Rup₂P 表面敏化 TiO₂ 基复合薄膜光致界面电荷转移

翟晓辉^{1,2} 赵俊岩^{1,2} 巢 晖³ 曹亚安^{1,2,*}

(¹南开大学物理学院, 天津 300071; ²南开大学泰达应用物理学院, 天津 300457;

³中山大学化学与化学工程学院, 广州 510275)

摘要: 采用离子束溅射技术制备出 TiO₂/ITO、Zn²⁺掺杂的 TiO₂(TiO₂-Zn)/ITO 和 TiO₂/ZnO/ITO 薄膜, 采用表面敏化技术和旋转涂膜法, 制备出(1,10-邻菲咯啉)₂-2-(2-吡啶基)苯咪唑钌混配配合物(Rup₂P)表面敏化的 TiO₂ 基复合薄膜 Rup₂P/TiO₂/ITO、Rup₂P/TiO₂-Zn/ITO 和 Rup₂P/TiO₂/ZnO/ITO。表面光电电压谱(SPS)结果发现: 敏化后的 TiO₂ 基薄膜在可见区(400–600 nm)产生 SPS 响应; TiO₂ 基薄膜的能带结构不同, 其在 400–600 nm 和 350 nm 处的 SPS 响应的峰高比不同。利用电场诱导表面光电电压谱(EFISPS), 测定 TiO₂ 基薄膜和表面敏化 TiO₂ 基复合薄膜各种物理参数, 并确定其能带结构。分析可知, 表面敏化 TiO₂ 基复合薄膜在 400–600 nm 的 SPS 响应峰主要源于 Rup₂P 分子的中心离子 Ru 4d 能级到配体 1,10-邻菲咯啉 π^* 和 2-(2-吡啶基)苯咪唑 π^* 能级的跃迁; TiO₂ 中 Zn²⁺ 掺杂能级有利于 Ru 4d 能级到配体 π^* 和 π^* 跃迁的光生电子向 TiO₂-Zn 导带的注入; TiO₂/ZnO 异质结构有利于光生电子向 ITO 表面的转移, 从而导致可见光(400–600 nm) SPS 响应增强以及光电转换效率的提高。

关键词: Rup₂P; 表面敏化; TiO₂-Zn/ITO; TiO₂/ZnO/ITO; 光致界面电荷转移

中图分类号: O644

Light Induced Interfacial Electron Transfer in Rup₂P Surface-Sensitized TiO₂-Based Films

ZHAI Xiao-Hui^{1,2} ZHAO Jun-Yan^{1,2} CHAO Hui³ CAO Ya-An^{1,2,*}

(¹College of Physics, Nankai University, Tianjin 300071, P. R. China;

²Teda Applied Physics School, Nankai University, Tianjin 300457, P. R. China;

³School of Chemical and Chemistry Engineering, Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510275, P. R. China)

Abstract: TiO₂/ITO, TiO₂-Zn/ITO and TiO₂/ZnO/ITO films were prepared by ion-beam sputtering, and then further surface-sensitized with the Ru(phen)₂(PIBH) complex (Rup₂P) of Rup₂P/TiO₂/ITO, Rup₂P/TiO₂-Zn/ITO, and Rup₂P/TiO₂/ZnO/ITO by the spin-coating method. Surface photovoltage spectra (SPS) of the films revealed that SPS responses were present at 400–600 nm after surface-sensitization and the SPS intensity ratios between the peaks at 400–600 nm and 350 nm were different because of the different energy band structures in the TiO₂-based films. The physical parameters and energy band structures of TiO₂-based and Rup₂P modified TiO₂-based films were determined by electric field induced surface photovoltage spectroscopy (EFISPS). We found that the 400–600 nm SPS peaks of the Rup₂P modified films came from the Ru 4d to phen π^* and PIBH π^* electron transitions. The Zn²⁺ doping level in TiO₂-Zn benefits the injection of photogenerated electrons from the ligand levels to the conduction band. The TiO₂/ZnO heterostructure favors electron transfer to the surface of ITO, which can enhance the SPS response in the visible light region (400–600 nm) as well as the photoelectron transformation efficiency.

