 制备的 Cu₂O 薄膜具有最好的光电性能。

关键词: 简易水热法; n 型 Cu₂O 薄膜; 光电化学性能; Cl⁻ 掺杂; 载流子浓度

中图分类号: O614

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2018)07-1271-08

DOI: 10.11862/CJIC.2018.138

Preparation by a Simplified Hydro-Thermal Method and Photoelectrochemical Properties of n-Type Cu₂O Film

XIONG Liang-Bin¹ LI Shuang-Ming¹ LI Bi-Hui^{*2}

ZENG Qing-Dong¹ WANG Bo-Yun¹ NIE Chang-Jiang^{*,1}

(¹School of Physics and Electronic-Information Engineering, Hubei Engineering University, Xiaogan, Hubei 432000, China)

(²School of Chemistry and Material Science, Hubei Engineering University, Xiaogan, Hubei 432000, China)

Abstract: n-Type Cu₂O films were prepared by a simplified hydro-thermal method, using only Cu plate and NaCl solution as precursors. Subsequently, the prepared samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), laser raman spectrometer (Raman), scanning electron microscope (SEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and photoelectrochemical methods. The technology for the preparation of n-type Cu₂O films is simpler and lower cost than others and available for the industrialization. The prepared n-type Cu₂O films are highly crystallized and have high carrier concentrations (up to $9.75 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) with Cl⁻ doping. The photoelectrochemical and EIS measurements demonstrate that the sample prepared in $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl solution with 50 h reaction time at 90 °C obtains the best photoelectrochemical properties.

Keywords: simplified hydrothermal method; n-type Cu₂O; photoelectrochemical properties; Cl⁻ doping; carrier concentration

氧化亚铜(Cu₂O)薄膜通常比它的块体或粉末材料有更好的电学和光学性能, 在低成本光伏器件、电致变色、光催化领域都有潜在的应用^[1]。目前人们

可以通过各种方法来制备 Cu₂O 薄膜, 已报道的制备方法有水热法^[2]、溶胶凝胶法^[3]、化学沉积法^[4]、电化学沉积法^[5]、原子层沉积法^[6]、磁控溅射法^[7]、热氧

收稿日期: 2018-01-16。收修改稿日期: 2018-04-07。

湖北省自然科学基金(No.2016CFB511)、湖北省教育厅指导性项目(No.B2015036)和国家自然科学基金(No.61705064, 11647122)资助。

*通信联系人。E-mail: cjnie@hust.edu.cn, 379799338@qq.com

化法等^[8]。在这些制备方法中,溶胶凝胶法、化学沉积法等往往需要有机物作为前驱物或表面活性剂,但残留覆盖在 Cu_2O 表面的有机物会影响其性能^[9];电化学沉积法、原子层沉积法、磁控溅射法、热氧化法则因复杂的仪器及冗繁的制备过程或高温处理导致成本较高;水热法因制备方法简单,成本低而备受关注。比如,可通过水热法,将铜片浸没在一定温度的硫酸铜溶液中或一定温度的稀盐酸溶液中都得到 Cu_2O 薄膜。但这些溶液的前驱物或含有铜前驱物,或呈酸性,仍然需要不菲的成本。此外, Cu_2O 理论光电转化效率可高达 23%^[10],由 p 型 Cu_2O 和 n 型 Cu_2O 组成的晶格完美匹配的同质结太阳能电池非常具有发展前景^[11],但是由于铜空缺的存在使得 Cu_2O 本性为 p 型半导体,而 n 型 Cu_2O 薄膜的制备比较困难,但却是制备低成本 Cu_2O 同质结光伏器件的基础^[12]。在本研究中,首次通过一种简单的仅仅只含有 Cl^- 的非含铜前驱物来制备 Cu_2O 薄膜。该制备工艺不但比其他 Cu_2O 薄膜的制备方法更具优势,而且比已经报道的水热法工艺更简单,成本更低且能进行快速规模化的生产。本方法得到

的 Cu_2O 薄膜晶化程度高,晶粒粒径尺寸可达数微米,大小分布均匀,且有 Cl^- 掺入到薄膜中。经过 Cl^- 掺杂后,载流子浓度有明显提高,且呈现 n 型半导体导电特性,可见光照射下表现出较好的光电转换性能,在光电器件材料中有潜在的使用价值。

1 实验部分

在实验中使用的所有试剂是分析纯并且未经过进一步的纯化。

1.1 铜片预处理

铜片(99.99%,Sigma-Aldrich)裁剪为 2 cm×3 cm 大小。依次用 5%(w/w)的稀盐酸,去离子水和丙酮各超声清洗 10 min,用电吹风吹干,备用。

1.2 Cu_2O 薄膜制备

将备用铜片竖直浸没到装有浓度为 0.1 mol·L⁻¹ NaCl 溶液的聚四氟乙烯的内衬里,拧紧反应釜后,放入烘箱,在 90 °C 时反应 50 h。其它条件一定时,分别改变 NaCl 溶液浓度(C_{NaCl})和水热反应时间 2 个参数以获得不同薄膜,其主要实验条件及样品名称如表 1 所示:

表 1 Cu_2O 薄膜在温度为 90 °C 的 NaCl 溶液中生长的水热条件参数

Table 1 Parameters of Cu_2O films prepared in NaCl solution at 90 °C with hydro-thermal method

Sample	Temperature / °C	Time / h	C_{NaCl} / (mol·L ⁻¹)
Cu_2O -1	90	10	0.01
Cu_2O -2	90	20	0.01
Cu_2O -3	90	10	0.1
Cu_2O -4	90	30	0.1
Cu_2O -5	90	50	0.1
Cu_2O -6	90	10	1

1.3 Cu_2O 薄膜的表征

Cu_2O 薄膜分别经过以下仪器的表征或测试:Y-2000 型 X 射线衍射仪(XRD,Cu $K\alpha$ 辐射, $\lambda=0.154\ 184\ \text{nm}$,工作电压 40 kV,工作电流 40 mA,扫描范围 $2\theta=10^\circ\sim 80^\circ$),扫描电子显微镜(SEM,JSM6510,工作电压 15 kV,工作距离 21 nm),X 射线光电子能谱(XPS,XSAM800/SERIES800SIEM,Al $K\alpha$ 辐射, $h\nu=1\ 486.68\ \text{eV}$),拉曼光谱(Raman spectra,Finder Vista/Zolix,激发波长 $\lambda=532\ \text{nm}$)。

1.4 Cu_2O 薄膜的光电化学测试

采用电化学工作站(Electrochemical station,CHI660E)对样品进行光电化学及阻抗测试,采用三电极体系(工作电极为制备的薄膜样品,对电极为铂

片,参比电极为饱和甘汞电极)和 0.001 mol·L⁻¹ 空气饱和的 Na_2SO_4 电解液,光源为太阳光模拟器(Solar simulator,ABET Sun 2000)。

2 结果与讨论

2.1 XRD 和 Raman

我们系统研究了在 90 °C 下,不同溶液浓度(0.01, 0.1 和 1 mol·L⁻¹)和不同反应时间(10, 20, 30, 40, 50 和 60 h)的水热条件下 Cu_2O 薄膜的生长情况。为了叙述方便,我们选择了表 1 给出的 6 种不同生长条件来说明实验结果。

