

文章编号:1005-4642(2021)05-0025-05

Ag/Zn 共掺杂 TiO₂ 薄膜的制备及其光学性能

王玉新, 蔺冬雪, 王 磊

(辽宁师范大学 物理与电子技术学院, 辽宁 大连 116029)

摘 要:采用溶胶-凝胶旋涂法制备本征 TiO₂、Ag 单掺 Ag-TiO₂ 及 Ag/Zn 共掺 Ag/Zn-TiO₂ 的薄膜样品. 测试结果表明:所有 TiO₂ 薄膜样品的主要晶面是(101)且没有其他杂质晶面. Ag 的掺杂使得样品的晶粒尺寸减小,样品的吸收边出现红移,带隙能减小,最小值为 3.476 eV. 与本征 TiO₂ 和 Ag-TiO₂ 相比,随着 Zn 掺杂原子数分数的增加,样品的(101)衍射峰呈现出先减弱后增强的趋势;样品的半高全宽增加,晶粒尺寸和晶面间距都减小,晶粒得到细化;薄膜的表面形貌得到修饰,变得更为平整、致密且均匀,孔隙和团簇相对较少;吸收边先蓝移后红移,吸光度增加,禁带宽度由 3.515 eV 减小到 3.419 eV. 样品中当 Zn 的掺杂原子数分数为 2.00% 时,(101)衍射峰最强,峰型最为尖锐,晶粒最小,表面形貌最佳,禁带宽度出现最小值为 3.419 eV.

关键词: TiO₂ 薄膜; Ag/Zn 共掺; 溶胶-凝胶旋涂法; 光学性能

中图分类号: O484

文献标识码: A

DOI: 10.19655/j.cnki.1005-4642.2021.05.004

TiO₂ 作为半导体氧化物,在自然界中通常有 3 种晶相,分别为锐钛矿相、金红石相和板钛矿相,与金红石相相比,锐钛矿相表现出更高的光催化活性^[1]. 因为具备高光敏性、强氧化性、高稳定性、不溶于水、化学惰性、生物相容性、相对廉价、无毒等优点, TiO₂ 被广泛应用于降解各种工业废水、排放物及有机染料^[2],如甲基橙、亚甲基蓝、罗丹明 B 等. TiO₂ 的宽带隙值(锐钛矿相 3.2 eV)及光生电子/空穴对复合速率快,抑制了它在可见光范围内的光响应,限制了其在实际生产中的应用^[3]. 因此,如何增加 TiO₂ 在可见光范围内的光响应强度及降低光生电子/空穴对复合的速率成为 TiO₂ 改性的重要研究方向.

TiO₂ 的改性手段有很多,如掺杂过渡金属元素(Cu, Fe, Co 等)^[4-6]、贵金属元素(Au, Ag, Pt 等)^[7-9]、非金属元素(N, S, C 等)^[10-12], 半导体复合薄膜^[13], 异质结纳米结构^[14], 等等. Deuk Yong Lee 等分别采用溶胶-凝胶衍生静电纺丝法和溶胶-凝胶旋涂法制备了 Nb 掺杂 TiO₂ 的纳米纤维和薄膜. 研究表明:随着 Nb/TiO₂ 物质的量比增加, TiO₂ 由锐钛矿相转变为金红石相,带隙

能从 3.25 eV 减小到 2.87 eV^[15]. Li Fang 等利用溶胶-凝胶法制备了本征 TiO₂ 及 V-Zn 共掺杂的 TiO₂ 薄膜. 结果表明:V 和 Zn 共掺杂不仅能明显提高 TiO₂ 的比表面积,而且缩小了 TiO₂ 样品的带隙值,样品在可见光和紫外光下都表现出了良好的光催化活性^[16].

研究表明,相对于单掺,2 种甚至多种掺杂剂在增强可见光区域的吸光度、减小薄膜的禁带宽度、提高薄膜的光催化活性等众多方面具有更好的协同作用^[17]. 因此,为进一步减小 TiO₂ 的光学带隙,提高其光学性能和光催化性能等,选用溶胶-凝胶法制备 Ag/Zn 共掺的 TiO₂ 薄膜.

