

Study on Density and Resistance Regulation of Oriented TiO₂ Nanorod Array Films

Zhicheng Zhang, Yuxing Cao, Wenrui Li, Xiaoyan Zhou, Xiaohong Xia*

School of Materials Science and Engineering, Hubei University, Wuhan Hubei
Email: xhxia@hubu.edu.cn

Received: Jan. 10th, 2017; accepted: Jan. 20th, 2017; published: Jan. 23rd, 2017

Copyright © 2017 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

Fabrication of titania (TiO₂) with specific film density and resistance is of great importance to functional application of TiO₂-based materials. In this work, by using hydrothermal method, we prepared TiO₂ Nano-Rods Arrays Film (TNRAF) with different crystal orientation and morphologies via adjusting the ratio of absolute ethyl alcohol to deionized water in hydrothermal precursor. The results indicated that (002) oriented growth of the thin films was obviously enhanced by increasing the content of absolute ethyl alcohol. Diameter of the nanorods in TNRAF decreased; surface of TNRAF got smoother; more cracks appeared on the surface of the thin films; and the initial resistance of TNRAF grew bigger.

Keywords

TiO₂, Density, Film Resistance, Hydrothermal Method, Oriented Growth

取向生长TiO₂阵列薄膜的致密度和薄膜电阻调控研究

张志成, 曹宇星, 李文睿, 周晓燕, 夏晓红*

湖北大学材料科学与工程学院, 湖北 武汉
Email: xhxia@hubu.edu.cn

*通讯作者。

文章引用: 张志成, 曹宇星, 李文睿, 周晓燕, 夏晓红. 取向生长TiO₂阵列薄膜的致密度和薄膜电阻调控研究[J]. 材料科学, 2017, 7(1): 143-148. <http://dx.doi.org/10.12677/ms.2017.71018>

摘要

TiO₂薄膜的致密度和膜电阻对TiO₂材料的功能应用有非常重要的影响。本文采用传统水热合成方法，通过调节前驱液中乙醇和水的比例，制备出了不同致密度和膜电阻的取向生长TiO₂纳米柱阵列薄膜(TiO₂ nano-rods arrays film, TNRAF)。结果表明，乙醇的添加对TNRAF的形貌及取向生长有很大的影响。乙醇含量增加，TNRAF的(002)取向生长明显增强，粒径变小，表面形貌光滑，表面裂纹增加，初始电阻逐渐增加。

关键词

TiO₂，致密度，膜电阻，水热法，取向生长

1. 引言

作为一种制备方法简单，成本低廉，稳定性高和无毒无污染的氧化物半导体材料，二氧化钛(Titania, TiO₂)在光催化，太阳能电池，气体探测和水处理等领域有重要的应用[1] [2] [3] [4]。特殊结构的TiO₂，如纳米线，纳米柱，纳米管及其阵列薄膜[5] [6] [7]等，因具有高的表面积及反应活性被认为是具有应用前景的材料。对于纳米棒和纳米管TiO₂而言，制备形貌均匀连续，纳米晶排列致密，表面平滑的纳米阵列薄膜，可以有效提高材料的稳定性和物理化学性能。

目前已有多种方法包括水热法[8]，溶胶凝胶法[9]，阳极氧化法[3] [10]，物理和化学沉积等方法被证明可以成功制备出各种形貌的TiO₂颗粒或薄膜。水热法因其工艺简单，成本低廉，所制备材料结晶性能好等优点被工业生产和各研究领域广泛采用。在前期的研究中，我们已通过控制水热反应前驱液中醇及酸的种类以及反应过程中的参数，包括反应温度，反应时间等，制备了一种在氟掺杂氧化锡(FTO)透明导电衬底上生长的致密菜花状结构的TNRAF，这种材料为基础的器件可以实现室温下对氢气的探测[11]。

薄膜的基本物理性能如致密度和初始电阻等对TNRAF的功能化应用性能有决定性的作用。如作为氢气传感器材料的TNRAF，其灵敏度受初始电阻值的影响较大。初始电阻值越小，传感器对工作环境的要求越高，受环境影响的可能性越大。在水热法制备TNRAF的过程中，可以通过调控水热反应参数来调节TNRAF的形貌和性能等[12]。为精细调节TNRAF的形貌、相结构和初始电阻，我们调控了水热前驱液中水和乙醇的比例，对所制备的TNRAF进行了结构和电阻的表征，研究结果可对水热法制备TNRAF的实验参数优化选择及其在光催化及气体探测方面的应用提供参考。

