文章编号: 1007 - 4252(2023)04 - 0004 - 281 DOI: 10.20027/j.gncq.2023.0031

常压下铌掺杂二氧化钛薄膜的制备与光学性能研究

黄俊宇,瞿小林,秦源涛,樊俊良,严 惠,吴非凡
重庆理工大学理学院,重庆 400054

摘要: 本文以 Nb 掺杂 TiO_2 为研究对象,以获得更高结晶性、光学特性的 TiO_2 为目标,通过超声雾化热解喷涂法,在常压下成功制备出掺杂 Nb 的 TiO_2 薄膜。本文研究了 TiO_2 结晶性能、光谱吸收性质以及光致发光强度的影响规律,探索了提升掺杂 TiO_2 的性能可能途径。实验结果表明: 铌掺杂二氧化钛薄膜,在(101)晶面上具有一定的优先取向,当掺杂浓度达到 5%,表现出最佳结晶性能; 随着掺杂浓度的提升,样品的光透过率呈现出先上升后下降的趋势,当掺杂浓度达到 5%时,表现出最佳光学性能,光致发光强度总体表现良好,但随着掺杂浓度的上升,总体呈现出下降趋势。掺杂浓度对二氧化钛薄膜的性能产生显著影响,当 Nb 掺杂浓度 5%时,各项性能均表现良好。

关键词: TiO_2 薄膜; 光透过特性; 光致发光; 铌掺杂; 超声雾化热解喷涂法
中图分类号: TK513.2 **文献标识码:** A

Preparation and Optical Performance Investigation of Nb-Doped TiO_2 under Atmospheric Pressure

Huang Jun-yu, Qu Xiao-lin, Qin Yuan-tao, Fan Jun-liang, Yan Hui, Wu Fei-fan
School of Science, Chongqing University of Technology, Chongqing 400054, China

Abstract: This article focuses on Nb-doped TiO_2 as the research object, aiming to obtain highly crystalline and optoelectronic TiO_2. By using Ultrasonic Spray Pyrolysis(USP) method, Nb-doped TiO_2 were successfully prepared at atmospheric pressure. The influence of TiO_2 crystallinity, spectral absorption properties, and photoluminescence intensity was studied to explore possible ways of improving the performance of doped TiO_2. The experimental results show that niobium-doped titanium dioxide films exhibit a preferred orientation on the (101) crystal plane, and the best crystalline performance is achieved when the doping concentration reaches 5%. With increasing doping concentration, the optical transmittance of the samples shows an initial increase followed by a decrease, reaching optimal optical performance at a doping concentration of 5%, the overall performance of photoluminescence intensity is good, but as the doping concentration increases, there is a downward trend in general. The doping concentration has a significant impact on the performance of the titanium dioxide film, with all properties exhibiting good performance when the Nb doping concentration is 5%.

收稿日期: 2023-07-10; **修订日期:** 2023-07-28
基金项目: 重庆理工大学研究生创新基金(gzlcx20233327).
作者简介: 黄俊宇(1998 —),男,硕士,主要研究方向为宽禁带半导体材料(hjy2021@stu.cqut.edu.cn).

Key Words: TiO_2 films; Optical transmittance property; Photoluminescence; Nb-doped; Ultrasonic Spray Pyrolysis

0 引言

二氧化钛(TiO_2)是一种常见的金属氧化物,在光催化,紫外吸收、光电子元器件、医用催化剂等领域都有着广泛应用。随着工业化进程的加速,环境污染问题日益突出。TiO_2具有良好的光催化活性和抗菌性能,可以应用于空气和水的净化,在降解有害物质、抑制细菌生长等方面发挥重要作用。通过对TiO_2的研究,深入了解TiO_2的物理、化学特性以及结构与性能之间的关系,提高其性能,进一步拓展其应用领域,如设计更高效的光催化材料,从而解决环境治理和能源转换方面的问题[1-7]。

