

无机敏化对金红石光吸收特性的影响*

卢铁城 林理彬 刘彦章 廖志君 卢勇

(四川大学物理系和辐射物理及技术教育部重点实验室)

摘 要 用过渡金属氧化物对金红石单晶作无机敏化处理,用 UV-VIS, XFA, XRD 和 LRS 等测试方法分析敏化前后的金红石单晶,研究无机敏化对金红石单晶光吸收特性的影响.结果表明, Cr, Mn 氧化物的敏化使金红石的本征吸收边红移, Co, Fe, V 氧化物的敏化使吸收边的尾部抬高. Cr 离子与基质晶体形成了固溶体 Cr_2TiO_5 是吸收边红移的原因, Cr_2TiO_5 在可见波段有光吸收,敏化样品的吸收边正是固溶体的吸收边.

关键词 过渡金属氧化物 无机敏化 金红石 光吸收

分类号 O436

文章编号 1005-3093(2001)03-0291-04

INFLUENCE OF INORGANIC-SENSITIZATION ON OPTICAL ABSORPTION OF RUTILE SINGLE CRYSTAL

LU Tiecheng** LIN Libin LIU Yanzhang LIAO Zhijun LU Yong

(Dept. of Phys., Key Lab. for Radiation Physics and Technology of Education Ministry,
Sichuan University, Chengdu 610064)

ABSTRACT The rutile TiO_2 single crystal was sensitized with transition-metal-salt, which is easy to resolve during heating. The influence of transition-metal-oxide-inorganic-sensitization on optical properties of rutile TiO_2 single crystal has been investigated. Results showed that sensitization by using Cr, Mn oxides induce the red-shift of instinct absorption edge of rutile, and Fe, Co, V oxides arouse the raise of the tail of that. TiO_2 : Cr specimen was analyzed by means of UV-VIS, XFA, XRD and LRS, respectively. Cr ions exist in the form of solid solution Cr_2TiO_5 in TiO_2 sensitized single crystal, and it is the reason of red-shift of absorption edge of TiO_2 :Cr. This solid solution has optical absorption in visible region, and the optical absorption edge of sensitized sample is just that of this solid solution.

KEY WORDS transition-metal-oxide, inorganic-sensitization, rutile, optical absorption

1972年 Fujishima 和 Honda^[1] 首次报导金红石单晶具有光电解水的性质, TiO_2 被认为是光化学电极的首选材料. 但是, TiO_2 的能隙较宽 (3eV), 本征吸收在紫外波段, 和太阳光的可

* 国家自然科学基金资助项目 19805005. 2000年7月24日收到初稿; 2001年3月29日收到修改稿.

本文联系人: 卢铁城, 成都市 610064, 四川大学物理系

** To whom correspondence should be addressed

见光谱不匹配. 有人用电化学敏化的方法^[2~4], 处理后晶体的本征吸收边略有红移, 效果不甚理想. 近年来, 用有机染料敏化有较好的效果^[5,6], 但性能不稳定^[7]. 本文研究了过渡金属氧化物无机敏化对金红石在可见波段光吸收的影响.

1 实 验 方 法

从人工生长的金红石单晶体上定向切下六片尺寸为 $10\text{mm}\times 10\text{mm}\times 1.5\text{mm}$ 的 TiO_2 晶体样品, $10\text{mm}\times 10\text{mm}$ 面为晶体的 (110) 面. 将样品抛光、丙酮超声清洗、干燥后, 取五个分别与粉末状的重铬酸铵 (NH_4CrO_3)、硫酸铁铵 $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ 、偏钒酸铵 NH_4VO_3 、硫酸锰 MnSO_4 、硝酸钴 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 置于干净的石英杯内埋入粉末中, 然后将石英杯置于高温电阻炉中, 以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度从室温缓慢升温到 1000°C , 保温 2h. 待样品冷却后取出, 清洗、抛光、再清洗、干燥, 得到分别掺有 Cr、Fe、V、Mn、Co 离子的敏化金红石样品.

用 SHIMADZU UV-2100 型紫外-可见分光光度计测试敏化前后的金红石样品的紫外-可见光 (UV-VIS) 吸收谱. 对掺 Cr 样品, 用自制的 X 射线荧光分析仪做荧光分析 (XFA), 用 D/Max-rA 型旋转阳极 X 射线衍射仪做 X 射线衍射 (XRD) 分析, 用 SPEX Model 1403 型激光拉曼光谱仪进行背散射配置的激光拉曼光谱 (LRS) 测试.

