分类号 064 \_\_\_\_\_

UDC <u>541.1</u>

密级\_\_\_\_\_

编号<u>200428014924019</u>

# 中国科学院研究生院

# 硕士学位论文

# $Ag-TiO_2和VO_2/Ag-TiO_2薄膜的制备及光致阻热性能研究$

# 郑金玉

 指导教师 李新军 研究员 博士 中国科学院广州能源研究所

 申请学位级别 硕士 学科专业名称 热能工程

 论文提交日期 2007-05 论文答辩日期 2007-06

 培养单位 中国科学院广州能源研究所

 学位授予单位 中国科学院研究生院

答辩委员会主席\_\_\_\_\_

# $Ag-TiO_2和VO_2/Ag-TiO_2薄膜的制备及光致阻热性能研究$

专业: 热能工程

硕士研究生:郑金玉

指导教师: 李新军 研究员

#### 摘要

节能智能窗是绿色节能建筑的一个主要组成部分,因为在夏天大部分的热量 从窗户进入,增大了空调费用。常规的阻热薄膜存在着不能智能调节和可见光透 过率低等缺点,从而促使人们探索开发新型节能智能窗。最近有关于VO2半导体 薄膜热致"导体化"反射红外线的阻热智能窗的报道,虽然还存在技术不稳定的 难题,但仍引起了人们的广泛关注。本论文基于光致半导体电荷分离,使半导体 导体化反射红外线进而起到阻热作用的原理,探讨光致阻热薄膜的研究。

本文采用溶胶-凝胶法通过分层控制工艺制备了Ag离子非均匀掺杂的TiO<sub>2</sub>薄膜,采用SEM、XRD对薄膜的结构进行表征,通过电化学方法、光催化活性评价实验分析了薄膜的电荷分离效率,通过紫外-可见分光光度计和傅立叶红外分光光度计检验电荷分离对薄膜光学性能的影响。利用无机溶胶-凝胶法制备了VO<sub>2</sub>薄膜,并将其与TiO<sub>2</sub>薄膜复合,利用自制加热平台和四探针电阻仪测试了紫外光照前后对VO<sub>2</sub>相变的影响。

结果表明:(1)对Ag离子掺杂来说,采用分层控制非均匀掺杂方式(AT和TA)能有效提高TiO2薄膜的电荷分离效率,使薄膜红外区的透过率稍有降低。(2)掺杂浓度对TiO2薄膜的电荷分离效率影响很大,对于AT和TA掺杂来说,最佳掺杂浓度为0.5at%。(3)对于VO2/TiO2复合薄膜,与非均匀底部控制掺杂方式的TiO2薄膜复合的VO2薄膜,在紫外照射下,相变温度降低最明显。

I

从Ag离子热处理转变为金属Ag与TiO2颗粒形成肖特基势垒,探讨了非均匀 分布控制掺杂提高光生载流子分离效率的机理。探讨了紫外光作用下,非均匀底 部控制掺杂方式的TiO2薄膜复合VO2薄膜影响VO2相变的机理。 关键词:智能窗,半导体薄膜,TiO2,VO2,光生载流子分离

# The preparation of Ag-TiO<sub>2</sub> and VO<sub>2</sub>/Ag-TiO<sub>2</sub> films and investigation of their photo-driven heat-preventing performance Jin-yu Zheng (Heat Energy Engineering)

Directed by Xin-jun Li

#### Abstract

Smart window is a very important part of the green energyefficient architecture. Because the most quantity of solar radiation passes though a window resulting in the enhanced room temperature in summer, which cause the higher expenses in air-condition. The defects of the traditional heat preventing films are inability to adjust smartly and low transmittance of the visible light. So, many researches have been done in order to find new energyefficient smart window. Recently, the application of  $VO_2$  films in temperature-driven smart window has been reported. Although, there are still some technical difficulties, it also gets abroad attentions. In this paper, we base on the separation of photo-generated carries to achieve the photo-driven semiconductor-metal transition of the semiconductor films in order to control the transmittance of these films.

The silver-modified nano-structured  $TiO_2$  films were prepared by a layer-by-layer dip-coating sol-gel technique. The structure of the films was characterized by SEM and XRD. The separation efficiency of the photo-generated carriers was studied by the electrochemical workstation and photocatalytic degradation experiments. And the optical influence of the films by the separation of the carries was evaluated by UV-vis and FTIR spectrophotometer. VO<sub>2</sub> films were prepared by aqueous sol-gel method and were composite with TiO<sub>2</sub> films. Under the UV illumination, the phase transition of the composite VO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> films was tested by four probe instrument.

The results are as follows: (1) For the Ag-modifying films, the separation efficiency of the photo-generated carries can be evidently enhanced by the TA and AT modes. And furthermore, the enhanced separation of carries can reduce the transmittance of the infrared ray slightly. (2) The Ag loading content also has an important effect on the carries separation efficiency, and the optimal concentrations of TA and AT modes are both 0.5at%. (3) For the  $VO_2/TiO_2$  films, under the UV illumination, the composite film of  $VO_2$  with bottom non-uniform doped  $TiO_2$  has the most evident reduction of the phase transition temperature.