1 实 验

为了减少外界条件对实验的干扰,增加所制备薄膜的纯净程度,实验前需要对衬底及玻璃仪器进行清洗,实验选玻璃和 Si 片作为衬底.

将 10 mL 无水乙醇(C₂H₅OH, AR, 国药集团化学试剂有限公司)和 2 mL 去离子水混合,在室温下搅拌 20 min,标记为 A 溶液;将 5 mL 钛酸丁酯[Ti(OC₄H₉)₄, AR, 天津市科密欧化学试剂

收稿日期:2020-11-25;修改日期:2020-12-31

基金项目:辽宁省教育厅科学研究项目(No. LJ2019006)

作者简介:王玉新(1974-),女,辽宁辽阳人,辽宁师范大学物理与电子技术学院副教授,博士,研究方向为光电信息材料与器件. E-mail: yuxinwang178@sina.com



有限公司]、1.5 mL 乙酰丙酮($C_5H_8O_2$, AR, 天津市大茂化学试剂厂)和20 mL无水乙醇混合,在室温下搅拌20 min,标记为B溶液.混合A和B溶液,在室温下搅拌5 min后,加入少许浓盐酸(HCl, AR, 国药集团化学试剂有限公司)调节溶液的pH值,边滴加浓盐酸边用试纸测量溶液的pH值,直到溶液pH值范围在2~3;搅拌10 min后,加入0.69 g 聚乙二醇800[$HO(CH_2CH_2O)_nH$, AR, 天津市光夏精细化工研究所],在室温下搅拌1 h后,即可得到本征 TiO_2 溶液.将制备的溶液倒入已清洗好的试剂瓶中,在室温下陈化24 h,即为本征 TiO_2 溶胶.

旋涂法制膜阶段,先将衬底放置在匀胶机(KW-4A)上,利用真空泵抽成真空以固定衬底.将制备好的溶胶均匀、少量、逐滴滴覆在衬底上,低速(1 000 r/min)旋转6 s,再以高速(3 000 r/min)旋转30 s,取下样品置于烤胶机(KW-4AH)进行干燥处理,以70 °C预退火10 min并自然冷却至室温.上述步骤重复3次后,将样品放置万用电阻炉(SX2-2-4-10)内,以600 °C的高温对薄膜进行大退火处理1 h,最终得到本征 TiO_2 薄膜,标记为 A_0 .

制备掺杂样品的方法与本征样品一致,只需在A溶液中加入掺杂原子数分数为1.50%的硝酸银($AgNO_3$, AR, 天津博迪化工股份有限公司)作为Ag源,以及掺杂原子数分数分别为0.25%, 0.75%, 1.25%, 2.00%的硝酸锌[$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, AR, 天津市大茂化学试剂厂]作为Zn源,将样品分别标记为 A_1, A_2, A_3, A_4, A_5 .

利用XRD(Empyrean 锐影)以Cu靶作为目标靶,设定扫描范围为 $15^\circ \sim 50^\circ$,探究薄膜的晶格结构及特征. SEM(SU8010)用来探究薄膜的表面生长情况及形貌,薄膜测厚仪(SGC-10)用来测量薄膜样品的厚度,采用UV-Vis(UV4501S)测量样品的吸光度,最后分析样品的光学性能.

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图1为样品 TiO_2 (A_0), $Ag-TiO_2$ (A_1)和 $Ag/Zn-TiO_2$ ($A_2 \sim A_5$)的X射线衍射图谱.所有 $Ag/Zn-TiO_2$ 样品均为锐钛矿相且峰型尖锐,均表现出沿(101)晶面择优取向生长,没有出现其他杂质的衍射峰,表明所制备的样品较为纯净.图1中

并未出现 Ag, Zn, Ag_2O, ZnO 等与掺杂元素相关的衍射峰,一方面是因为掺杂元素的含量较少;另一方面是因为Ag和Zn均以替位方式掺杂到 TiO_2 的晶格中,且所选用的Ag源、Zn源及Ti源等药品之间均未发生化学反应.与本征 TiO_2 和Ag单掺的 TiO_2 相比,当Zn的掺杂量较少(原子数分数为0.25%, 0.75%)时,样品的(101)衍射峰略有下降,这可能是由于除替位掺杂方式外,还有少部分Zn以间隙杂质的方式掺入到 TiO_2 晶格,抑制了晶体的生长;随着Zn的掺杂量逐渐增大,(101)衍射峰又出现了增强的趋势,样品中当Zn的掺杂原子数分数为2.00%时,(101)衍射峰峰值最大、最为尖锐.

