

纳米 TiO₂ 薄膜的制备及其光谱特性研究

郝丽媛, 周炳卿*, 韩 兵, 陈 霞, 李力猛, 那日苏, 王丽娟

(内蒙古师范大学 物理与电子信息学院, 功能材料物理与化学自治区重点实验室, 呼和浩特 010022)

摘 要: 采用溶胶-凝胶法和旋转涂膜工艺, 以普通玻璃为衬底, 制备均匀、透明的 TiO₂ 纳米薄膜。利用 X 射线衍射仪 (XRD)、原子力显微镜 (AFM) 和紫外-可见光谱 (UV/vis) 对 TiO₂ 进行表征。通过 500、600、700、800 和 900 恒温烧结 2h 后 XRD 测试表明: 经 500℃ 退火得到 TiO₂ 粉末为锐钛矿晶相, 800℃ 转化为金红石相结构, 900℃ 出现了金红石相与板钛矿相的混合晶相。通过 AFM 观测, 薄膜的平均粗糙度为 1.71 nm。通过紫外可见光谱分析, 探讨了影响 TiO₂ 纳米膜厚度和禁带宽度的各种因素。结果表明: 涂膜次数、热处理温度等将直接影响二氧化钛薄膜的紫外可见光谱和禁带宽度。

关键词: TiO₂ 纳米膜; 溶胶-凝胶法; XRD; 紫外-可见光谱

中图分类号: O612.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-5624-(2009)05-0017-06

1 引言

紫外波段的光传感器具有抗干扰能力强和适于恶劣环境等优良的特性被广泛应用于军事、航天、环保等许多工业控制领域。军事上, 可用于导弹、飞机的尾焰探测跟踪, 具有高的抗干扰性; 也可作为太空飞船轨道中太阳紫外光的探测器; 环保上, 随着臭氧层的破坏, 对太阳光紫外线辐射的监测愈加重要。此外, 传感器亦可对有害工业废气及汽车尾气进行监测; 在工业和日常生活中, 对发动机燃烧过程的监控、高分子化工过程的紫外固化过程的控制、光刻工艺中对紫外光曝光过程的控制, 以及

紫外防护、火灾报警、地震发光现象的监测及临震预报、高密度存储系统中的数据读出等诸多领域具有广泛的应用^[1-5]。

紫外光的波长较短, 适合研制紫外波段的光传感器的最佳的材料应是一些禁带宽度较宽的半导体材料。TiO₂ 作为一种宽禁带半导体材料, 对可见光几乎不吸收, 对 340nm 以下紫外光具有很好的吸收特性。而且其化学稳定性和耐候性良好, 制备工艺相对成熟, 被广泛应用于抗紫外线吸收剂 (化妆品、透明包装材料、遮阳材料等)。近年来, 利用 TiO₂ 的紫外吸收特性在光催化、新型太阳能电池方面的研究十分活跃, 已成为国内外相关领域的研究热点^[6-12]。

本文利用 TiO₂ 具有选择吸收紫外光特性, 以普通玻璃为衬底材料, 使用溶胶-凝胶法 (sol-gel) 制备透明纳米 TiO₂ 薄膜, 并对其紫外光吸收特性进行了研究, 在此基础上对膜的厚度和禁带宽度的关系进行了研究。为进一步研制 TiO₂ 薄膜紫外光传感器提供了实验依据。

收稿日期: 2009-05-06

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (50662003)

作者简介: 郝丽媛 (1984-), 女, 内蒙古鄂尔多斯市人, 内蒙古师范大学硕士研究生, 主要从事光电薄膜材料研究。E-mail: happy_eerduosi2008@yahoo.cn.

联系人: 周炳卿, E-mail: zhoubq@imnu.edu.cn

2 实验

实验所用试剂除钛酸丁酯为化学纯外均为分析纯。将 4ml 钛酸丁酯和 1ml 三乙醇胺溶于 12ml 无水乙醇，搅拌 30min 得到混合溶液。另将 1.2ml 去离子水与 4ml 无水乙醇混合均匀后，于不断搅拌下逐滴滴入到上述混合液中，并持续搅拌 90min，得到均匀、透明的淡黄色 TiO_2 溶胶，静置备用。

