

电沉积法制备 Cu_2O 与 ZnO 反蛋白石的复合材料

陈友俊,傅正平,杨磊芳

(中国科学技术大学材料科学与工程系,安徽合肥 230026)

摘要:通过两步电沉积法,利用聚苯乙烯(PS)微球作为模板制备 Cu_2O 与 ZnO 反蛋白石的复合材料.在 UV-vis 谱中观察到了明显的光子禁带,而且复合材料的光子禁带随 ZnO 反蛋白石禁带的改变而改变.此外还研究了温度和 pH 值对制备 Cu_2O 与 ZnO 反蛋白石的复合材料的影响.

关键词:复合材料;光子禁带;电沉积; Cu_2O ; ZnO 反蛋白石

中图分类号:O482 文献标识码:A doi:10.3969/j.issn.0253-2778.2010.01.009

Cu_2O and ZnO inverse opal composite materials fabricated by electrodeposition

CHEN Youjun, FU Zhengping, YANG Beifang

(Department of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract: Cu_2O and ZnO inverse opal composite materials were fabricated using polystyrene (PS) colloidal crystal as templates by two-step electrodeposition method. UV-Vis spectrum shows an obvious photonic stop band of the composite materials. The position of the photonic stop band can be changed by changing the photonic stop band of the ZnO inverse opal. The effects of temperature and pH value on the preparation of the Cu_2O and ZnO inverse opal composite materials was also studied.

Key words: Composite materials; Photonic stop band; Electrodeposition; Cu_2O ; ZnO inverse opal

0 引言

近年来,三维有序多孔材料由于在传感器、光催化、光学器件和太阳能电池方面有潜在的应用而备受关注^[1-4].三维有序多孔材料可以作为模板通过液相沉积^[5]、模板铸造^[6]、电沉积^[7]和垂直沉降^[8]等方法来制备各种类型的复合材料.其中电沉积可以通过改变电化学参数如电流、电势、时间等因素控制复合材料薄膜的微结构和厚度,而且可以大面积生长,是一种比较廉价的方法.

Cu_2O 是一种 p 型直接带隙半导体材料,带隙在 1.96~2.1 eV 之间,适于制备低成本太阳能电池

池,例如将 Cu_2O 沉积到 ZnO 薄膜上形成异质结太阳能电池^[9-12].我们构想利用 ZnO 反蛋白石作为模板,在反蛋白石孔隙中填充 Cu_2O ,形成镶嵌结构,一方面可增大两相之间的接触面积,将有利于电子-空穴的分离;另一方面这种结构对光有多重散射作用,能够延长光在其中的光程,增强材料对光的吸收效率.本工作的目的是利用 ZnO 反蛋白石作为模板,制备 Cu_2O 与 ZnO 反蛋白石的复合材料,并研究温度和 pH 值对材料结构的影响.

1 实验部分

Cu_2O 与 ZnO 反蛋白石的复合材料的制备过程

收稿日期:2008-12-23;修回日期:2009-01-09

基金项目:国家自然科学基金(50772108)和安徽省自然科学基金(070414158)资助.

作者简介:陈友俊,男,1980年生,硕士生.研究方向:异质结太阳能电池. E-mail: yjchenyj@mail.ustc.edu.cn

通讯作者:傅正平,副教授. E-mail: fuzp@ustc.edu.cn

如图 1 所示. 首先, 采用无乳化剂乳液聚合法^[13] 合成单分散聚苯乙烯 (PS) 微球, 通过垂直沉降法^[14] 将 PS 微球沉积在氧化铟锡 (ITO) 导电玻璃衬底上, 形成三维有序 PS 微球胶体晶体模板. 然后用恒电位电沉积方法制备 ZnO 反蛋白石^[15]: 0.04 mol/L $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 乙醇和水的混合液 (乙醇和水的体积比是 2:8) 作为电解液, PS 胶体晶体模板、Ag/AgCl 和锌片分别作为工作电极 (阴极)、参比电极和对电极 (阳极); 电解液温度用水浴恒定在 65 °C, 阴极相对于参比电极的电位设定在 -0.96 V; 沉积 20 min 后, 将 ZnO/PS 复合蛋白石放入甲苯中浸泡 24 h, 除去 PS 微球得到 ZnO 反蛋白石薄膜. 最后, 以 ZnO 反蛋白石薄膜为模板, 用恒电位电沉积法在反蛋白石结构的孔隙中填充 Cu_2O ; 电解液是 0.4 mol/L CuSO_4 、3 mol/L 乳酸, 电解液的 pH 值用 NaOH 调节, 工作电极相对于参比电极的电位设定在 -0.5 V, 温度分别设定在 30 °C, 45 °C, 60 °C, 沉积 30 min 后, 制得不同样品.