2. 实验部分

本实验中，TNRAF采用水热法以钛酸四正丁酯(TBOT)(国药；化学纯CP)为钛源进行合成。实验前，衬底FTO依次用丙酮(国药；分析纯AR)，乙醇(国药；分析纯AR)，去离子水超声洗涤30 min，干燥后将其导电面向下置于聚四氟乙烯反应釜中。将30 mL不同比例的无水乙醇和去离子水混合液用磁力搅拌器搅拌均匀后，加入30 mL浓盐酸(国药；分析纯AR)，并逐滴滴加1 mL TBOT配备反应前驱液。之后，将配好的前驱液转移到装有FTO的反应釜中，用不锈钢外壳密封后置于热风式干燥箱中，于150℃下反应8 h。待反应结束，冷却至室温后，取出样品用去离子水冲洗浸泡8 h并自然干燥。将充分清洗干燥后的样品置于快速退火炉中，在400℃下退火20 min。随后，使用磁控溅射在所制备的TNRAF上沉积一层

铂(Pt)叉指电极[11]。采用 Bruker D8 型 X 射线衍射仪(XRD, Cu K α)分析所制备薄膜的结晶性能和相结构,采用 JSM-7100F 型场发射扫描电镜(FE-SEM)分析所制备薄膜的表面形貌,用 Kethley 2400 对材料的电阻进行测量。在以下的分析中,我们分别用 R₀₀, R₁₀, R₂₀, R₃₀ 表示 30 mL 混合液中乙醇的量为 0 mL, 10 mL, 20 mL, 30 mL 时所制备的样品。

3. 结果及分析

图 1 为 R₀₀, R₁₀, R₂₀, R₃₀ 的 SEM 表面及截面形貌图。从图中可以看出, 水热反应前驱体中不加乙醇时(R₀₀), 薄膜由尺寸约为 100 纳米的柱状晶构成, 柱状晶排列方向杂乱, 薄膜致密度较差(图 1(a))。随着前驱体液中乙醇所占比例增加, 薄膜的表面逐渐变得致密平滑, 分立的纳米柱状晶结构逐渐聚集致密的块状纳米柱状晶结构(图 1(b)~(d))。图 1(e), 图 1(f)分别为 R₀₀ 和 R₃₀ 的 SEM 截面形貌图。由图 1(e)可知, 在混合液中无乙醇添加时, 柱状晶在 FTO 衬底表面生长方向并不统一, 柱状晶间隙较大。而当混合液中有乙醇的添加时, 如图 1(f)所示, TNRAF 沿垂直于 FTO 衬底表面的方向致密生长, 并且 TNRAF 的厚度由 R₀₀ 的 1.39 μm 到增大至 R₃₀ 的 2.87 μm 。说明乙醇的添加可以促进 TNRAF 沿垂直于 FTO 衬底表面致密生长。

图 2(a)~(d)分别为 R₀₀, R₁₀, R₂₀, R₃₀ 在低倍率放大的 SEM 形貌图, 可以看到, R₀₀ 薄膜表面的柱状晶均匀分布, 无微观裂纹的产生, 表现为均匀分散的纳米柱阵列薄膜。当前驱体混合液中有乙醇的加入后, 如图 2(b)~(d)所示, TNRAF 表面柱状晶逐渐密集, 且伴随有微观结构裂缝出现, 纳米阵列薄膜表现为不连续的块状分布, 且这种不连续性随着乙醇所占比例的增加而逐渐增强。

