

Ga 掺杂纳米 TiO₂ 薄膜的制备及其光电特性

刘贵昂^{*,1,2} 张 军^{1,2} 何学敏¹

(¹ 湛江师范学院物理科学与技术学院, ² 广东省高校新材料工程技术开发中心, 湛江 524048)

摘要: 利用射频磁控溅射法在玻璃衬底上制备了 Ga 掺杂的 TiO₂ 薄膜, 并在真空中于 550 °C 下进行了 2 h 的退火处理。采用 XRD、SEM、UV-Vis 和 PL 光谱对薄膜进行了表征。XRD 结果提示, 在溅射功率为 200 W, 室温下制备的 TiO₂ 薄膜具有混晶结构, 且退火后的晶粒有长大的趋势。SEM 分析表明, 掺 Ga 薄膜的颗粒分布得较为均匀并存在尺寸变小的趋势, 且出现有利于提高光催化性能的岛状结构, 其平均颗粒尺寸为 50 nm。UV-Vis 透过谱指出, 掺 Ga 后的 TiO₂ 薄膜吸收边发生了明显红移, 且退火后进一步红移了 10~50 nm。通过接触角的测量与计算可知, 550 °C 退火 2 h 后的薄膜具有良好的亲水性。光催化降解结果表明: 样品具有较强的光催化能力。当用低功率(15 W)紫外灯照射 8 h 后, Ga 掺杂的纳米 TiO₂ 薄膜样品对亚甲基蓝溶液的降解率最高可达到 71.8%。

关键词: 纳米 TiO₂ 薄膜; Ga 掺杂; 退火; 红移; 亲水性; 光催化

中图分类号: O614.37⁺1; O614.41⁺1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2009)11-1939-08

Ga-Doped Nano-TiO₂ Thin Films: Preparation, Optical and Electrical Properties

LIU Gui-Ang^{*,1,2} ZHANG Jun^{1,2} HE Xue-Min¹

(¹Physics Science and Technology School, Zhanjiang Normal University, ²Development Center for New Materials Engineering Technology in Universities of Guangdong, Zhanjiang, Guangdong 524048)

Abstract: The gallium-doped TiO₂ thin films were deposited on glass substrate by Radio Frequency(RF) magnetron sputtering, and annealing treated in vacuum for 2 h at 550 °C. The films were characterized using XRD, SEM, UV-Vis transmission spectroscopy. XRD results show that the TiO₂ thin films change to mixed crystal with sputtering power of 200 W at room temperature, and the grains have grown up trend after annealing. SEM results reveal that Ga-doped thin films have a more uniform and smaller particle size distribution with an average size of 30 nm. The surface morphology is land-like. UV-Vis transmission spectra show that the absorption edge of the Ga-doped thin films occurs obviously red-shifted, and even a red-shift of 10~50 nm is found after annealing. The films have good hydrophilicity as evidenced by contact angle measurement and calculation. The samples exhibit good photocatalytic activity as shown by the degradation rate of 71.8% for methylene blue solution after 8 h irradiation under low power UV lamp(15 W).

Key words: nano-TiO₂ thin films; ga doping; annealing; red-shift; Hydrophilicity; photocatalytic

半导体光催化技术在太阳能转化和环境治理等方面有着广阔的应用前景。在诸多光催化材料中, TiO₂ 由于化学性质稳定、无毒、成本低和抗光腐蚀等优点而倍受青睐。但对未掺杂的 TiO₂ 而言, 只有太

阳光中的紫外光波段对其光催化起作用, 太阳光的利用效率不足 5%, 且光生电子与空穴容易复合, 光催化效率不高, 限制了其现实应用。为了克服这些缺点, 延伸 TiO₂ 在可见光区的响应, 提高光催化反应

收稿日期: 2009-07-28。收修改稿日期: 2009-09-09。

广东省湛江市科技攻关计划资助项目; 湛江师范学院自然科学研究资助项目。

*通讯联系人。E-mail: liuga888@sohu.com; 会员登记号: E494104311M。

第一作者: 刘贵昂, 男, 46 岁, 教授; 研究方向: 薄膜材料及纳米材料。

效率,很多科研工作者做了 TiO_2 的改性研究。主要方法有:贵金属修饰^[1]、半导体复合^[2]、染料敏化^[3]和金属离子掺杂^[4]等。

2001 年 Asahi 等^[5]报道了氮替代少量的晶格氧可以使 TiO_2 的带隙变窄,在不降低紫外光活性的同时,使 TiO_2 具有可见光活性。在此之后又相继出现 C、B、S、F 等非金属元素掺杂可以使 TiO_2 在可见光区出现一定光催化活性的报道^[6,7]。还有许多科研工作者通过向 TiO_2 晶格中引入金属阳离子 Fe、Cu、Al、V、Ni、Pt 等^[8-13]取代 Ti 原子位,以降低禁带宽度,将光响应波长拓展到可见光区。其中,Choi 等^[14]系统研究了多种金属原子掺杂 TiO_2 粉末,结果表明:0.5%(质量分数) Fe^{3+} 、 Mo^{3+} 、 Ru^{3+} 、 Os^{3+} 、 Re^{3+} 、 V^{4+} 和 Rh^{3+} 的掺杂可有效地提高 TiO_2 的光催化活性。金属离子掺杂 TiO_2 主要是在其表面引入缺陷位置,成为电子或缺陷的陷阱,减少电子和空穴的复合,从而有效地提高光催化效率^[15,16]。