掺杂是指将特定浓度的杂质引入半导体晶格,这在功能材料的制备过程中非常重要。掺杂对晶体的结构、光学性质和电学性质都产生一定程度的影响。掺杂可以调节TiO_2的能带结构和能级位置,从而增强光电催化活性。例如,通过掺杂过程可以提高TiO_2在太阳能电池中的效率。掺杂可以改变TiO_2的吸收光谱范围和吸收边缘,增加可见光吸收能力,从而提高光催化活性。这对于光催化水分解、有机废水处理等环境应用非常重要[8-11]。某些元素的掺杂可以增加TiO_2中的导电性。

多年来,人们一直在研究对TiO_2进行各种金属和非金属的掺杂。将过渡金属如钴、铁、镍等导入TiO_2晶格中,可以显著改善其光催化性能和电子传输特性。金属掺杂的研究旨在提高TiO_2的可见光吸收能力、光生电子迁移率,并延长电子-空穴对的寿命,从而实现更高效的光催化活性和光电转换效率。通过在TiO_2中引入氮原子,可以调节其光电性能,提高可见光吸收能力,并增加光生电荷分离效率。氮掺杂的研究旨在开发更高效的光催化剂和光电器件,在水处理、太阳能电池和光催化等领域具有潜在应用[12-15]。最近几年里,人们发现通过向TiO_2中掺入铌(Nb),可以在室温下实现良好的导电性。因此,这项研究引起了透明导电领域的特别关注。

Nb 掺杂在TiO_2晶格中可以有效地调节其带隙结构和能带位置,提高光吸收和载流子分离效率。这有助于增加 Nb 掺杂TiO_2在光催化反应中的活性,例如光解水产生氢气、光催化降解有机污染物等。Nb 掺杂能够改善TiO_2的电导率和电荷转移速率,促使电催化反应的发生速度加快,如水分解、CO_2还原和电化学储能等[16-19]。因此,Nb 掺杂TiO_2在能源转换和储存领域具有潜在的应用前景。Nb 掺杂能够提高TiO_2的热稳定性,使其能够在高温条件下保持其结构和催化性能,这对于一些高温反应过程或长时间的实际应用非常重要。Nb 掺杂TiO_2还可以应用于电子器件、传感器、光电器件等领域[20-22]。

本文基于对 Nb 掺杂TiO_2(NTO)薄膜的研究现状,旨在获得具有高性能的 NTO 薄膜,并深入探究其光学性能。该实验将在常压下,进行 NTO 薄膜的制备,并探究掺杂浓度对薄膜性能的影响。致力于寻找适当的方法来提高 NTO 薄膜的结晶度,以期进一步改善其性能。

1 样品制备

1.1 前驱体溶液

前驱体溶液的原料如表 1 所示。

首先取 30ml 甲醇(CH3OH,99.5%)与 20ml 无水乙醇(C-H-O,99.7%)加入烧杯内,滴入 3.0ml 乙酰丙酮(C5H8O2,99.5%),2.6ml 四氯化钛(TiCl4,99.0%)以及一定化学计量比的五氯化铌(NbCl5,99.0%)。利用磁力搅拌器将其搅拌 4 小时,溶液呈现为透明澄清的橙黄色,保持均匀、稳定的状态,静置 2 小时。

表 1 实验材料一览表

Table1 The list of reagents

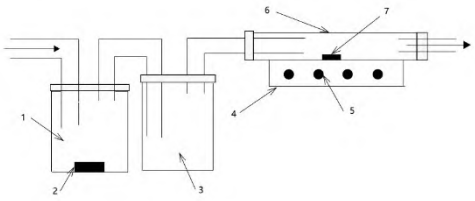
原料及试剂	化学式	纯度	含量、规格
四氯化钛	$TiCl_4$	AR	99.0%
五氯化铌	$NbCl_5$	AR	99.0%
甲醇	CH_3OH	AR	99.5%
无水乙醇	C-H-O	AR	99.7%
乙酰丙酮	$C_5H_8O_2$	GC	99.5%
盐酸	HCl	AR	36%-38%
石英玻璃	—	—	20mm×20mm×2mm