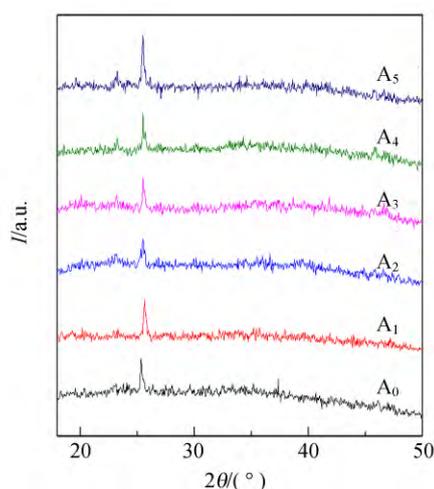


图1 各样品薄膜的XRD图

表1所示为各样品的(101)衍射峰的峰位、半高全宽、晶面间距和晶粒尺寸.与Ag单掺相比,Ag/Zn共掺后的样品(101)衍射峰的峰位均有不同程度向小角度方向移动的趋势,半高全宽 θ_{FWHM} 增大,晶面间距 d 减小(但是均大于本征 TiO_2),晶粒尺寸 D 均小于 TiO_2 . Zn^{2+} 的半径为0.074 nm, Ti^{4+} 的半径为0.075 nm,二者的离子半径接近,因此 TiO_2 晶格中的部分 Ti^{4+} 不仅被 Ag^+ 以替位形式所取代,同样有一部分被 Zn^{2+} 所代替,这导致了晶体内部应力的改变,降低了样品内部的缺陷,减小了样品的间距,晶粒得到细化.通常,光催化反应发生在催化剂的表面,结晶度的下降是由于晶粒尺寸的减小,这会导致比表面积的增加.薄膜具有较大的比表面积会提高自身的光催化活性^[18].

表 1 各薄膜的晶格参量

样品	2θ/(°)	d/nm	θ _{FWHM} /(°)	D/nm
A ₀	25.271	0.362 1	0.310	25.970
A ₁	25.645	0.428 8	0.390	20.658
A ₂	25.382	0.385 3	0.432	18.604
A ₃	25.390	0.385 0	0.441	18.260
A ₄	25.389	0.384 8	0.468	17.207
A ₅	25.382	0.384 2	0.472	17.060

2.2 SEM 分析

薄膜的表面形貌是决定薄膜性质的重要因素之一。图 2 为各样品的 SEM 图。与本征 TiO₂ 和 Ag 单掺 TiO₂ 相比,Ag/Zn 共掺后 TiO₂ 薄膜的表面形貌变化明显。由于 Zn 的掺杂,晶粒尺寸明显减小,这与图 1 及表 1 中所计算的结果相符合。随着 Zn 掺杂原子数分数的增加,薄膜表面变得更为均匀、平整、致密,晶粒间的孔隙及团簇逐渐消失。Zn 的掺杂进一步改善了 TiO₂ 薄膜的表面形貌,样品中当 Zn 掺杂原子数分数为 2.00% 时,表面形貌最佳。