本工作采用射频磁控溅射法制备了 Ga 掺杂的纳米 TiO_2 薄膜,并对其进行退火处理。运用 XRD、SEM、UV-Vis 透过谱等分析手段,研究不同溅射功率、不同掺 Ga 量以及退火处理对薄膜样品的结构和光电性能的影响,以期获得制备光电特性优良的纳米 TiO_2 薄膜的新方法并应用于相关领域。

1 实验部分

1.1 Ga 掺杂纳米 TiO_2 薄膜的制备

首先,选用厚度为 1.1 mm 的超薄 soda-lime 玻璃为衬底,采用化学清洗与超声波清洗相结合的方法去除基片表面的灰尘、纤维、油脂、蛋白质等污染物。

然后,利用 FJL560 II 型磁控溅射镀膜机在基片上沉积 Ga 掺杂的 TiO_2 薄膜。实验用 TiO_2 靶纯度为 99.99%(含 Ga 的颗粒),靶基距离为 6.50 cm,工作气体是 99.999% 的 Ar,其流量为 $24.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ (标准状况)。沉积薄膜时,镀膜室的本底真空度为 $6.5 \times 10^{-4} \text{ Pa}$,衬底温度为室温(25°C),工作气压和溅射时间分别为 2.5 Pa 和 30 min,射频电源频率为 600 Hz。实验中控制多个变量,在室温下通过改变溅射功率、Ga 的含量,得到 5 个 TiO_2 薄膜样品,分别记为 A、B、C、D、E。

最后,把磁控溅射制备出的 5 个样品放进 OTF/GSL 序列真空管式高温烧结炉中进行退火处理。实验时,薄膜样品在真空中于 550°C 下退火 2 h,然后让其自然冷却至室温。所得薄膜样品分别标记为 A(a)、B(a)、C(a)、D(a)、E(a)。为方便起见,各样品的制备及后处理条件如表 1 所示。表 1 中,掺 Ga 量(体积百分比)的近似计算参考了文献^[17]。

表 1 各样品的制备及后处理条件
Table 1 Sample preparation parameters

Sample No.	Sputtering / W	Ga doping amount / % (V/V)	Annealing Temp. / $^\circ\text{C}$	Annealing time / h
A	200	0	/	/
B	200	1	/	/
C	200	2	/	/
D	200	4	/	/
E	150	1	/	/
A(a)	200	0	550	2
B(a)	200	1	550	2
C(a)	200	2	550	2
D(a)	200	4	550	2
E(a)	150	1	550	2

1.2 Ga 掺杂纳米 TiO_2 薄膜的表征

退火前利用日本理学 D/M AX-RC 型 X 射线衍射仪对 TiO_2 薄膜样品进行结构测试分析,主要测试参数为:辐射源为 $\text{Cu K}\alpha$ 线,波长为 0.154 06 nm,工作电压为 36 kV,电流为 24 mA,石墨单色滤波,由多晶平板型样品产生的 X 射线经粒子探测器及相关的电子电路及计算机进行探测记录和处理,起始

角: 20° ,终止角: 80° ,步宽: 0.02° 。退火后利用型号为 D8 Focus(德国, Bruker) X 射线衍射仪对 TiO_2 薄膜样品进行结构测试分析,主要测试参数为:射线源为 $\text{Cu K}\alpha$,波长为 0.154 06 nm,工作电压与电流分别为 40 kV 和 40 mA,起始角: 10° ,终止角: 90° ,步长: 0.01° 。然后用 XL30 型扫描电子显微镜观测薄膜的表面形貌,采用钨灯丝电子枪,加速电压: 1~130 kV

连续可调,其工作电压为 15 kV,电流为 70 mA。用 UV-2300 型紫外-可见分光光度计测试薄膜样品的透过吸收光谱,该仪器光学系统采用双光束,全息凹面光栅,波长范围:190~1 100 nm,光谱带宽:1.5 nm,波长精度:±0.3 nm,波长重复性:±0.1 nm。

1.3 薄膜的亲水性能测试

按文献^[18,19]方法测试 TiO₂ 薄膜表面的亲水性。接触角 θ 与球冠的体积 V 、水滴半径 r 之间的近似关系为:

$$\theta = 2h/r = 4V/(\pi r^3) \quad (1)$$

本实验每次将 5 μL 的水滴轻放在样品上,测量水滴的直径估算接触角。接触角利用多次实验测得的直径的平均值进行估算。

1.4 薄膜的光催化性能测试

实验中我们采用的光催化降解装置如图 1 所示。

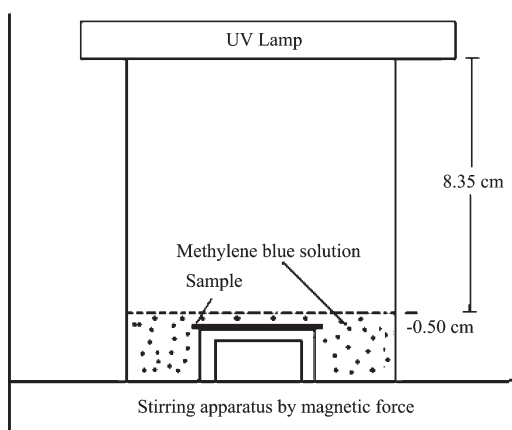


图 1 薄膜样品光催化降解装置

Fig.1 Schematic setup for TiO₂ films photocatalysis

实验时的指示剂是浓度为 1 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的亚甲基蓝(methylene blue)溶液,光源采用功率为 15 W 的 MW1-Y13 型紫外灯。测得样品表面紫外光辐射照度为 23.5 $\text{mW} \cdot \text{m}^{-2}$,紫外灯距离亚甲基蓝溶液液面 8.35 cm,薄膜样品距离液面 0.50 cm。紫外光每照射 2 h 取一次样,通过 UV-2300 型紫外-可见分光光度计测试溶液经光催化降解后的透过谱。其光催化降解率可以用下式计算: $\eta = (A_1 - A_2)/A_1 \times 100\%$, 其中 η 为薄膜样品对亚甲基蓝溶液的光催化降解率, A_1 为溶液的初始吸光度, A_2 为溶液的末态吸光度。