1.2　工艺条件

实验采取的方法为超声雾化热解喷涂法。将准备好的前驱体溶液放置于实验器材中，通过雾化罐中的超声起雾装置使前驱体液化，在载气装置的作用下，推送前驱体液滴通过喷嘴均匀的喷涂到衬底表面，经过高温发生热解生成半导体薄膜。

图 1 是实验装置结构图; 图 2 是实验装置示意图。

实验进行的环境为衬底表面保持 550℃，通过调整载气流速达到 1.2L/min 的液滴推送速率，烧结制备时间为 15min。



1-雾化罐; 2-雾化片; 3-缓冲罐; 4-加热板; 5-加热灯管; 6-腔体; 7-预衬底

图 1　试验装置结构图

Fig. 1 Structure diagram of the testing device

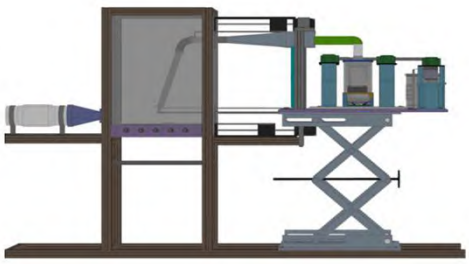


图 2　实验装置示意图

Fig. 2 structure diagram of the testing device

2　样品特性分析

采用 PANalytical Empyrean Series 2 型 X 射线衍射仪(英国思百吉仪器系统有限公司) 进行物相表征，采用岛津(Shimadzu) UV-3600i Plus 紫外-可见-近红外分光光度计进行透射光谱表征，采用日立/Hitachi 荧光分光光度计 F-4600 进行荧光光谱表征。

2.1　XRD 分析表征

图 3 是不同 Nb 掺杂浓度 TiO_2 薄膜的 XRD 图谱。

TiO_2 薄膜均在 $2\theta = 25.6°$ 的位置出现了较为明显的锐钛矿(101) 特征衍射峰，表明所制备薄膜为锐钛矿型(101) 择优取向多晶薄膜。如图 4 所示，Nb 掺杂浓度对薄膜的 XRD 衍射峰强度有很大的影响，其中，当 Nb 原子比从 1%增加到 5%时，衍射峰强度增强，半峰宽逐步减小，晶粒尺寸增大，结晶性增强。当原子比为 5%时，衍射峰峰值达到最大值，结晶性最佳。当 Nb 原子比从 5%增加到 9%时，衍射峰强度开始下降，半峰宽增加，晶粒尺寸减小，结晶性开始下降。

随着掺杂浓度的逐渐增加，样品表面的结晶性得到了显著的改善，然而，当达到一定浓度时，随后开始出现下降趋势。说明掺杂的浓度过高反而不利于薄膜的结晶[23]。

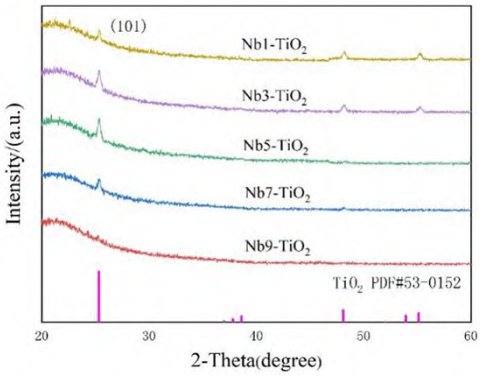


图 3　不同 Nb 掺杂浓度 TiO_2 薄膜的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of Nb-doped TiO_2 films prepared at different doping concentrations.