将清洗好的玻璃片固定在 KW-4A 型匀胶机上，采用旋转涂膜的方式在玻璃基片表面形成一层均匀的 TiO_2 凝胶，恒温 100 干燥 15min。制备多层膜，重复上述操作。最后，把载有凝胶的玻璃片放入马弗炉中以 $4^\circ/\text{min}$ 的速度升温至一定的温度下烧结 2h，得到纳米 TiO_2 膜。利用 Rigaku D/Max-2000 型 X-射线粉末衍射仪、WGZ-8 型双光束紫外-可见分光光度计和 NaNo Visnal 型原子力显微镜 (AFM) 对制备好薄膜样品进行表征。

3 结果与讨论

本实验采用 sol-gel 法制膜，由于所需薄膜的面积不是很大，因此采用滴液扩散的方式涂膜。该方式简便易行，得到的膜较均匀。溶胶的制备是本实验成功的关键之一。钛酸丁酯极易水解。其原因是由于 Ti^{4+} 的水解作用。实验中向溶液中加入适量的三乙醇胺可起到抑制钛酸丁酯的水解作用，可有效提高涂膜质量^[6]。

3.1 薄膜的 X 射线衍射分析 (XRD)

将上述制备的溶胶放入马弗炉中 100 干燥成纳米 TiO_2 粉体，经 500、600、700、800 和 900 恒温烧结 2h 后进行 X 射线衍射测试，如图 1。测试结果表明，经 500 烧结后在 $2\theta = 25.33^\circ, 37.87^\circ, 48.09^\circ$ 及 54.08° 处分别出现了锐钛矿的特征衍射峰，分别对应锐钛矿相的 (101)、(004)、(200) 及 (105) 面^[13]，即纳米 TiO_2 粉末是锐钛矿相结构；温度在 500 以上锐钛矿相开始向金红石相转化，600 和 700 为锐钛矿与金红石相的混合晶相；800 均为金红石相结构；900 出现了金红石相与板钛矿相的混合晶相。

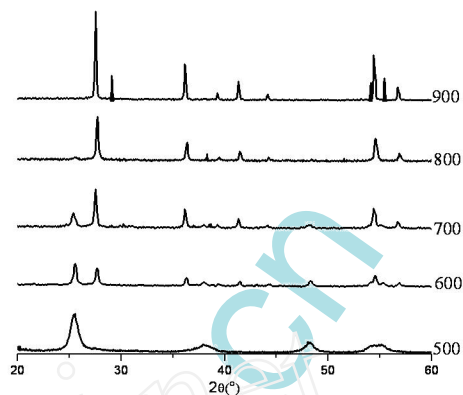


图 1 TiO_2 粉末 XRD

Fig1 X-ray diffraction spectrum of TiO_2 powders

3.2 薄膜表面形貌

图 2 为经 4 次涂膜的薄膜表面形貌图。由图中照片可看出，颗粒很少出现团聚现象，薄膜上粒子分布比较均匀，每个微晶呈针状，垂直于衬底择优生长，有较大的比表面积及大量的表面空洞，并且针状微晶的空间生长速率有一定的随机的涨落，这些都是光催化反应器再好不过的形貌^[14]。且通过面粗糙度分析得知，薄膜表面平均粗糙度为 1.71nm。

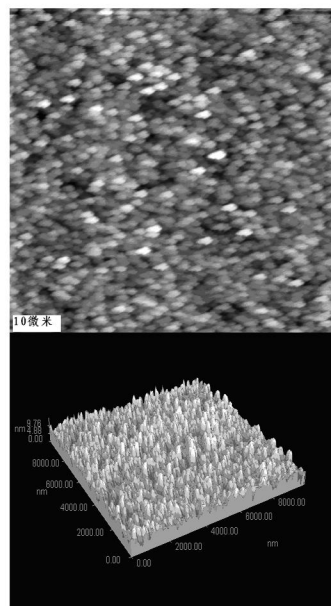


图 2 薄膜的 AFM 图像

Fig2 AFM images of TiO_2 thin films

3.2 TiO₂ 纳米膜的紫外-可见光谱

3.2.1 不同涂膜次数的影响

由图3不同涂膜次数的紫外-可见吸收曲线(除玻璃本体吸收)可看出,薄膜的最大吸收峰位于紫外区内,即对紫外光有很强的吸收,这表明实验制备的薄膜能够抵抗紫外线,为制备紫外波段的光传感器奠定了实验基础。而薄膜在340nm以后的吸收度值都较低,这说明薄膜对可见光的透光性良好。此外,随涂膜次数的增加吸收边相对发生了红移。