所制备 TNRAF 的 X 射线衍射图谱(XRD)如图 3 所示, 可以看到两种不同的衍射峰, 一些较弱的衍射峰分别在 26.3°, 33.7°, 37.8°, 51.4°, 61.7°, 65.6° 为 FTO 衬底的衍射峰; 另外, 在 36.1°, 62.7° 的位置上的峰分别对应金红石相(101)面及(002)面衍射峰(JCPDF#72-1148), 说明所制备的 TNRAF 为金红石相取向生长的 TiO₂ 薄膜。对于 R₀₀, 36.1° 的(101)面衍射峰和 62.7° 的(002)面的衍射峰同时出现。随着混合液中乙醇比例的增加, R₁₀, R₂₀, R₃₀ 的(101)晶面的衍射峰逐渐减小, 而(002)面的峰显著增强, 说明乙醇有助于促进 TNRAF 薄膜沿(002)面取向生长。同时, 随着乙醇含量的增加, (101)和(002)面的半高宽均增大, 说明纳米柱状晶的晶粒逐渐减小, 这与 SEM 显示的结果一致。衍射图中曲线平滑, 信噪比好, 说明所制备的 TNRAF 结晶性能较好。

图 4 为 R₀₀, R₁₀, R₂₀, R₃₀ TNRAF 在 100s 测试范围内的电阻值变化。从图中可以看出, 在 100 s 的测试范围内, R₀₀ 和 R₁₀ 的电阻值较为稳定, 保持在良好的线性范围。R₂₀ 的电阻值在测试范围内稍有波动, 但仍基本保持在线性范围, 而 R₃₀ 的电阻值在 100 s 的测试范围内波动较大, 电阻稳定性较差。同时可以看到, 随着前驱体混合液中乙醇比例的增加, TNRAF 的电阻值逐渐增加, 由 R₀₀ 的 1080 Ω 增至 R₃₀ 的 12,910 Ω , 增加了两个数量级。这可能是由于随着混合液中乙醇比例的增加, TNRAF 表面裂纹逐渐增多所致(图 2)。

将薄膜电阻看成多个柱状晶串联而成, 其电阻构成模型如图 5 所示。总电阻 R 包括薄膜电阻 R_f 和薄膜表面裂缝电阻 R_c, 柱状晶的数目为 N, 表面裂纹的数目为 M, 随着表面裂纹数量 M 增加, 电流在薄膜内流过的路径不同可能性增加, 因此电阻的不稳定性增加。同时, 随着薄膜表面裂纹的增加, 薄膜被分解为更多的小块电阻, 薄膜缝隙电阻对总电阻的贡献增大, 薄膜电阻值增大。

$$R = NR_f + MR_c$$

4. 结论

本文用简单的水热法制备出了形貌均匀, 结晶性良好的金红石相 TNRAF。通过调节前驱液中乙醇和

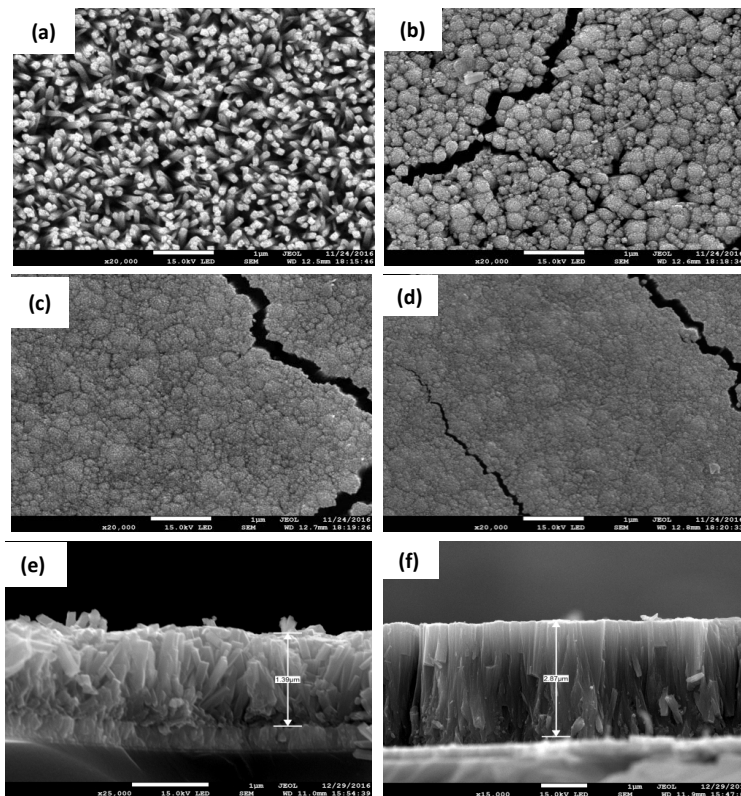


Figure 1. TNRAF Planar SEM image of (a) R₀₀; (b) R₁₀; (c) R₂₀; (d) R₃₀ and cross image of (e) R₀₀ and (f) R₃₀