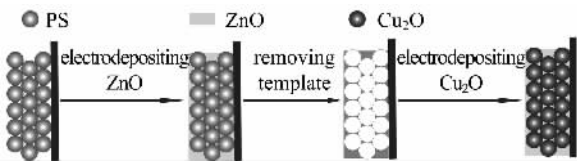
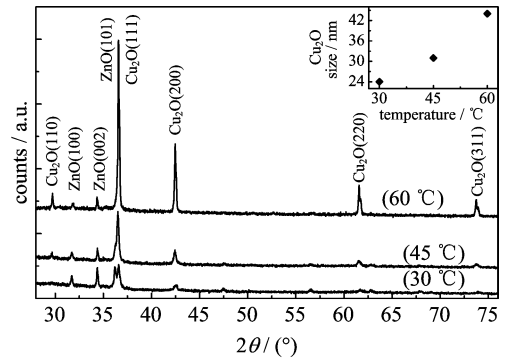


图 1 Cu_2O 与 ZnO 反蛋白石的复合材料制备过程的示意图
Fig. 1 Schematic diagram for synthesizing Cu_2O and ZnO inverse opal composite materials

样品采用 X 射线衍射仪 (荷兰飞利浦公司生产, 射线源 Cu K_α) 作物相分析; 采用 JSM-6700F 型扫描电镜 (SEM) 观察形貌; 利用 UV-2401 紫外可见分光光度计测量透射谱.

2 结果与讨论

图 2 显示 pH=10, 不同温度下沉积 30 min 制备的样品的 XRD 衍射图谱. 从结果可以看出, 所有样品都有四个 Cu_2O 的衍射峰 (111), (200), (220), (311) 和三个 ZnO 的衍射峰 (100), (002), (101) (JCPDS 78-2076 和 89-1397), 表明复合物中同时存在 Cu_2O 和 ZnO 相. 随着温度升高, 样品中的 Cu_2O 结晶变好. 考虑到 ZnO (101) 晶面衍射峰和 Cu_2O (111) 晶面衍射峰重叠, 用 Cu_2O (200) 晶面的衍射峰来计算 Cu_2O 纳米晶尺寸. Cu_2O (200) 衍射峰的半高宽分别为 0.35°, 0.27° 和 0.19°, 根据谢乐公式, 可以得到 30 °C, 45 °C, 60 °C 沉积的样品中



The inset shows the average sizes of the deposition Cu_2O at the different temperature

图 2 电解液的 pH 调节到 10, 沉积 30 min, Cu_2O 沉积温度分别在 30 °C, 45 °C, 60 °C 时, 制得的复合材料的 X 射线衍射谱

Fig. 2 The X-ray diffraction pattern of the Cu_2O and ZnO inverse opal composites with the Cu_2O deposited at 30 °C, 45 °C, 60 °C, respectively, when the pH=10 and the deposition time was kept 30 min

Cu_2O 的平均晶粒尺寸分别为 24 nm, 31 nm, 44 nm, 晶粒尺寸随沉积温度的上升而变大.

图 3 显示两种模板的 SEM 电镜照片. 图 3(a) 中的 PS 微球呈现高度有序的紧密堆积结构, 可测出 PS 微球的直径是 350 nm. 图 3(b) 是 ZnO 反蛋白石的断面, 除了局部的结构在制备 SEM 断面样品时被破坏, 可看出反蛋白石中的球形孔隙排列非常有序, 相邻孔隙之间都有小孔构成连通通道, 这使电解液能够渗透到模板里面; 相邻孔隙中心之间的距离也是 350 nm, 与原始 PS 微球尺寸一致. 这表明 ZnO 反蛋白石很好地复制了 PS 胶体晶体的周期性结构.