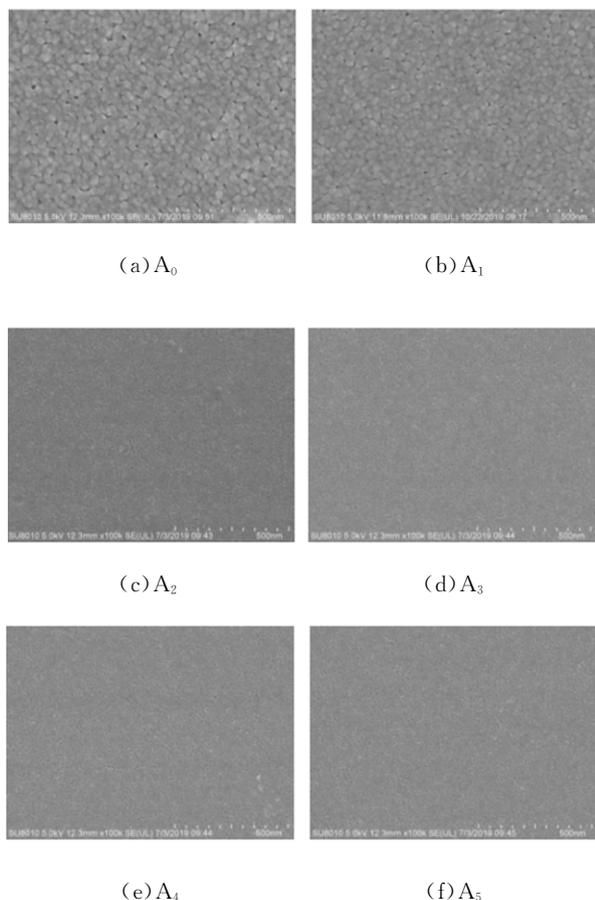


图 2 各样品的 SEM 图

2.3 光学性能分析

图 3 为各样品在 300~500 nm 的吸收光谱。当 Zn 的掺杂量较少(掺杂原子数分数为 0.25% 和 0.75%) 时, TiO₂ 薄膜的吸光度下降,出现了向短波长方向移动的现象,即为蓝移。此时薄膜的生长状况较差,晶界折射较为明显,导致了吸光度的下降。Zn 的掺杂量较高时,样品的吸收边出现了向长波长方向移动的现象,即为红移,样品中 Zn 的掺杂原子数分数为 2.00% 时,吸收边红移最为明显, TiO₂ 薄膜在可见光范围内的吸光度增加。这是因为当 Zn 的掺杂量增加,达到 TiO₂ 薄膜的固溶浓度后, Zn 原子全填充状态的 3d 轨道出现,电子可以吸收光子。共掺抑制了光生电子/空穴对的复合,从而降低了其复合速率,进而提高 TiO₂ 的光量子效率。同时,由于杂质能级为电子的跃迁提供了“台阶”,从而提高了 TiO₂ 薄膜对可见光的吸光度和利用率^[19]。

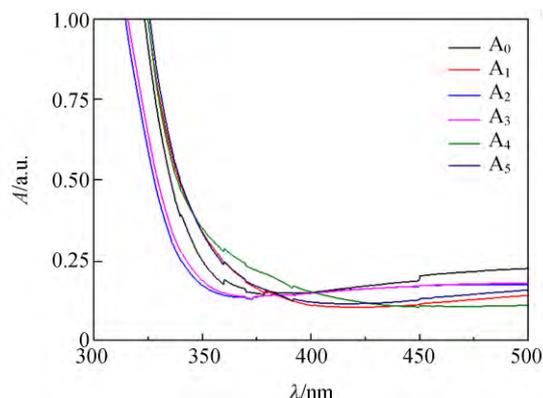


图 3 各样品的吸收光谱图

带隙是半导体材料光学性能的重要参考,可以用其比较半导体材料电子结构的差异。图 4 为 $\sqrt{\alpha h\nu} - h\nu$ 关系曲线。由图 4 可知, A₀~A₅ 的禁带宽度分别为 3.515, 3.476, 3.466, 3.456, 3.440, 3.419 eV。与本征 TiO₂ 和 Ag 单掺 TiO₂ 相比, Ag/Zn 共掺杂 TiO₂ 薄膜的禁带宽度减小,样品中当 Zn 掺杂原子数分数为 2.00% 时,禁带宽度最小,为 3.419 eV。Ag 的掺入可作为施主能级,加快光激发载流子的迁移速率; Zn 的掺入又引入了新的杂质能级,在 Ag/Zn 共掺的协同作用下,导致 TiO₂ 带隙内形成多掺杂能级,这些杂质能级作为俘获中心可以阻止电荷的复合^[20]。同时,杂质能级的产生导致样品的导带和价带的移动,

