

文章编号: 1000-7032(2019)07-0879-06

二氧化钛阵列的制备及其光学性能

张建城¹, 陈红婉¹, 吴坦洋¹, 李昆燕¹, 金云霞^{1,2*}

(1. 云南民族大学 电气信息工程学院, 云南 昆明 650031;

2. 云南民族大学 云南省高校无线传感器网络技术重点实验室, 云南 昆明 650031)

摘要: 以水热法制备了由纳米棒组成的二氧化钛阵列。通过控制反应时间,对组成阵列的二氧化钛纳米棒的尺寸进行调节。利用扫描电镜和X射线衍射光谱分析了样品的形貌和晶体结构,发现将反应时间由4 h延长至8 h,二氧化钛纳米棒的直径由100 nm增大到200 nm。利用紫外-可见吸收光谱测量了样品的光吸收特性,发现了尺寸效应引起的吸收边和带隙变化,反应时间由4 h延长至8 h,样品带隙由3.09 eV变化至2.97 eV。利用荧光光谱研究样品的光致发光性能,发现了样品的近带边发光(382 nm左右)、自陷激子发光(420 nm左右)、束缚激子发光(456 nm左右)和缺陷能级发光(492 nm左右)。

关键词: 水热法; 二氧化钛阵列; 光致发光

中图分类号: TB383; O482

文献标识码: A

DOI: 10.3788/fjxb20194007.0879

Synthesis and Optical Properties of TiO₂ Array

ZHANG Jian-cheng¹, CHEN Hong-wan¹, WU Tan-yang¹, LI Kun-yan¹, JIN Yun-xia^{1,2*}

(1. School of Electrical and Information Technology, Yunnan Minzu University, Kunming 650031, China;

2. Key Laboratory of Wireless Sensor Networks, Education Department of Yunnan, Yunnan Minzu University, Kunming 650031, China)

* Corresponding Author, E-mail: jyx1601@aliyun.com

Abstract: TiO₂ array was synthesized by hydrothermal method. The scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD) are used to detect their morphology and structure. The average diameter of TiO₂ nanorods was increased from 100 nm to 200 nm, when the hydrothermal reaction time changed from 4 h to 8 h. UV-vis spectra were used to detect their absorption properties. The TiO₂ array with shorter diameter shows blue shift of absorption edge and broadened band gap. The band gap of TiO₂ nanorod was decreased from 3.09 eV to 2.97 eV, when the hydrothermal reaction time changed from 4 h to 8 h. Photoluminescence spectra were used to detect their optical properties. Near absorption edge emission (about 382 nm), self-trapped exciton emission (about 420 nm), bound exciton emission (about 456 nm), and defect site emission (about 492 nm) are obtained under the examination by PL spectra.

Key words: hydrothermal method; TiO₂ array; optical properties

收稿日期: 2018-08-02; 修订日期: 2018-09-26

基金项目: 国家自然科学基金(11564045)资助项目

Supported by National Natural Science Foundation of China(11564045)

1 引 言

由一维纳米棒有序排列而成的二氧化钛阵列具有优异的半导体性能,在材料、信息、新能源、环境和生物医学等领域具有广泛的应用^[1-3]。目前常用的制备手段有:阳极氧化法,纳米多孔氧化铝模板法,气液固(VLS),聚焦离子束刻蚀技术等^[4-8]。但是,这些方法普遍需要昂贵的设备或者物理模板,同时在制备过程中往往需要借助大量有机溶剂的辅助,限制了半导体纳米器件的大规模应用。因此,有必要探索成本低廉、步骤简单、样品产量高、重复性好的二氧化钛纳米阵列制备工艺。常温常压下,二氧化钛可以锐钛矿结构和金红石结构稳定存在,在金红石结构的 Ti—O₆ 八面体中 Ti—Ti 间距更近,晶格扭曲更小,结构更稳定,具有良好的光学性质^[3,9-10]。由于量子限制效应、量子尺寸效应和取向生长结构特征的影响,不同纳米尺寸和形貌的二氧化钛纳米材料往往表现出不同的光学性能。纳米棒状金红石结构二氧化钛具有一维材料独特的光电子分离、传输和复合通道,有可能产生不同于常规材料的光学性质,引起了研究者的广泛重视^[4]。Zhang 等在二氧化钛纳米管中发现了位于 487 nm 的蓝绿光致发光峰^[11];Guo 等在二氧化钛阵列表面负载了硫化镉量子点,发现了在蓝光波长范围内的光致发光现象^[12];Lei 等利用阳极氧化铝模板法制备了二氧化钛纳米管阵列,在可见光范围内发现了 3 个光致发光峰^[13]。研究二氧化钛纳米材料的构性关系将为更合理和有效利用二氧化钛的半导体性质提供理论依据和实验数据支撑^[14-15]。

