

铜掺杂 TiO₂ 纳米管阵列薄膜的制备及表征

孙研豪, 刘一鸣, 张王刚, 温 婧, 牛晓峰, 王红霞

(太原理工大学, 山西 太原 030024)

摘 要: 提出了一种磁控溅射和阳极氧化相结合制备 Cu 掺杂 TiO₂ 纳米管 (Cu-TNT) 阵列的方法。掺杂后的样品通过扫描电镜(SEM)、X 射线衍射(XRD)、透射电镜(TEM)和 X 射线光电子能谱(XPS)等手段对其结构和光电性能做了研究与分析。结果表明: Cu 以离子形态均匀地掺杂进入 TiO₂ 纳米管中, 且为取代掺杂; Cu 掺杂对 TiO₂ 纳米管 (TNT) 的生长具有抑制作用, 对 TNT 的形貌有明显影响; Cu 掺杂对 TNT 晶体生长取向也有明显影响, 抑制锐钛矿 (101) 晶面的生长, 使 (101) 晶面产生晶格畸变、晶面间距变宽并促进锐钛矿 (004) 晶面的择优生长。瞬态光电流响应分析表明 Cu 掺杂 TNT 有利于抑制光生电子-空穴对的复合速率, 提高太阳能利用率。

关键词: Cu 掺杂; TiO₂ 纳米管; 阳极氧化; 磁控溅射; 光生电子-空穴

中图分类号: O643

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2019)08-2568-06

作为一种重要的半导体纳米材料, TiO₂ 不仅具备廉价、无毒、高稳定性等优点, 而且具有良好的物理化学特性。通过多孔氧化铝为模板的模板法、溶胶-凝胶法、水热法和阳极氧化法都可以制备 TiO₂ 纳米管 (TNT) [1-5], 其不仅具有高度有序的阵列, 较大的比表面积, 而且具备优异的光电性能, 因而得到了研究者极大的关注, 在危险化学品的光催化、自清洁表面、太阳能转换、气体传感器和储氢等 [6-12] 诸多领域都有广阔潜在应用价值。然而, TiO₂ 较大的禁带宽度和较低光吸收效率这 2 个缺点使其实际应用受到了极大限制, 仍然需要继续改进。通过对 TiO₂ 进行掺杂来改善其可见光吸收效率与高的光生电子-空穴复合率, 对于其在光电化学领域的应用特别重要。

目前阴离子掺杂和阳离子掺杂是 2 种应用较为广泛的 TiO₂ 改性方式。阴离子掺杂可以降低 TiO₂ 的禁带宽度, 将其光响应范围扩展到可见光区域。金属阳离子掺杂能够减少电子-空穴对的复合机率、减小 TiO₂ 的禁带宽度, 使其光催化活性得到增强。目前, 通过掺杂如 Pd [13], Au [14] 和 Pt [15] 等贵金属阳离子来改善 TiO₂ 性能的实验已经取得了一些成果, 但是这些掺杂金属不仅价格昂贵而且为稀有的元素 [16-20]。在这种情况下, 铜这种储量丰富且成本低廉的金属作为 TiO₂ 的掺杂剂便具有很大的潜力。目前掺杂的方法有很多, 如离子注入法、热处理法、化学气相沉积法、改变电解液成分法、浸渍法等 [21-24]。但是这些制备方法存在

掺杂不均匀、方法复杂、掺杂量少和影响纳米管形貌等各种缺陷 [25,26]。因此, 本研究采用磁控溅射和阳极氧化相结合的方法制备 Cu 掺杂 TiO₂ 纳米管 (Cu-TNT)。实验先通过磁控溅射法制备的 Cu-Ti 薄膜不仅为纳米级且成分均匀, 之后通过阳极法制备 Cu 掺杂 TNT, 充分发挥了磁控溅射法制备薄膜成分、厚度均匀以及阳极氧化法制备纳米管过程简单、重复性好、制备的纳米管高度有序和结构可控的优点, Cu 元素能够均匀地进入二氧化钛的晶格当中, 制备得到 Cu 掺杂 TiO₂ 纳米管阵列。

1 实 验

将厚为 0.1 mm 的 Ti 片裁剪为 30 mm×10 mm×0.1 mm 规格的试样, 首先用洗洁精清洗一下, 之后先后在丙酮、乙醇和去离子水中超声清洗, 洗去油脂和其它杂质, 最后用去离子水漂洗, 并在室温下干燥, 备用。