The mechanism for enhanced separate efficiency of photo-generated carries of Ag-modifying  $TiO_2$  films was based on the formation of the Schottky barriers and their non-uniform distribution. The mechanism for the effect of the phase transition of the composite  $VO_2/TiO_2$  films by UV illumination was discussed.

**Keywords**: smart window, semiconductor film, TiO<sub>2</sub>, VO<sub>2</sub>, separation of photo-generated carries

# 目 录

摘	要		I
Ab	stract	t	III
目	录		.V
第	一章	绪 论	1
	1.1	节能玻璃应用的意义	1
	1.2	建筑节能玻璃的应用现状	1
		1.2.1 镀膜玻璃	1
		1.2.2 中空玻璃	6
		1.2.3 节能窗应用存在的问题	8
	1.3	节能智能窗	8
		1.3.1 热致阻热玻璃	8
		1.3.2 光致阻热玻璃	10
	1.4	立题依据和研究内容	11
		1.4.1 立题依据	11
		1.4.2 研究的主要内容和意义	11
第	一章	光致导体化阻热的机理分析	13
第	三章	Ag控制掺杂TiO2薄膜的光致导体化研究	15
	3.1	引言	15
	3.2	实验部分	16
		3.2.1 实验原料与化学试剂	16
		3.2.2 实验常用仪器设备	16
		3.2.3 Ag掺杂TiO <sub>2</sub> 薄膜的制备	16
		3.2.4 Ag掺杂TiO2薄膜的物理表征	18
		3.2.5 薄膜电荷分离效率的测试	19
		3.2.6 薄膜电荷分离对其光学性能的影响	20
	3.3	实验结果和分析	20
		3.3.1 薄膜的结构表征	20
		3.3.2 薄膜光催化活性分析	22

	3.3.3 薄膜的电化学性能分析	22
	3.3.4 薄膜的光学性能分析	27
3.4	讨论	32
	3.4.1 掺杂方式影响薄膜电荷分离的机理	32
	3.4.2 掺杂浓度影响薄膜电荷分离的机理	34
3.5	结论	34
第四章	VO2复合Ag-TiO2薄膜的光致阻热性能的研究	36
4.1	引言	36
4.2	实验部分	37
	4.2.1 实验原料与化学试剂	37
	4.2.2 实验常用仪器设备	37
	4.2.3 VO2薄膜的制备	38
	4.2.4 VO <sub>2</sub> 复合TiO <sub>2</sub> 薄膜的制备	39
	4.2.5 复合薄膜的光学表征	39
	4.2.6 复合薄膜的电化学表征	39
	4.2.7 复合薄膜的电阻-温度变化表征	40
4.3	结果与分析	40
	4.3.1 复合薄膜的紫外-可见透过率	40
	4.3.2 复合薄膜的电化学表征	41
	4.3.3 复合薄膜的电阻-温度变化性能测试	42
4.4	讨论	44
4.5	结论	44
第五章	影响VO2复合薄膜相变的机理探讨	46
5.1	5.1 VO2的晶体结构	
5.2	纯VO2的相变	47
5.3	影响VO2相变的因素	48
	5.3.1 微观结构对VO2的相变的影响	48
	5.3.2 掺杂对VO2相变的影响	48
	5.3.3 外加场对VO2相变的影响	49

	5.4 小结	.50
第六章	章 结论与展望	.51
6.	1 结论	.51
6.	2 创新点	.51
6.	3 展望	.52
参考了	て献	.53
攻读矿	硕士学位期间发表论文情况	.60
致 谚	射	.61

### 第一章 绪 论

#### 1.1 节能玻璃应用的意义

面对能源日见匮乏的资源形势,人们越来越意识到世界能源危机的迫近,近 两年中国一些用电大省出现了区域性、季节性、时段性、结构性缺电,且有逐年 加剧的趋势。随着经济总量的扩大,人民生活水平的提高,能源供应的压力越来 越大。为此,节能成为中国的能源战略优先考虑的策略。

建筑耗能是能源耗损的大户,因此建筑节能越来越受到重视。对于建筑节能, 建设部已经发布了《夏热冬暖地区居住建筑节能设计标准》,广州市定为开展建 筑节能的试点城市。一般来说,建筑能耗占总能耗的30%~40%,而其中占主要 的是采暖和空调能耗。去年夏天全国四十家环保组织联名发出公开信,向公众呼 吁将家里和办公室的空调设定温度提高2度来达到节约空调能耗的目的。上述节 能方法是采用被动式节能,如果能够将太阳光的热量直接阻挡在室外,将是一种 积极主动性的节能方法。影响空调采暖能耗的四大围护部件即门窗、墙体、屋面、 地面,以门窗的绝热性能最差。而为满足采光、装饰与立面设计要求,建筑门窗 洞口有不断增大的趋势,而洞口是能量流失的重要原因之一,因此,增强门窗的 保温隔热性能,减少门窗的能耗,是改善室内热环境质量和提高建筑节能水平的 重要环节。因此,新型建筑节能材料如节能玻璃的开发具有很重要的意义。

目前的节能玻璃有许多品种,每一品种又有各自的特性。种类主要有镀膜玻 璃(包括热反射玻璃和低辐射玻璃)、中空玻璃、真空玻璃等,以提高玻璃保温 隔热性能。此外根据室外环境条件变化智能阻热特性的节能智能窗的研究也是目 前的研究热点之一。