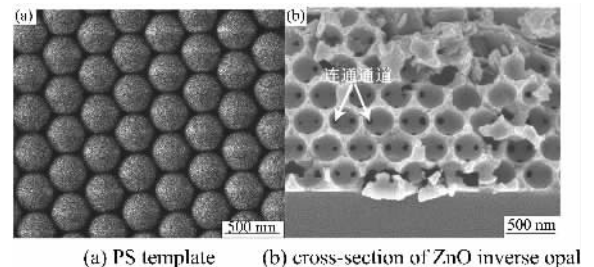


图 3 两种模板 SEM 的电镜照片

Fig. 3 Typical FE-SEM images of the two templates

图 4 显示电解液 pH 调节到 10, 不同温度下沉积 30 min 制得的样品的 SEM 断面照片. 图 4(a) 对应的样品是在 30 °C 时沉积的, 可以看出 Cu_2O 纳米晶从反蛋白石的底部孔隙开始填充了三层孔; 此外

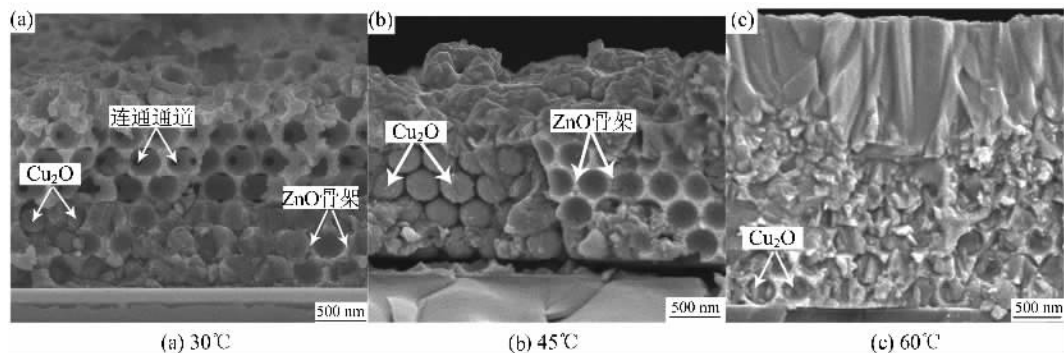


图 4 电解液的 pH 调节到 10, 于不同温度下沉积 Cu_2O 得到的 Cu_2O 与 ZnO 反蛋白石的复合材料断面的 SEM 电镜照片

Fig. 4 The cross-section of the Cu_2O and ZnO inverse opal composite materials with the Cu_2O deposited at pH=10 and with different temperatures

切割产生的 Cu_2O 断面比较平整, 表明 Cu_2O 纳米晶颗粒比较小, 与前面的 XRD 衍射图谱的结果一致, 而且 Cu_2O 球和 ZnO 反蛋白石的骨架结合比较紧密. 图 4(b) 对应的样品是在 45°C 沉积的, 在图的左边, 可以观察到 Cu_2O 纳米晶完全填满 ZnO 反蛋白石中的孔隙, 形成 Cu_2O 球的紧密堆积结构; 在图的右边, 样品在制备断面时, Cu_2O 球被剥落, 观察到的是 ZnO 反蛋白石骨架, 表明 Cu_2O 球和 ZnO 反蛋白石的骨架结合不是很紧密; 而在图的上部, 即在反蛋白石的表面, 由于缺乏 ZnO 反蛋白石骨架限制, Cu_2O 没有确定的形貌, 说明 ZnO 反蛋白石骨架对于 Cu_2O 的生长起很大的限制作用. 图 4(c) 对应的样品是在 60°C 沉积的, 可以看出断面比较粗糙, XRD 衍射图谱表明 Cu_2O 纳米晶颗粒比较大, 这导致 Cu_2O 晶粒之间的结合不是太紧密. 这是因为随着温度升高, 核长大的速率远远高于核形成的速率, Cu_2O 纳米晶比较大, 填充到反蛋白石的孔隙中不容易形成 Cu_2O 球. 对比不同温度沉积的断面照片可以看出, 沉积温度在 30°C 时, 两相结合比较紧密, 会有比较好的电接触, 易于形成异质结.