室温 (25 ℃) 下, 采用多功能磁控溅射仪 (jgp560b) 磁控溅射在钛片试样上制备了 Ti-Cu 薄膜, 所使用的 Ti 靶和 Cu 靶为高纯度。将钛片试样置于磁控溅射腔内的试样台上, 在溅射室压力达到 8×10^{-4} Pa 后, 将高纯度氩气充入溅射室制备 Ti、Cu 薄膜。溅射之前, 先进行 3 min 预溅射除去表面氧化物。溅射室压力为 1 Pa, 钛片试样和靶材的距离为 30 mm 之间, Ti-Cu 薄膜的厚度通过溅射时间控制。采用 Ti 靶和 Cu 靶交替溅射, 先溅射 30 min 的 Ti, 再旋转试样台到 Cu 靶下溅射, 再

收稿日期: 2018-08-18

基金项目: 山西省优秀人才培养项目 (201705D2011007)

作者简介: 孙研豪, 男, 1990 年生, 硕士生, 太原理工大学材料科学与工程学院, 山西 太原 030024, E-mail: 1062922986@qq.com

重复此溅射过程 1 次, Ti 的总溅射时间不变为 1 h, Cu 的总溅射时间分别为 20、60、100 s。使用这种方法制备得到的 Ti-Cu 薄膜厚度约为 2 μm 。将制备的薄膜试样置于管式炉中进行热处理, 在氩气氛围中以 2 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率升到 450 $^{\circ}\text{C}$ 保温 2 h, 之后炉冷。

称取 0.74 g 氟化铵, 再量取 98 mL 乙二醇和 2 mL 去离子水配置成电解溶液, 以试样为工作电极, 以铂片为负电极, 在常温下 (25 $^{\circ}\text{C}$) 对试样进行阳极氧化处理。阳极氧化过程中, 工作电极与铂极之间的距离为 2 cm。阳极氧化电压为 30 V, 氧化时间为 45 min, Ti-Cu 薄膜进行阳极氧化得到 Cu-TNT。阳极氧化结束后, 在去离子水中超声清洗 Cu-TNT, 去除表面残留电解液, 在室温下干燥。最后将制备好的试样置于电阻炉中进行热处理, 在空气中以 2 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率升到 450 $^{\circ}\text{C}$ 保温 2 h, 之后炉冷。最终得到不同 Cu 含量掺杂的 TiO₂ 纳米管试样。试样参数如表 1 所示。

通过透射电子显微镜 (TEM) (JEOL 2100 F) 和场发射扫描电子显微镜 (SEM) (TESCAN mira3 LMH) 观测所制备的掺杂纳米管阵列的表面结构特征, 其工作电压分别为 200 和 10 kV。用能谱仪 (EDS) (OXFORD X-Max 20) 测定了掺杂纳米管的成分。使用型号为 TD-3000 的 XRD 测试试样结构, X 射线的辐射源为 Cu K α , 射线管的电压为 40 kV, 电流为 100 mA, 采用连续扫描方式, 扫描范围是 20 $^{\circ}$ ~80 $^{\circ}$, 扫描速度为 4 $^{\circ}/\text{min}$; XPS 为英国 VG 公司生产的 Escalab250X 射线光电子能谱仪, 测定了结合能。采用 CHI660D 电化学工作站的三电极体系测试样品的光电性能, 测试溶液采用 0.5 mol/L Na₂SO₄ 溶液, 采用北京畅拓科技公司的 CHF-XM-500W 短弧氙灯作为模拟太阳光的光源。

2 结果与讨论

2.1 X 射线衍射分析

图 1 为经过 450 $^{\circ}\text{C}$ 热处理 2 h 的 TNT 和不同 Cu 掺杂量 (20、60 和 100 s) 的 Cu-TNT 的 XRD 图谱。可以看到除锐钛矿衍射峰以及很强的钛基底衍射峰外, 没有其它特征峰。Cu-TNT 衍射峰中未存在 Cu 与