#### 1.2 建筑节能玻璃的应用现状

目前在建筑市场上得到应用的节能产品主要有:镀膜玻璃(包括热反射玻璃 和低辐射玻璃)、中空玻璃等,这些材料具有一定的阻热系数,不随环境条件变 化。下面主要介绍其特性和应用现状。

#### 1.2.1 镀膜玻璃

镀膜玻璃是在玻璃表面涂镀一层或多层金属、合金或金属化合物薄膜,以改 变玻璃的光学性能,满足某种特定要求。

镀膜玻璃分为两大类:一类是热反射镀膜玻璃(称太阳辐射控制镀膜玻璃), 另一类是低辐射镀膜玻璃(亦称 Low-E 玻璃、低辐射玻璃)。

#### 1.2.1.1 热反射玻璃

热反射玻璃,也称为太阳能控制膜玻璃,采用热解法,真空法,化学镀膜法 等涂层方法,在玻璃表面上涂上一层极薄的金属或者金属和非金属氧化物的薄 膜;也可采用电浮法向玻璃表面层渗入金属离子以置换玻璃表面层原有的离子而 形成热反射膜,最终制成了热反射玻璃。

热反射薄膜早在 20 世纪 80 年代初就开始使用,但均为国外进口,80 年代 中期引进几条生产线,热反射玻璃开始国产化。进入 20 世纪 90 年代,热反射玻 璃在国内建筑、装潢业掀起应用热潮。



图1 热反射玻璃的能量传输示意图

Figure 1-1 The energy transfer of heat reflecting glass

图 1-1 所示为热反射玻璃的能量传递示意图。如图所示,热反射玻璃的节能 作用<sup>[1]</sup>表现在以下几个方面:

第一,对于可见光有适当的透射率。可见光区0.38~0.78µm辐射能占太阳总 辐射能的41%,不是热射线。允许这部分能量进入室内,能提高房间采光度,节 省照明费用。

第二,对红外线有较高的反射率。太阳辐射中红外部分即波长0.78~2.5μm 其辐射能占太阳光辐射的41%,是热射线,在夏季透进室内会使得房间的温度升 高,从而增加空调耗能。热反射玻璃就是要能有效的反射掉这部分热能,让它尽 可能少的进入室内,严格地讲只有热反射率≥15%以上才能称得上热反射玻璃。

第三,对紫外线有较高吸收率。紫外线对于人体有一定的危害性,应减弱其 进入房间的量,这样同时能使室内及家具色泽得以保持鲜亮明快,减少褪色。此 外由于紫外线有杀菌消毒作用,应允许很少部分进入。

#### 1.2.1.2 低辐射玻璃

低辐射玻璃又简称为 Low-E 玻璃,是在玻璃表面镀有多层银、铜或锡等金 属或其化合物组成的薄膜系,产品对可见光有较高的透射率,对红外线有很高的 反射率,具有良好的隔热、节能性能,适用北方寒冷地区需大量阳光的建筑。



图2 低辐射玻璃的工作示意图

Figure 1-2 The energy transfer of low-E glass

图 1-2 为低辐射玻璃的工作原理示意图。当不透明物体被太阳光照射后,物体因吸收太阳能而被加热。同时以红外长波形式把获得的能量向外辐射。低辐射玻璃的工作原理<sup>[2]</sup>是:在夏季,低辐射玻璃可以使适量太阳光透过,同时把由室外道路以及周围建筑物吸收太阳能而产生的强烈不可见的红外辐射阻挡在室外,减小空调的冷负荷,从而大大降低了建筑物空调设备费用;在冬季,低辐射玻璃可以透过太阳能可见光部分的热量,同时强烈反射室内取暖设施、人体、照明设

施辐射的长波辐射,阻止其向外辐射散失,所以能有效地保持室内温度,同样能极大地降低冬季室内空调费用。

低辐射玻璃按生产工艺可分为在线低辐射玻璃和离线低辐射玻璃。低辐射玻 璃按成膜性能可分为硬涂层与软涂层<sup>[2]</sup>。

硬涂层低辐射玻璃国外又称为高温热解低辐射玻璃,在线低辐射玻璃就属于 硬涂层玻璃,它是通过高温化学反应分解金属卤化物或有机金属化合物而在玻璃 上镀制一定厚度的金属氧化物半导体膜,膜层同玻璃本体的结合非常牢固,其各 项物理、化学、机械性能基本接近或超过玻璃本体。

软涂层低辐射玻璃是通过真空或磁控溅射的方法在玻璃上镀制的多层金属 和金属氧化物膜层,离线低辐射玻璃一般是通过真空或磁控溅射的方法镀制的, 当然也有采用高温热解法进行镀制。软涂层低辐射玻璃的抗氧化强度较低,耐磨 损和耐腐蚀性能较差。

低辐射膜<sup>[3]</sup>大致有4种形式:①足够薄的金属膜;②金属系多层膜;③宽带隙高掺杂半导体膜;④导电微光栅。其中最常用的是第2和第3种。金属薄膜必须要薄到纳米级的厚度才能让可见光透过,同时对红外光产生高反射。常用的成膜金属有Ag、Cu、Au和Al。其中因为银对红外光的高反射和对可见光相对较低的吸收成为所用金属中的最佳选择<sup>[4]</sup>。