2 结果与讨论

2.1 薄膜的晶相结构和表面形貌

室温下制备的未掺杂 TiO₂ 薄膜样品 A 和掺 Ga

量最多的 TiO₂ 薄膜样品 D 的 XRD 结果如图 2 所示。图中出现了典型的非晶宽化的波包,由此可见,在溅射功率为 200 W,室温下制备的 TiO₂ 薄膜主要以无定形的形式存在,具有混晶结构。在其他条件相同的情况下, Ga 含量的改变对衍射峰的峰形、峰位无明显影响,只是衍射峰的强度略变小,峰略变宽,这表明 Ga 的掺入使 TiO₂ 晶粒逐渐减小。从图谱中并没有看到第 2 种物质的衍射峰,说明没有生成 Ga-Ti-O 的化合物, Ga 以无定形 Ga 的氧化物形式存在。薄膜样品的主衍射峰较宽,说明构成薄膜的晶粒粒径都很小。通过 Scherrer 公式可知, Ga 掺杂的 TiO₂ 薄膜的平均晶粒尺寸同不掺杂的 TiO₂ 薄膜中的晶粒相比,在一定程度上减小了。因此, Ga 的进入可能抑制了 TiO₂ 晶体的生长。

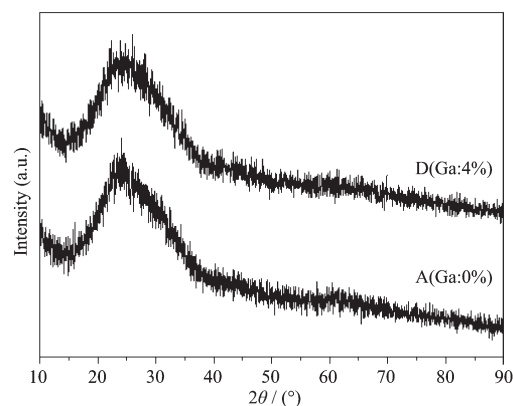


图 2 薄膜样品 A 和 D 的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of TiO₂ films before and after Ga-doping

不同掺 Ga 量、不同溅射功率及退火处理制备的薄膜样品的 XRD 结果如图 3 所示。

从图 3 可以看出, 550 $^{\circ}\text{C}$ 退火 2 h 后的薄膜的衍射峰在锐钛矿和金红石相位置更加明显, 可能出现锐钛矿和金红石相混合结构, 且少量 Ga 的掺入并不会降低薄膜的结晶性, 只是峰形峰位对应的角度略向高角度移动, 原因是在 Ga 替代 Ti 原子时, 会产生 Ti 空位, 晶胞发生畸变, 从而致使晶格参数变小而造成。但随着掺杂 Ga 原子含量的增加, 薄膜的择优取向减弱, 峰的强度也会降低, 表明 TiO₂ 的结晶变差。对比图 3(a)、(b) 两图, 结合 Scherrer 公式可知, 退火处理后的薄膜其晶粒有长大的趋势。

利用扫描电子显微镜观测了退火前薄膜样品 A 和 E 的表面形貌, 其结果如图 4 所示。图 4(a)、(b) 分别是在放大 10 000 倍和 16 000 倍的情况下得到的。从图 4(a) 可以看到, 未掺杂 TiO₂ 薄膜的颗粒是纳米

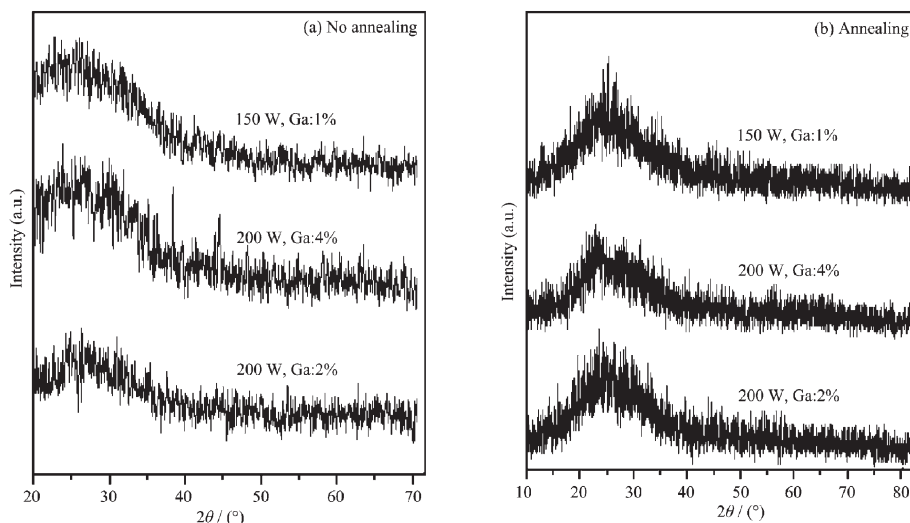
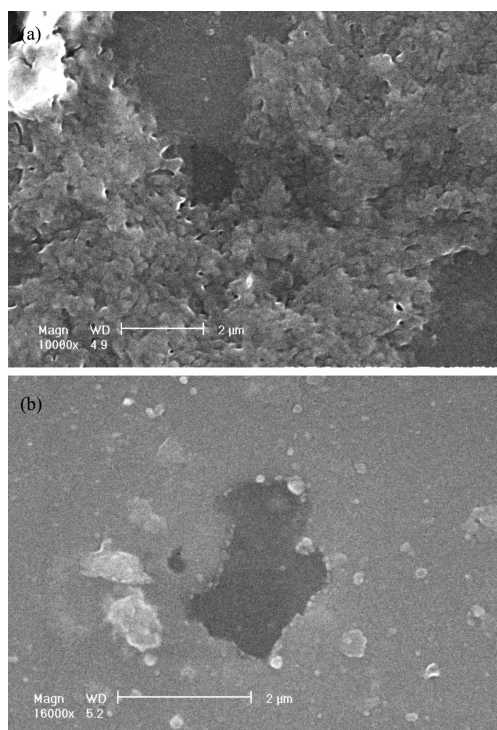