能级的简并度得到了降低,部分电子由原来的直接跃迁变为间接跃迁,导致带隙值减小。

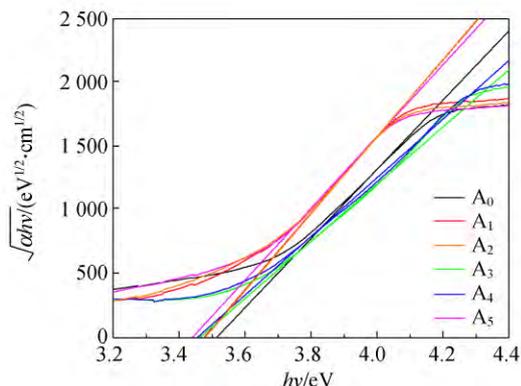


图 4 各样品的 $\sqrt{\alpha h\nu} - h\nu$ 关系图

3 结 论

采用溶胶-凝胶旋涂法制备了本征 TiO_2 及 Ag 掺杂原子数分数为 1.50%、Zn 掺杂原子数分数分别为 0.25%、0.75%、1.25%、2.00% 的 Ag/Zn- TiO_2 薄膜。采用不同表征手段对薄膜的结构、表面形貌及光学性能进行探究和分析,从而得到了掺杂效果较好的薄膜样品。XRD 结果表明:所制备的样品均为锐钛矿相,Ag/Zn 共掺杂没有改变 TiO_2 薄膜的基本结构,样品较为纯净。样品中当 Zn 掺杂原子数分数为 2.00% 时,(101)衍射峰的峰型最好,峰值最大,晶粒尺寸最小,晶粒得到细化的效果最为明显。SEM 结果表明:Zn 的掺杂明显改善薄膜的表面形貌,晶粒减小明显,晶粒间的孔隙及团聚减少,样品表面更为平整致密。UV-Vis 结果表明:适量的 Zn 掺杂(原子数分数为 1.25%~2.00%)可以提高 TiO_2 薄膜对可见光的吸光度,从而增加对可见光的利用率;禁带宽度从 3.515 eV 变化到 3.419 eV。样品中当 Zn 掺杂原子数分数为 2.00% 时,禁带宽度最小值为 3.419 eV。

参考文献:

[1] Abbas F, Bensaha R, Taroré H. The influence of Zn^{+2} doping and annealing temperature on grown-up of nanostructures TiO_2 thin films prepared by sol-gel dip-coating method and their photocatalytic application [J]. *Optik-International Journal for Light and Electron Optics*, 2019,180(1):361-369.

[2] Komaraiah D, Radha E, Sivakumar J, et al. Struc-

tural, optical properties and photocatalytic activity of Fe^{3+} doped TiO_2 thin films deposited by sol-gel spin coating [J]. *Surfaces and Interfaces*, 2019,17:100368.