Key Words: Rup₂P; Surface-sensitization; TiO₂-Zn/ITO; TiO₂/ZnO/ITO; Light induced interfacial electron transfer

Received: December 30, 2009; Revised: March 25, 2010; Published on Web: May 7, 2010.

*Corresponding author. Email: caoyaan@yahoo.com; Tel: +86-22-66229598.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (50872056).

国家自然科学基金(50872056)资助项目

TiO₂ 染料敏化太阳能电池具有可见光响应强和光电转换效率高等优点, 是太阳能电池研究领域重点课题之一^[1-4]. 近年来, 该研究主要聚焦在拓宽有机染料的光谱响应, 提高采光效率, 增强有机/半导体表面相互作用, 提高电子注入效率, 减少纳晶散射效应和电子注入界面复合几率等方面^[5-9]. 研究表明, 染料的 HOMO、LUMO 能级位置和能级宽度, 染料能级与 TiO₂ 能带的匹配以及染料敏化太阳能电池的能带结构等因素对光电转换的效率具有重要的影响^[10-13].

然而, 利用新的有机染料和 TiO₂ 等半导体材料制备新型表面敏化 TiO₂ 基复合薄膜, 确定其能带结构, 研究染料的能级与 TiO₂ 基薄膜能带结构的匹配关系以及 TiO₂ 基薄膜能带结构对光电转换效率的影响和光致界面电荷转移机理尚少见报导.

本文采用 TiO₂、TiO₂-Zn 和 ZnO 为载体, 以(1, 10-邻菲咯啉)₂-2-(2-吡啶基)苯咪唑钌(Rup₂P)为表面敏化材料, 利用离子束溅射技术和旋转涂膜法制备出Rup₂P/TiO₂/ITO、Rup₂P/TiO₂-Zn/ITO和Rup₂P/TiO₂/ZnO/ITO 表面敏化 TiO₂ 基复合薄膜. 利用 SPS 和 EFISPS 测定表面敏化 TiO₂ 基复合薄膜的各种物理参数, 并确定其能带结构. 利用能带结构分析紫外、可见光区 SPS 响应的产生和界面光致电荷转移机理以及 Zn²⁺掺杂能级和 TiO₂/ZnO 异质结构对光致电荷转移的影响.

1 实验部分

1.1 纳米薄膜的制备

纳米 TiO₂ 基薄膜的制备. 采用 ILM-450A 型离子束溅射制膜仪(中国沈阳科仪公司), 在真空度为 2.0×10⁻² Pa、基底温度为 20 °C、离子束流为 15 mA 的条件下, 利用氩离子束流轰击 TiO₂(纯度 99.99%) 和 Zn²⁺掺杂的 TiO₂(TiO₂-Zn, 纯度 99.99%, *m*(Ti):*m*(Zn)=9:1)靶材, 在洗净的导电玻璃(ITO)上溅射镀膜, 制得膜厚为 60 nm 的 TiO₂/ITO 和 TiO₂-Zn/ITO 薄膜. 在相同实验条件下, 利用 ZnO(纯度 99.99%) 靶材制得膜厚为 30 nm 的 ZnO/ITO 薄膜, 然后, 在 ZnO/ITO 薄膜表面制备膜厚为 30 nm 的 TiO₂, 得到 TiO₂/ZnO/ITO 纳米复合膜. 以上薄膜在 400 °C 烧结 30 min, 放入干燥器备用.

表面敏化染料为 Rup₂P(纯度 99.50%, 中山大学化学学院提供), 图 1 为其分子结构式. 表面敏化纳米 TiO₂ 基复合薄膜的制备采用旋转涂膜法, 利用

图 1 Rup₂P 的分子结构式
Fig.1 Molecular structure of Rup₂P

Rup₂P 的四氢呋喃饱和溶液, 在样品表面旋转涂膜(以 550 r·min⁻¹ 速率旋转 5 min), 制得 Rup₂P/TiO₂/ITO、Rup₂P/TiO₂-Zn/ITO 和 Rup₂P/TiO₂/ZnO/ITO 表面敏化 TiO₂ 基复合薄膜, 70 °C 干燥 1 h, 放入干燥器中备用. 实验中所用试剂均为分析纯, 实验用水为 $\rho \geq 18.0 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 的高纯水.