图 3 退火前(a)后(b)含 Ga 量不同薄膜样品的 XRD 图
Fig.3 XRD spectra of TiO_2 films before (a) and after (b) annealing



(a) Sample A; (b) Sample E

图 4 (a)、(b)薄膜样品 A、E 的 SEM 图

Fig.4 SEM images for samples A and E

级的,但存在一定程度的团聚。由图 4(b)可知,Ga 掺杂后的薄膜,其颗粒分布得较为均匀并存在尺寸变小的趋势(说明:虽然样品中存在缺陷,但除缺陷外的其余部分颗粒分布较均匀),其平均颗粒尺寸为 30 nm。对于 Ga 掺杂的纳米 TiO_2 薄膜,其表面起伏不大,较为平整,不存在大的岛状颗粒,但有明显孔

洞存在,具有更大的比表面积,但表面有部分二次聚集颗粒存在。可以预言,Ga 掺杂的样品 E 的光催化能力将有所提高。因此,Ga 的掺杂对纳米 TiO_2 薄膜的表面形貌产生了较大的影响。

自图 5(a)至图 5(d),样品的掺 Ga 量逐渐增加。容易看出,随着薄膜中 Ga 含量的增加,纳米二氧化钛晶粒尺寸存在变小的趋势,且颗粒分布更均匀。从图 5(d)还可以发现,当 Ga 含量最多时,出现了许多有趣的岛状结构,但颗粒形状不规则。这说明 Ga 的掺入,可能抑制了纳米二氧化钛的结晶。但少量 Ga 的掺入,则有助于晶粒的择优生长,即晶粒突出,呈排列均匀的长形结构。从图 4、5 比较可以看出,550 °C 退火 2 h 及少量 Ga 的掺入,晶形得到明显优化,薄膜的比表面积明显增加。

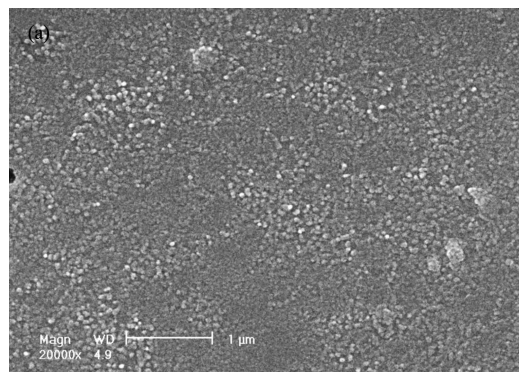


图 5(a) 未掺杂纳米 TiO_2 薄膜样品 A(a)退火 2 h 的 SEM 图(放大 20000 倍)

Fig.5(a) Magnified(20 000-fold)SEM image of sample A (a) after 2 h annealing

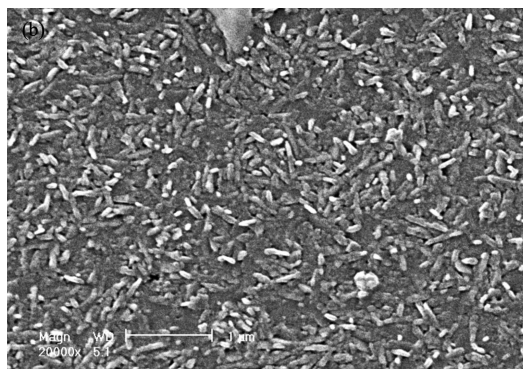


图 5(b) 掺 Ga 量为 1% 样品 E(a) 退火 2 h 的 SEM 图(放大 20000 倍)

Fig.5(b) Magnified(20000-fold) SEM image of sample E(a) after 2 h annealing

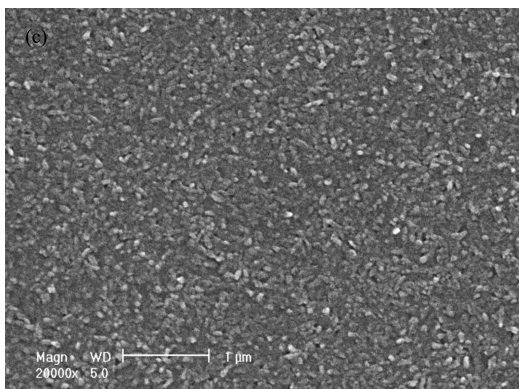


图 5(c) 掺 Ga 量为 2% 的样品 C(a) 退火 2 h 的 SEM 图(放大 20000 倍)