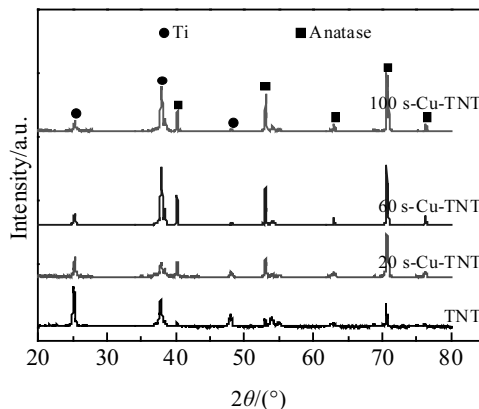


图 1 TNT 和不同 Cu 掺杂量的 Cu-TNT 的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of the TNT and Cu-TNT doped with different Cu contents

Cu 的化合物的特征峰, 认为存在以下 3 种可能:

(1) Cu 未能掺杂入 TNT; (2) Cu 的掺杂量过少; (3) Cu 进入 TNT 晶格中。从图谱中可以发现, 本实验方法制备的 TNT 与 Cu-TNT 均为锐钛矿型的晶体结构。图中位于 25.7 $^{\circ}$, 37.9 $^{\circ}$ 和 48.2 $^{\circ}$ 的特征峰, 对应锐钛矿型 TiO₂ 的(101)、(004)和(200)晶面, 这与标准卡(JCPDs No.21-1272)中的值一致。从图中并未检测到金红石相的衍射峰, 说明 450 $^{\circ}\text{C}$ 热处理 2 h 不足以使锐钛矿转变成金红石, 掺杂并未促进其相变。与 TNT 相比, Cu 的掺杂均使 Cu-TNT 衍射图谱中锐钛矿相(004)的特征峰增强, (101)的特征峰减弱。我们认为, Cu 掺杂到 TNT 晶格中, 使 TNT 在热处理相变过程中, 抑制锐钛矿相(101)面生长, 促进了锐钛矿相(004)面择优生长。

2.2 形貌分析

图 2 为 450 $^{\circ}\text{C}$ 热处理 2 h 后 TNT 和不同 Cu 掺杂量 (20 和 100 s) 的 Cu-TNT 的扫描电镜照片。图 2a 与 2d 分别为 TNT 的表面图和截面图, 图 2b 为 Cu 溅射时间为 20 s 的 Cu-TNT 表面图, 图 2c 与 2e 分别为 Cu 溅射时间为 100 s 的 Cu-TNT 表面图与截面图。从图 2a 与 2d 可以看出, TNT 是独立生长的, 管壁和管道没有塌陷和堵塞, 平均长度和直径分别为 2 μm 、50 nm, 平均壁厚约为 15 nm。图 2b、2c、2e 相互比较表明: 掺杂后 TNT 直径与壁厚没有发生明显变化, 掺杂后的 Cu-TNT 顶部开口, 底部封闭。当 Cu 的掺杂量较少时 (20 s), 掺杂对 TNT 形貌没有明显影响。当 Cu 的掺杂量较多时 (100 s), TNT 有一定的破损、塌陷, 掺杂影响了 TNT 的形成, 使其管长变短, 表明掺杂对 TNT 的生长有一定的抑制作用。因此推测 Cu 元素可能进入 TNT 的晶格。

表 1 不同 Cu 含量掺杂的 TNT 的溅射参数

Table 1 Sputtering parameters of TNT doped with different Cu contents

Sample	Cu sputtering time/s	Annealing temperature/ $^{\circ}\text{C}$	Ti sputtering time/h
TNT	0	450	1
20 s-Cu-TNT	20	450	1
60 s-Cu-TNT	60	450	1
100 s-Cu-TNT	100	450	1