2 结 果 与 讨 论

由图 1 可见, 在这些敏化的 TiO_2 晶体中, $\text{TiO}_2:\text{Cr}$, $\text{TiO}_2:\text{Mn}$ 的本征吸收边明显地红移, $\text{TiO}_2:\text{Co}$, $\text{TiO}_2:\text{Fe}$ 和 $\text{TiO}_2:\text{V}$ 的吸收边尾部抬高了. 纯金红石晶体在 410nm 处有一很陡的本征吸收边, 在可见波段无光吸收. 410nm 吸收边响应于晶体的禁带宽度 3.05eV . 但对于 $\text{TiO}_2:\text{Cr}$ (或 $\text{TiO}_2:\text{Mn}$), 出现了本征吸收边的明显红移. 从理论计算及实验研究可知^[8], 如果 $\text{TiO}_2:\text{Cr}$ 中的 Cr 离子以替位掺杂离子的形式存在, 只能在 UV-VIS 吸收谱中引起孤立的吸收峰, 一般与晶体本征吸收边相距一定距离, 不会引起吸收边的移动, 因此不是替位掺杂. 根据光吸收谱, 引起晶体本征吸收边移动的原因, 一是 Cr_{3d} (或 Mn_{3d}) 和 Ti_{3d} 相互作用形成了新的导带^[4], 新导带与价带间的带隙变窄, 而由 O_{2p} 构成的价带不变; 二是 Cr (或 Mn) 离子进入晶体

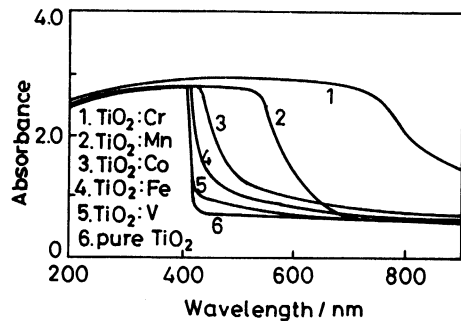


图 1 敏化金红石和纯金红石样品的 UV-VIS 图

Fig.1 UV-VIS spectra of sensitized rutiles and pure rutile

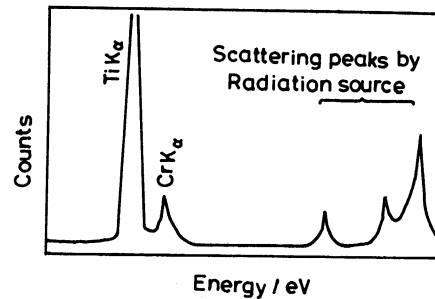


图 2 敏化金红石样品 $\text{TiO}_2:\text{Cr}$ 的 X 射线荧光分析

Fig.2 X-ray fluorescence analysis (XFA) of sensitized $\text{TiO}_2:\text{Cr}$ sample

中的间隙位置, 与基质 TiO_2 晶体形成了新的物质, 新物质的带隙为 1.65eV(或 2.07eV), 本征吸收在 750nm(或 600nm), 其在可见波段有光吸收, 吸收光谱与纯晶体的吸收光谱叠加, 使其吸收边移动, 这种情况类似于用染料敏化的结果.

在敏化样品的 X 射线荧光光谱中除有 Ti 的 K_{α} 峰及源散射峰以外, 还有 Cr 的 K_{α} 荧光峰(图 2), 表明样品中有 Cr 离子, 并且 Cr 离子在晶体表面下有一定的深度分布.

从图 3 可以看出, 除了位于 27.3° 和 56.5° 的 TiO_2 单晶 (110) 面的一、二级衍射峰外, 还有新的与 Cr 离子掺杂有关的 3 个峰. 实验用的掺杂原料是重铬酸铵, 在 1000°C 高温下重铬酸铵分解出氨气, 剩下的液态 Cr_2O_3 非常易于扩散入 TiO_2 晶体中, 因此掺杂样品中仅存在有 Ti、Cr、O 三种元素. 由 PDF 卡片可知, 这 3 个峰是 Cr_2TiO_5 的 (211)、(400)、(322) 的三个衍射峰, 表明在敏化过程中 Cr 的氧化物与基体形成了固溶体 Cr_2TiO_5 . 由图 4 可见, 纯金红石 (110) 面拉曼谱有 143cm^{-1} , 447cm^{-1} , 612cm^{-1} , 826cm^{-1} 四个峰, 对应于 B_{1g} , E_g , A_{1g} , B_{2g} 四个振动模式, 敏化后未见到 TiO_2 拉曼峰, 而呈现出两个新峰. 表明在敏化样品表面生成了一种新物质, 致使基底 TiO_2 的具有拉曼活性的振动模式被这种新物质所掩盖. 结合 XRD 分析, 证明在敏化后的晶体表面形成了 Cr_2TiO_5 固溶体.