图3 单银镀层(a)和双银镀层(b)示意图

Figure 1-3 The single (a) and double (b) silver-gilt low-E glasses

如图1-3<sup>[5]</sup>为单银镀层(a)和双银镀层(b)示意图。根据银层的特点有单

银Low-E玻璃和双银Low-E玻璃之分。如图1-4<sup>[6]</sup>单银Low-E玻璃由于它具有较高 的太阳能透过率和很高的可见光透过率,对阳光中可见光波段(0.3~0.75μm)的透 射比高达80%以上,足以保证室内亮度,减少照明能耗。对0.75~2.5μm的近红 外波段,也有较高的透射比,太阳光可以最大限度地通过玻璃进入室内,并且对 室内物体辐射的2.5~30μm远红外波有高达80%以上的反射比,使玻璃的传热系 数大大降低,从而提高了窗户的阳光能量增益。这种单银Low-E玻璃既能充分地 利用太阳能,同时又有很好的隔热性能,因此十分适合于寒冷地区使用。根据研 究表明单银复合涂层<sup>[4]</sup>(如SnO<sub>2</sub>/Ni-Cr/Ag/Ni-Cr/SnO<sub>2</sub>)比单层涂层有更好的可见 光透过率,且有更低的辐射率。



图1-4 单银Low-E玻璃的透过率

Figure 1-4 The transmittance of single silver-gilt low-E glasses

双银(两层银被隔开)Low-E玻璃由于它对太阳光谱的可见光部分仍有较高的透光率,而对其他部分的透过率比较低(包括紫外和近红外),同时室内物体的长波辐射又被Low-E镀层所反射。因此这种双银Low-E玻璃具有低的太阳能透过率、低的传热系数和低的阳光热量增益的特性,适合于温暖地区。双银玻璃由于膜层增多,热学和化学性质不稳定,在外界的氧化、腐蚀下,光学和电学性能会显著降低。因此通常在Ag和玻璃之间加入2nm左右的稳定阻挡层<sup>[7]</sup>。双银镀膜设备比较复杂和庞大,所以人们还是从改进单银Low-E镀层着手来研究开发新的Low-E玻璃。

#### 1.2.2 中空玻璃

中空玻璃是以两片或多片玻璃,以有效的支撑均匀隔开,周边黏结密封,使 玻璃层间形成干燥气体空间的产品。这种产品具有隔音、隔热、防结露和降低能 耗的作用,被广泛应用于建筑门窗和玻璃幕墙、交通、冷藏等行业。

组成中空的玻璃类型有白玻、吸热玻璃、阳光控制镀膜、Low-E玻璃等,以及由这些玻璃所产生的深加工产品。

#### 1.2.2.1 充气中空玻璃

中空玻璃的性能取决于选用的原材料性能和中空玻璃结构形式,尤其是密封 剂和干燥剂的性能好坏是关键的因素,密封剂的性能好,干燥剂的吸潮能力强, 都能提高中空玻璃的性能和延长中空玻璃的使用寿命,而空间层及其内部气体的 合理选用,能够提高中空玻璃的隔音、隔热性能。影响中空玻璃的节能的因素<sup>[8]</sup> 主要有以下几个。

第一,不同玻璃组合的影响

不同玻璃组合成的中空玻璃性能各有不同。在普通双玻组成的空气间层中, 传热以热辐射为主;当间层有一个界面使用Low-E镀层使辐射传热得以扼制时, 间层热绝缘系数可以提高1倍以上,此时空气的热传导成为最主要的传热方式。 在此情况下即使把辐射传热降为零,该空气间层的热绝缘系数也不会高于 0.469m<sup>2</sup>·K/W,所以在另一界面再增设Low-E镀膜并不能显著提高间层热绝缘系 数。

第二,填充气体的影响

要进一步增大间层热绝缘系数,必须降低间层中的气体传导热流。随着双层 玻璃(中空玻璃)制作技术,尤其是密封技术的提高,玻璃间层中可以充以粘度 系数更大、导热系数更小的惰性气体以减小气体传热。

中空玻璃内部充填的气体除空气以外,还有氩气、氪气等惰性气体。氩气、 氪气是目前常用来代替空气作为填充气体制造中空玻璃。两种惰性气体相比,氩 气在空气中的含量丰富,提取比较容易,使用成本低,所以应用较为广泛。氪气 的导热系数很低,特别适合用来构造薄型玻璃系统。

第三, 气体间隔层的厚度的影响

中空玻璃气体间隔层的厚薄与传热阻的大小有着直接的联系。在玻璃材质、 密封构造相同的情况下,气体间隔层越大,传热阻越大。但当气体层厚度增加到 一定程度后,气体在玻璃之间温差的作用下会产生一定的对流过程,从而减低了 气体层增厚的作用。