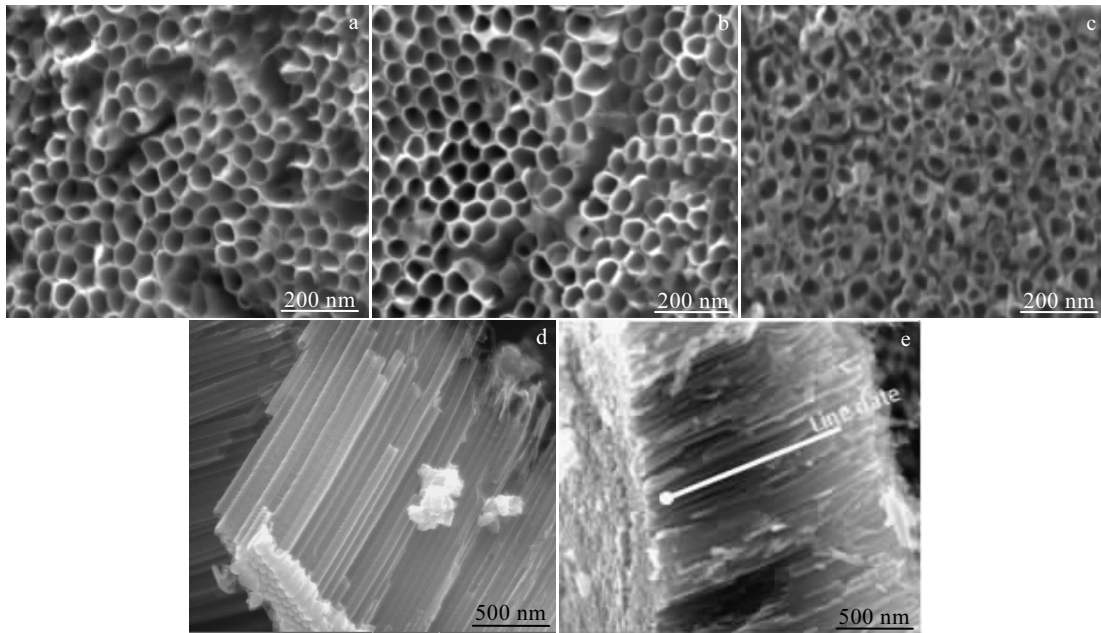


图 2 450 °C 热处理 2 h 后 TNT 和不同 Cu 掺杂量的 Cu-TNT 的二次电子图像

Fig.2 Surface (a~c) and cross-section (d, e) morphologies of TNT (a, d), 20 s-Cu-TNT (b) and 100 s-Cu-TNT (c, e) calcined at 450 °C for 2 h

图 3 为 450 °C 热处理 2 h 后 100 s-Cu-TNT 的截面 EDS 线扫图谱。如图所示，主要成分为 Ti 和 O 元素，Cu 含量为 4.1 at%，Cu 元素全部进入了 TNT，没有出现偏析或沉积状态，表明掺杂的 Cu 呈现高度均匀的分散状态。掺杂后 TNT 表面、管壁和管口处没有明显的 Cu 颗粒，EDS 图谱进一步证实 Cu 离子掺杂进入 TNT。

2.3 TEM 分析

通过 TEM 进一步对所制备的 TNT 和 Cu-TNT 进行了观察。图 4a 和 4b 分别为 TNT 和 60 s-Cu-TNT 的 TEM 图像，可以看到掺杂后 TNT 的形貌没有明显的变化，在 TNT 的内部、表面并没有发现 Cu 及其氧化物，可以表明掺杂后 Cu 以离子形态存在于 TNT 的晶格当中。图 4c 为 TNT 高分辨率 TEM (HRTEM) 图像，测量出的晶面间距是标准的锐钛矿 (101) 晶面间距 0.352 nm。图 4d 是 60 s-Cu-TNT 高分辨率 TEM (HRTEM) 图像，其 (101) 晶面显示的特征晶格条纹为 0.368 nm，这可能是由于 Cu 离子进入锐钛矿晶格，使 (101) 晶面产生晶格畸变，晶面间距变宽^[27,28]。

2.4 XPS 分析

为了对不同 TNT 与 Cu-TNT 表面各元素的化合价有更深刻的了解，分析 Cu 的掺杂方式，对 TNT、100 s-Cu-TNT 进行了 XPS 测试。如图 5 为 TNT 与 100 s-Cu-TNT 表面的 XPS 图谱。由图 5a 的元素全谱图可知，Cu-TNT 由 Ti、O、C 和 Cu 元素组成。除了 Cu 和 Ti