1.2 性能测试

XRD(日本理学 D/max-rA, 铜靶, 石墨单色仪)测试结果表明, TiO₂ 为四方晶系锐钛矿和金红石混合结构, ZnO 为六角纤锌矿结构. 利用 ILM-450A 型离子束溅射制膜仪监测膜厚装置跟踪监测 TiO₂/ITO、TiO₂-Zn/ITO 和 TiO₂/ZnO/ITO 样品中 TiO₂、TiO₂-Zn 和 ZnO 层的厚度. 采用紫外-可见分光光度计(日本岛津, UV-1601PC)测定 Rup₂P 的吸收光谱. 利用自制的 SPS 和 EFISPS 测试装置^[14-15], 测定 Rup₂P、TiO₂/ITO、ZnO/ITO、TiO₂-Zn/ITO 和 TiO₂/ZnO/ITO 薄膜以及 Rup₂P 表面敏化 TiO₂ 基复合薄膜的表面光电电压谱(以 ITO 为照光面). SPS 测试装置如图 2 所示, 主要由光源(XQ-500WA 型 500W Xe 灯)、单色仪(WDG30-2)、样品池、锁相放大器(SR830)、斩波器(SR540)和数据处理系统(计算机)等构成, 其测试原理如下: 从光源发出的光经单色仪分光, 然后通

图 2 SPS 和 EFISPS 测试装置的示意图
Fig.2 Sketch of SPS and EFISPS equipments

(1) light source, (2) monochromator, (3) wave chopper,
(4) sample cell, (5) lock-in amplifier, (6) data processing system

图3 RuP_2P 的吸收光谱(a)和 RuP_2P 的 SPS 谱(b)Fig.3 Absorption spectra of RuP_2P (a) and SPS of RuP_2P (b)

过斩波器照到样品上, 样品产生的光电压信号经锁相放大器放大、数据采集和信号处理后形成 SPS 谱图. 在样品上加入直流偏压测得 EFISPS 谱.

2 结果与讨论

2.1 RuP_2P 的吸收光谱和 SPS 谱

图 3(a)为 RuP_2P 溶液的吸收光谱, 300–390 nm 的吸收峰为 RuP_2P 分子的 1,10-邻菲咯啉和(2-吡啶基)苯咪唑配体 P- π 共轭体系相关的 $\pi-\pi^*$ 跃迁 (HOMO–LUMO), 起峰阈值 390 nm, 相应的能级宽度为 3.18 eV. 440 nm 的吸收峰为中心离子 Ru 4d 到邻菲咯啉配体 π_1^* 的跃迁. 494 nm 吸收峰为 Ru 4d 到 2-吡啶基苯咪唑配体 π_2^* 的跃迁^[16–17], π_1^* 、 π_2^* 能级大约在 Ru 4d 轨道能级之上 2.82 和 2.51 eV. 图 3(b) 为 RuP_2P 的 SPS 谱, 在 340 nm 和 390–550 nm 产生 SPS 响应峰, 而 390–550 nm 的响应峰远高于 340 nm (峰高比为 4:1), 表明 RuP_2P 中心离子 Ru 4d 到配体 π_1^* 和 π_2^* 跃迁光生载流子的分离效率远大于配体的 $\pi-\pi^*$ 跃迁. 所以, RuP_2P 的 SPS 响应主要源于 Ru 4d 到配体 π_1^* 和 π_2^* 的跃迁(390–550 nm 的响应峰).

由于配体邻菲咯啉 π_1^* 和苯咪唑 π_2^* 能级接近, Ru 4d 到配体 π_1^* 和 π_2^* 的跃迁产生 440 和 490 nm 响应峰发生重叠, 表现为 390–550 nm 的响应峰.