第四,密封材料的影响

中空玻璃边部密封材料的性能对中空玻璃的K值有一定影响。通常情况下, 大多数间隔使用铝条法,虽然重量轻,加工简单,但其导热系数大,导致中空玻 璃的边部热阻降低。在室外气温特别寒冷时,室内的玻璃边部会产生结霜现象。 以Swiggle胶条为代表的暖边密封系统具有更优异的隔热性能,大大降低了中空 玻璃边部的传热系数,有效地减少了边部结霜现象,同时可以将白玻中空的中央 K值降低5%以上,Low-E中空的中央K值降低9%以上。

#### 1.2.2.2 真空玻璃

真空玻璃是一种新产品,目前国内外无相应标准。真空玻璃是在两层玻璃中 抽真空,两块玻璃四周用特殊材料烧熔密封而成。它基本上消除了玻璃间气体对 流及导热传热,其保温性、密封性和耐久性优良。

作为新一代节能玻璃,它具有比中空玻璃更好的隔热、保温性能。由于真空 玻璃热阻高,具有更好的防结露结霜性能,在相同湿度条件下,真空玻璃结露温 度更低,这对严寒地区的冬天采光极为有利,而且真空玻璃不会出现普通中空玻 璃经常出现的"内结露"现象;真空玻璃具有良好的隔声性能;真空玻璃具有更 好的抗风压性能;真空玻璃还具有持久、稳定、可靠的特性,经国家建筑工程质 量监督检测中心检测,真空玻璃的热阻变化均在2%以下。

真空玻璃由于间层抽真空,因而气体导热及对流传热基本消除,辐射成为主要传热形式。因此,降低辐射传热是提高真空玻璃保温性能的重要途径之一。降低辐射传热<sup>[9]</sup>有2种方法:

第一,采用低辐射膜。试验证明真空玻璃采用低辐射膜后,膜的作用得到充 分发挥,其保温性能大大提高,并随膜的辐射率降低而提高。

第二,采用多层真空玻璃组合形式。例如采用两层真空玻璃组合后,双层真 空玻璃的当量辐射系数是单层真空玻璃的 1/2,而厚度为 9.2mm,小于中空玻璃

厚度,但热绝缘系数值成倍增加,将比中空玻璃热绝缘系数大2~3倍。

#### 1.2.3 节能窗应用存在的问题

热反射玻璃品种众多,色彩丰富,装饰性强;值得注意的是它可见光反射率 较高,可见光透过率只有10%~30%,会有因反射面可见光反射比太高而造成的 光污染<sup>[1]</sup>问题,在国内外都引起了广泛重视。因此,从今后发展趋势看,要求热 反射玻璃其可见光透射比达30%以上。

Low-E玻璃具有较好的可见光透过率和阻挡红外的能力。但是,生产工艺较为复杂,而且价格对于中国市场来说,相对较贵,所以市场普及率不太高。

中空玻璃节能效果也比较好,但是这种玻璃价格高,施工复杂。

#### 1.3 节能智能窗

以上的几种节能玻璃在建筑节能上都起到一定的作用,但还存在一定局限 性,在冬冷夏热地区难以达到最佳节能效果。人们希望能开发一种具有智能调节 能力的玻璃,它能根据环境温度、光强等自动调节对红外线的反射和透射,如室 内温度低时,让红外光进入室内,提高室内温度;当室温高时,自动降低红外光 的透过率,起到阻热效果;实现对室内温度的智能化阻热控制。目前节能智能窗 的研究已取得了一定的进展。根据环境中温度和光强的变化而调节阻热主要有热 致阻热智能窗、光致阻热智能窗。

#### 1.3.1 热致阻热玻璃

热致阻热玻璃,是在玻璃上镀上一层金属氧化物薄膜,随着温度的变化,由 于金属氧化物晶态结构的改变,发生了从半导体态到金属态的可逆相变。在相变 的前后,金属氧化物薄膜的电、磁、光性能有较大的变化,而且相变很迅速。

当热致阻热玻璃被加热时,随着温度的升高,晶体电阻会逐渐减小,但减小的速度很慢。但是当温度升高到相变温度以后,薄膜的电阻随温度的升高而迅速 减小。如果降温,电阻又逐渐增大,当温度小于相变温度时,电阻随温度下降而 上升的速度加快,温度进一步降低,电阻恢复到原低温状态时的值。因此,如果 能将金属氧化物薄膜的相变温度控制在 30 度左右,当室外温度升高时,热致阻 热膜层相变导体化,能使玻璃窗对阳光红外线的透射比降低,从而达到自动调节 阳光透过率的目的。

#### 1.3.1.1 热致变色材料

很多过渡金属氧化物都具有温度控制相变的特性,如Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>,Mo<sub>9</sub>O<sub>26</sub>, VnO<sub>2n-1</sub>等。在目前,对热致阻薄膜的研究以二氧化钒材料为主。

二氧化钒(VO<sub>2</sub>)的热致相变现象是在上世纪五十年代末被F.J.Morin<sup>[10]</sup>首次 发现。钒的大部分氧化物都有这种特性,只是相变的温度各有不同。下表1.1列 出了几种钒氧化物的相变温度<sup>[11-12]</sup>。VO<sub>2</sub>由于相对其他相变材料,具有最接近室 温的相变温度,因此而受到广泛的关注和研究。