2.2　光透过率分析表征

图 5 是 Nb5-TiO_2 薄膜的吸收光谱和带隙宽度。

光学带隙决定了半导体中电子的激发和传导行为。当外界能量与带隙能量匹配时，电子可以从价带跃迁到导带，产生光电效应，如光吸收、发射和散射等。这对于光电器件非常关键。光学带隙决定了半导体的吸收和透明特性。在带隙能量以下的光谱范围内，半导体通常表现出高的透明度。这使得半导体在光通信、显示技术和光学传感器等领域中具有广泛的应用。

TiO_2 薄膜的光学带隙计算公式如下[24]：

$$(\alpha h\nu)^{\frac{1}{2}} \propto h\nu - Eg \qquad (1)$$

式中 α 为光吸收系数; hv 为光子能量; Eg 为光

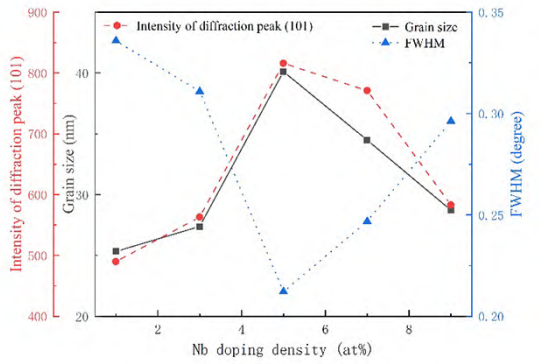


图 4 不同 Nb 掺杂浓度 TiO_2 薄膜的(101)特征衍射峰、半峰宽和晶粒尺寸

Fig. 4 (101) diffraction peak, half peak width, and grain size of Nb-doped TiO_2 films prepared at different doping concentrations.

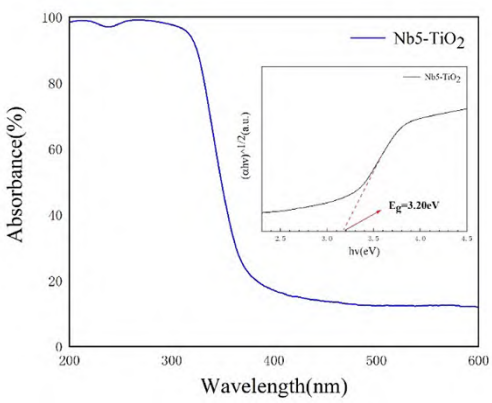


图 5 $Nb5-TiO_2$ 薄膜的吸收光谱和带隙宽度

Fig. 5 Absorption spectra and bandgap width of Nb-doped 5% TiO_2 films.

学带隙值。

根据公式可计算得出，$Nb5-TiO_2$ 薄膜的带隙是 3.20eV。

图 6 是掺杂 Nb 的 TiO_2 薄膜透射光谱。样品的初始透过率都达到了 80%以上。这说明制备的样品具备良好的光学性能。随着掺杂浓度的提升，薄膜的透过率先开始降低，随后上升，在达到最高后又开始下降。可以明显看出，在 5%Nb 掺杂时，薄膜的透过率表现最好。

图 7 是不同浓度 Nb 掺杂薄膜的带隙宽度。可以看出，$Nb1-TiO_2$ 薄膜和 $Nb3-TiO_2$ 具有一致的光学带隙，$Nb5-TiO_2$、$Nb7-TiO_2$、$Nb9-TiO_2$ 具有一致的光学带隙。当掺杂的浓度发生改变时，薄膜的带隙也在发生改变。

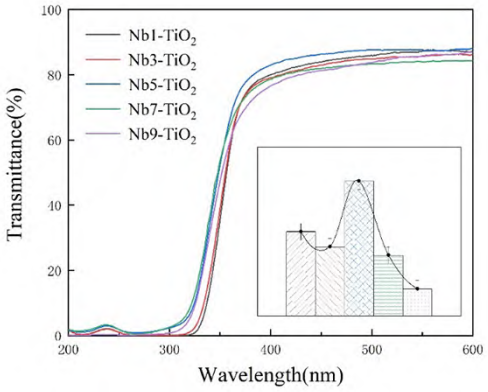


图 6 不同 Nb 掺杂浓度 TiO_2 薄膜的光透过率图谱

Fig. 6 Transmission spectra of Nb-doped TiO_2 films prepared at different doping concentrations.

