文章编号:1002-2082(2011)01-0120-04

掺铈氧化钛薄膜光吸收性能的研究

王俊哲，郝　强，金芳洲，何　岩，江洪湖，范海波，姚合宝
(西北大学 物理学系，陕西 西安 710069)

摘　要：利用射频磁控溅射法制备出TiO_2薄膜及不同掺Ce比的TiO_2薄膜。用紫外-可见分光光度计对薄膜的透过率做了测定，结果显示在一定掺杂范围内随着掺Ce量的增加，薄膜的光学吸收边出现红移。计算发现通过CeO_2的掺杂，氧化钛薄膜禁带宽度E_g由3.40 eV减小至2.73 eV，从而使吸收边由366 nm红移至455 nm处，增强了对可见光的吸收，这与CeO_2在TiO_2导带与价带间引入杂质能级有关。

关键词：TiO_2薄膜；禁带宽度；Ce；红移
中图分类号：O484.4　　**文献标志码**：A

Absorption spectra of TiO_2 films doped with cerium

WANG Jun-zhe, HAO Qiang, JIN Fang-zhou, HE Yan,
JIANG Hong-hu, FAN Hai-bo, YAO He-bao
(Department of Physics, Northwest University, Xi'an 710069, China)

Abstract: Different kinds of Ce-TiO_2films were fabricated by radio frequency reactive magnetron sputtering. Based on the transmittance spectra measured by UV-Vis spectrophotometer, it was found that optical absorption band exhibited a red shift with the increase of Ce/Ti doping ratio. Calculation results indicates the band gap energy (E_g) decreases from 3.40 eV to 2.73 eV with the absorption band shift from 366 nm to 455 nm, which results in more absorption of visual light. The impurity energy level Ce 4f plays an important role in the absorption of visual light.

Key words: TiO_2 film; band gap energy; cerium; red shift

引言

TiO_2具有良好的光电特性、稳定的结构、成本低廉且无毒，因此被视为最有前途的光催化剂之一[1]。但是，由于TiO_2禁带较宽(锐钛矿3.2 eV)，只有在紫外光激发下才具有光催化性能。通过掺杂可以改善TiO_2作为光催化剂的光电性能。掺杂TiO_2的光催化活性取决于两个主要因素：对光的吸收能力和电子-空穴的有效分离[2]。不少研究也通过对TiO_2掺杂金属(过渡金属、稀土等)来提高TiO_2的光催化活性。稀土元素具有独特的4f层电子结构，对于铈离子Ce^{3+}，由于其4f亚层具有一个电子，具有较强还原性，可作为TiO_2的敏化剂，失去电子后形成+4价铈离子，从而在4f层上形成电子陷阱，容易再次被还原为+3价铈离子。Ce^{3+}/Ce^{4+}的相互转化促进了电子的转移，增强了电子-空穴的有效分离[3]。相关研究也证实掺杂铈会增强氧化钛薄膜对可见光的响应[4-5]。本文采用磁控溅射法制备了掺杂铈的TiO_2薄膜，利用紫外-可见分光光度计对薄膜透过率做了测定，通过计算研究了掺铈TiO_2薄膜的光吸收特性和禁带宽度。

收稿日期:2010-06-29；　**修回日期**:2010-07-15
基金项目:国家大学生创新性实验计划基金(0910697008)
作者简介:王俊哲(1986—)，男，陕西韩城人，硕士研究生，主要从事TiO_2纳米薄膜光催化性能的研究工作。
E-mail:ydwjz@126.com

1　实验

实验采用中国科学院沈阳科学仪器研制中心有限公司生产的JGP560型磁控溅射系统来制备薄膜。靶材由不同比例分析纯的氧化钛和二氧化铈粉末均匀混合后经压片机压制而成,掺杂比例见表1。