本文以低成本的 FTO 为基底,利用一步水热法制备了不同尺寸的金红石结构二氧化钛阵列,通过 X 射线衍射光谱、电子扫描电镜、紫外-可见吸收光谱和荧光光谱测试,发现了反应时间对样品形貌和结构的影响,讨论了样品的形貌和结构与光吸收特性和光致发光特性之间的关系。

2 实 验

2.1 二氧化钛阵列的制备

实验所用 FTO 由美晶科技公司生产,实验所用试剂均为国药集团试剂有限公司生产,分析纯,未经提纯直接使用。室温下,将 1 mL 钛酸四丁酯加入 60 mL 盐酸和去离子水(体积比 1:1)混合溶

液中,搅拌 1 h。将 FTO 导电一侧向下置于体积为 100 mL 的反应釜中,将上述溶液转移至反应釜。再将反应釜置于干燥箱中,150 °C 分别保温 4 h 和 8 h。反应结束后用大量去离子水和乙醇清洗表面生长二氧化钛阵列的 FTO。最后将上述表面生长二氧化钛阵列的 FTO 置于氮气气氛下 600 °C 退火 4 h。

2.2 二氧化钛阵列的表征

采用型号为 NOVA NANOSEM-450 (美国,FEI)的电子扫描电镜(SEM)对样品形貌进行表征,采用的是低真空模式探头,工作电压为 15 kV。利用型号为 D8 AdvanceA25X(德国,Bruker)的 X 射线衍射仪对样品的晶体结构进行检测,采用波长为 0.154 06 nm 的 Cu 靶射线源,衍射角范围控制在 10°~90°之间,扫描步长为 0.04°,工作电压为 40 kV,工作电流为 200 mA。使用型号为 TU-1901(北京,普析)的双光束紫外-可见分光光度计对样品的紫外-可见吸收光谱进行测量。用型号为 CaryEclips(美国,安捷伦)的荧光光谱仪对样品的光致发光特性进行测量。

3 结果与讨论

3.1 样品的形貌分析

图 1 为不同条件制备的 TiO₂ 阵列的扫描电镜图,经历不同反应时间的 TiO₂ 阵列都以规则的纳米棒形态均匀排布,纳米棒之间的间距很小,排

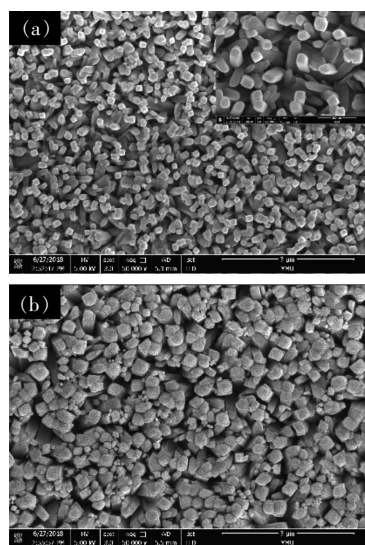


图 1 反应时间分别为 4 h(a) 和 8 h(b) 制备的 TiO₂ 阵列的扫描电镜图

Fig. 1 SEM images of TiO₂ array synthesized in 4 h(a) and 8 h(b), respectively.