2.3 光致发光分析表征

光致发光是指当物质受到外部光照射后，吸收了光能并激发了内部的电子或原子。这些电子或原子跃迁到更高的能级，并在之后以光的形式返回到较低能级状态。这种现象产生的光可以是可见光、紫外光或红外光。光致发光过程中不涉及热量的转移，因此被称为非热激发态的发光。

光致发光具有广泛的应用。在材料科学领域，它常用于合成荧光材料和量子点材料，这些材料在荧光显示、LED 照明和激光器等方面有重要应用。在生物医学中，光致发光技术被应用于细胞成像、分子探针、荧光标记和生物传感器等领域。此外，光致发光还在化学分析、传感器技术和激光打印等方面发挥作用。光致发光技术的应用范围广泛，对于研究和实际应用具有重要意义。

图 8 是不同 Nb 掺杂浓度 TiO_2 薄膜的光致发光光谱。使用 220nm 的光源进行激发，不同 Nb 掺杂浓度 TiO_2 薄膜有两个发光峰，一个发光峰位于可见光区，另一个发光峰位于近紫外光区域。可见光区域的发光峰归属于带间激发后的杂质能级和能带间的跃迁发射。

图 9 是不同 Nb 掺杂浓度 TiO_2 薄膜的光致发光强度。当掺杂浓度为 1%时，发光强度最强，随后随着掺杂浓度的提升，发光强度整体呈现出下降趋势。

在光致发光过程中，电子和空穴重新结合时通

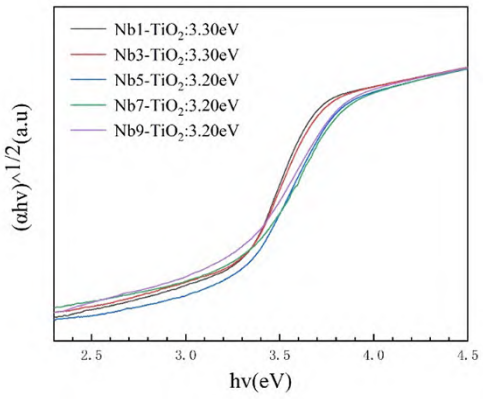


图 7　不同 Nb 掺杂浓度 TiO_2 薄膜的带隙宽度

Fig. 7 Bandgap width of Nb-doped TiO_2 films prepared at different doping concentrations.

过发射光子的形式释放出能量，这个过程称为辐射复合。然而，如果电子-空穴复合速率非常快，超过了辐射复合的速率，那么电子和空穴将会以非辐射的方式重新结合，即通过振动、热传导等方式释放能量，而不是以光子的形式释放出来。这会导致光致发光的强度减弱。Nb 掺杂会引入额外的能级，这些额外的能级会提供额外的电子和空穴复合的路径，使得电子和空穴更容易重新结合。随着掺杂浓度的提升，电子和空穴复合速率增加，光致发光强度会减弱。

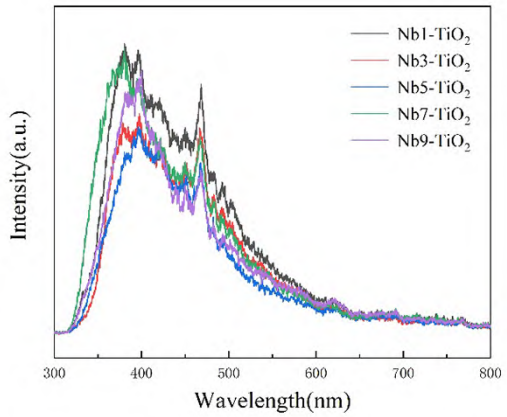


图 8　不同 Nb 掺杂浓度 TiO_2 薄膜的光致发光图谱

Fig. 8 Photoluminescence spectra of Nb-doped TiO_2 films prepared at different doping concentrations.