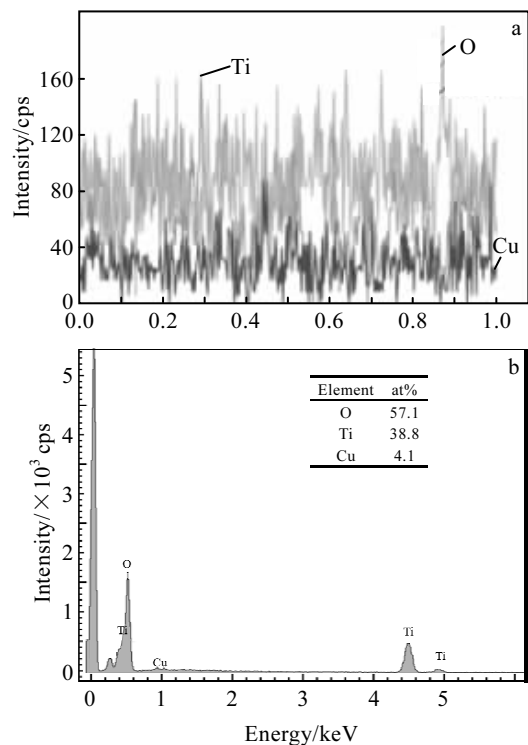


图 3 450 °C 热处理 2 h 后 100 s-Cu-TNT 截面的 EDS 元素线扫描

Fig.3 EDS element line scan (a) and EDS spectrum (b) of the 100 s-Cu-TNT calcined at 450 °C for 2 h

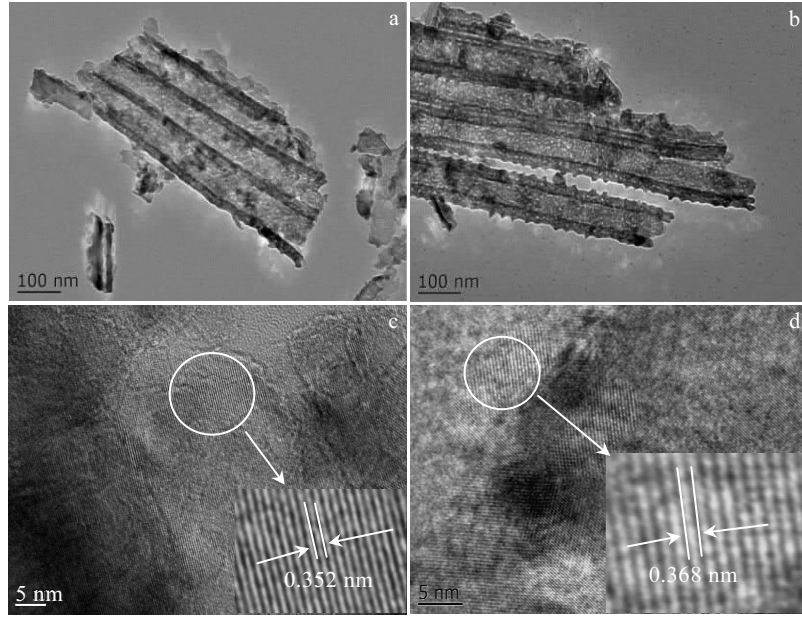


图 4 TNT 和 60 s-Cu-TNT 的 TEM 图像和高分辨率 TEM (HRTEM) 图像
 Fig.4 TEM (a, b) and HRTEM (c, d) images of TNT (a, c) and 60 s-Cu-TNT (b, d)