图4为λ = 270.0nm时不同涂膜次数对TiO₂薄膜吸收度的影响。由图可以看出,随着涂膜次数的增加,薄膜对紫外光的最大吸收度值先增大后减小,当涂膜次数为3次时,薄膜对紫外光的吸收值达到最大值。

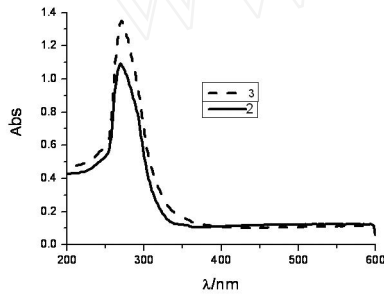


图3 TiO₂ 薄膜的吸收光谱

Fig3 Absorbency spectra of TiO₂ thin films

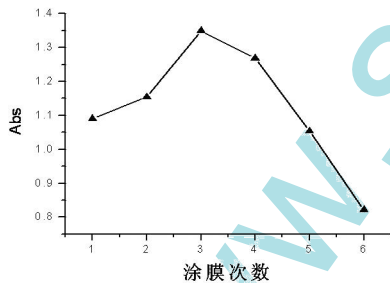


图4 不同涂膜次数对TiO₂薄膜吸收度的影响

Fig4 Effect of dipping coating times on absorbency of TiO₂ thin films

图5为不同涂膜次数薄膜的透射谱图。从图中可看出, TiO₂薄膜的相对透光率在波长小于340nm时急剧下降,表明所制备的TiO₂薄膜在近紫外光处具有明显的吸收,即对紫外线有强的吸收。此外,对于镀膜次数较多的薄膜,在紫外-可见光谱上会出现干涉条纹,这与文献^[16]中所得结果正好符合。

从图6(λ = 550.0nm)中可以看出,薄膜在可见光区的相对透光率都大于75%,可见TiO₂薄膜对可见光有良好的透射性。此外,薄膜的透光率与镀膜次数有关,随着镀膜次数的增加,薄膜的透过率减小。这是由于随着涂膜次数的增加,薄膜的表观厚度增加的缘故。

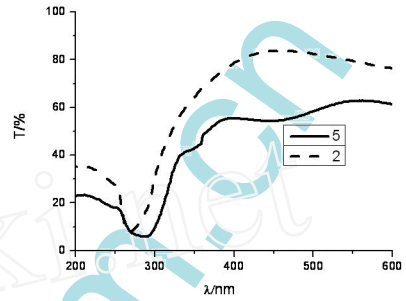


图5 TiO₂ 薄膜的透射光谱

Fig5 Transmission spectrum of TiO₂ films

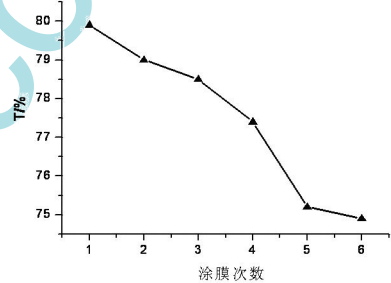


图6 不同涂膜次数对TiO₂薄膜透光率的影响

Fig6 Effect of dipping coating times on transmission of TiO₂ thin films

3.2.2 不同凝胶时间的影响

由图7(λ = 270.0nm)不同凝胶时间对TiO₂薄膜的吸收度的影响中可看出,随着凝胶时间的增长最大吸收峰也相应的增大,15h之后溶胶的性能相对较稳定,其吸收峰值相应的变化也相对较缓。

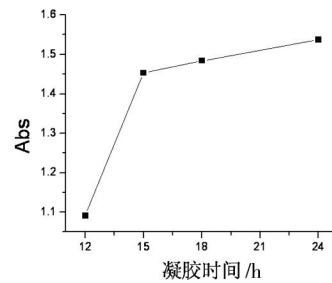


图7 不同凝胶时间对TiO₂薄膜的吸收度的影响

Fig7 Effect of aging time on absorbency of TiO₂ thin films

由图 8 (λ = 550.0nm) 不同凝胶时间对 TiO₂ 薄膜透光率的影响表明, 溶胶的凝胶时间对薄膜的透过率称先增大后减少。这是由于凝胶时间的长短直接影响溶胶的粘稠度。