图 1. TNRAF 的 SEM 平面(a) R₀₀; (b) R₁₀; (c) R₂₀; (d) R₃₀ 和截面(e) R₀₀; (f) R₃₀ 形貌图

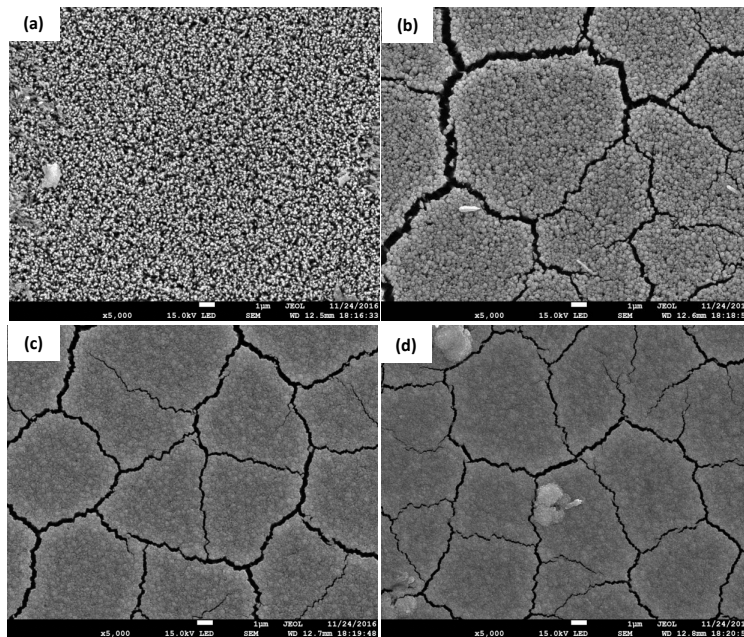


Figure 2. TNRAF Planar SEM image of (a) R₀₀; (b) R₁₀; (c) R₂₀; (d) R₃₀ with smaller magnification