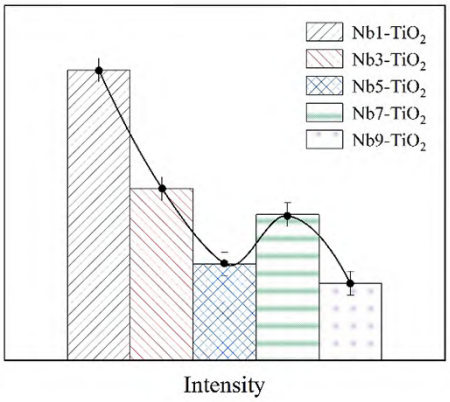


图 9　不同 Nb 掺杂浓度 TiO_2 薄膜的光致发光强度

Fig. 9 Photoluminescence intensity of Nb-doped TiO_2 films prepared at different doping concentrations.

3　结束语

本文提出在一种常压环境下进行 NTO 薄膜的制备，同时保持 NTO 薄膜较高的光透过率的方法。通过对制备出的 NTO 薄膜进行表征分析，测试结果证实了该方法可以制备出性能良好的 NTO 薄膜，具有研究价值和可行性。结果表明，NTO 薄膜的掺杂浓度是一个非常重要的制备条件。

通过对制备的薄膜进行结晶性能、光学性能进行表征测试，得到了如下结论: 1. 当掺杂浓度为 5% 时，NTO 薄膜结晶性能最好，光透过率能达到 83% 以上，光透过率较高，并且具有良好的光致发光性能。2. 随着掺杂浓度的提升，薄膜的结晶性和光透过率均会呈现先上升后下降的趋势，而光致发光则是整体呈现一个下降趋势。

参考文献:

[1] 梁倩，许向东，夏辉. 温度导致的 TiO_2 薄膜结构与性能的转变 [J]. 西北大学学报(自然科学版)，2019，49(04)：580-587. DOI: 10.16152/j.cnki.xdxbzr.2019-04-010.

[2] 瞿小林，陈远豪，严惠等. 一种 SnO_2: Sb 薄膜玻璃样品的低辐射特性测试装置设计与实现 [J]. 功能材料与器件学报，2022，28(06)：543-548. DOI: 10.20027/j.gncq.2022.0065.

[3] 孔丽娜. 铌掺杂/自掺杂二氧化钛的制备及光催化性质研究 [D]. 东北师范大学，2015.

[4] Khan S，Cho H，Kim D，et al. Defect engineering toward strong photocatalysis of Nb-doped anatase TiO_2: computational predictions and experimental verifications. Appl Catal

B Environ.2017; 206: 520-530. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.01.039.

[5] 朱义,曲雯雯,杨坤等.微波辅助法制备 TiO_2 及其光催化性能[J].化工新型材料,2014,42(09):42-44+47.

[6] Taziwa R, Meyer E. Fabrication of TiO_2 nanoparticles and thin films by ultrasonic spray pyrolysis: design and optimization. In Samer Mohamed (Ed.), Pyrolysis 27. London, UK: IntechOpen; 2017; 223 - 249. https://doi.org/10.5772/67866.

[7] 周爱萍,刘汉法,臧永丽.ZnO:Nb 透明导电薄膜的制备及光电特性研究[J].功能材料,2013,44(07):1012-1014+1019.

[8] 王贺权,李海峰,杜宇等.基于反应气体和生长温度的 Nb 掺杂 TiO_2 薄膜相图研究[J].真空科学与技术学报,2014,34(09):910-914.DOI:10.13922/j.cnki.cjovst.2014.09.06.