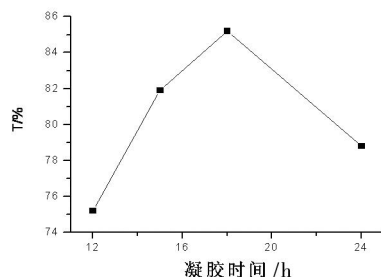


图 8 不同凝胶时间对 TiO₂ 薄膜透光率的影响
Fig8 Effect of aging time on transmission of TiO₂ thin films

3. 2. 3 不同热处理温度

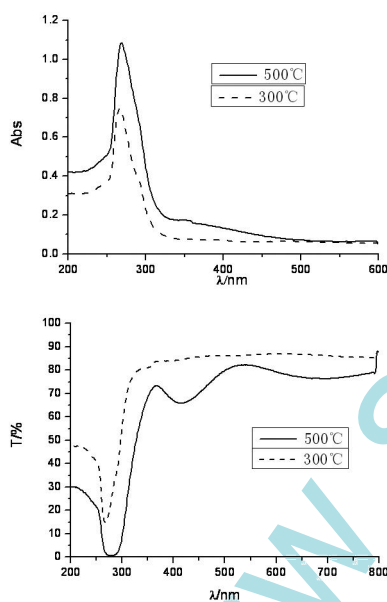


图 9 300 和 500 紫外-可见光谱图
Fig9 UV-vis absorbency spectra of TiO₂ thin films after anneals of 300 and 500

由图 9 中薄膜的吸收谱图可知, 两曲线对光吸收主峰分别在 269.0nm 和 265.0nm 处, 可见相比较块状锐钛矿晶体 λ = 387.5nm 出现了不同程度的“蓝移”。

由图 9 中薄膜的透射谱图可知, 热处理温度对薄膜的透射率有一定的影响, 热处理温度升高, 薄膜的透射率明显下降, 这可能是由于高的热处理温度可形成较大的粒子, 从而引起较大的光散射。

3. 3 TiO₂ 纳米膜的半导体禁带宽度影响分析

在 TiO₂ 半导体中, 存在 2 种类型的光激发电子跃迁, 直接跃迁和间接跃迁。对于直接跃迁吸收光谱中的光学吸收系数用下式表示^[17]:

$$ahv = B_d (hv - E_g)^{1/2}$$

式中 B_d 是直接跃迁的吸收常数。

间接跃迁的光学吸收系数由下式确定^[17]:

$$ahv = B_i (hv - E_g)^2$$

式中 B_i 是间接跃迁的吸收常数。

本文利用薄膜的紫外-可见光谱, 作 $a^2 - E$ 和 $a^{1/2} - E$ 图 ($E = hv$)。从图中直线段在 $a = 0$ 的外推值, 可以得到薄膜的直接跃迁和间接跃迁的禁带宽度。

从图 9 可以看出, 涂膜次数不同的薄膜的直接跃迁和间接跃迁的禁带宽度均不同, 说明涂膜次数对膜的禁带宽有影响, 且随着涂膜次数的增加, 禁带宽度红移就越明显。

从图 10 可以看出, 直接跃迁的禁带宽度均是 3.88eV, 间接跃迁的禁带宽度均是 3.44eV。这说明溶胶的凝胶时间对薄膜的禁带宽不产生影响。

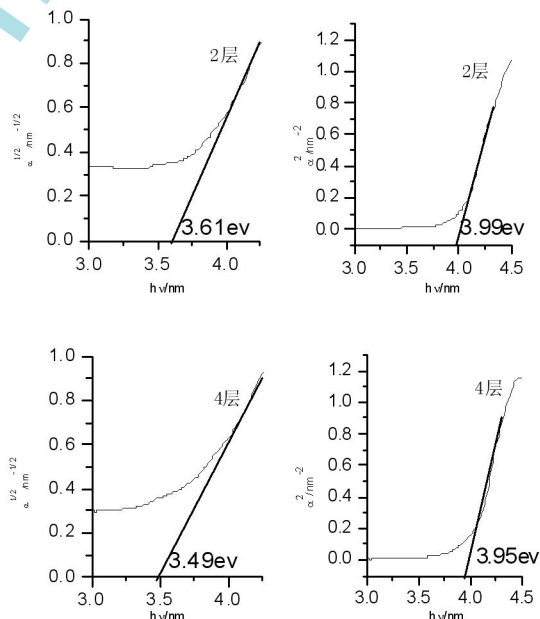


图 10 不同涂膜次数对禁带宽度的影响
Fig10 Effect of dipping coating times on band gap of TiO₂ thin films