Fig.5(c) Magnified(20000-fold) SEM image of sample C(a) after 2 h annealing

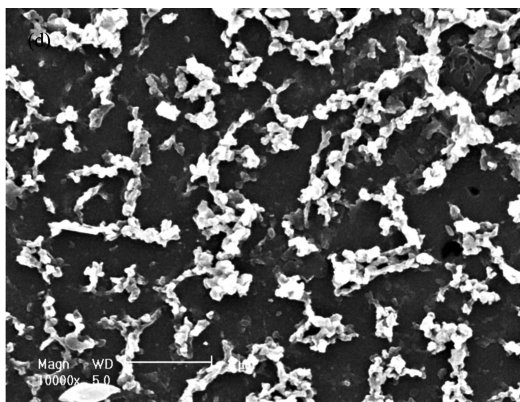


图 5(d) 掺 Ga 量为 4% 的样品 D(a) 退火 2 h 的 SEM 图(放大 10000 倍)

Fig.5(d) Magnified(10000-fold) SEM image of sample D(a) after 2 h annealing

2.2 薄膜的 UV-Vis 透过谱分析

掺 Ga 后纳米 TiO₂ 薄膜在紫外可见光波段内的吸收结果如图 6 所示。从图 6 可以看出, 未掺杂的

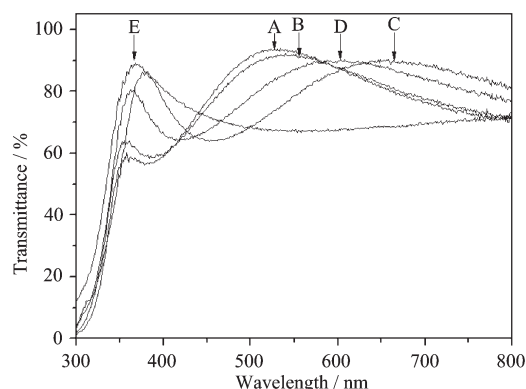


图 6 不同条件下制备的薄膜样品 A~E 的 UV-Vis 透过谱

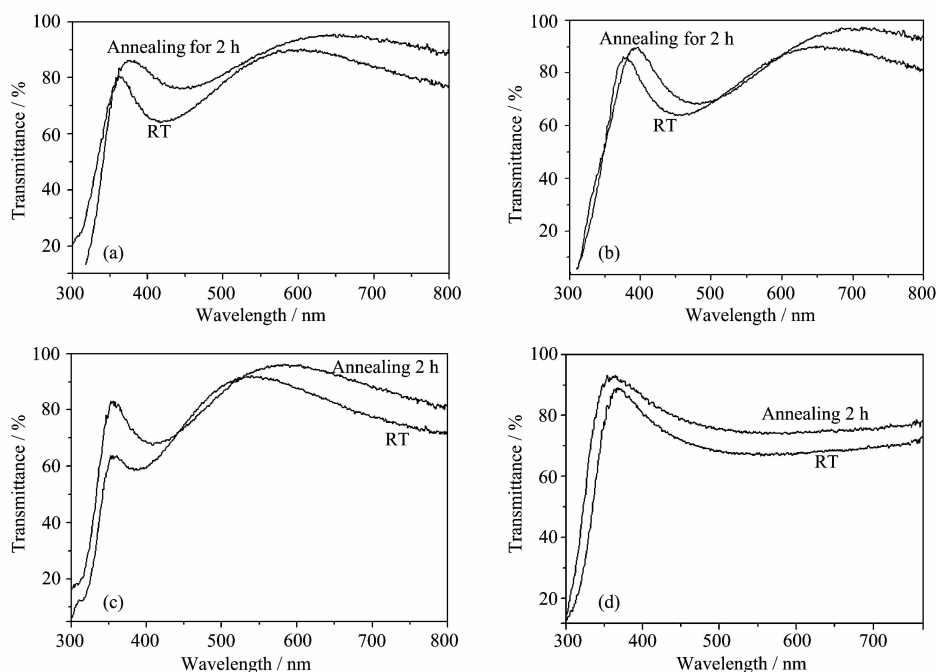
Fig.6 Transmittance spectra of A~E samples

TiO₂ 薄膜样品 A 对于波长大于 378.0 nm 的光具有良好的透过性, 平均透过率为 79.4%; 而在 378.0 nm 处有一个强烈的吸收, 相对纳米 TiO₂ 薄膜的本征吸收(387.5 nm)发生了很小的蓝移, 这是因为制备的样品为纳米薄膜, 颗粒尺寸较小, 由于量子尺寸效应, TiO₂ 的禁带变宽, 因而薄膜吸收边蓝移, 这与相关文献报道的一致。掺入 Ga 后, 纳米 TiO₂ 薄膜样品 B、C、D 的吸收边分别为 388.0、469.0 和 417.0 nm, 相应红移了 10.0、91.0 和 39.0 nm, 其中薄膜样品 C 发生了明显红移。样品 E 是在溅射功率为 150 W 下制备的掺 Ga 量最少的样品, 发现其在紫外光区的透过率比其他 4 个样品均要高。