[9] Zhang Y, Wang L, Liu B, et al. Synthesis of Zn-doped TiO_2 microspheres with enhanced photovoltaic performance and application for dye-sensitized solar cells. Electrochim Acta. 2011; 56: 6517 - 6523. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.04.118.

[10] Iwasaki M, Hara M, Kawada H, Tada H, Ito S. Cobalt ion doped TiO_2 photocatalyst response to visible light. J Colloid Interface Sci. 2000; 224: 202 - 204. https://doi.org/10.1006/jcis.1999.6694.

[11] Ma J-G, Zhang CR, Gong JJ, et al. The electronic structures and optical properties of alkaline-earth metals doped Anatase TiO_2: a comparative study of screened hybrid functional and generalized gradient approximation. Materials (Basel). 2015; 8: 5508 - 5525. https://doi.org/10.3390/ma8085257.

[12] 杨磊,刘涌,王慷慨等.APCVD 法制备 Nb:TiO_2 薄膜及其光电性能[J].材料科学与工程学报,2015,33(04):526-529+541. DOI: 10.14136/j.cnki.issn.1673-2812.2015.04.012.

[13] Nikolay T, Larina L, Shevaleevskiy O, Ahn BT. Electronic structure study of lightly Nb-doped TiO_2 electrode for dyesensitized solar cells. Energy Environ Sci. 2011; 4: 1480-1486.https://doi.org/10.1039/c0ee00678e.

[14] Su H, Huang YT, Chang YH, et al. The Synthesis of Nb-doped TiO_2 nanoparticles for improved-performance dye sensitized solar cells. Electrochim Acta. 2015; 182: 230-237. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.09.072.

[15] 王军,刘莹,丁红燕.溅射法制备 TiO_2 薄膜的耐腐蚀性[J].材料工程,2014,No.379(12):34-38.

[16] 张彬,王伟丽,牛巧利等.H2 气氛退火处理对 Nb 掺杂 TiO_2 薄膜光电性能的影响[J].物理学报,2014,63(06):282-287.

[17] Bhardwaj S, Pal A, Chatterjee K, et al. Significant enhancement of power conversion efficiency of dye-sensitized solar cells by the incorporation of TiO_2 au nanocomposite in TiO_2 photoanode. J Mater Sci. 2018; 53: 8460-8473. https://link.springer.com/article/10.1007/s10853-018-2156-0.

[18] Lee S, Noh JH, Han HS, et al. Nb-doped TiO_2: a new compact layer material for TiO_2 Dye-sensitized solar Cells. J PhysChem C. 2009; 113: 6878-6882. https://doi.org/10.1021/jp9002017.

[19] 方斌,董波,杨存忠等.常压液相法一步合成铌掺杂二氧化钛[J].硅酸盐学报,2012,40(10):1515-1518.DOI:10.14062/j.issn.0454-5648.2012.10.015.

[20] 王贺,魏长平,彭春佳等.SnO_2:Sb 透明导电薄膜的制备及光电性能[J].硅酸盐学报,2012,40(07):945-949.DOI:10.14062/j.issn.0454-5648.2012.07.001.

[21] 王菠,萨嘎拉,徐爱菊. TiO_2 光催化降解有机污染物的研究进展[J].工业催化,2020,28(03):20-24.

[22] 邢锦娟,彭亮亮,冉林涛等.N、S 共掺杂 TiO_2 催化剂的制备及其光催化性能[J].材料科学与工程学报,2017,35(02):274-277. DOI: 10.14136/j.cnki.issn1673-2812.2017.02.021.

[23] 龚晖,李剑桥,汪强虹等. TiO_2 薄膜陶瓷砖的制备及其亲水性能研究[J].佛山陶瓷,2017,27(03):5-7+12..

[24] 林威豪. FTO/TiO_2 多功能节能镀膜玻璃的 AACVD 法制备,性能及本构关系的研究[D].浙江大学,2019.