从图 11 可以看出, 直接跃迁的禁带宽度基本相同, 而热处理温度较低的膜的间接跃迁的禁带宽度较小, 热处理温度较高的膜的间接跃迁的禁带宽度

大,这说明热处理温度对膜的间接跃迁的禁带宽度有影响,且随着热处理温度的升高,禁带宽度“蓝移”就越明显。

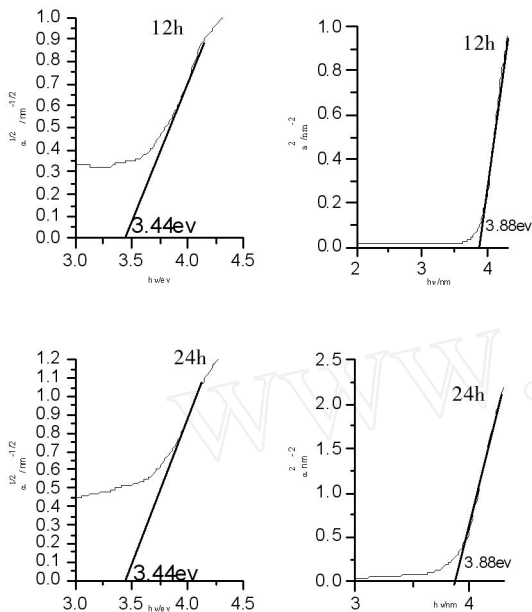


图 11 不同凝胶时间对禁带宽度的影响
Fig11 Effect of aging time on band gap of TiO₂ thin films

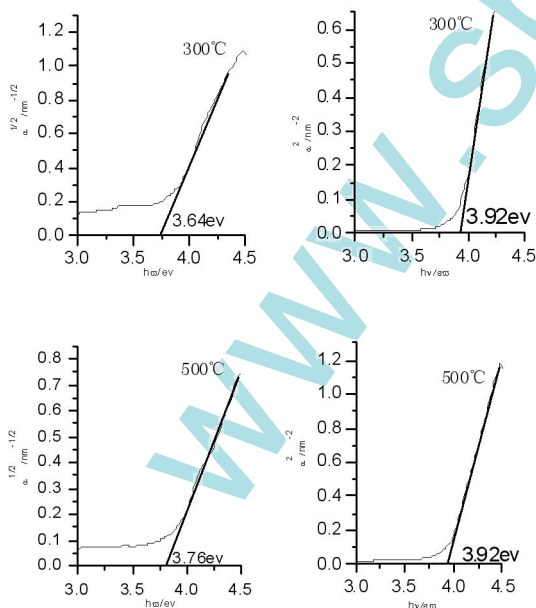


图 12 不同热处理温度对禁带宽度的影响
Fig12 Effect of heat treatment on band gap of TiO₂ thin films

4 结论

采用溶胶-凝胶法制备了纳米 TiO₂ 薄膜。X 射线衍射结果表明,本实验制得的 TiO₂ 粉末是锐钛矿相结构;紫外-可见光谱分析表明,涂膜层数、热处理温度等直接影响二氧化钛薄膜的紫外-可见光谱和禁带宽度,而溶胶的凝胶时间对其几乎没有影响。薄膜中锐钛矿晶体的禁带宽度较块状锐钛矿晶体 $E_g = 3.2 \text{ eV}$ 出现大幅度增大,这是因为该样品是纳米尺寸的微粒,薄膜中的锐钛矿晶体显现量子尺寸效应,吸收带边“蓝移”所造成。