图 1a 为金属铜片衬底和 6 个样品(Cu_2O -1~ Cu_2O -6)的 XRD 图。当前驱物溶液浓度较低(0.01

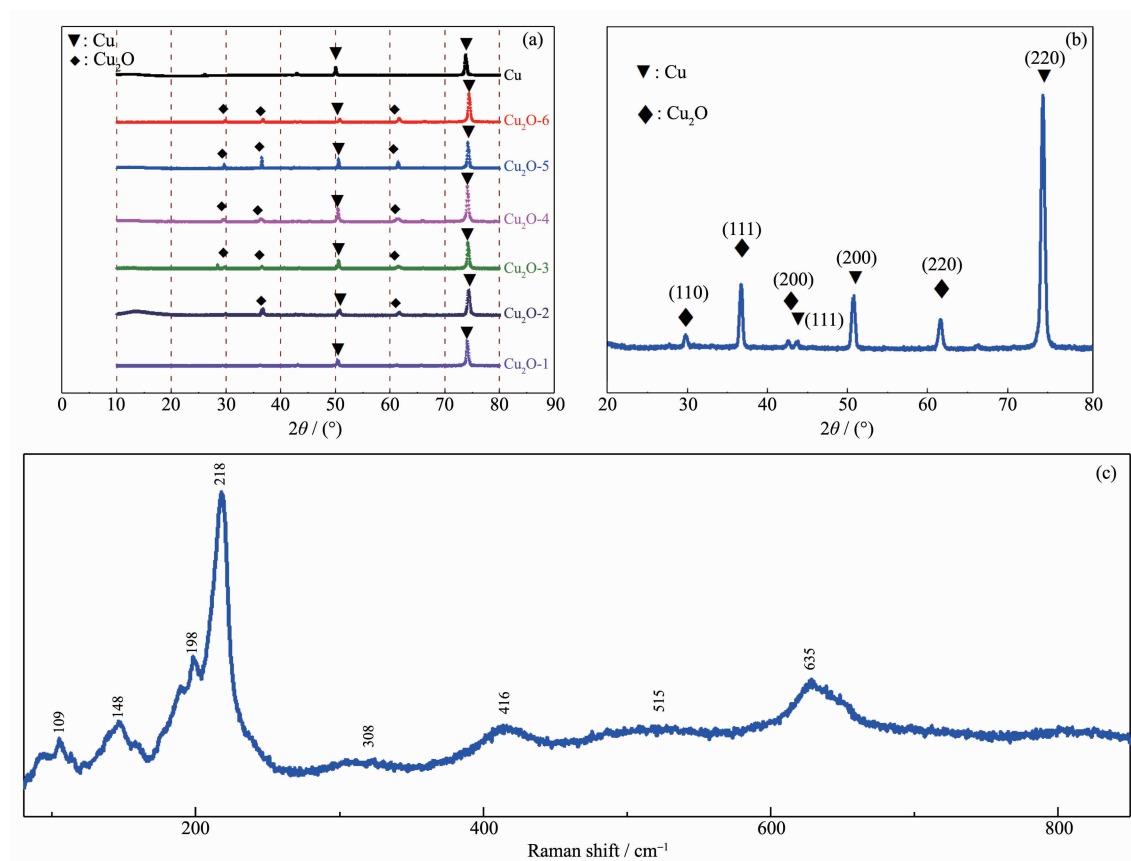


图1 (a) Cu片和不同条件下制备的6个样品的XRD图; Cu₂O-5号样品的(b) XRD放大图和(c) Raman图谱

Fig.1 (a) XRD patterns of Cu plate and 6 samples prepared at different conditions; (b) Enlarged XRD pattern and (c) Raman spectrum of Cu₂O-5

mol·L⁻¹), 反应时间为10 h时, 制备得到的样品Cu₂O-1只有铜衬底的衍射峰, 没有发现Cu₂O的衍射峰, 当反应时间为20 h时, 制备的Cu₂O-2只有部分Cu₂O的衍射峰能被检测到, 这说明低浓度的情况下, Cu₂O薄膜生长比较慢。

当前驱物溶液为中等浓度(0.1 mol·L⁻¹), 反应时间10 h以上, 制备的Cu₂O-3, Cu₂O-4和Cu₂O-5薄膜的3个强衍射峰都可被检测到, 并且衍射峰的强度随着反应时间的增加而增加。但当反应时间延长到60 h, 得到的Cu₂O薄膜的3个强衍射峰的强度和反应时间为50 h的Cu₂O-5的相似(Fig.S1), 这说明了增加溶液浓度和反应时间能够增加Cu₂O薄膜的厚度和结晶质量, 但过长的反应时间则并不能进一步增加其厚度和结晶质量, 这可能是由于当Cu₂O薄膜的厚度到达一定程度后, 溶液中的Cl⁻难以透过表层已形成的Cu₂O薄膜渗入到内部铜片表面进一步生成Cu₂O。

当前驱物溶液为较高浓度(1 mol·L⁻¹), 反应时间为10~50 h时, 所制备的Cu₂O薄膜的3个强衍

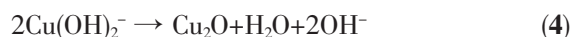
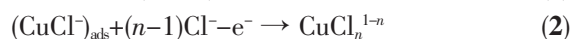
射峰都能被检测到, 但这些Cu₂O薄膜的3个强衍射峰的强度并不随水热时间的增加而增加, 而是始终保持和反应时间为10 h的Cu₂O-6衍射峰相似(图1a), 这说明高浓度的溶液下, 延长反应时间并不改善Cu₂O薄膜的结晶质量, 具体原因正在进一步研究之中。综上所述, 当前驱物溶液为0.1 mol·L⁻¹时, 反应时间越长, 薄膜的厚度和结晶质量越好, 但反应时间超过50 h, 并不能明显改变薄膜的厚度和结晶质量。

图1b为Cu₂O-5的XRD放大图。图中带菱形符号的衍射峰2θ=29.6°, 36.5°和61.6°分别对应Cu₂O的(110), (111)和(220)晶面(PDF No.05-0667), 且对应于晶格常数a=0.427 nm的简立方结构Cu₂O^[13]。图中带三角符号的2θ=43.2°, 50.4°和74.1°的衍射峰分别对应面心立方结构金属铜的(111), (200)和(220)晶面^[14](PDF No.03-1028)的衍射, 这些峰来自衬底金属铜片。为了明确所制备样品的相结构和相纯度, 我们对Cu₂O-5号样品进行了Raman表征(图1c)。Cu₂O具有简单立方晶格, 属于O_h⁴空间群, 每个晶

胞包含 2 个 Cu_2O 分子。图 1c 中波数为 218 cm^{-1} 的振动来源于 Cu_2O 晶体的二阶倍频振动模式 $2\Gamma_{12}^-$ 。 109 cm^{-1} 处对应于非拉曼活性声子模式。波数为 148 和 635 cm^{-1} 的振动是红外活性模式。而位于 308 和 515 cm^{-1} 的振动分别来自于二级谐波模式 $2\Gamma_{15}^{(1)}$ 和拉曼双声子振动模式。 416 cm^{-1} 处对应于四阶倍频模式 $4\Gamma_{12}^-$ 。以上数据与郭林等^[15]报道的相吻合。而未检测到位于 $298, 330$ 和 602 cm^{-1} 的 CuO 的特征峰说明制备的样品为纯相的 Cu_2O ^[16], 这与 XRD 结果相一致。

2.2 SEM 和 XPS

图 2 为金属铜片和经过不同水热反应条件所制备 Cu_2O 薄膜样品的 SEM 照片。对比可知, 经过水热反应后, 相对于空白铜衬底(图 2a), 所有样品的形貌都发生了变化(图 2(b~f))。这是因为在含 Cl^- 的前驱液中, 通过水热法在空白铜衬底上原位生长出 Cu_2O 薄膜。 Cu_2O 薄膜的生长机理如式(1)~(4)所示^[17]:



式中, 下角标 ads 为 adsorption 缩写, 表示吸附在铜片衬底上的 Cl^- , 上角标 $1-n$ 表示该微粒所带电荷数。当金属铜片浸入含 Cl^- 的溶液中, 铜片衬底上吸附一层 Cl^- 薄膜, 在溶液中溶解氧的氧化作用下, 铜片失去电子, 在铜片上形成 CuCl_n^{1-n} , 溶液中的 OH^- 夺取 CuCl_n^{1-n} 中的 Cl^- 形成 $\text{Cu}(\text{OH})_2^-$ 胶体膜, $\text{Cu}(\text{OH})_2^-$ 不稳定, 进一步水解生成 Cu_2O 薄膜。

在低溶液浓度($0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)中, 水热反应 20 h 时, 原来空白铜衬底上形状不规则的大尺寸铜颗粒(可达 $10\text{ }\mu\text{m}$)消失了, 出现了颗粒比较小的轮廓不分明的 Cu_2O 薄膜微结构(图 2b); 在中等溶液浓度($0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)中, 经过水热反应 10 h 后, 得到微结构比较均匀、具有一定轮廓的 Cu_2O 薄膜(图 2c), 当反

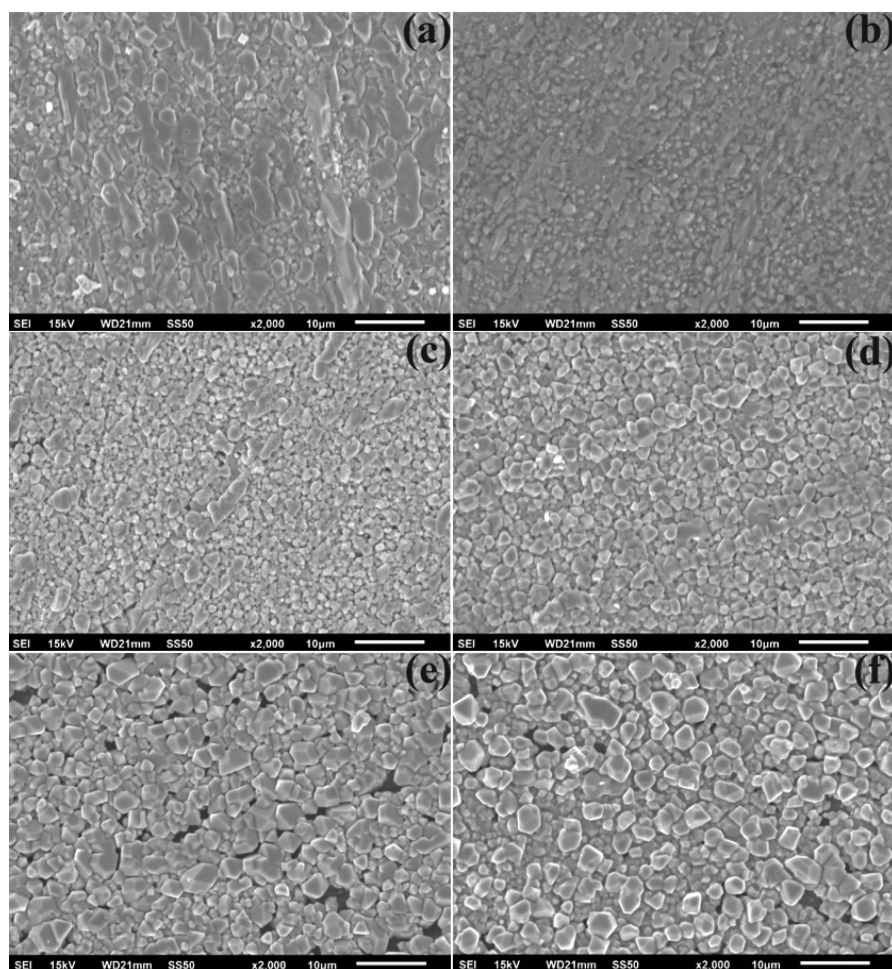


图 2 (a) 空白铜片, (b) Cu_2O -2, (c) Cu_2O -3, (d) Cu_2O -4, (e) Cu_2O -5 和 (f) Cu_2O -6 的 SEM 图片

Fig.2 SEM images of (a) blank Cu plate, (b) Cu_2O -2, (c) Cu_2O -3, (d) Cu_2O -4, (e) Cu_2O -5 and (f) Cu_2O -6

应时间延长到 30 h 后,颗粒微结构有一定程度的长大,且轮廓特征变得更明显(图 2d 所示),而当水热反应时间达到 50 h 时,这些颗粒尺寸进一步增大,达微米级,且轮廓特征进一步清晰,该微结构由棱角分明的多面体组成(图 2e),继续延长水热反应时间到 60 h 时,颗粒形貌没有明显变化,与反应 50 h 的结果类似(Fig.S2),说明过长的反应时间并不能明显改变薄膜形貌;在较高溶液浓度(为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)下,反应时间为 10 h 时, Cu_2O 薄膜的形貌如图 2f 所示,该 Cu_2O 薄膜的微结构轮廓没有中等浓度的明显,即使延长反应时间,薄膜形貌始终与反应 10 h 类似。上述结果说明,当溶液为中等浓度,反应时间达到 50 h 以上时,可以得到微结构均匀、晶面外形明显的 Cu_2O 薄膜。