表1　靶材的掺杂比

Table 1　Target of different doping ratio with cerium oxide

靶材	a	b	c	d	e	f
CeO_2/TiO_2 质量比(g)	0	0.5:20	2.2:20	4.3:20	6.5:20	8.6:20
CeO_2/TiO_2 摩尔比	0	1%	5%	10%	15%	20%

以普通玻璃为衬底,分别用去离子水、丙酮、酒精各超声清洗10 min,用去离子水冲洗后干燥,放入溅射仪衬底架。溅射室抽真空至2×10^{-4} Pa后,通入溅射气体Ar,调整流量和压强对靶材进行预溅射除去表面杂质,当辉光由白色变成粉红色后开始溅射。靶材与基片间距约为7 cm,溅射压强控制在1.5 Pa, Ar流量为30 ml/min,溅射功率250 W,溅射时间为1.5 h。

薄膜的XRD谱由日本岛津公司生产的XRD-7000型X射线衍射仪测定。薄膜吸收谱和透过率用WGZ-8型双光束紫外-可见分光光度计测定。

2　结果与讨论

2.1　薄膜的XRD谱

由图1～图3的薄膜XRD谱可以看出,谱图只显示出了宽化的峰,没有明显的衍射峰出现,因此薄膜成非晶态。原因在于没有对薄膜退火处理。图1中氧化钛XRD谱的波包峰值处对应TiO_2锐钛矿相的特征峰(2θ为25.103°),掺杂后薄膜XRD谱的波包峰值出现右移。当掺Ce量到20%时,峰值出现在2倍衍射角为28.5°的位置处,对应于CeO_2的特征峰。

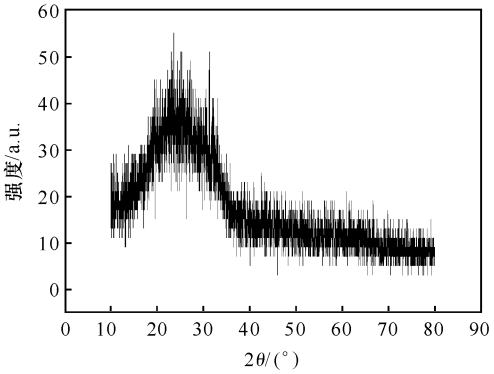

图1　氧化钛薄膜的XRD谱

Fig. 1　XRD spectra of titanium oxide film

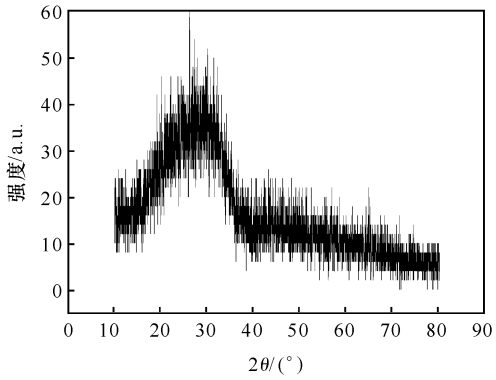

图2　掺铈5%氧化钛薄膜的XRD谱

Fig. 2　XRD spectra of titanium oxide film with 5% CeO_2 doped

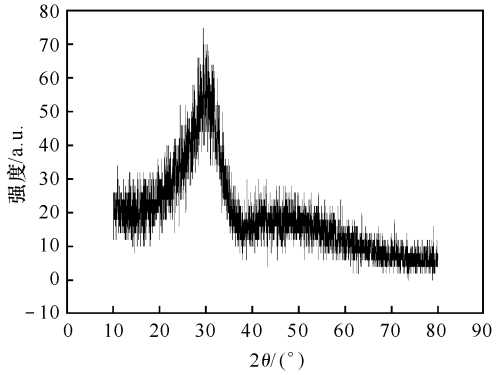

图3　掺铈20%氧化钛薄膜的XRD谱

Fig. 3　XRD spectra of titanium oxide film with 20% CeO_2 doped

2.2　掺杂对薄膜透过率的影响

薄膜的紫外-可见透射光谱如图4所示。薄膜的平均厚度在500 nm左右,图示箭头a到f分别表示掺铈摩尔比为0,1%,5%,20%,15%,10%的薄膜吸收边。可见在一定掺杂范围内随着掺Ce量的增加,薄膜吸收边出现红移。当掺杂量超过15%,到20%时薄膜吸收边又明显出现蓝移。因此对薄膜红移效果来说存在最佳掺铈量。通过对薄膜禁带宽度