2.2 TiO_2/ITO 和 ZnO/ITO 薄膜 EFISPS 谱

图 4(a)为 TiO_2/ITO 薄膜的 EFISPS 谱, 在 0.0 V 电位时, 340 nm 响应峰为 TiO_2 的带–带跃迁, 起峰阈值为 378 nm, 禁带宽度为 3.28 eV. 当分别施加 0.2 V 和–0.2 V 电位时, 340 nm 的响应峰分别增强和减弱, 表明在 TiO_2/ITO 界面 TiO_2 的带弯向下. ZnO/ITO 薄膜 EFISPS 谱(图 4b)表明, ZnO 带–带跃迁的起峰阈值为 412 nm(350 nm 峰), 禁带宽度为 3.00 eV. 施加 0.2 V 和–0.2 V 电位, ZnO 带–带跃迁峰(350 nm)相对 0.0 V (曲线 a)分别增强和减弱, 表明在 ZnO/ITO 界面 ZnO 的带弯向下. 400–600 nm 响应峰为 ZnO 的 O_v (氧空位)能级到导带的跃迁^[18–20], 该能级位于价带上 2.61 eV 处.

2.3 $\text{TiO}_2/\text{ZnO}/\text{ITO}$ 复合膜的 EFISPS 谱

图 5(a)为 $\text{TiO}_2/\text{ZnO}/\text{ITO}$ 纳米复合膜的 EFISPS 谱. 当电位为 0.0 V 和–0.2 V 时, 在 350 nm 和 400–600 nm 响应峰与 ZnO/ITO 薄膜基本一致(图 4(b)),

图4 TiO_2/ITO 薄膜(a)和 ZnO/ITO 薄膜(b)在不同电位时的 EFISPS 谱Fig.4 EFISPS of TiO_2/ITO (a) and ZnO/ITO (b) films at different potentials

图5 $\text{TiO}_2/\text{ZnO}/\text{ITO}$ (a)和 $\text{TiO}_2\text{-Zn}/\text{ITO}$ (b)薄膜在不同电位时的EFISPS谱

Fig.4 EFISPS of $\text{TiO}_2/\text{ZnO}/\text{ITO}$ (a) and $\text{TiO}_2\text{-Zn}/\text{ITO}$ (b) films at different potentials

没有出现 TiO_2 的带-带跃迁响应峰(340 nm). 当施加0.2 V电位时, 随着响应峰增强, 340 nm的 TiO_2 带-带跃迁响应峰被产生, 表明在 ZnO/TiO_2 界面 TiO_2 带弯向下, 而 ZnO 带弯向上, TiO_2 导带和价带的能级位置分别高于 ZnO 导带和价带的能级位置. 在 $\text{TiO}_2/\text{ZnO}/\text{ITO}$ 复合膜中, TiO_2 层SPS响应产生机理为 TiO_2 带-带跃迁(340 nm)的光生电子沿着带弯方向穿过 TiO_2/ZnO 界面, 经 ZnO 导带到达ITO表面产生光电压响应.

2.4 $\text{TiO}_2\text{-Zn}/\text{ITO}$ 薄膜EFISPS谱

图5(b)为 $\text{TiO}_2\text{-Zn}/\text{ITO}$ 薄膜EFISPS谱, 在0.0 V电位时, 338 nm响应峰为 $\text{TiO}_2\text{-Zn}$ 的带-带跃迁, 起峰阈值为373 nm, 禁带宽度为3.32 eV. 当分别施加0.2和-0.2 V电位时, 338 nm的响应峰分别增强和减弱, 表明在 $\text{TiO}_2\text{-Zn}/\text{ITO}$ 界面 $\text{TiO}_2\text{-Zn}$ 的带弯向下. 398 nm附近的弱峰为 $\text{TiO}_2\text{-Zn}$ 价带到 Zn^{2+} 掺杂能级的跃迁^[21-22], 该能级位于导带下0.2 eV.

2.5 Rup_2P 表面敏化 TiO_2 基复合薄膜的SPS谱

图6为 $\text{Rup}_2\text{P}/\text{TiO}_2/\text{ITO}$ (图6a)、 $\text{Rup}_2\text{P}/\text{TiO}_2\text{-Zn}/\text{ITO}$ (图6b)和 $\text{Rup}_2\text{P}/\text{TiO}_2/\text{ZnO}/\text{ITO}$ (图6c)复合薄膜