为了获得 Cu_2O 薄膜的表面信息,对 NaCl 溶液浓度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 反应时间分别为 10, 30, 50 和 60 h 的水热条件下得到的 Cu_2O 薄膜进行了 XPS 测试。图 3a 为 Cu_2O -5 号样品在 0~1 100 eV 的 XPS 全谱图。该谱包含 $\text{Cu}2p_{3/2}$ (932 eV)、 $\text{Cu}2p_{1/2}$ (953 eV)、

$\text{Cu}3p$ (76 eV) 和 $\text{O}1s$ (532 eV) 较强的主峰, 以及 $\text{Cu}3s$ (933 eV)、 $\text{Cu}3d$ (953 eV)、 $\text{Cl}2p$ (198 eV)、 $\text{O}2s$ (532 eV)、 Cu 俄歇峰和 O 俄歇峰等小峰。所有的峰都经无定型 $\text{C}1s$ (284.5 eV) 校正。除了 $\text{Cl}2p$ (198 eV) 杂质峰, 没有其他任何杂质峰存在, 说明了所制备样品由纯相构成。图 3b 为 Cu_2O -5 号样品的 $\text{Cu}2p_{3/2}$ 的光电子能谱, $\text{Cu}2p_{3/2}$ 的结合能是 932.4 eV^[13], 和 Cu_2O 中 $\text{Cu}2p_{3/2}$ 的标准结合能完全符合^[18-19]。能谱也未出现二价铜和零价铜的结合能峰, 而且 $\text{Cu}2p_{3/2}$ 的结合能峰的形状非常对称, 不能进一步拟合分峰得出包含二价铜和零价铜的信息^[20], 这说明制备的样品为只含一价铜的纯相 Cu_2O 薄膜, 该结果与前面 XRD 和 Raman 结果完全一致。其它反应时间下获得的 Cu_2O 薄膜的 $\text{Cu}2p_{3/2}$ 的 XPS 谱与反应时间为 50 h 的相似。为了考察前驱液中 Cl^- 对 Cu_2O 薄膜的影响, 我们也对不同反应时间下样品的 Cl^- 进行了检测。图 3c 为 Cu_2O -3, Cu_2O -4 和 Cu_2O -5 薄膜的 $\text{Cl}2p$ 的光电子能谱, 反应时间为 60 h 的 Cu_2O 薄膜的 $\text{Cu}2p$ 的 XPS 谱和反应时间为 50 h 的相似 (Fig.S3)。可以看出,