列非常紧密。水热反应时间为 4 h 和 8 h 的样品如图 1(a)、(b)所示,其顶端均为水平的四方形截面,组成阵列的单根纳米棒直径分别为 100 nm 和 200 nm 左右。由图 1 可见,反应时间变长纳米棒直径随之变大,这是由于随着时间延长,溶液中的钛离子沿纳米棒表面继续生长,相邻的纳米棒倾向于团聚成尺寸较大的纳米棒束以减小表面能。

3.2 样品的 XRD 分析

以 X 射线衍射 (XRD) 光谱对样品进行晶体结构特征的表征。图 2(a) 为不同反应时间制备的样品的 X 射线衍射光谱,从衍射谱上可以同时看到属于金红石型二氧化钛 (JCPDS No. 211276) 和金红石型二氧化锡的峰 (JCPDS No. 461088)。与 JCPDS 标准卡片对应,可知在 2θ 角为 36.18° 、 54.54° 、 62.95° 左右出现的衍射峰分别对应了金红石型二氧化钛的 (101)、(211)、(002) 晶面,而其他衍射峰不可见,说明二氧化钛阵列由高度取向生长的单晶纳米棒组成,这与电子扫描电镜显示的晶体形貌特征吻合。图 2(b) 为放大的样品 (101) 晶面的 X 射线衍射光谱,反应时间为 8 h 的样品衍射峰强度更大,说明其结晶性更好。而反应时间为 4 h 的样品衍射峰向大角度方向显著

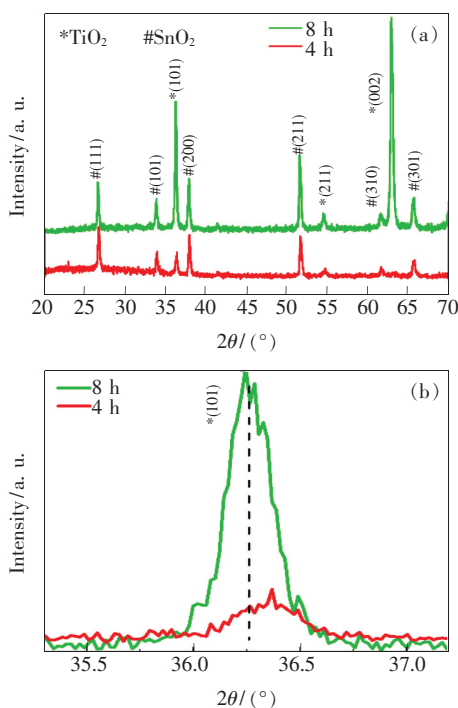


图 2 (a) TiO₂ 阵列的 X 射线衍射光谱;(b)放大的 (101) 晶面衍射峰。

Fig. 2 (a) XRD patterns of TiO₂ arrays. (b) Enlarged XRD patterns of peak (101) of TiO₂ arrays.

偏移,峰强度更弱,峰宽更宽,这意味着该样品的晶面间距更小,晶粒的尺寸更小,这一现象与图 1 所示的晶体形貌特征一致。

3.3 样品的吸收光谱分析

图 3(a) 是反应时间分别为 4 h 和 8 h 的 TiO₂ 阵列的紫外-可见吸收光谱,几种样品的吸收带边都在 400 ~ 420 nm 之间,接近可见光区域。这与以前文献中报道的二氧化钛纳米颗粒和纳米棒的吸收边位置比较接近,对应于金红石型 TiO₂ 的本征吸收。除了本征吸收边外,没有发现其他的吸收峰。尺寸较小的样品的吸收带边更靠近短波长方向,这是由于量子尺寸效应所引起的吸收边蓝移。同时,尺寸较小的样品在紫外和可见区域的吸收强度更高。图 3(b) 是利用 Tauc 关系式 $\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{1/2}$ (其中, α 是吸收常数, A 是常量, h 是普朗克常数, ν 是光子频率, E_g 是禁带能量) 计算得到的 $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ 的关系曲线,反应时间分别为 4 h 和 8 h, 样品禁带能量分别为 3.09 eV 和 2.97 eV。反应 4 h 的样品尺寸更小,带隙更大。