的SPS谱. 图6(a-c)分别与图4a、图5b和图5a相比, Rup_2P 表面敏化后 TiO_2 基复合薄膜在350 nm附近的响应峰均红移, 半峰宽增加, 而且400–600 nm的响应峰相对350 nm附近的响应峰增强. 表明表面敏化后 Rup_2P 配体的 $\pi\text{-}\pi^*$ 跃迁和 $\text{Ru } 4d$ 能级到 π_1^* 和 π_2^* 跃迁对SPS响应均有贡献. 由图3(b)可知, Rup_2P 的400–600 nm和350 nm响应峰的峰高比为4:1, 表明 $\text{Rup}_2\text{P}/\text{TiO}_2/\text{ITO}$ (图6a)、 $\text{Rup}_2\text{P}/\text{TiO}_2\text{-Zn}/\text{ITO}$ (图6b)和 $\text{Rup}_2\text{P}/\text{TiO}_2/\text{ZnO}/\text{ITO}$ (图6c)样品在350 nm附近的响应峰主要源于 TiO_2 、 $\text{TiO}_2\text{-Zn}$ 和 TiO_2/ZnO 层的带-带跃迁; 而400–600 nm的响应峰主要源于 Rup_2P 中 $\text{Ru } 4d$ 能级到 π_1^* 和 π_2^* 跃迁. 在图6(a-c)中, 400–600 nm和350 nm响应峰的峰高比(0.17:1, 0.5:1和2:1)逐渐增大, 表明在 $\text{Rup}_2\text{P}/\text{TiO}_2/\text{ITO}$ 、 $\text{Rup}_2\text{P}/\text{TiO}_2\text{-Zn}/\text{ITO}$ 和 $\text{Rup}_2\text{P}/\text{TiO}_2/\text{ZnO}/\text{ITO}$ 样品中 Rup_2P 层的 $\text{Ru } 4d$ 能级到 π_1^* 和 π_2^* 跃迁的光生电子迁移到ITO表面的数量相对增加.

2.6 光致界面电荷转移机理

根据以上结果和确定的参数可知, Rup_2P 分子 $\pi\text{-}\pi^*$ 跃迁的能级宽度为3.10 eV, π_1^* 和 π_2^* 能级分别高于 $\text{Ru } 4d$ 能级2.82和2.51 eV. TiO_2 禁带宽度为3.28 eV, 在 TiO_2/ITO 界面 TiO_2 的带弯向下. ZnO 禁带宽度为3.00 eV, O_v 能级位于价带上2.61 eV, 在 ZnO/ITO 界面 ZnO 的带弯向下. 在 TiO_2/ZnO 界面 TiO_2 带弯向下, ZnO 带弯向上, TiO_2 导带和价带的能级位置分别高于 ZnO 导带和价带的能级位置. $\text{TiO}_2\text{-Zn}$ 的禁带宽度为3.32 eV, Zn^{2+} 掺杂能级位于导带下0.2 eV, 在 $\text{TiO}_2\text{-Zn}/\text{ITO}$ 界面 $\text{TiO}_2\text{-Zn}$ 的带弯向下. 另外, 根据 Rup_2P 表面敏化后 TiO_2 薄膜SPS谱(图6(a)与图4(a)比较)在400–600 nm出现中心离

图6 $\text{Rup}_2\text{P}/\text{TiO}_2/\text{ITO}$ (a), $\text{Rup}_2\text{P}/\text{TiO}_2\text{-Zn}/\text{ITO}$ (b)和 $\text{Rup}_2\text{P}/\text{TiO}_2/\text{ZnO}/\text{ITO}$ (c)薄膜的SPS谱

Fig.6 SPS of $\text{Rup}_2\text{P}/\text{TiO}_2/\text{ITO}$ (a), $\text{Rup}_2\text{P}/\text{TiO}_2\text{-Zn}/\text{ITO}$ (b), and $\text{Rup}_2\text{P}/\text{TiO}_2/\text{ZnO}/\text{ITO}$ (c) films

图7 $\text{RuP}_2\text{P}/\text{TiO}_2/\text{ITO}$ (a), $\text{RuP}_2\text{P}/\text{TiO}_2\text{-Zn}/\text{ITO}$ (b)和 $\text{RuP}_2\text{P}/\text{TiO}_2/\text{ZnO}/\text{ITO}$ (c)复合薄膜的能带结构示意图