 表1.1 钒氧化物晶体的相变温度

 Table 1.1 The switching temperature of vanadium oxide

 钒氧化物种类
 V2O5
 VO2
 V2O3
 VO

 相变温度 ℃
 258
 68
 -139
 -163

VO<sub>2</sub>薄膜在相变温度T<sub>c</sub>(T<sub>c</sub>一般为68℃)时,结构就发生相变。在T<sub>c</sub>以下, VO<sub>2</sub>是半导体相,对于阳光中的红外区无反射;在T<sub>c</sub>以上,显示出金属相,在红 外区表现出反射特性。图1-5<sup>[13]</sup>为VO<sub>2</sub>薄膜电阻温度特性曲线。



图1-5 VO2薄膜电阻温度特性曲线

Figure 1-5 The resistance-temperature switching property plots

其它的热致变色材料<sup>[14]</sup>如含有高PbO含量的玻璃、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Li<sub>2</sub>O玻璃、以TeO<sub>2</sub>为基的重金属玻璃、将CdS等半导体微粒分散在玻璃中都有热致变色现象。

#### 1.3.1.2 面临的问题与研究进展

由于晶体VO<sub>2</sub>的相变温度约为68℃,这一温度对于普通的窗户而言是太高 了。因此,如果二氧化钒薄膜要在智能窗方面有所应用,主要面临的问题是要将 其相变温度降低到30℃左右,而且相变前后在太阳能红外区透过率有较大的变 化,这样才能保证温度低于室温时让更多的光能进入室内,当温度高于室温时让 较少的光能进入室内。

在降低相变温度方面的研究已经取得了巨大的进展。实验证实相变温度随薄膜的制取方法和工艺而变化;相变温度还可以通过掺杂的方法来改变。通常所用的掺杂元素有铌、钼、钨等<sup>[15]</sup>。

目前热致阻热智能窗以有成果问世。据《新科学家》杂志网站近日报道,英国伦敦大学的伊万·帕金和同事特洛伊·曼宁最近发明了一种新型阻热玻璃,其上覆盖的就是二氧化钒,通过掺加了钨使其相变温度降低到29℃。这种新型玻璃,一般在室温时,可见光和红外线可以一起照射进室内。但是当室温升至29℃以上时,这种智能玻璃上覆盖的VO2薄膜的物理性质便会发生变化,阻挡太阳光线中的红外线。使用这种玻璃,既可以在烈日炎炎时保证室内温度不会过高,也不会令室内过暗。

但是目前新型玻璃的生产工艺还存在技术性问题,比如二氧化钒的稳定性不 是很好。这些还需要进一步研究解决。帕金和曼宁希望,这种新型阻热玻璃能够 在3年内正式投产,上市销售。

#### 1.3.2 光致阻热玻璃

光致阻热玻璃的研究和应用主要是针对光致变色玻璃的研究,其他类型的研 究和应用比较少。

#### 1.3.2.1 光致变色玻璃

光致变色玻璃是当光线照射到其上时,玻璃材料的光学性能发生改变,当短 波可见光照射后,玻璃产生光的吸收,使颜色或透光性发生变化。而当光照停止 后,在黑暗中又恢复原来光学性质。

光致变色玻璃<sup>[16]</sup>的制备是在玻璃熔制过程中加入一定物质,通过合适的热

处理可得到具有光致变色效果的玻璃。这种玻璃在太阳能控制方面具有实际意义。光致变色玻璃具有非均匀显微结构,感光化合物相分散到非晶态物质中。目前使用银和铜的卤化物作为光吸收物质的技术已经成熟。在碱-硼系统、碱-铝-硼-硅系统、铅-硼系统、铝-硼和铝-磷系统的玻璃中,卤化银颗粒均具有光致变 色效应。在光线强时,银离子变成银单质,而金属银具有反射红外线的作用,从 而起到光致阻热效应。

#### 1.3.2.2 面临的问题与研究进展

光致变色玻璃为本体变色玻璃,其最早的用途是眼镜行业,技术已基本成熟, 但要将其制成平板玻璃应用到建筑窗上,成本是主要障碍。于是人们考虑到将其 制成薄膜或涂层用于建筑窗玻璃上,但主要障碍是将体效应变为膜效应,膜变色 效率就要很大才能达到体效应的效果。这方面的研究正在进行,将光致变色功能 组元与薄膜进行纳米复合是近年来一直努力的方向,当然光致变色玻璃本身的研 究仍然在不断的改进之中。

此外,目前本实验室正在从事半导体的光致"导体化"进而阻挡红外线的应 用基础研究。

#### 1.4 立题依据和研究内容

#### 1.4.1 立题依据

目前基于对于节约能源的强烈需求,节能窗的研究成为热点,而具有智能调控能力的智能窗更是未来的趋势。而智能阻热的研究中,热致阻热已经取得了一定的成果。但是对光致阻热的研究却比较少。最近我们实验室在研究控制掺杂TiO<sub>2</sub>光催化薄膜时,发现其具有良好的自洁功能,同时还观察到薄膜的光致半导体的"导体化"性能,能够阻挡太阳光的热量。在玻璃上镀控制掺杂TiO<sub>2</sub>光催化薄膜,制备了一个小型玻璃屋,室内温度随太阳光强度变化而变化,降低1-4℃,太阳光越强,室内温度降低越大。