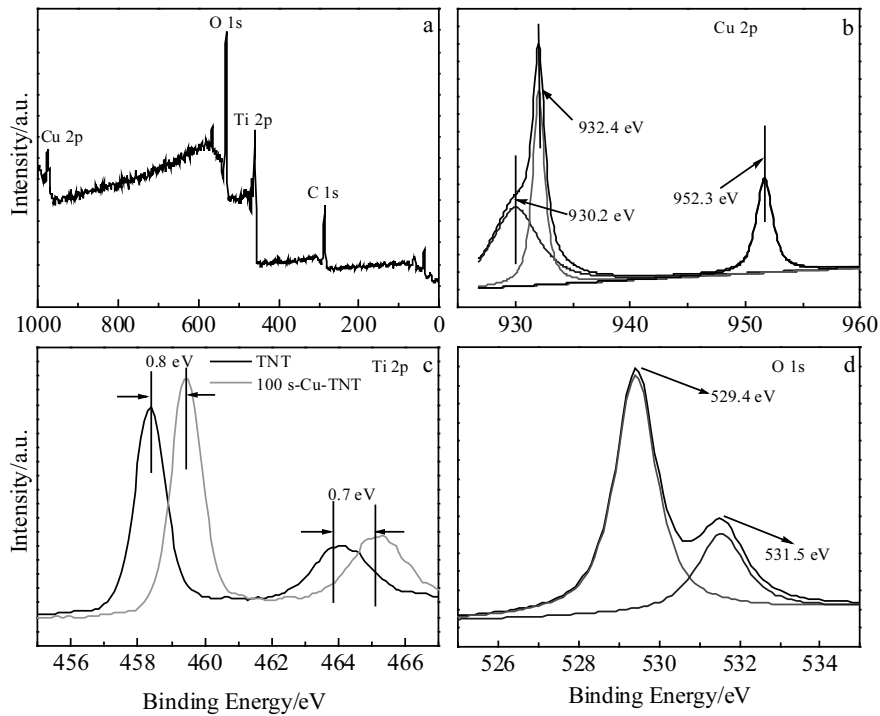


图 5 100 s-Cu-TNT 元素的 XPS 全谱图、Cu 2p 分峰图、Ti 2p 图谱、O 1s 分峰图以及 TNT 的 Ti 2p 图谱
 Fig.5 XPS spectra of 100 s-Cu-TNT (a-d) and TNT (c): (a) full spectrum, (b) Cu 2p, (c) Ti 2p, and (d) O 1s

之外，未检测到其它金属离子，这意味着样品没有被其它杂质污染。如图 5b 对 Cu 2p 峰进行分峰后的结果所示，在 932.4 和 930.2 eV 处出现明显的 Cu 2p_{3/2} 结合能峰，这表明 Cu 可能处于完全氧化和不完全氧化 2 种化

学状态^[29,30]，Cu 原子有可能取代了 TiO₂ 结构中的 Ti 原子^[31,32]。图 5c 中 Cu-TNT 的 Ti 2p_{1/2} 和 Ti 2p_{2/3} 结合能分别为 465.1 和 459.4 eV，表明 Ti 元素主要以 Ti⁴⁺ 的形式存在^[33]。这是因为当 Cu 以取代 Ti 的方式掺杂到 TiO₂

的晶格中时, 由于 Ti-O-Cu 键的形成, Cu 的电负性大于 Ti, 电子云向 Cu 原子附近移动, 使得 Ti 原子周围电子密度相对于未掺杂所处环境 Ti-O-Ti 时降低, 结果使 Ti 2p 的结合能有一定程度的增大^[34]。图 5d 中 Cu-TNT 中属于 O 1s 的结合能 529.4 eV 与标准的 TNT 结合能一致, 而在 531.5 eV 处的结合能的出现是由于 Cu-O 键的形成。结果表明 TiO₂ 的晶体结构受到了 Cu 掺杂的影响, Cu 为取代掺杂。在 Cu-TNT 的 TEM 高分辨率图像中, 由于 Cu 的离子半径大于 Ti⁴⁺, 所以取代掺杂后晶面间距变宽, 这都进一步证实了 Cu 为取代掺杂。

2.5 瞬态光电流响应分析

对于纳米材料, 其瞬态光电流与其光生电子-空穴对的活性和传递行为密切相关。为了研究模拟太阳光照射下 TNT 和不同 Cu 掺杂量(20、60 和 100 s)的 Cu-TNT 电极的光生电子-空穴对的分离效率, 测量了瞬态光电流响应 (I_{ph})。在施加 30 V 的电压下光照射时(相当于 1 个太阳光照), I_{ph} 如图所示。对于 Cu-TNT 电极, 当氙灯关闭时, I_{ph} 迅速下降, 当氙气灯再次打开时 I_{ph} 可立即增加恢复到原始值, 表明电极具有极好的光电转换灵敏度。这种光电流响应对于许多开关周期是极其重要的。所有的 Cu-TNT 电极都比 TNT 电极表现出更强的光电流, 这意味着 Cu-TNT 可以用来敏化 TNT 电极对

可见光响应, 且掺杂铜抑制了光生电子-空穴对的复合。此外, 随着 Cu 溅射时间的增加, I_{ph} 出现先增加后下降的趋势。60 s-Cu-TNT 电极的 I_{ph} 高于其他电极, 这是由于适量的铜掺杂不会影响纳米管的形成, 而铜的掺杂量过多(100 s)会造成纳米管的塌陷、破损。光生电子(e⁻)从费米能级高的 TiO₂ 纳米管转移到费米能级低的金属离子处, TiO₂ 表面聚集了过量的光生空穴, 形成 Schottky 势垒。通过两者的协同作用, 增强了 Cu-TNT 光生电子和空穴的分离。这种方法引入载流子陷阱来延长 TNT 光生电子-空穴对的寿命, 从而具备良好的光电性能。因而, Cu 元素的掺杂使光生电子-空穴对的分离率增加, 表现为极好的光电转换灵敏度和更高的光电流。