Fig.7 Schematic representation for energy band levels of $\text{RuP}_2\text{P}/\text{TiO}_2/\text{ITO}$ (a), $\text{RuP}_2\text{P}/\text{TiO}_2\text{-Zn}/\text{ITO}$ (b), and $\text{RuP}_2\text{P}/\text{TiO}_2/\text{ZnO}/\text{ITO}$ (c) films

子 $\text{Ru } 4d$ 能级到配体 π_1^* 和 π_2^* 跃迁峰, 可以证明 RuP_2P 的 π_1^* 和 π_2^* 轨道的电子云重叠, 其能级略高于 TiO_2 的导带. $\text{RuP}_2\text{P}/\text{TiO}_2/\text{ITO}$ 、 $\text{RuP}_2\text{P}/\text{TiO}_2\text{-Zn}/\text{ITO}$ 和 $\text{RuP}_2\text{P}/\text{TiO}_2/\text{ZnO}/\text{ITO}$ 复合薄膜的能带结构示意图被确定, 如图7所示.

对于 $\text{RuP}_2\text{P}/\text{TiO}_2/\text{ITO}$ 样品(图7(a)), 350 nm 附近 SPS 响应峰主要源于 TiO_2 带-带跃迁. 由于 RuP_2P 的 π_1^* 和 π_2^* 能级高于 TiO_2 的导带, 由少量的邻菲咯啉和 2-吡啶基苯咪唑配体的 $\pi-\pi^*$ 跃迁的光生电子能够越过 $\text{RuP}_2\text{P}/\text{TiO}_2$ 界面, 经 TiO_2 导带到达 ITO 表面, 产生 SPS 响应, 使 350 nm 附近的响应峰红移和半峰宽增加. RuP_2P 的中心离子 $\text{Ru } 4d$ 能级到邻菲咯啉配体 π_1^* 和 2-吡啶基苯咪唑配体 π_2^* 跃迁产生大量的光生电子越过 $\text{RuP}_2\text{P}/\text{TiO}_2$ 界面, 注入到 TiO_2 导带, 并转移到 ITO 表面, 产生 400–600 nm 的 SPS 响应峰.

对于 $\text{RuP}_2\text{P}/\text{TiO}_2\text{-Zn}/\text{ITO}$ 样品(图7(b)), 350 nm 和 400–600 nm 的 SPS 响应峰的产生机理与 $\text{RuP}_2\text{P}/\text{TiO}_2/\text{ITO}$ 样品(图7(a))基本相同. 但是, 400–600 nm 和 350 nm 的峰高比(0.5:1)却大于 $\text{RuP}_2\text{P}/\text{TiO}_2/\text{ITO}$ (0.17:1), 除 $\text{TiO}_2\text{-Zn}$ 的价带到 Zn^{2+} 掺杂能级跃迁的贡献外(见图5b), 主要原因在于 $\text{TiO}_2\text{-Zn}$ 禁带宽度内 Zn^{2+} 掺杂能级的存在, 因为 Zn^{2+} 掺杂能级略低于导带(导带下 0.2 eV), 使 $\text{Ru } 4d$ 能级到邻菲咯啉配体 π_1^* 和 2-吡啶基苯咪唑配体 π_2^* 跃迁的光生电子注入到 $\text{TiO}_2\text{-Zn}$ 的导带和 Zn^{2+} 掺杂能级的几率增加(Zn^{2+} 掺杂能级的光生电子在光辐射下很容易跃迁到导带), 转移到 ITO 表面的光生电子数量增大, 导致了 400–600 nm 和 350 nm SPS 响应的峰高比(0.5:1)相对 $\text{RuP}_2\text{P}/\text{TiO}_2/\text{ITO}$ 样品(0.17:1)增加.