图 5 显示沉积温度在 30°C , 不同 pH 值时制备的样品的断面照片. 从图 5(a) 中可看出, 当 pH=12 时, 得到的结构较差, 而且观察到无规则外形的 Cu_2O 晶粒. 这一方面是由于 pH=12 时, 碱性较强, ZnO 骨架容易被腐蚀; 另一方面 Cu_2O 晶粒容易长大, 所以会破坏 ZnO 反蛋白石骨架, 这样就不容易得到有序性好的反蛋白石复合材料. 而当 pH<9 时 (实验中取 pH=9) (图 5(b)), Cu_2O 纳米晶也能填充到 ZnO 反蛋白石中去, 但是得到的复合物表面有黑色物质, 可能伴有黑色的 CuO 存在^[16]. 电解液的

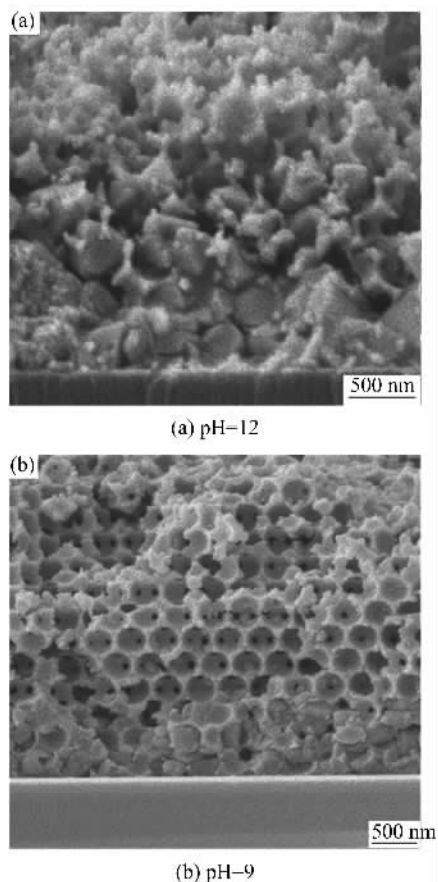


图 5 电沉积温度在 30°C , 于不同 pH 值下沉积 Cu_2O 纳米晶得到的样品断面的 SEM 电镜照片

Fig. 5 The cross-section of the samples with the Cu_2O deposited at different pH,

when the deposition temperature was kept at 30°C

pH 值调节在大于 9 和小于 12 的时候, 则能得到光亮的红色薄膜, 表明得到的是 Cu_2O , 而不是黑色的 CuO . 在我们的实验中, 要制备有序性和纯度都较高

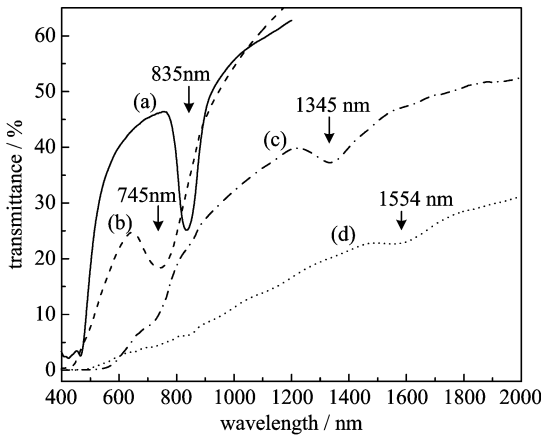
的 Cu_2O 与 ZnO 反蛋白石的复合材料, 比较合适的电解液 pH 值大约为 10.

图 6 分别显示了 PS 胶体晶体、 ZnO 反蛋白石和两种不同周期的反蛋白石的复合材料的光学透射谱. 所有的透射谱上都出现了光子禁带对应的凹谷. 光子禁带的位置可由布拉格衍射公式^[17]

$$\lambda_{\text{peak}} = 2d_{hkl}(n_{\text{eff}}^2 - \sin^2 \theta)^{1/2}$$

来计算, θ 是入射光和三维周期结构密堆积(111)方向的夹角. 本实验中 $\theta=0$, 因此公式可简化为

$$\lambda = 2d_{111}n_{\text{eff}}.$$



(a) PS template; (b) ZnO inverse opal; (c) Cu_2O and ZnO inverse opal composite materials based on 350 nm PS templates; (d) Cu_2O and ZnO inverse opal composite materials based on 405 nm PS templates