3 结 论

1) Cu 原子成功地掺杂进入 TNT 晶格, 掺杂较为均匀, Cu 原子取代了 Ti 原子的位置, 为取代掺杂。Cu 掺杂对 TNT 的生长有一定的抑制作用, 对 TNT 形貌有明显影响。

2) 掺杂后的 TNT 为锐钛矿型, 没有别的相出现。Cu 掺杂抑制了 TNT 锐钛矿(101)晶面的生长, 促进锐钛矿(004)面的择优生长。锐钛矿(101)晶面产生晶格畸变, 晶面间距变宽。

3) Cu 掺杂入 TNT 有利于抑制电子空穴的复合速率, 掺杂后光电流明显增强, 其中适宜的铜掺杂量表现出更强的抑制光生电子和空穴复合的能力。

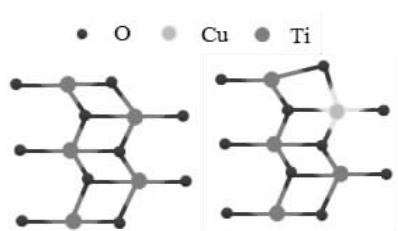


图 6 铜原子掺杂模拟图
Fig.6 Analogue diagram of copper doping

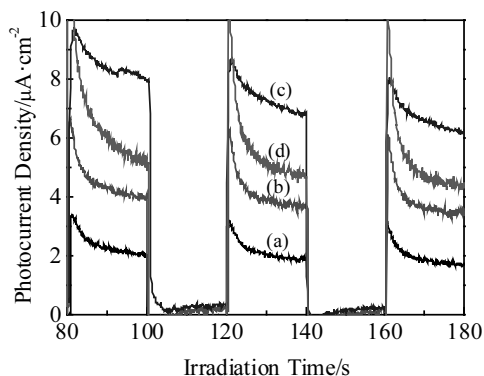


图 7 TNT 和不同 Cu 掺杂量的 Cu-TNT 的瞬态光电响应图谱
Fig.7 Transient photoelectric response maps of TNT (a), 20 s-Cu-TNT (b), 60 s-Cu-TNT (c) and 100 s-Cu-TNT (d)

参考文献 References

[1] Li Huaji(李华基), Meng Cui(孟 翠), Xue Hansong(薛寒松) et al. *Aluminium Fabrication*(铝加工)[J], 2009(2): 8

[2] Jung J H, Kobayashi H, Bommel K J C V et al. *Chem Mater*[J], 2002, 14(4): 1445

[3] Dong Yucui(董玉彩), Zhou Ziyu(周子瑜), Zhang Yanfeng(张艳峰) et al. *Journal of Hebei Normal University-Natural Science Edition*(河北师范大学学报: 自然科学版)[J], 2012, 36(6): 613

[4] Liu Haijin(刘海津), Liu Guoguang(刘国光). *Journal of Henan Normal University*(河南师范大学学报)[J], 2009, 37(2):153

[5] Li H Y, Wang J S, Huang K L et al. *Mater Lett*[J], 2011, 65(8): 1188

[6] Teng Honghui(滕洪辉), Zhang Ying(张 影), Ning Junbo(宁军博) et al. *Chinese Journal of Environmental Engineering*(环境工程学报)[J], 2014, 8(3): 815

[7] Armon R, Weltch-Cohen G, Bettane P. *Water Science & Technology Water Supply*[J], 2004, 4(2): 7

[8] Bozzi A, Yuranova T, Kiwi J. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*[J], 2005, 172(1): 27