对于 $\text{RuP}_2\text{P}/\text{TiO}_2/\text{ZnO}/\text{ITO}$ 样品(图7(c)), 350 nm 附近的 SPS 响应峰主要产生于 TiO_2 和 ZnO 带-带跃迁, RuP_2P 的配体 $\pi-\pi^*$ 跃迁有少量的贡献. 然而, 400–600 nm 和 350 nm 的峰高比(2:1)远大于 $\text{RuP}_2\text{P}/\text{TiO}_2/\text{ITO}$ (0.17:1)和 $\text{RuP}_2\text{P}/\text{TiO}_2\text{-Zn}/\text{ITO}$ 样品(0.5:1), 其机理如下: 400–600 nm 的 SPS 响应峰除 ZnO 的 O_v 能级到导带的跃迁贡献外(见图5a), 主要因为 $\text{RuP}_2\text{P}/\text{TiO}_2/\text{ZnO}/\text{ITO}$ 样品中 TiO_2/ZnO 界面异质结构的存在, 由于 TiO_2/ZnO 界面 TiO_2 带弯向下, ZnO 带弯向上, 由 $\text{Ru } 4d$ 能级到配体 π_1^* 和 π_2^* 跃迁经 $\text{RuP}_2\text{P}/\text{TiO}_2$ 界面注入到 TiO_2 导带的光生电子, 在 TiO_2/ZnO 界面带弯势能的作用下, 更容易通过 TiO_2/ZnO 界面沿 ZnO 导带转移到 ITO 表面, 使 ITO 表面光生电子的数量有效地增加, 导致了 400–600 nm 和 350 nm 的峰高比(2:1)相对 $\text{RuP}_2\text{P}/\text{TiO}_2/\text{ITO}$ (0.17:1)和 $\text{RuP}_2\text{P}/\text{TiO}_2\text{-Zn}/\text{ITO}$ (0.5:1)样品增大.

3 结论

采用离子束溅射技术和旋转涂膜法, 制备出 $\text{RuP}_2\text{P}/\text{TiO}_2/\text{ITO}$ 、 $\text{RuP}_2\text{P}/\text{TiO}_2\text{-Zn}/\text{ITO}$ 和 $\text{RuP}_2\text{P}/\text{TiO}_2/\text{ZnO}/\text{ITO}$ 表面敏化 TiO_2 基复合薄膜. SPS 结果证明, RuP_2P 的表面敏化, 使 TiO_2 基薄膜在 400–600 nm 产生可见光响应, 而且 $\text{RuP}_2\text{P}/\text{TiO}_2/\text{ITO}$ 、 $\text{RuP}_2\text{P}/\text{TiO}_2\text{-Zn}/\text{ITO}$ 和 $\text{RuP}_2\text{P}/\text{TiO}_2/\text{ZnO}/\text{ITO}$ 样品在 400–600 nm 和 350 nm 的 SPS 响应峰高比相对增强(0.17:1, 0.5:1 和 2:1). 通过 SPS 和 EFISPS 的能带结构分析结果表明, 400–600 nm 的 SPS 响应峰源于 RuP_2P 分子的中心离子 $\text{Ru } 4d$ 能级到邻菲咯啉配体 π_1^* 和 2-吡啶基苯咪唑配体 π_2^* 跃迁. 在 $\text{RuP}_2\text{P}/\text{TiO}_2\text{-Zn}/\text{ITO}$ 样品中, 由于 Zn^{2+} 掺杂能级的存在, 使 $\text{Ru } 4d$ 能级到配体

π_1^* 和 π_2^* 跃迁光生电子注入到 TiO_2 -Zn 的导带的几率增加, 导致了 400–600 nm 和 350 nm SPS 响应峰高比相对 $\text{RuP}_2/\text{TiO}_2/\text{ITO}$ 增强. 在 $\text{RuP}_2/\text{TiO}_2/\text{ZnO}/\text{ITO}$ 样品中, 由于 TiO_2/ZnO 界面异质结构的存在, 使 Ru 4d 能级到配体 π_1^* 和 π_2^* 跃迁注入到 TiO_2 导带的光生电子到达 ITO 表面的数量增加, 导致了 400–600 nm 和 350 nm SPS 响应峰高比相对 $\text{RuP}_2/\text{TiO}_2/\text{ITO}$ 和 $\text{RuP}_2/\text{TiO}_2\text{-Zn}/\text{ITO}$ 样品增强. 因此, 通过金属离子的掺杂和氧化物复合的方法对 TiO_2 薄膜进行改性, 能够提高表面敏化 TiO_2 薄膜的可见光 SPS 响应, 有效地提高光电转换效率.