- [3] 王鹏,王秋,丁臻尧,等. N、Bi 共掺杂的 TiO_2 可见光光催化剂的制备及其光催化性能[J]. *工业催化*, 2016,24(5):39-45.
- [4] 高尚,占旭,马清,等. 可见光响应型 Cu 掺杂 TiO_2 纳米管的阳极氧化制备及表征[J]. *化工新型材料*, 2017,45(9):74-76.
- [5] 孙庆宏,董红英,陈晓东,等. Fe 掺杂 TiO_2 纳米材料的合成及光催化性能[J]. *稀有金属材料与工程*, 2020,49(2):669-675.
- [6] 王世琦,霍文焱,徐正超,等. 钴掺杂 TiO_2 纳米管阵列薄膜的制备及其光催化还原性能[J]. *材料研究学报*, 2020,34(3):176-182.
- [7] 郑家伟,姜玲,丁勇,等. Au 掺杂对 TiO_2 薄膜表面态及电荷传输性能的影响[J]. *高等学校化学学报*, 2017,38(11):2038-2044.
- [8] Pérez-González M, Tomás S A, Santoyo-Salazar J, et al. Sol-gel synthesis of Ag-loaded TiO_2 -ZnO thin films with enhanced photocatalytic activity [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018,779:908-917.
- [9] Wang H, Liang W, Zhang W G, et al. Preparation and photoelectric properties of Pt/ TiO_2 nanotube electrodes by a pre-doping method [J]. *Thin Solid Films*, 2018,653:101-106.
- [10] Li G, Zou B, Feng S, et al. Synthesis of N-doped TiO_2 with good photocatalytic property [J]. *Physica B: Condensed Matter*, 2020,588:412184.
- [11] 邓玮,蒋实,易川,等. S 掺杂无定形 TiO_2 的制备及可见光催化活性[J]. *环境科学与技术*, 2019,42(3):134-139,157.
- [12] 李金英,朱琳,孔祥权,等. 响应面优化 C 掺杂 TiO_2 制备及光催化降解甲基橙[J]. *环境科学与技术*, 2018,41(11):105-109.
- [13] Dang Y Y, Zhao L A, Liu J C. Preparation and optical properties of W-doped VO_2 /AZO bilayer composite film [J]. *Ceramics International*, 2019,46(7):9079-9085.
- [14] Pan D Y, Jiao J K, Li Z, et al. Efficient separation of electron-hole pairs in graphene quantum dots by TiO_2 heterojunctions for dye degradation [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2015,3(10):2405-24013.
- [15] Lee D Y, Park J H, Kim Y H, et al. Effect of Nb

- doping on morphology, crystal structure, optical band gap energy of TiO₂ thin films [J]. *Current Applied Physics*, 2014,14(3):421-427.
- [16] Li F, Guan L X, Dai M L, et al. Effects of V and Zn codoping on the microstructures and photocatalytic activities of nanocrystalline TiO₂ films [J]. *Ceramics International*, 2013,39(7):7395-7400.
- [17] Toubal B, Bensaha R, Yakuphanoglu F. The influence of copper-cobalt co-doping on optical and electrical properties of nanostructures TiO₂ thin films prepared by sol-gel [J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2017,82(2):478-489.
- [18] 张理元, 尤佳, 董志红, 等. Ag 修饰氟化二氧化钛的制备及光催化性能研究[J]. *人工晶体学报*, 2019,48(10):1898-1906,1919.
- [19] 赵江平, 杨小妮, 王建军. 共掺杂 Cu-Ce/TiO₂ 光催化性能研究[J]. *材料导报 B*, 2012,26(2):30-32, 54.
- [20] Yeganeh M, Mousavi M. Effects of Fe and Ni Co-doping on the optical properties of TiO₂ thin films [J]. *International Journal of Nanoence*, 2020,19(1):1850046.

Preparation and optical properties of Ag/Zn co-doping TiO₂ thin films

WANG Yu-xin, LIN Dong-xue, WANG Lei

(School of Physics and Electronic Technology, Liaoning Normal University, Dalian 116029, China)

Abstract: The sol-gel spin coating method was used to prepare TiO₂, Ag-TiO₂ and Ag/Zn-TiO₂ film samples. The test results showed that the main crystal face of all samples was (101) and there was no other impurity crystal face. Ag doping made the crystal size of the sample decrease, the red shift appeared on the absorption edge of the sample, and the band gap energy decreased with a minimum value of 3.476 eV. Compared with intrinsic TiO₂ and Ag-TiO₂, with the increasing doping fraction of Zn, the (101) diffraction peak of the sample showed a trend of weakening at first and then strengthening. Besides, the full width of half maximum of the sample increased, the grain size and the crystal planes spacing decreased, and the grains were refined as well; the surface morphology of the film was modified to be more flat, dense and uniform, and the phenomenon of pores and clusters was relatively less. The blue shift appeared on the absorption edge and then the red shift. The absorbance increased and the band gap decreased from 3.515 eV to 3.419 eV. When the doping fraction of Zn was 2.00%, the (101) diffraction peak was strongest and the peak type was sharpest. At this time, the crystal size of the sample was smallest, the surface morphology was optimum, and the minimum band gap was 3.419 eV.

Key words: TiO₂ film; Ag/Zn co-doping; sol-gel spin coating method; optical properties

[责任编辑:任德香]