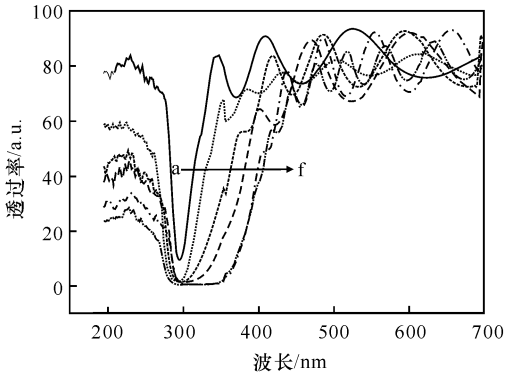

图4　不同掺杂比例薄膜透过率

Fig. 4　Transmittance of different doping ratio films

的近似计算可进一步分析掺杂对薄膜能带的影响。

2.3　吸收边和禁带宽度的计算

薄膜的吸收系数 α 可通过(1)式求解:

$$I=I_0 e^{-\alpha d} \tag{1}$$

式中:I 为透射光强度;I_0 为入射光强度;d 为薄膜厚度,由(2)式决定。λ_1,λ_2 与 n_1,n_2 分别对应样品透射率两个相邻波峰的波长与折射率:

$$d=\frac{\lambda_1\lambda_2}{2(\lambda_1 n_2-\lambda_2 n_1)} \tag{2}$$

不同波长对应的薄膜折射率由 SGC-10 型薄膜测厚仪测定,测量曲线如图 5 所示。

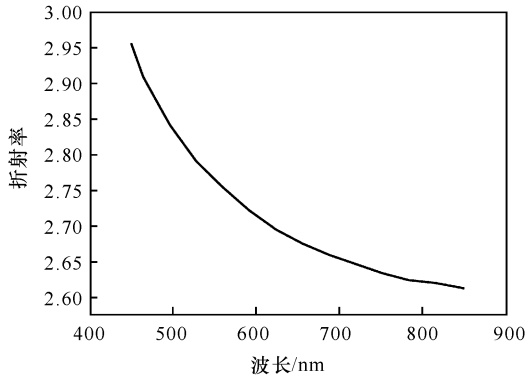

图 5　不同波长对应的薄膜折射率

Fig. 5　Refractive index of films for different wavelength

由(1)式可知:

$$\alpha=d^{-1}\ln(\frac{1}{T}),\ T=I/I_0 \tag{3}$$

式中 T 为透过率。

对于间接跃迁的半导体,在波长大于完全吸收所对应的波长范围内,采用(4)式求解禁带宽度 E_g[6]:

$$\alpha h\nu=C(h\nu-E_g)^2 \tag{4}$$

式中:C 为常数;h 为普朗克常数;ν 为光子频率。

波长 λ 与光子能量 $h\nu$ 的转换由(5)式决定:

$$\lambda=hc/E_g,\ \lambda=1243/E_g \tag{5}$$

由(4)式可知 $(\alpha h\nu)^{1/2}$ 与 $h\nu$ 成线性关系,因此半导体禁带宽度 E_g 即为线性方程在 $h\nu$ 数轴的截距。

图6～图11 分别是掺杂摩尔比为0%～20%样品的禁带宽度 E_g 求解图。图中的线性方程是 $(\alpha h\nu)^{1/2}$ 与 $h\nu$ 的函数关系表达式。由表2 可知当Ce 的摩尔掺杂量在1%～15%范围内,随着掺Ce 量的增加,薄膜光学带隙由3.40 eV 减小到2.73 eV,相应的吸收边由 366 nm 红移至 455 nm,将薄膜对光的吸收从紫外区红移到可见光区。这应当与Ce 的 $4f$ 能级有关:Ce 的 $4f$ 能级在 TiO_2 导带下方引入杂质能级,在可见光激发下,光电子从 TiO_2 价带激发到杂质能级,从而使掺杂薄膜具有可见光活性[7]。当掺杂量超过15%到20%时,吸收边蓝移,相应带隙增大到 2.87 eV,这可能是由于掺杂量的过多,薄膜呈现出了以 CeO_2 为主的基本吸收。当然,当掺杂过多时,能级结构也越复杂,(4)式也将不再适用。因此在本实验中掺铈摩尔比为15%的样品显示出了对可见光较好的吸收,最佳的掺铈量应在15%～20%之间。