对于掺 Ga 的 4 个薄膜样品 B~E, 在 550 °C 下退火 2 h 后的紫外-可见透过谱如图 7 所示。

由图 7 可见, 退火后的薄膜在可见光区的透过率总体都上升了 10% 左右, 而且样品 B、C、D 经退火处理后的吸收边进一步红移了 10~50 nm。样品 E 退火后在整个紫外-可见光区的透过率明显提高。由于纳米 TiO₂ 薄膜为直接跃迁的半导体, 而且各薄膜样品的厚度大致相同, 禁带宽度 E_g 可以由 $(-h\nu \ln T)^{1/2} \sim h\nu$ 曲线得到。根据各薄膜样品的紫外-可见透过光谱, 结合公式 $(-h\nu \ln T)^{1/2} = B(h\nu - E_g)$ 可以绘制出该曲线, 如图 8 所示。

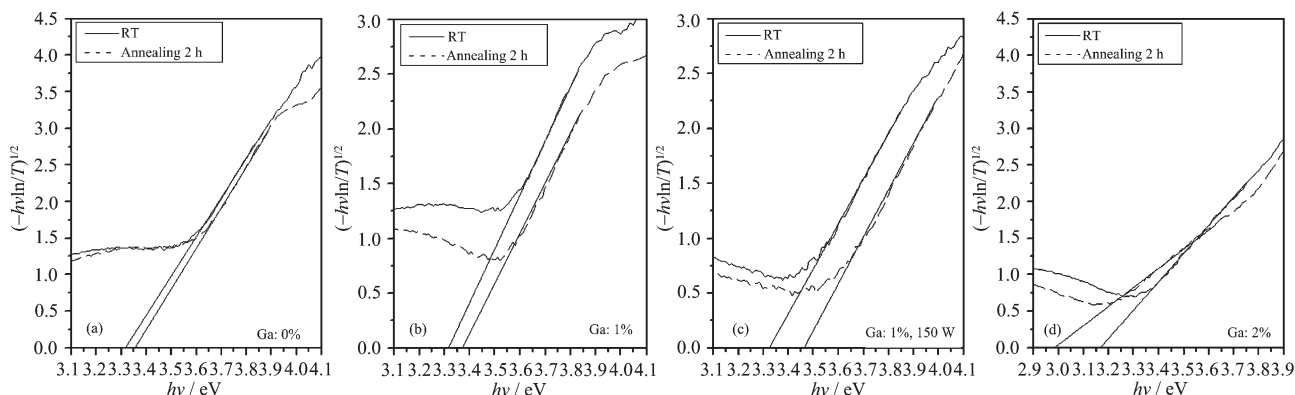
由图 8 可以看出, 薄膜样品 A 退火前后的禁带宽度分别为 3.32、3.36, 相对于锐钛矿型 TiO₂ 的 E_g (3.2 eV) 产生了蓝移; 而对于掺 Ga 的薄膜样品 C, 其退火前后的禁带宽度分别为 3.17、2.98 eV, 相对于样品 A 的 E_g 产生了明显的红移, 这些都与透过光谱分析的结果一致。薄膜样品 B 退火前后的禁带宽度分别为 3.32、3.37 eV, 与样品 A 相比基本无变化, 因



(a) D sample; (b) C sample; (c) B sample; (d) E sample

图 7 (a)~(d)薄膜样品 B~E 退火前后的 UV-Vis 透过光谱对比

Fig.7 (a)~(d)Comparison of transmittance spectra of B~E samples



(a) A sample; (b) B sample; (c) E sample; (d) C sample

图 8 (a)~(d)薄膜样品 A、C、B、E 退火前后的 $(-hv \ln T)^{1/2} \sim hv$ 曲线Fig.8 (a)~(d) The $(-hv \ln T)^{1/2} \sim hv$ curve of A、C、B、E samples

为上面的透过谱分析给出薄膜样品 B 的吸收边为 388.0 nm, 这对应于 TiO_2 薄膜的本征吸收(387.5 nm), 相对 A 而言只红移了 10 nm, 这种极小的变化受其他因素的影响使得两种结果的分析基本一致。所以, 掺入 Ga 后, 纳米 TiO_2 薄膜的吸收边红移, 禁带宽度明显变窄, 而且退火处理对其也有较大的影响。

2.3 光致亲水性

考虑到薄膜上放过水滴的地方亲水性能会减弱, 所以预先把薄膜分成几个区域, 不同时间在不同

的位置测量, 然后求取小水滴直径的平均值, 再代入公式(1)即可得到接触角。图 9 是在紫外光照射下 TiO_2 薄膜表面水滴的接触角随时间的变化曲线。

所测样品分别是掺 Ga 量不同, 550 $^{\circ}\text{C}$ 退火 2 h 后的薄膜样品和空白玻璃。由图 9 可见, 所有样品随光照时间的增加, 水滴的接触角变小, 薄膜的亲水性逐渐增强。经紫外灯照射 80 min 后, 样品 D(a)~E(a) 上的 TiO_2 薄膜与水的接触角均小于 3° 。其中, 紫外灯照射 60 min 后, 掺 Ga 量为 1%~4% 的样品 C(a)、D(a)、E(a) 上的 TiO_2 薄膜与水的接触角分别由辐照前