图 6 不同薄膜的光学透射谱

Fig. 6 Normal optical transmission spectra

其中, $d_{111} = (2/3)^{1/3} D$ 是三维周期结构的(111)面间距, D 是原始 PS 微球的直径, n_{eff} 是有效折射率 ($n_{\text{eff}}^2 = f \times n_1^2 + (1-f) \times n_2^2$, f 是第一相的体积材料占有率, 密堆积结构中 $f=0.74$, n_1 是第一相材料的折射率. 本文中我们取 $n_{\text{PS}} = 1.59$, $n_{\text{air}} = 1$, $n_{\text{Cu}_2\text{O}} = 2.54$, $n_{\text{ZnO}} = 1.91$)^[18-19]. PS 胶体晶体的光子禁带在 835 nm 处, 由此倒推算得的 PS 微球直径为 350 nm, 与 SEM 得到的尺寸一致. PS 胶体晶体转变成 ZnO 反蛋白石后, 有效折射率下降, 光子禁带由 835 nm 蓝移至 745 nm. 当 Cu_2O 纳米晶填入 ZnO 反蛋白石后, 有效折射率又增大, 光子禁带红移至 1 345 nm. 将 $\lambda = 1 345$ nm 和 $n_{\text{Cu}_2\text{O}}$ 代入上面公式, 算出 Cu_2O 球的直径是 344 nm, 与图 3(b) 中的 Cu_2O 球径基本一致. 采用直径 405 nm 的 PS 微球作为模板, 改变 ZnO 反蛋白石的光子禁带, 来制备 Cu_2O 与 ZnO 反蛋白石的复合材料时, 光子禁带红移至

1 554 nm 处. 可见复合物的光子禁带随 ZnO 反蛋白石的光子禁带的变化而变化.

3 结论

采用电沉积法制备出 Cu_2O 与 ZnO 反蛋白石的复合材料. 反蛋白石的复合材料具有明显的周期性. 光子禁带的位置可以通过改变 ZnO 反蛋白石的周期性来调制. 温度和 pH 值对制备这种结构都有较大的影响. 这种结构有望在异质结太阳能电池方面有潜在的应用. 如何优化实验条件, 应用在异质结太阳能电池方面, 我们正在进一步研究之中.

参考文献 (References)

- [1] Scott R W J, Yang S M, Chabanis G, et al. Tin Dioxide Opals and Inverted Opals: Near-Ideal Microstructures for Gas Sensors [J]. *Adv Mater*, 2001, 13: 1 468-1 472.
- [2] Doong R, Chang S, Hung Y, et al. Preparation of highly ordered titanium dioxide porous films: Characterization and photocatalytic activity [J]. *Separation and Purification Technology*, 2007, 58: 192-199.
- [3] Lodahl P, Van Driel A F, Nikolaev I S, et al. Controlling the dynamics of spontaneous emission from quantum dots by photonic crystals [J]. *Nature*, 2004, 430: 654-657.
- [4] Wang Mingqing, Wang Xiaogong. Electrodeposition zinc-oxide inverse opal and its application in hybrid photovoltaics [J]. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2008, 92: 357-362.
- [5] Mizuhata M, Kida Y, Deki S. Enhancement of Photoluminescence from Eu^{3+} Doped ZrO_2 in SnO_2 Inverse Opal Structure Prepared by the Liquid Phase Infiltration Method [J]. *J Ceramic Soc Japan*, 2007, 115(11): 724-728.
- [6] Kozlov M E, Murthy N S, Udod I, et al. Preparation, structural, and calorimetric characterization of bicomponent metallic photonic crystals [J]. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 2007, 86: 421-425.
- [7] Teh L K, Yeo K H, Wong C C. Effective photonic pseudogap of a two-phase composite opaline photonic crystal [J]. *Applied Physics B: Lasers and Optics*, 2007, 87: 297-300.
- [8] Zhou Qian, Dong Peng, Cheng Bingying. Fabrication of $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ and $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ composite inverse opals [J]. *J Cryst Growth*, 2006, 292: 320-323.
- [9] Jeong S S, Mittiga A, Salza E, et al. Electrodeposited