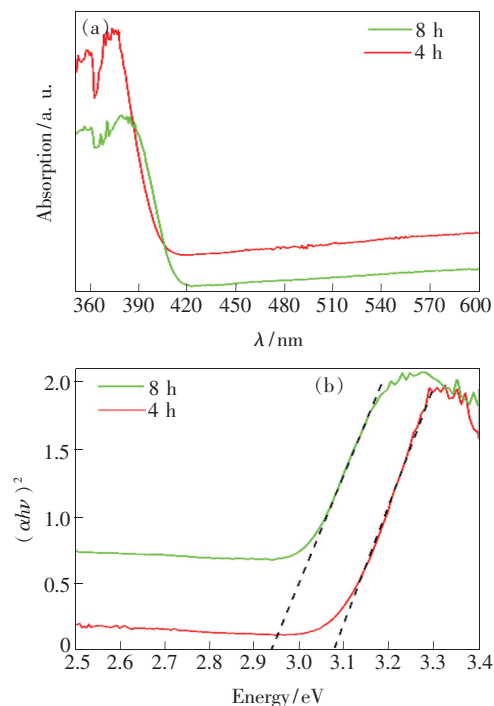


图 3 (a) TiO₂ 阵列的紫外-可见吸收光谱;(b) TiO₂ 阵列的 $(\alpha h\nu)^2$ 与 $h\nu$ 的关系曲线。

Fig. 3 (a) Absorption spectra of TiO₂ array. (b) Plot of $(\alpha h\nu)^2$ vs. $h\nu$ of TiO₂ array.

3.4 样品的光致发光光谱分析

光致发光过程依赖于物质的光子和电子相互

作用,是分析物质能带结构和提供能带信息的重要手段。在室温下,我们用不同的激发波长(320 ~ 350 nm)测量了两种样品的光致发光光谱,其结果如图 4 所示。光致发光峰的峰位均未随激发波长的增加而变化。在 382 nm 左右,两种样品中都发现了强度较弱的近带边发射峰。在水热反应 4 h 制备的样品中,这一发射峰随激发波长的增加而增强;在水热反应 8 h 制备的样品中,当激发波长超过 330 nm 以后,这一发射峰的强度不变。而其他的光致发光峰的强度都随激发波长的增加而增大。

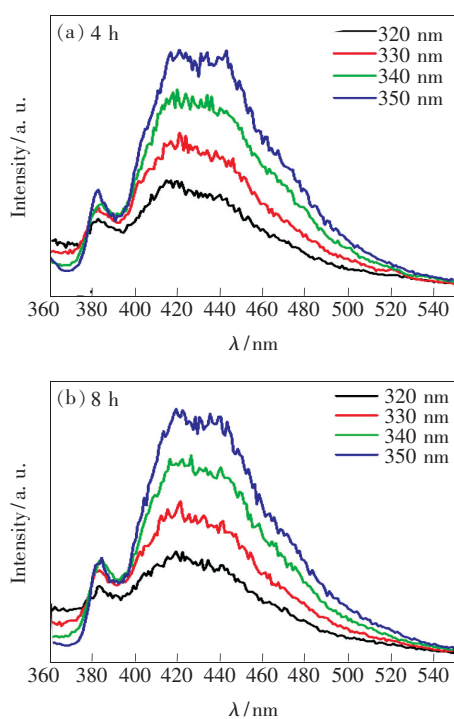


图 4 以不同激光波长激发的 TiO_2 阵列的荧光光谱。(a) 反应时间 4 h; (b) 反应时间 8 h。

Fig. 4 Photoluminescence spectra of TiO_2 array synthesized in 4 h (a) and 8 h (b) by using different excitation wavelength, respectively.

为了进一步了解样品的结构和激子特征,在室温下,我们以高于样品带隙能量的 350 nm 激发波长测量并比较了两种样品的光致发光光谱,并对两种样品的光致发光光谱进行了高斯拟合。如图 5(a) 所示,反应时间长的样品发光强度更大,而半峰宽更窄。结合 X 射线衍射结果认为这是由于该样品的结晶程度更好,缺陷能级更少的结果。我们在两种样品中分别发现了 4 个光致发光峰,其结果如图 5(b)、(c) 所示。深能级发光峰呈现出明显的不对称性,经过高斯拟合得到的 3 个发光峰分别对应于金红石结构中的 TiO_6 正八