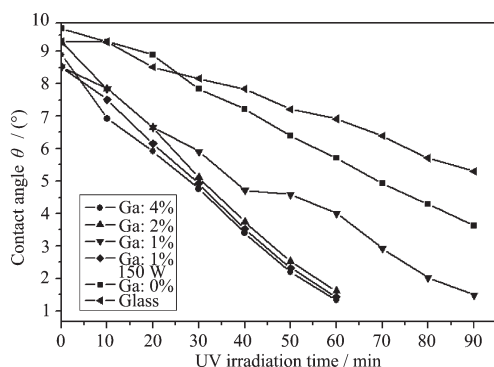
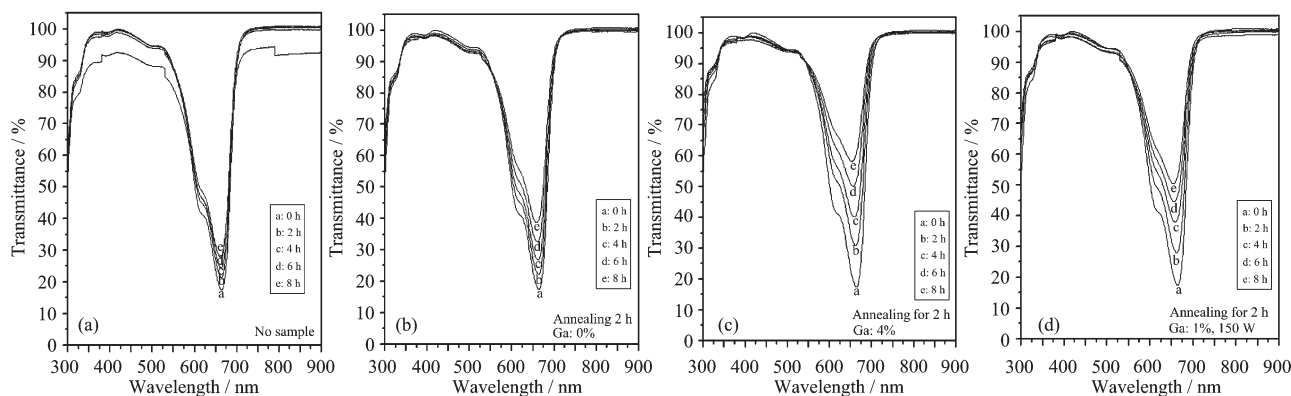


图 9 薄膜样品上水滴的接触角随时间的变化曲线

Fig.9 Relationship of contact angle of water with irradiation time

的 9.29°、8.89°、8.52°减小到 1.61°、1.33°、1.43°,均表现出良好的亲水性。显然,在溅射功率 200 W 下制备的掺 Ga 量相对较多的样品 D(a),其薄膜的亲水性比在溅射功率分别为 200 W、150 W 下制备的掺 Ga 量相对较少的样品 B(a)、E(a)明显。结合前面 SEM 的结果可知,样品 D(a)亲水性能较好的原因可能与薄膜存在较独特的岛状结构及较大的比表面积有关。

空白玻璃在紫外灯照射 30 min 后接触角变化



(a) without any sample; (b) sample A(a); (c) sample D(a); (d) sample E(a)

图 10 (a)~(d)样品光催化能力比较

Fig.10 (a)~(d) The comparison of photocatalysis performance of samples

根据透过谱随光照时间的变化曲线,可以得到 TiO₂ 薄膜样品 A(a)~E(a)对亚甲基蓝溶液的降解率随光催化时间的变化曲线,如图 11 所示。为了对比,也用紫外灯照射了未加样品的纯亚甲基蓝溶液,其降解率随时间的变化如图 11 所示。

由图 11 可知,0~4 h 之间纳米 TiO₂ 薄膜的光催化降解效果最为明显。紫外光照射 8 h 后,纯亚甲基蓝溶液自身的降解率为 28.2%,而经 550 °C 退火 2 h 后的薄膜样品 A(a)~E(a)对亚甲基蓝溶液的光催化降解率分别达到 47.0%、50.9%、56.9%、71.8%、

不大,经紫外线长时间照射后,由于受热也具有较大的比表面能,所以水与玻璃表面的接触角在长时间照射后也会减小。

2.4 光催化特性

将退火后的纳米 TiO₂ 薄膜样品 A(a)~E(a)浸在亚甲基蓝溶液中进行光催化降解实验,测量紫外光辐照下溶液的透过率随时间的变化曲线,其中薄膜样品 A(a)、D(a)、E(a)和未加样品的光催化效果如图 10 所示。

原溶液(0 h 时)是浓度为 1 mg·L⁻¹ 的亚甲基蓝溶液,在 664 nm 处的透过率为 17.4%。由图 10 可见,随着紫外光照射时间的增长,经薄膜样品光催化降解后的溶液在 664 nm 处的透过率也不断增大。紫外光照射 8 h 后,经样品 A(a)、D(a)、E(a)光催化降解后的亚甲基蓝溶液在 664 nm 处的透过率分别为 39.6%、61.1%、53.2%,比原溶液的透过率相应高出了 22.2%、43.7%、35.8%,样品 D(a)的光催化效果更加明显,由此进一步说明适量 Ga 的掺入能有效地改善纳米 TiO₂ 薄膜的光催化能力,这与其特殊的表面结构相对应。

63.9%。

从透过谱和降解率曲线可以看出,样品 D(a)、E(a)的光催化性能最强,主要原因可能是:样品 D(a)、E(a)更趋近于锐钛矿型结构,且薄膜的比表面积较大,这与 SEM 预言的结果相符合。除此以外,纳米 TiO₂ 薄膜经 Ga 掺杂后,除了对光吸收能力有一定增强外,还可能降低电子和空穴的复合几率,从而提高光催化性能。但当 Ga 掺杂量过高时,Ga³⁺在 TiO₂ 中浓度增大,成为电子和空穴复合的中心,也可能会造成光催化能力的下降。