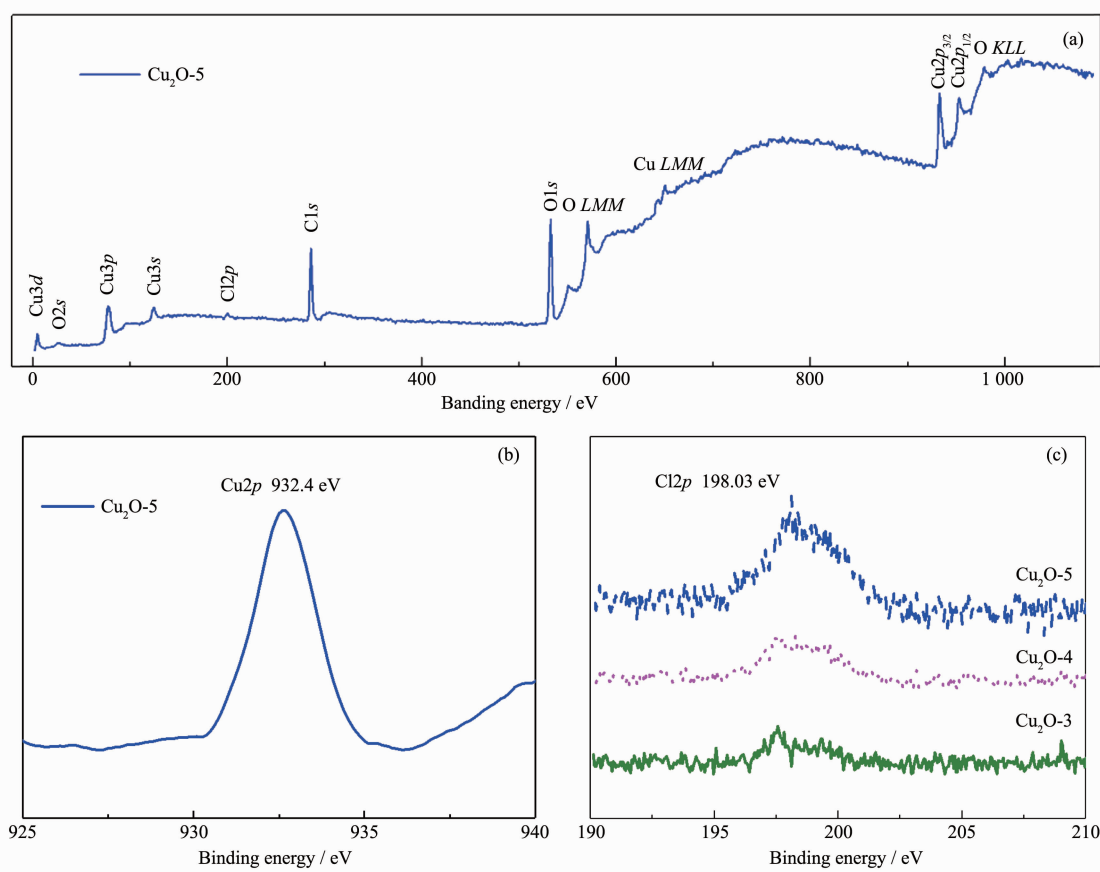


图 3 Cu_2O -5 号样品的(a) XPS 全谱和(b) $\text{Cu}2p$ 的光电子能谱; (c) Cu_2O -3, Cu_2O -4 和 Cu_2O -5 薄膜的 $\text{Cl}2p$ 的光电子能谱

Fig.3 (a) Full XPS spectrum and (b) $\text{Cu}2p$ XPS spectrum of Cu_2O -5; (c) $\text{Cl}2p$ XPS spectra of Cu_2O -3, Cu_2O -4 and Cu_2O -5

Cl2p 的结合能是 198.03 eV, 和 CuCl 中 Cl2p 的标准结合能完全符合^[21], 另外, 随着反应时间的延长, Cl2p 的结合能峰越来越强, 说明了 Cl 元素在 Cu₂O 薄膜的含量越来越大, 也即 Cl 元素以 CuCl 的形式掺杂进入到了 Cu₂O 薄膜, 但当反应时间超过 50 h 时, 并不能明显看到 Cl 元素含量的增大。

2.3 光电化学性能表征

图 4a 显示了 AM 1.5G 模拟太阳光照射下 6 个样品(Cu₂O-1~Cu₂O-6 薄膜)电极的电压-电流线性扫描曲线。可以看出, 在相同的反应时间(10 h)下, 浓度为 0.1 mol·L⁻¹ NaCl 溶液中生长的 Cu₂O-3 薄膜电极光电流较大; 且在该溶液浓度下, 对比图 4a 中 Cu₂O-3, Cu₂O-4 和 Cu₂O-5 可知随着水热反应时间的增加, Cu₂O 薄膜电极的光电流逐渐增大, 电流的增加可能和 Cu₂O 薄膜的结晶质量改善有关。图 4b 为 Cu₂O-3, Cu₂O-4 和 Cu₂O-5 薄膜电极在可见光照射下的短路光电流随时间变化曲线图, 由图可知, 3 个薄膜电极在可见光照射下都产生了阳极光电流, 说明所制备 Cu₂O 薄膜的导电类型归属于 n 型^[25], 该 n 型导电特征可能来源于 Cl- 掺杂^[22]。在光照持续条件下,

Cu₂O-3, Cu₂O-4 和 Cu₂O-5 薄膜电极可产生稳定的电流大小分别为 0.053, 0.078 和 0.091 mA·cm⁻² 的短路光电流, 表明该方法制备的 Cu₂O 薄膜电极非常稳定, 但其中性能最好的 Cu₂O-5 的短路光电流值 0.091 mA·cm⁻² 比文献报道的电沉积法所制备的 n 型 Cu₂O 短路光电流要小约 5 倍左右^[5], 可能由于电沉积制备的 Cu₂O 结晶性 (晶粒平均超过 10 μm 以上) 相对水热法制备的 Cu₂O 结晶性 (晶粒平均约 3 μm) 好, 因而光电化学性能较好^[5]。我们也对溶液浓度为 0.1 mol·L⁻¹ 的反应时间为 60 h 的 Cu₂O 薄膜进行了相似的光电化学表征, 其结果和 Cu₂O-5 没有明显的区别, 说明中等溶液浓度(0.1 mol·L⁻¹), 反应时间为 50 h, 制备出的 Cu₂O-5 薄膜光电性能最优。

为了进一步确定所制备 Cu₂O 薄膜的导电类型和载流子浓度, 还对薄膜进行了 Mott-Schottky 测试, 如图 4c 所示。该曲线正的斜率说明了制备的薄膜为 n 型半导体^[23], 与前面短路光电流响应曲线一致。该 Cl- 掺杂的 n 型 Cu₂O 薄膜的载流子浓度可由肖特基方程^[24]给出:

$$1/C^2 = [2/(e\epsilon_0\epsilon N_d)] [(V - V_{FB}) - k_B T/e] \quad (5)$$

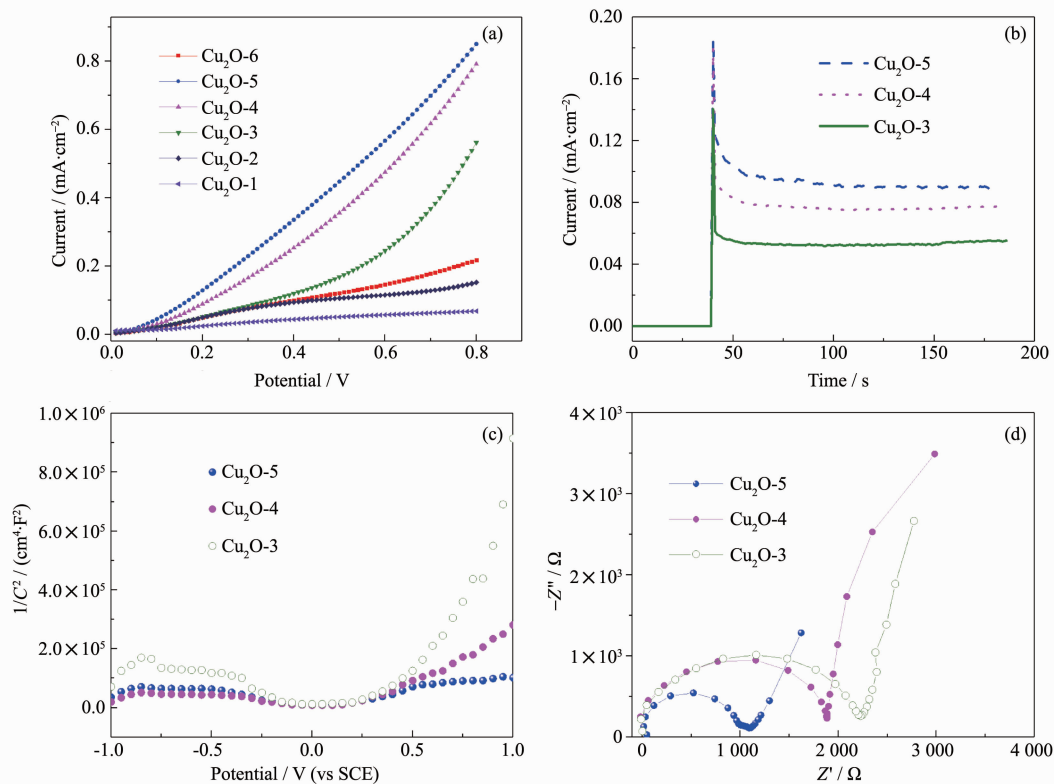


图 4 (a) 6 个样品薄膜的电压-电流线性扫描曲线, 扫描速度 100 mV·s⁻¹; Cu₂O-3, Cu₂O-4 和 Cu₂O-5 薄膜电极的 (b) 短路光电流响应曲线, (c) Mott-Schottky 曲线和 (d) 阻抗谱图

Fig.4 (a) *I*-*V* linear scanning curves of 6 film electrodes, scanning speed of 100 mV·s⁻¹; (b) Short circuit photocurrent curves, (c) Mott-Schottky patterns and (d) impedance spectra of Cu₂O-3, Cu₂O-4 and Cu₂O-5 film electrodes

其中, C 为空间电荷区电容, e 为电子电量, ε_0 为真空中的介电常数, ε 为相对介电常数(Cu_2O , $\varepsilon=6.3$), V 为给电极所加偏压, V_{FB} 为平带电位, k_{B} 为玻尔兹曼常数, T 为绝对温度, N_{d} 为赠体浓度,常温下, $k_{\text{B}}T/e$ 很小,约0.026 eV。从Mott-Schottky曲线的斜率可以计算出赠体浓度,如式(6)^[25]所示:

$$N_{\text{d}}=[2/(e\varepsilon_0\varepsilon)](d(1/C^2)/dV)^{-1} \quad (6)$$

根据上述方程,可以计算出Cu₂O-3、Cu₂O-4和Cu₂O-5薄膜电极载流子浓度分别为 8.26×10^{16} 、 6.61×10^{17} 和 $9.75 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 。因此,随着水热反应时间的延长,载流子的浓度也在不断升高,当水热反应时间从10 h增加到50 h时,载流子浓度增加了一个数量级以上。未掺杂的Cu₂O薄膜的载流子浓度比较低^[26],而在经过水热生长Cl-掺杂后,Cu₂O薄膜的载流子浓度大大提高了。该结果和我们通过电沉积法制备的n-Cu₂O薄膜的结果很相似^[25];未掺杂F的薄膜的载流子浓度为 6.18×10^{16} ,而通过F掺杂后的薄膜载流子浓度最高可达 $9.25 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$,载流子浓度提高了10倍以上,用该掺杂的薄膜装配成的光伏器件比未掺杂的效率要高8倍以上。为了进一步说明载流子浓度的升高对Cu₂O薄膜电极性能的提高,我们对Cu₂O-3、Cu₂O-4和Cu₂O-5薄膜电极进行了电化学阻抗谱测试,阻抗谱是一种可以揭示光电器件工作机理的一种表征技术,可以解释界面电荷的输运和复合现象^[27-28]。图4d给出了频率为0.1 Hz~100 kHz,偏压为0 V,光照条件下的电化学阻抗谱图。该阻抗图由一个位于高频的半圆和中低频的折线构成,该半圆的直径反应了薄膜电极/电解液的界面转移电阻^[29]。由图可知,Cu₂O-3、Cu₂O-4和Cu₂O-5半圆部分半径逐渐减小,表明3种薄膜电极的界面转移电阻依次减小。因此,在光照条件下,Cu₂O-3、Cu₂O-4和Cu₂O-5薄膜电极界面的电荷转移速度依次增大,这就很好地解释了为何Cu₂O-3、Cu₂O-4和Cu₂O-5薄膜电极的光电化学性能会逐渐提高。在中等浓度的NaCl溶液(0.1 mol·L⁻¹)中,反应50 h所制备的Cu₂O薄膜电极的界面转移电阻较小,载流子浓度较大,因而具有较好的光电性能。