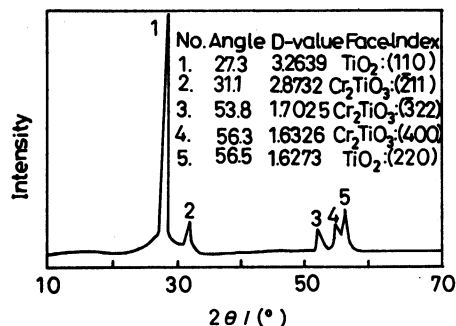


图 3 敏化样品 TiO_2 :Cr 的 X 射线衍射谱
Fig.3 XRD pattern of sensitized TiO_2 :Cr sample

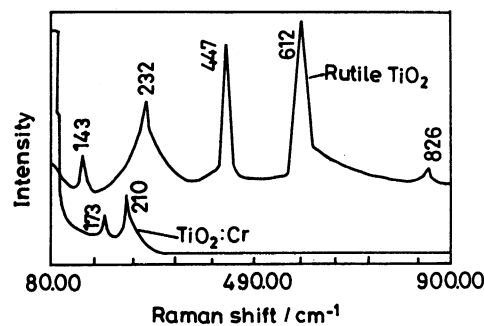


图 4 敏化样品 TiO_2 :Cr 和纯金红石的激光拉曼谱
Fig.4 Laser raman spectra of sensitized TiO_2 :Cr and pure rutile sample

可见, 在敏化过程中, Cr(或 Mn) 的氧化物与基质 TiO_2 晶体形成了固溶体, 此固溶体的带隙为 1.65eV(或 2.07eV), 其本征吸收边在 750nm(或 600nm), 敏化金红石样品 TiO_2 :Cr(或 TiO_2 :Mn) 呈现出的 750nm(或 600nm) 的吸收边, 正是固溶体的吸收边, 结果看起来好像是敏化后纯金红石晶体的吸收边红移了, 显然 Cr(或 Mn) 氧化物敏化提高了金红石晶体在可见波段的吸收. 而 Fe, Co, V 氧化物敏化仅仅引起了金红石吸收边尾部抬高, 其原因可能是, 在 1000°C 敏化温度下 Fe, Co, V 氧化物都未能与金红石形成固溶体, 可能需要更高的敏化温度.

3 结 论

过渡金属氧化物无机敏化提高了其在可见波段的光吸收, Cr, Mn 氧化物敏化使纯金红石的本征吸收边红移, Co, Fe 和 V 氧化物敏化则使吸收边的尾部抬高, Cr 离子与基体 TiO_2 在晶体表面形成的固溶体 Cr_2TiO_5 , 在可见波段有光吸收, 敏化样品的吸收边正是固溶体的光吸收边.

参 考 文 献

- 1 A.Fujishima, K.Honda, Nature, **238**, 37(1972)
- 2 A.K.Ghosh, H.D.Maruska, J.Electrochem.Soc., **124**(10), 1516(1977)
- 3 G.Blondeau, M.Froelicher, M.Froment, A.Hugot-LeGoff, J.Zerbino, J.Electrochem.Soc., **126**, 1592(1979)
- 4 Y.Matsumoto, J.Kurimoto, Y.Amagasaki, E.Sato, J.Electrochem.Soc., **127**, 2148(1980)
- 5 B.O'Regan, M.Gratezal, Nature, **353**, 73(1991)
- 6 S.Taira, T.Miki, H.Yanagi, Applied Surface Science, **143**, 23(1999)
- 7 N.Alonso-vante. Solar Energy Material and Solar Cell, **31**, 509(1994)
- 8 L.B.Lin, S.D.Mo, D.L.Lin, J.Phys.Chem.Solids, **54**(8), 907(1993)