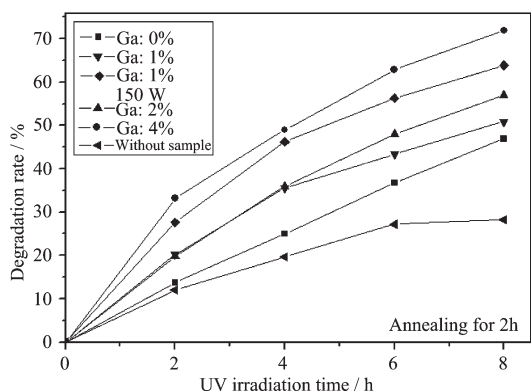


图 11 样品 A(a)~E(a)的降解率随光催化时间的变化曲线

Fig.11 Relationship of degradation rate of A(a)~E(a) samples with irradiation time

3 结 论

(1) 采用射频磁控溅射法成功制备了含 Ga 的纳米 TiO_2 薄膜。XRD 图表明,在溅射功率为 200 W,室温下制备的 TiO_2 薄膜具有混晶结构,且 550 °C 退火 2 h 后的晶粒有明显长大的趋势。SEM 观测指出,掺 Ga 薄膜的颗粒分布得较为均匀并存在变小的趋势,其平均颗粒尺寸约为 50 nm。

(2) UV-Vis 透过光谱表明,Ga 掺杂的 TiO_2 薄膜样品的吸收边相对于不掺杂 TiO_2 薄膜样品发生了红移,且退火后进一步红移。其中薄膜样品 C 经退火 2 h 后的禁带宽度 E_g 为 2.98 eV,明显变窄,红移明显。

(3) 本研究发现,退火 2 h 后的薄膜具有良好的亲水性,紫外光照射 60 min 后,接触角由辐照前的 8.89°减小到 1.33°。

(4) 光催化降解实验反映样品具有较强的光催化能力。紫外光照射 8 h 后,亚甲基蓝溶液自身的降解率为 28.2%,而经退火 2 h 后的薄膜样品对亚甲基蓝溶液的降解率最高达到 71.8%。

参考文献:

- [1] He C, Xiang Y, Shu D, et al. *Chinese Chem. Lett.*, **2003**,**14** (5):539~542
- [2] Mane R S, Lee W, Pathan H M, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2005**,**109**(51):24254~24259
- [3] Cho Y M, Choi W Y, Lee C H, et al. *Environ. Sci. Technol.*, **2001**,**35**:966~970
- [4] Zheng S K, Wang T M, Wang C et al. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **2002**,**187**:479~484
- [5] Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T, et al. *Science*, **2001**,**293**: 269~271
- [6] Umabayashi T, Yamaki T, Itoh H, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **2002**,**81**(3):454~456
- [7] Sakthivel S, Kisch H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2003**,**42** (40):4908~4911
- [8] HUANG Dong-Sheng(黄东升), CHEN Chao-Feng(陈朝凤), LI Yu-Hua(李玉花), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**,**23**(4):738~742
- [9] CHENG Ken(程 肯), LIAO Bin(廖 斌), HAO Xin-Gang(侯兴刚), et al. *Chinese J. Beijing Normal University(Beijing Shifan Daxue Xuebao)*, **2008**,**44**(6):591~594
- [10] CHEN Yun-Xia(陈云霞), ZHOU Xue-Dong(周学东), HE Xin(何 鑫). *J. China Ceramic Industry(Zhongguo Taoci Gongye)*, **2007**,**14**(5):6~10
- [11] ZHANG Xiao-Yong(张晓勇), ZHAO Ming-Ju(晁明举), LIANG Er-Jun(梁二军), et al. *J. Inorg. Mater.(Wuji Cailiao Xuebao)*, **2009**,**24**(1):34~38
- [12] Iddir H, Skavysh V, Ogut S. *Phys. Rev. B*, **2006**,**73**:04103-1~4
- [13] Shi X Y, Zhang C B, Masashi Shou, et al. *Catal. Lett.*, **2006**, **107**:1~4
- [10] Choi W, Termin A, Hoffmann M R. *J. Phys. Chem.*, **1994**,**98** (51):13669~13679
- [15] YAN Peng-Fei(闫鹏飞), WANG Jian-Qiang(王建强), JIANG Xin(江 欣), et al. *Mater. Sci. Technol.(Cailiao Kexue Yu Gongyi)*, **2002**,**10**(1):28~31
- [16] HUA Nan-Ping(华南平), WU Zun-Yi(吴遵义), DU Yu-Kou(杜玉扣), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin.(Wuli Huaxue Xuebao)*, **2005**,**21**(10):1081~1085
- [17] Sun Z Q. *Appl. Surf. Sci.*, **2009**,**255**:6715~6720
- [18] ZHAO Li-Te(赵丽特), DING Yui-Qin(丁瑞钦). *Chinese J. Wuyi University(Wuyi Daxue Xuebao)*, **2006**,**20**(2):20~23
- [19] WO Song-Tao(沃松涛), CIU Xiao-Li(崔晓莉), ZHANG Qun(张 群), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin.(Wuli Huaxue Xuebao)*, **2004**,**17**(2):211~214