3 结 论

以Cu片为铜源,NaCl为反应溶液,用简单的水热法在温度为90℃下制备了Cl-掺杂的n型Cu₂O薄膜。探讨了NaCl溶液的浓度和反应时间对Cu₂O薄膜光电化学性能的影响。结果表明,NaCl溶液浓

度为0.1 mol·L⁻¹,反应时间为50 h制备出的Cu₂O-5薄膜的结晶质量最好,载流子浓度最高($9.75 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$)且光电性能最好。

Supporting information is available at <http://www.wjhxsb.cn>

参考文献:

- [1] Xiong L B, Yu H X, Yang G Y, et al. *Thin Solid Films*, **2010**,**518**(23):6738-6745
- [2] Xiong L B, Huang S, Yang X, et al. *Electrochim. Acta*, **2011**,**56**(6):2735-2739
- [3] Lin M Y, Lee C Y, Shiu S C, et al. *Org. Electron.*, **2010**,**11**(11):1828-1834
- [4] Zou X W, Fan H Q, Tian Y M, et al. *RSC Adv.*, **2015**,**5**(30):23401-23409
- [5] McShane C M, Choi K S. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**,**131**(7):2561-2569
- [6] Lee M Y, Kim S H, Park I K. *Physica B*, **2016**,**500**:4-8
- [7] Cai X M, Su X Q, Ye F, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **2015**,**107**(8):083901
- [8] Minami T, Miyata T, Nishi Y. *Thin Solid Films*, **2014**,**559**:105-111
- [9] Maira A J, Yeung K L, Lee C Y, et al. *J. Catal.*, **2000**,**192**(1):185-196
- [10] Rühle S, Anderson A Y, Barad H, et al. *J. Phys. Chem. Lett.*, **2012**,**3**(24):3755-3764
- [11] Olsen L C, Addis F W, Miller W. *Sol. Cells*, **1982**,**7**(3):247-279
- [12] Luo J S, Steier L, Son M K, et al. *Nano Lett.*, **2016**,**16**(3):1848-1857
- [13] Cai X M, Su X Q, Ye F, et al. *J. Alloys Compd.*, **2017**,**697**:5-10
- [14] Yin Z X, Song S K, You D J, et al. *Small*, **2015**,**11**(35):4576-4583
- [15] SUN Du(孙都), YIN Peng-Gang(殷鹏刚), GUO Lin(郭林), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin.*(物理化学学报), **2011**,**27**(6):1543-1550
- [16] Mao Y C, He J T, Sun X F, et al. *Electrochim. Acta*, **2012**,**62**:1-7
- [17] YAN Li-Li(闫丽丽), WANG Yan(王燕), XIONG Liang-Bin(熊良斌), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2009**,**25**(11):160-164
- [18] Ghodselahi T, Vesaghi M A, Shafiekhani A, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2008**,**255**(5):2730-2734
- [19] Nikesh V V, Mandale A B, Patil K R, et al. *Mater. Res. Bull.*, **2005**,**40**(4):694-700
- [20] Xiong L B, Xiao H Q, Chen S S, et al. *RSC Adv.*, **2014**,**4**

- (107):62115-62122
- [21]Vasquez R P. *Surf. Sci. Spectra*, **1993**,**2**(2):138-143
- [22]Han X F, Han K H, Tao M, et al. *Thin Solid Films*, **2010**,
518(19):5363-5367
- [23]Xiong L B, Ng T W, Yu Y, et al. *Electrochim. Acta*, **2015**,
153:583-593
- [24]Jiang T F, Xie T F, Chen L P, et al. *Nanoscale*, **2013**,**5**(7):
2938-2944
- [25]Yang X Y, Wolcott A, Wang G M, et al. *Nano Lett.*, **2009**,**9**
(6):2331-2336
- [26]Yu L, Xiong L B, Yu Y. *J. Phys. Chem. C*, **2015**,**119**(40):
22803-22811
- [27]Gonzalez-Pedro V, Juarez-Perez E J, Arsyad W S, et al.
Nano Lett., **2014**,**14**(2):888-893
- [28]Fabregat-Santiago F, Bisquert J, Cevey L, et al. *J. Am.*
Chem. Soc., **2009**,**131**(2):558-562
- [29]Hong S J, Lee S, Jang J S, et al. *Energy Environ. Sci.*,
2011,**4**(5):1781-1787