面体中的自陷激子(420 nm 左右)、束缚激子(456 nm 左右)和缺陷能级(492 nm 左右)。水热反应时间为 4 h 的样品中,束缚激子发光峰的强度最大,这通常是由半导体晶粒的结晶不完整性引起的^[16-17]。二氧化钛的晶粒尺寸越小,晶体结晶性越差,晶格点阵畸变越多,越容易出现由欠氧引起的空穴,形成束缚激子的几率更高,对应的束缚激子发光峰越强。水热反应时间延长至 8 h,样品的结晶性更好,形成束缚激子的几率降低,束缚激子发光峰强度明显低于自陷激子发光峰。

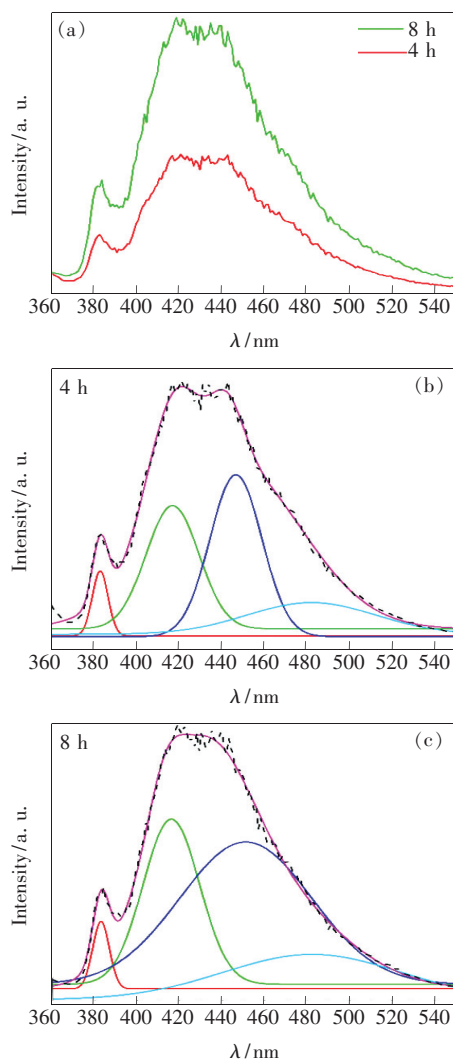


图 5 (a) TiO_2 阵列的荧光光谱;(b)、(c) 反应 4 h 和 8 h 的样品的荧光光谱拟合曲线。

Fig. 5 (a) Photoluminescence spectra of TiO_2 array. Photoluminescence spectra along with a fit of four Gauss peaks of TiO_2 array synthesized in 4 h (b) and 8 h (c).

4 结 论

以一步水热法制备了由纳米棒组成的二氧化

钛阵列。通过控制反应时间,对组成阵列的二氧化钛纳米棒的直径进行调节,发现将反应时间由4 h 延长至8 h,二氧化钛纳米棒的直径由100 nm 增大到200 nm。尺寸效应引起了吸收边和带隙的变化,反应时间由4 h 延长至8 h,样品带隙由3.09 eV 变化至2.97 eV,减少了0.12 eV。利用

荧光光谱研究了样品的光致发光性能,发现了样品的近带边发光(382 nm 左右)、自陷激子发光(420 nm 左右)、束缚激子发光(456 nm 左右)和带内缺陷能级发光(492 nm 左右)。反应4 h 的样品中的最强发光峰来自于束缚激子发光,反应8 h 的样品中的最强发光峰来自于自陷激子发光。

参 考 文 献:

- [1] MOR G K, VARGHESE O K, PAULOSE M, *et al.*. A review on highly ordered, vertically oriented TiO₂ nanotube arrays: fabrication, material properties, and solar energy applications [J]. *Solar Energy Mater. Sol. Cells*, 2006, 90(14): 2011-2075.
- [2] GHICOV A, SCHMUKI P. Self-ordering electrochemistry: a review on growth and functionality of TiO₂ nanotubes and other self-aligned MO_x structures [J]. *Chem. Commun.*, 2009(20): 2791-2808.
- [3] TIAN J, ZHAO Z H, KUMAR A, *et al.*. Recent progress in design, synthesis, and applications of one-dimensional TiO₂ nanostructured surface heterostructures: a review [J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2014, 43(20): 6920-6937.
- [4] GRIMES C A, MOR G K. *TiO₂ NT Arrays Synthesis, Properties, and Applications* [M]. Norwell, MA: Springer, 2009.
- [5] OU H H, LO S L. Review of titania nanotubes synthesized *via* the hydrothermal treatment: fabrication, modification, and application [J]. *Sep. Purif. Technol.*, 2007, 58(1): 179-191.
- [6] 谢世伟, 肖啸, 谭建军, 等. 基于石墨烯基电极染料敏化太阳能电池的研究进展 [J]. *中国光学*, 2014, 7(1): 47-56. XIE S W, XIAO X, TAN J J, *et al.*. Recent progress in dye-sensitized solar cells using graphene-based electrodes [J]. *Chin. Opt.*, 2014, 7(1): 47-56. (in Chinese)
- [7] 马帅, 曹磊, 张一梅. 低温制备二氧化钛纳米薄膜及其光伏性能研究 [J]. *发光学报*, 2014, 35(11): 1322-1330. MA S, CAO L, ZHANG Y M. Research on the photovoltaic properties of low-temperature processed titanium oxide nanoporous membranes [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2014, 35(11): 1322-1330. (in Chinese)
- [8] 孙先森, 孙琼, 谢翠翠, 等. 实验条件对二氧化钛纳米棒形貌和光电流密度的影响 [J]. *发光学报*, 2013, 34(3): 257-261. SUN X M, SUN Q, XIE C C, *et al.*. Effects of experimental conditions on the morphology and photocurrent density of TiO₂ nanorods [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2013, 34(3): 257-261. (in Chinese)
- [9] 陈建华, 龚竹青. 二氧化钛半导体光催化材料离子掺杂 [M]. 北京: 科学出版社, 2006. CHEN J H, GONG Z Q. *Ion Doping of Titanium Dioxide Semiconductor Photocatalytic Materials* [M]. Beijing: Science Press, 2006. (in Chinese)
- [10] 王辉利, 聂铭岐, 郝洪顺, 等. TiO₂/Eu³⁺ 下转换薄膜的制备及其在染料敏化太阳能电池中的应用 [J]. *发光学报*, 2014, 35(10): 1182-1187. WANG H L, NIE M Q, HAO H S, *et al.*. Preparation of TiO₂/Eu³⁺ down-conversion film and its application in dye-sensitized solar cell [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2014, 35(10): 1182-1187. (in Chinese)
- [11] ZHANG Y X, LI G H, JIN Y X, *et al.*. Hydrothermal synthesis and photoluminescence of TiO₂ nanowires [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2002, 365(3-4): 300-304.
- [12] GUO Y G, HU J S, LIANG H P, *et al.*. TiO₂-based composite nanotube arrays prepared via layer-by-layer assembly [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2005, 15(2): 196-202.
- [13] LEI Y, ZHANG L D, MENG G W, *et al.*. Preparation and photoluminescence of highly ordered TiO₂ nanowire arrays [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2001, 78(8): 1125-1129.
- [14] BERHE S A, NAG S, MOLINETS Z, *et al.*. Influence of seeding and bath conditions in hydrothermal growth of very thin (~20 nm) single-crystalline rutile TiO₂ nanorod films [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2013, 5(4): 1181-1185.
- [15] TAN Y G, SHU Z, ZHOU A J, *et al.*. One-step synthesis of nanostructured g-C₃N₄/TiO₂ composite for highly enhanced visible-light photocatalytic H₂ evolution [J]. *Appl. Catal. B: Environ.*, 2018, 230: 260-268.

- [16] LAI Y K, SUN L, CHEN C, *et al.*. Optical and electrical characterization of TiO₂ nanotube arrays on titanium substrate [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2005, 252(4):1101-1106.
- [17] SHANKAR K, BASHAM J I, ALLAM N K, *et al.*. Recent advances in the use of TiO₂ nanotube and nanowire arrays for oxidative photoelectro chemistry [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2009, 113(16):6327-6359.



张建城(1996 -),男,广西柳州人,在读本科生,主要从事纳米材料制备及性能方面的研究。
E-mail: 179794026@qq.com



金云霞(1981 -),女,吉林省吉林市人,博士,教授,2011年于吉林大学获得博士学位,主要从事纳米材料制备及性能方面的研究。
E-mail: jyx1601@aliyun.com