#### 1.4.2 研究的主要内容和意义

本文通过工艺控制,实现了Ag在TiO2薄膜上的梯度分布,并制备了VO2和 Ag-TiO2的复合薄膜。通过浸渍-提拉法镀膜,采用马弗炉进行热处理得到样品薄 膜。采用电化学、光催化活性评价实验测试Ag-TiO2不同掺杂方式薄膜的电荷分 离能力,采用XRD,SEM对薄膜的结构进行了表征。利用紫外-可见分光光度计 和红外分光光度计,对薄膜样品的光学性能进行了表征。采用四探针电阻测量仪 测试了VO2/TiO2复合薄膜的电阻相变性能。分析了Ag-TiO2薄膜光致导体化机理 及VO2/TiO2复合薄膜相变机理。

本论文在实验室现有基础上,Ag离子控制掺杂影响TiO<sub>2</sub>薄膜电荷分离以及 VO<sub>2</sub>复合TiO<sub>2</sub>作为切入点,力求探索出光致薄膜导体化的阻热机理,为光致阻热 智能窗的理论基础研究提供一定的参考。

#### 第二章 光致导体化阻热的机理分析

从前面的分析可知,热量的传递方式为:辐射、对流和热传导,由于窗户的 阻隔,夏季的热量传递主要是热传导和辐射。对于改善窗户的热传导性能,主要 是从窗户的玻璃、窗框的材料性能的改善下手,减小它的传热系数,使热量尽量 少的通过窗户的传热进入或者流出空调房间,来减小制冷采暖的冷(热)负荷。太 阳中的热量通过窗户进入室内主要是辐射的方式,其中太阳辐射中红外部分即波 长0.78~2.5μm其辐射能占太阳光辐射的41%,是热射线,在夏季透进室内会使 得房间的温度升高,从而增加空调耗能。因此反射阳光中的红外线辐射,是实现 提高窗户阻热能力有效途径之一。

目前热辐射阻热的材料基本是利用金属导体反射红外的原理,如前所述的 Low-E玻璃、光致变色玻璃都是基于银金属薄层而实现对红外线的反射,来达到 阻热的目的。此外,根据对热致阻热玻璃的阻热性能分析,发现薄膜对红外线的 透过率随温度变化的热滞回线<sup>[17]</sup>(图2-1)与薄膜的电阻随温度变化的热滞回线 (图1-5)相对应。VO<sub>2</sub>薄膜在相变前,为半导体,电阻较大,红外线的透过率 较高;而发生相变后,VO<sub>2</sub>导体化,电阻减小,红外线的透过率也随之降低了。 所以,我们可以得出结论:导体薄膜具有反射红外线阻热的能力。





Figure 2-1 The FTIR transmittance vs. temperature of VO<sub>2</sub> film

TiO<sub>2</sub>是一种被广泛应用的半导体光催化剂,在通常情况下是由一个充满电子的低能价带和一个空的高能带构成,中间由禁带分隔开。TiO<sub>2</sub>的禁带宽度为

3.2eV,(跟据公式λ<sub>g</sub>=1240/E<sub>g</sub>),在波长小于387.5nm的光线的照射下,价带上的 电子被激发后跃迁至导带,形成导带电子(e<sup>-</sup>),同时在价带产生空穴(h<sup>+</sup>)。但 是光生的电子和空穴,很容易发生复合,而不能达到有效的分离。如果能使TiO<sub>2</sub> 的光生电子空穴对,减小复合几率,使其有效地分离,进一步达到光致导体化, 类似金属薄膜阻挡阳光中的红外,起到阻热作用。那么,在夏季阳光强烈的时候, 阳光中紫外辐射含量高,利用紫外激发TiO<sub>2</sub>薄膜电荷分离,产生类金属性的性质, 阻挡阳光中的红外进入,起到阻热,减小室内空调冷负荷的目的;而在冬季或者 阴天,阳光中紫外线含量很少,激发TiO<sub>2</sub>薄膜电荷分离能力有限,使得红外线能 够尽可能通过薄膜,进入室内。从而实现了智能光调控的目的。

#### 第三章 Ag控制掺杂TiO2薄膜的光致导体化研究

#### 3.1 引言

在众多半导体光催化剂当中,TiO<sub>2</sub>是目前研究最为广泛的一种材料。由于 TiO<sub>2</sub>具有化学性稳定、无光腐蚀、无毒性、能无选择的矿化几乎所有的有机物等 优点,在光催化降解有机污染物方面具有广泛应用前景<sup>[18]</sup>。半导体具有能带结 构,一般是由一个充满电子的低能价带和一个高能导带构成。对于TiO<sub>2</sub>来说,它 的禁带宽度为 3.2eV,根据λ<sub>g</sub>(nm)=1240/*E*<sub>g</sub>(eV),当入射光的波长小于 387.5nm时, 价带上的电子被激发发生跃迁,越过禁带进入导带,形成导带电子,同时在价带 产生空穴。由于半导体能带的不连续性,电子和空穴在复合之前有足够的寿命(ns 到ps),能够在电场作用下或通过扩散的方式运动,与吸附在半导体TiO<sub>2</sub>表面的 物质发生氧化还原反应,从而使TiO<sub>2</sub>具备光催化能力。但是空穴和电子在TiO<sub>2</sub>颗 粒表面和内部会随时复合,因此提高TiO<sub>2</sub>的光催化效率的途径之一就是尽量减小 光生电子和空穴的复合几率。