图 2. TNRAF 的低倍 SEM 平面形貌图(a) R₀₀; (b) R₁₀; (c) R₂₀; (d) R₃₀

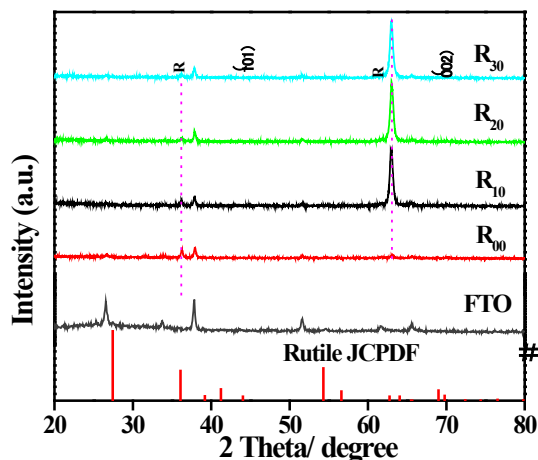


Figure 3. XRD pattern of the prepared TNRAF

图 3. TNRAF 的 XRD 图谱

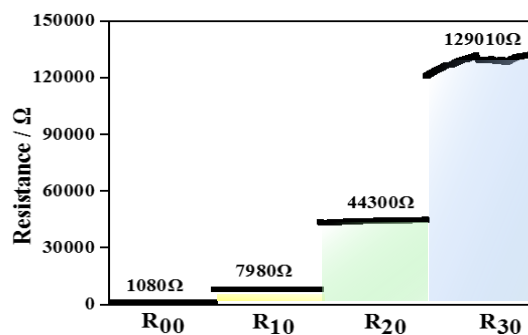


Figure 4. Resistance change chart of the prepared TNRAF in 100 s measurement

图 4. TNRAF 在 100 s 测试时间内的电阻变化图



Figure 5. Resistance scheme of the prepared TNRAF

图 5. TNRAF 薄膜电阻结构示意图

水的比例，并用 XRD，SEM 对其晶相和形貌进行了分析。结果显示，前驱液中乙醇的加入对金红石相 TNRAF 的取向生长有促进作用，同时，乙醇含量的增加使得 TNRAF 薄膜表面裂纹增加，这种转变导致 TNRAF 的电阻大幅度增加并趋于不稳定。下一步的工作包括将所制备的 TNRAF 薄膜应用于氢气敏传感器，进一步探究初始电阻对薄膜气敏性能的影响等。另外，薄膜致密度和裂纹的进一步精细调控也在进行中，研究结果可为水热法制备 TNRAF 的参数优化选择及其在光催化及气体探测方面的应用提供参考。

致 谢

感谢国家自然科学基金(11374091 & 11274100)和教育部基金(211108, 20134208110005)的支持。

参考文献 (References)

- [1] Gong, J., Sumathy, K., Qiao, Q. and Zhou, Z. (2017) Review on Dye-Sensitized Solar Cells (DSSCs): Advanced Tech-

- niques and Research Trends. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **68**, 234-246. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.09.097>
- [2] Rahimi, N., Pax, R.A. and Gray, E.M. (2016) Review of Functional Titanium Oxides. I: TiO₂ and Its Modifications. *Progress in Solid State Chemistry*, **44**, 86-105. <https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2016.07.002>
- [3] Moon, J.Y. (2016) Hydrogen Sensor Application of Anodic Titanium Oxide Nanostructures. PhD Thesis, University of Turku, Turku.
- [4] Chong, M.N., Jin, B., Chow, C.W. and Saint, C. (2010) Recent Developments in Photocatalytic Water Treatment Technology: A Review. *Water Research*, **44**, 2997-3027. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.02.039>
- [5] Feng, X., Shankar, K., Varghese, O.K., *et al.* (2008) Vertically Aligned Single Crystal TiO₂ Nanowire Arrays Grown Directly on Transparent Conducting Oxide Coated Glass: Synthesis Details and Applications. *Nano Letters*, **8**, 3781-3786. <https://doi.org/10.1021/nl802096a>
- [6] Yuan, Z.-Y. and Su, B.-L. (2004) Titanium Oxide Nanotubes, Nanofibers and Nanowires. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **241**, 173-183. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2004.04.030>
- [7] Aydil, E.S. and Liu, B. (2009) Growth of Oriented Single-Crystalline Rutile TiO₂ Nanorods on Transparent Conducting Substrates for Dye-Sensitized Solar Cells. *Journal of the American Chemical Society*, **131**, 3985-3990. <https://doi.org/10.1021/ja8078972>
- [8] Ou, H. and Lo, S. (2007) Review of Titania Nanotubes Synthesized via the Hydrothermal Treatment: Fabrication, Modification, and Application. *Separation and Purification Technology*, **58**, 179-191. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2007.07.017>
- [9] Su, C., Hong, B.Y. and Tseng, C.M. (2004) Sol-Gel Preparation and Photocatalysis of Titanium Dioxide. *Catalysis Today*, **96**, 119-126. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2004.06.132>
- [10] Grimes, C.A., Gong, D.W., Varghese, O.K., *et al.* (2016) Titanium Oxide Nanotube Arrays Prepared by Anodic Oxidation. *Journal of Materials Research*, **16**, 3331-3334. <https://doi.org/10.1557/JMR.2001.0457>
- [11] Guo, M., Xia, X., Gao, Y., Jiang, G., Deng, Q. and Shao, G. (2012) Self-Aligned TiO₂ Thin Films with Remarkable Hydrogen Sensing Functionality. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **171-172**, 165-171. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2012.02.072>
- [12] Zheng, Y.Q., Shi, E.W., Chen, Z.W., Li, W.W. and Hu, X.W. (2001) Influence of Solution Concentration on the Hydrothermal Preparation of Titania Crystallites. *Journal of Materials Chemistry*, **11**, 1547-1551. <https://doi.org/10.1039/b009203g>

期刊投稿者将享受如下服务:

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: ms@hanspub.org