- ZnO/Cu₂O heterojunction solar cells [J]. *Electrochimica Acta*, 2008, 53: 2 226-2 231.
- [10] Katayama J, Ito K, Matsuoka M, et al. Performance of Cu₂O/ZnO solar cell prepared by two-step electrodeposition [J]. *J Appl Electrochem*, 2004, 34: 687-692.
- [11] Izaki M, Shinagawa T, Mizuno K T, et al. Electrochemically constructed p-Cu₂O/n-ZnO heterojunction diode for photovoltaic device [J]. *J Phys D: Appl Phys*, 2007, 40: 3 326-3 329.
- [12] Zhang D K, Liu Y C, Liu Y L, et al. The electrical properties and the interfaces of Cu₂O/ZnO/ITO p-i-n heterojunction [J]. *Physica B*, 2004, 351: 178-183.
- [13] Holland B T, Blanford C F, Do T, et al. Synthesis of Highly Ordered, Three-Dimensional, Macroporous Structures of Amorphous or Crystalline Inorganic Oxides, Phosphates, and Hybrid Composites [J]. *Chem Mater*, 1999, 11: 795-805.
- [14] Kuai S L, Hu X F, Hache A, et al. High-quality colloidal photonic crystals obtained by optimizing growth parameters in a vertical deposition technique [J]. *J Cryst Growth*, 2004, 267: 317-324.
- [15] Yan Hongwei, Yang Yingling, Fu Zhengping, et al. Fabrication of 2D and 3D ordered porous ZnO films using 3D opal templates by electrodeposition [J]. *Electrochem Commun*, 2005, 7: 1 117-1 121.
- [16] Chen Z G, Tang Y W, Jia Z J, et al. Electrodeposition and Characterization of Cu₂O Thin Films on Transparent Conducting Glass [J]. *J Inorg Mater*, 2005, 20(2): 367-372.
- [17] Schroden R C, Al-Daous M, Blanford C F, et al. Optical Properties of Inverse Opal Photonic Crystals [J]. *Chem Mater*, 2002, 14: 3 305-3 315.
- [18] Li Xun, Tao Feifei, Jiang Yuan, et al. 3-D ordered macroporous cuprous oxide: Fabrication, optical, and photoelectrochemical properties [J]. *J Coll Inter Sci*, 2007, 308: 460-465.
- [19] Shannon R D, Shannon R C, Medenbach O, et al. Refractive Index and Dispersion of Fluorides and Oxides [J]. *J Phys Chem Ref Data*, 2002, 31(4): 931-970.

(上接第 52 页)

- Spring Harbor, New York: Cold Spring Harbor Laboratory Press, 1989.
- [15] Bassam B J, Gresshoff P M. Silver staining DNA in polyacrylamide gels [J]. *Nature Protocols*, 2007, 2 (11): 2 649-2 654.
- [16] Pfaffl M W. A new mathematical model for relative quantification in real-time RT-PCR [J]. *Nucleic Acids Research*, 2001, 29(9): 2002-2007.
- [17] Davies T H, Sanchez E R. FKBP52 [J]. *Int J Biochem Cell Biol*, 2005, 37: 42-47.
- [18] Jayaraman T, Brillantes A M, Timerman A P, et al. FK506 binding protein associated with the calcium release channel (ryanodine receptor) [J]. *J Biol Chem*, 1992, 267: 9 474-9 477.
- [19] Somarelli J A, Coll J L, Velandia A, et al. Characterization of immunophilins in the silk moth *Bombyx mori* [J]. *Arch Insect Biochem Physiol*, 2007, 65(4): 195-209.
- [20] Shirane M, Nakayama K I. Inherent calcineurin inhibitor FKBP38 targets Bcl-2 to mitochondria and inhibits apoptosis [J]. *Nat Cell Biol*, 2003, 5(1): 28-37.
- [21] Heitman J, Movva N R, Hiestand P C, et al. FK506-binding protein proline rotamase is a target for the immunosuppressive agent FK 506 in *Saccharomyces cerevisiae* [J]. *Proc Natl Acad Sci U S A*, 1991, 88: 1 948-1 952.
- [22] Liu J, Farmer J D, Lane W S, et al. Calcineurin is a common target of cyclophilin-cyclosporin A and FKBP-FK506 complexes [J]. *Cell*, 1991, 66: 807-815.
- [23] Galat A. Peptidylproline cis trans isomerases; immunophilins [J]. *Eur J Biochem*, 1993, 216: 689-707.
- [24] Gingras A C, Raught B, Sonenberg N. Regulation of translation initiation by FRAP/mTOR [J]. *Genes & Dev*, 2001, 15: 807-826.
- [25] Melinda M, Morton D B. Identification of a developmentally regulated gene, *esr16*, in the tracheal epithelium of *Manduca sexta*, with homology to a protein from human epididymis [J]. *Insect Biochemistry and Molecular Biology*, 1996, 26(1): 7-11.