Reference

- 1 Grätzel, M. J. *Photochem. Photobiol. A-Photochem. Rev.*, **2003**, **4**: 145
- 2 Peng, B.; Jungmann, G.; Jager, C.; Haarer, D.; Schmidt, H.; Thelakkat, M. *Coord. Chem. Rev.*, **2004**, **248**: 1479
- 3 Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M. J. *Am. Chem. Soc.*, **2001**, **123**: 1613
- 4 Wang, P.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M. J. *Phys. Chem. B*, **2003**, **107**: 14336
- 5 Grätzel, M. *Nature*, **2001**, **414**: 338
- 6 Hagfeldt, A.; Grätzel, M. *Acc. Chem. Res.*, **2000**, **33**: 269
- 7 Grätzel, M. *Nature*, **2003**, **421**: 586
- 8 Grätzel, M. *Inorg. Chem.*, **2005**, **44**: 6841
- 9 Kopidakis, N.; Benkstein, K. D.; Lagemaat, J.; Frank, A. J. *J. Phys. Chem. B*, **2003**, **107**: 11307
- 10 Bach, U.; Lupo, D.; Comte, P.; Moser, J. E.; Weissortel, F.; Salbeck, J.; Spreitzer, H.; Grätzel, M. *Nature*, **1998**, **395**: 583
- 11 Gebeyehu, D.; Brabec, C. J.; Sariciftci, N. S.; Vangeneugden, D.; Kiebooms, R.; Vanderzande, D.; Kienberger, F.; Schindler, H. *Synth. Met.*, **2002**, **125**: 279
- 12 Lagemaat, J.; Park, N. G.; Frank, A. J. *J. Phys. Chem. B*, **2000**, **104**: 2044
- 13 Hagfeldt, A.; Grätzel, M. *Chem. Rev.*, **1995**, **95**: 49
- 14 Cao, Y.; Yang, W.; Chen, Y.; Du, H.; Yue, P. *Appl. Surf. Sci.*, **2004**, **236**: 223
- 15 Jing, L. Q.; Sun, X. J.; Cai, W. M.; Zheng, D. F.; Xu, Y.; Xu, Z. P.; Xu, Z. L.; Du, Y. G. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2002**, **18**: 754 [井立强, 孙晓君, 蔡伟民, 郑大方, 徐跃, 徐朝鹏, 徐自力, 杜尧国. 物理化学学报, **2002**, **18**: 754]
- 16 Deng, H.; Li, H.; Xu, H.; Ji, L. N. *Acta Chim. Sin.*, **2002**, **12**: 2159 [邓洪, 李红, 徐宏, 计亮年. 化学学报, **2002**, **12**: 2159]
- 17 Zhu, W. L.; Liu, X. W.; Wang, H.; Yu, H. J.; Li, A. Z.; Chao, H.; Zheng, K. C.; Ji, L. N. *J. Lumin.*, **2007**, **28**: 510 [朱伟玲, 刘学文, 王惠, 于会娟, 黎爱珍, 巢辉, 郑康成, 计亮年. 发光学报, **2007**, **28**: 510]
- 18 Hofmann, D.; Pfisterer, D.; Sann, J.; Meyer, B.; Tena-zaera, R.; Frank, T. *Appl. Phys. A*, **2007**, **88**: 147
- 19 Janotti, A.; Van de Walle, C. G. *Appl. Phys. Lett.*, **2005**, **87**: 122102
- 20 Liu, Z. S.; Jing, X. P.; Song, H. W.; Fan, L. P. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2006**, **22**: 1383 [刘中仕, 荆西平, 宋宏伟, 范丽波. 物理化学学报, **2006**, **22**: 1383]
- 21 Zou, J.; Zhu, B.; Wang, L.; Zhang, X.; Mi, Z. *J. Mol. Catal. A-Chem.*, **2008**, **286**: 63
- 22 Zhang, L. M.; Fan, G. H.; Ding, S. F. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2007**, **23**: 1498 [张丽敏, 范广涵, 丁少锋. 物理化学学报, **2007**, **23**: 1498]