[9] Mor G K, Varghese O K, Paulose M et al. *Sol Energy Mater*

- Sol Cells*[J], 2006, 90(14): 2011
- [10] Zhao Xiaoli(赵小丽). *Thesis for Master*(硕士论文)[D]. Chongqing: Chongqing University, 2016
- [11] Han Xue(韩雪), Guo Tianchao(郭天超), Liu Siyu(刘斯禹) *et al. Science and Technology Innovation Herald*(科技创新导报)[J], 2016, 13(5): 51
- [12] Bavykin D V, Lapkin A A, Plucinski P K *et al. Journal of Physical Chemistry B*[J], 2005, 109(41): 19 422
- [13] Cheng X, Liu H, Chen Q *et al. Journal of Hazardous Materials* [J], 2013, 254-255: 141
- [14] Kınacı B, Çetin S Ş, Bengi A *et al. Materials Science in Semiconductor Processing*[J], 2012, 15(5): 531
- [15] Hosseini M G, Momeni M M. *Electrochimica Acta*[J], 2012, 70(6): 1
- [16] Sakthivel S, Shankar M V, Palanichamy M *et al. Water Res*[J], 2004, 38(13): 3001
- [17] Liu Dong(刘董), Li Qinyu(李钦雨), Quan Xiao(全晓) *et al. Materials Review*(材料导报)[J], 2016, 26(S2): 50
- [18] Özcan L, Yalçın P, Alagöz O *et al. Catalysis Today*[J], 2017, 281: 205
- [19] Subramanian V, Wolf E, Kamat P V. *The Journal of Physical Chemistry B*[J], 2001, 105(46): 11 439
- [20] Choi J Y, Sung Y H, Choi H J *et al. Ceramics International*[J], 2017, 43(16): 14 063
- [21] Zhou Yanjun(周艳军), He Fang(何芳), Wang Yulin(王玉林) *et al. Chinese Journal of Rare Metals*(稀有金属)[J], 2011, 35(2): 249
- [22] Wu Qi(吴其). *Thesis for Master*(硕士论文)[D]. Nanchang: Nanchang University, 2014
- [23] Zou X J, Li X Y, Qu Z P *et al. Environmental Science*[J], 2011, 32(12): 3694
- [24] Tuerdi Ailijiang(艾力江·吐尔地), Chen Pei(陈沛), Yuerhong Muhetaer(木合塔尔·吐尔洪). *Chinese Journal of Applied Chemistry*(应用化学)[J], 2016, 33(2): 213
- [25] Huang Yifeng(黄弋峰), Zhang Zhengguo(张正国), Fang Xiaoming(方晓明). *Modern Chemical Industry*(现代化工)[J], 2004, 24(S1): 80
- [26] Zhang Tianxing(赵天行). *Thesis for Master*(硕士论文)[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2014
- [27] Gong Jianyu(龚建宇). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2012
- [28] Zheng Ling(郑玲). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Chongqing: Chongqing University, 2005
- [29] Roberts A, Engelberg D, Liu Y W *et al. Surf Interface Anal*[J], 2010, 33(8): 697
- [30] Tsoncheva T, Issa G, Blasco T *et al. J Colloid Interface Sci*[J], 2013, 404(32): 155
- [31] Chen Zanyu(陈赞宇), Chen Yanbo(陈艳波), Li Qiang(李强) *et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2017, 27(8): 1643
- [32] Xing Zhuo(邢卓), Wang Xiufeng(王秀峰), Cheng Bing(程冰). *China Ceramics*(中国陶瓷)[J], 2009(11): 14
- [33] Yan Xin(颜欣), Liu Zhongqing(刘中清), Li Dandan(李丹丹) *et al. Journal of Functional Materials*(功能材料)[J], 2010, 41(7): 1278
- [34] And X C, Burda C. *Journal of Physical Chemistry B*[J], 2004, 108(40): 15 446

Preparation and Characterization of Cu-doped TiO₂ Nanotube Array Films

Sun Yanhao, Liu Yiming, Zhang Wanggang, Wen Jing, Niu Xiaofeng, Wang Hongxia

(Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: A prepared method of Cu-doped TiO₂ nanotubes (Cu-TNT) combined sputtering with anodic oxidation was proposed. The microstructure and photoelectric properties of Cu-TNT were studied by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The results show that the Cu-doping inhibits the growth of nanotubes, and excessive Cu-doping has a significant effect on the morphology of nanotubes. The position of Ti ions in the lattices of TiO₂ nanotubes are replaced by the Cu ions, which makes the (101) crystal faces a crystal lattice distortion, and the crystal plane spacings become wider. The addition of Cu ions affects the growth orientation of the nanotubes, inhibits the growth of anatase (101) crystal plane and promotes the preferential growth of anatase (004) crystal plane. Transient photocurrent response analysis shows that the recombination of photoelectron-hole pairs is effectively suppressed, which would improve the utilization ratio of solar light.

Key words: Cu-doped; TiO₂ nanotubes; anodic oxidation; sputtering; photoelectron-hole

Corresponding author: Niu Xiaofeng, Ph. D., Associate Professor, College of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, P. R. China, E-mail: niu.xian.feng@126.com