参考文献

- [1] Ashi O, Snir D, Larisa G, et al. Porosity dependence of electron percolation in nanoporous TiO₂ layers [J]. The Journal Of Chemical Physics 128, 064703_2008.
- [2] Reddy M, Sunkara V, Manorama A, et al. Bandgap studies on anatase titanium dioxide nanoparticles [J]. Materials Chem and Phy, 2002, 78 : 239 - 245.
- [3] Serpone N, Lawless D, Khairutdinov R. Size effects on the photophysical properties of colloidal anatase TiO₂ particles size quantization or direct transitions in this indirect semiconductor [J]. J Phys Chem, 1995, 99 : 16646 - 16654.
- [4] Xiaobo C, Samuel S M. Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and application. Lawrence Berkeley National Laboratory, and University of California, Berkeley, California 94720 Received March 27, 2006.
- [5] Hoffman M R, Martin S T, Choi W, et al. Environmental applications of semiconductor Photocatalysis [J]. J Chem Rev, 1995, 95 : 69 - 96.
- [6] 邹博, 吴凤清, 阮圣平等. 纳米 TiO₂ 薄膜的制备及其紫外光吸收性能的研究 [J]. 功能材料, 2004, 35 (5) : 618 - 620.
- [7] 石玉龙, 谢广文. 二氧化钛的用途及其薄膜的制备方法 [J]. 电机电器材料, 2000, (3) : 37 - 40.
- [8] 杨小儒, 郭震宁, 李君仁等. 纳米二氧化钛薄膜的制备及光致发光研究 [J]. 功能材料, 2007, 38 (6) : 1016 - 1018.
- [9] 刘昭麟. 纳米 TiO₂ 的结构相变和光学性能 [J]. 青岛科技大学学报, 2004, 25 (1).
- [10] 夏天. 溶胶-凝胶法 TiO₂ 纳米晶与薄膜的制备及表征 [D]. 大连海事大学, 2005. 3.
- [11] 刘志强. 二氧化钛薄膜的制备及其光催化性能的研究 [D]. 中国海洋大学, 2006. 7.
- [12] Zhang H Z, Penn R L, Hmaes R J, et al. Enhanced ad-

- sorption of molecules on surfaces of nanocrystalline Particles[J]. Journal of Physical Chemistry, 1999, 103:4656 - 4662.
- [13] 杨少凤,罗薇,朱燕超,等. 单-板钛矿相 TiO₂ 微晶的制备[J]. 高等学校化学学报, 2003, 11:1933 - 1936.
- [14] 吴奎. 二氧化钛薄膜的制备及其碳掺杂改性研究[D]. 暨南大学, 2006. 6.
- [15] Hagfeldt A, Gratzel M. Light induced redox reactios in nanocrystalline systems[J]. Chem Rev, 1995, 95:49 - 68.
- [16] 高基伟,杨辉,申乾宏. 光催化型 TiO₂ 溶胶的制备和分析[J]. 电子元件与材料, 2006, 25(8):39 - 41.
- [17] 陈霞,周炳卿,松林,等. 纳米 TiO₂ 薄膜的结构及紫外可见光谱研究[J]. 信息记录材料, 2009, 10(1):26 - 30.

Preparation of Nanocrystalline TiO₂ Thin Film and Study of Its Spectral Ability

HAO Li yuan, ZHOU Bing qing, CHEN Xia, HAN Bing, LI Li meng, NA Ri su, WANG Li juan

(College of Physics and Electron Information of Inner Mongolia Normal University Key Lab of Physics and Chemistry for Functional Material, Huhhot 010022, China)

Abstract: The uniform transparent nanocrystalline TiO₂ thin films were prepared on glass substrate by sol gel method. The nanostructure TiO₂ were characterized by XRD, AFM and UV-VIS spectra. The Structure of TiO₂ powders was investigated by X ray diffraction after heating treatment in 500 °C, 600 °C, 700 °C, 800 °C and 900 °C. The results show that the crystalline phase is anatase in 500 °C, rutile in 800 °C and the composite phase structure of rutile and Brookite in 900 °C. The films roughness average is 1.71 nm by AFM. The thickness and the bandgap of nanocrystalline TiO₂ thin films were calculated by using the UV-VIS spectra. The results show that aging time, heat treatment and dip coating times would affect the UV-VIS spectra and the bandgap of TiO₂ thin films.

Key words: TiO₂ thin film; sol gel method; X ray diffraction; UV-VIS spectral

研发加持 台湾地区可望成为全球电子纸产业中心

由于电子纸市场定位并非全面取代 LCD 等显示器,目前除友达与元太科技陆续入主电子纸材料供货商 SiPix 与 E Ink 外,日、韩面板厂如 Sharp、Samsung 与 LG Display 等也已加重节能与可弯曲式显示器的技术开发,电子纸相关技术可说已是各大面板厂必做的功课。

除此之外,国际电子纸技术大厂 Bridgestone 及 Fujitsu 也嗅到与台湾地区厂商合作的新机会, Bridgestone 将与台达电携手合作开发、生产电子纸应用产品, Fujitsu 也有意来台设置胆固醇液晶式电子纸 Film 材料前制程生产线与研发中心,可预见的是,全球电子纸技术四大天王汇聚在台湾将促使台湾地区成为电子纸产业发展中心。

李 红