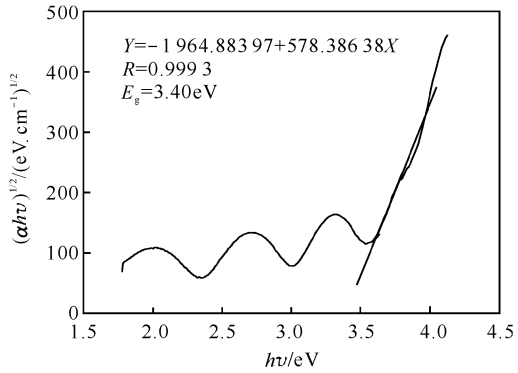

图 6　样品 a(0%)的 E_g 求解图

Fig. 6　The calculation of E_g for sample a

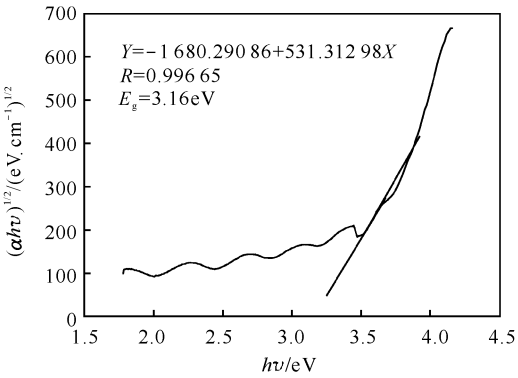

图 7　样品 b(1%)的 E_g 求解图

Fig. 7　The calculation of E_g for sample b

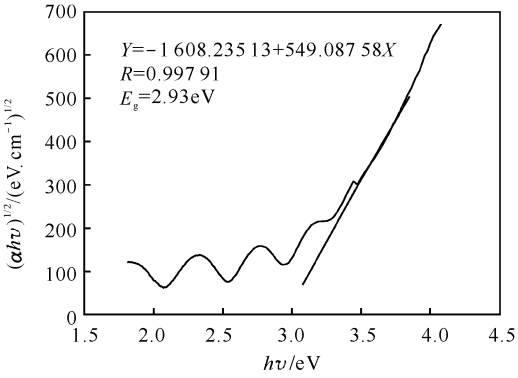

图 8　样品 c(5%)的 E_g 求解图

Fig. 8　The calculation of E_g for sample c

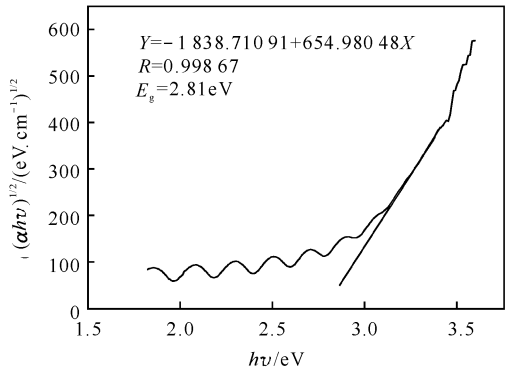

图 9　样品 f(10%)的 E_g 求解图

Fig. 9　The calculation of E_g for sample f

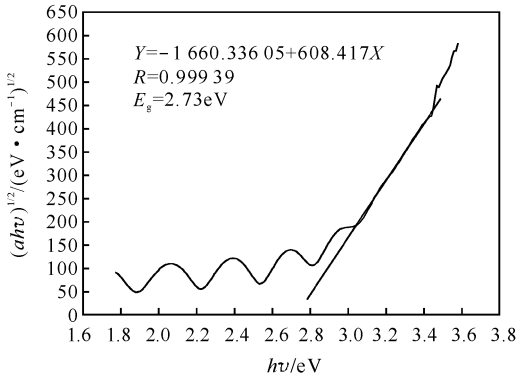

图 10　样品 e(15%)的 E_g 求解图

Fig. 10　The calculation of E_g for sample e

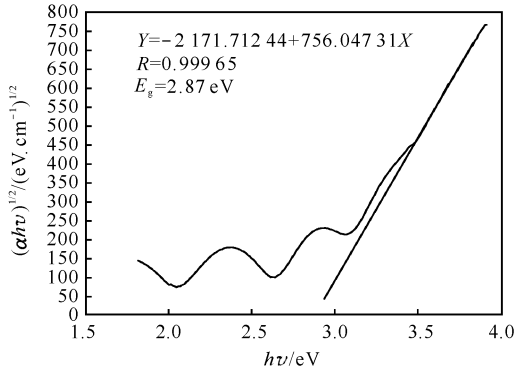

图 11　样品 d(20%)的 E_g 求解图

Fig. 11　The calculation of E_g for sample d

表 2　不同掺杂比例薄膜禁带宽度的比较

Table 2　Band gap energy of TiO_2 films with different doping ratios

	样品					
	a	b	c	f	e	d
Ce/Ti(mol)	0	1%	5%	10%	15%	20%
E_g/eV	3.40	3.16	2.93	2.81	2.73	2.87
吸收起始边/nm	366	393	424	442	455	433

3　结论

利用射频磁控溅射法制备了掺 Ce 摩尔比在 0%～20%之间不同掺杂比例的氧化钛薄膜,通过计算,掺杂比为 15%的薄膜显示出较好的红移特性,对可见光有更强的吸收,为进一步的光催化研究提供指导依据。

参考文献:

[1] LIU Chao, TANG Xin-hu, MO Ce-hui, et al. Characterization and activity of visible-light-driven TiO_2 photocatalyst codoped with nitrogen and cerium[J]. Solid State Chemistry, 2008, 181(2): 913-919.

[2] LI F B, LI X Z, HOU M F, et al. Enhanced photocatalytic activity of Ce^{3+}-TiO_2 for 2-mer-captobenzothiazole degradation in aqueous suspension for odour control[J]. Applied Catalysis, 2005, 285(3): 181-189.

[3] XU Yue-hua, CHEN Huo-rong, ZENG Zhuo-xian, et al. Investigation on mechanism of photocatalytic activity enhancement of nanometer cerium-doped titania[J]. Surface Science, 2006, 252(1): 8565-8570.

[4] LI Guang-qin, LIU Chun-yan, LIU Yun. Different effects of cerium ions doping on properties of anatase and rutile TiO_2[J]. Surface Science, 2006, 253(6): 2481-2486.

[5] XU An-wu, GAO Yuan, LIU Han-qin. The preparation, characterization, and their photocatalytic activities of rare-earth-doped TiO_2 nanoparticles[J]. Journal of Catalysis, 2002, 207(4): 151-157.

[6] 杨宗棉. 固体导论[M]. 上海:上海交通大学出版社, 1993: 79.
YANG Zong-mian. Solid introduction [M]. Shanghai: Shanghai Jiaotong University Press, 1993: 79. (in Chinese)

[7] WANG Chao, AO Yan-hui, WANG Pei-fang, et al. Preparation, characterization, photocatalytic properties of titania hollow sphere doped with cerium[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 178(1): 517-521.