研究人员为提高TiO<sub>2</sub>的光催化活性做了大量的研究工作<sup>[19-26]</sup>,包括表面沉积 贵金属、掺杂金属离子、光敏化和与其它半导体复合等方法。溶胶-凝胶法是一 种比较常用的制备TiO<sub>2</sub>薄膜的方法,利用这种方法对TiO<sub>2</sub>进行金属离子掺杂的研 究较多,但金属离子在薄膜中基本为体相均匀的掺杂方式。近年来,我们开展了 对TiO<sub>2</sub>非均匀掺杂改性的研究,证明了非均匀掺杂金属离子能使光生载流子有效 分离。

在我们之前的研究中,选取的掺杂元素如Mn<sup>4+[4]</sup>、Mo<sup>6+[27]</sup>,其离子半径与 Ti<sup>4+</sup>的半径大小接近,能进入TiO<sub>2</sub>晶格取代Ti<sup>4+</sup>的位置,这类金属掺杂元素采用非 均匀分布的掺杂方式都能有效提高TiO<sub>2</sub>的光生电子-空穴的分离效率,进而提高 光催化性能。

在这里,我们选择离子半径远大于Ti<sup>4+</sup>的Ag元素作为掺杂元素。研究表明, 向TiO<sub>2</sub>掺杂Ag有利于提高TiO<sub>2</sub>的光催化活性<sup>[28-33]</sup>,但采用的方法是在TiO<sub>2</sub>表面沉 积Ag或者均匀掺杂的方式。我们利用溶胶-凝胶法制备了Ag-TiO<sub>2</sub>的非均匀掺杂的 催化剂薄膜,研究了不同掺杂方式和掺杂量对于TiO<sub>2</sub>光生载流子分离效率的影响 以及光生载流子分离对于薄膜光学性能的影响。

#### 3.2 实验部分

#### 3.2.1 实验原料与化学试剂

实验原料与化学试剂见表 3-1。

表 3-1 实验原料与化学试剂表 Table 3-1 The experimental materials and chemical reagents

名称	纯度	出厂单位
钛酸丁酯 Ti(OC4H9)4	化学纯	新华活性材料研究所
无水乙醇 C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	分析纯	安徽特级酒精厂
二乙醇胺 NH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH) <sub>2</sub>	分析纯	洛阳市化学试剂厂
蒸馏水 H <sub>2</sub> O	自制	
正硅酸乙酯 (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub>	分析纯	汕头市光华化学厂
盐酸 HCL	分析纯	广州化学试剂厂
浓硝酸 HNO3	化学纯	广州化学试剂二厂
甲基橙 C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> N <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	分析纯	北京化工厂
无水硫酸钠 Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	分析纯	汕头市光华化学厂
氯化钾 KCl	分析纯	上海化学试剂总厂
硝酸银 AgNO3	分析纯	汕头市光华化学厂

#### 3.2.2 实验常用仪器设备

实验常用仪器设备见表 3-2。

#### 3.2.3 Ag掺杂TiO2薄膜的制备

# 3.2.3.1 钛溶胶的制备

按照文献<sup>[27]</sup>所述方法制备钛溶胶,即以钛酸四丁酯为前驱物,按钛酸四丁

酯:乙醇:二乙醇胺体积比=170:575:41.25 混合,连续均匀搅拌 1h,得溶液A。然后于 400mL溶液A中逐滴加入 9mLH<sub>2</sub>O与 200mL无水乙醇的混合液,滴加完毕后继续搅拌 0.5h,然后暗处静置 24h,得到钛溶胶,记作Ti-溶胶。

Tuble 5/2 The conventional apparatus and facilities			
名称	型号	出厂单位	
高压汞灯	125W	北京亚明电光源发展公司	
紫外可见分光光度计	U3010 型	日本 HITACHI	
傅立叶红外分光光度计	TENSOR 27	BRUKER	
磁力加热搅拌器	M22/1 型	德国 Framo-Gerratetechnik	
马福炉	48000 型	Furnace 公司	
提拉机	自制		
电化学工作站	CHI 600A 型	上海辰华仪器公司	
气泵	HG-250	上海富力电机厂	
PH 计	PHB-3	上海三信仪表厂	

表 3-2 实验常用仪器及设备 Table 3-2 The conventional apparatus and facilities

#### 3.2.3.2 阻隔层SiO2薄膜的制备

依次取 100mL 无水乙醇、104mL 正硅酸乙酯、160mL 无水乙醇于 500mL 三角瓶中 900rpm 搅拌 1h,取 2mol/L 盐酸 26mL 在均匀搅拌的同时缓慢滴加入 以上三角瓶中,滴完后继续搅拌 1h,暗处静置 24h,得到硅溶胶。

普通玻璃片(200mm×34mm×2mm)在稀硝酸溶液中浸泡两天,取出后洗净, 再用洗液浸泡两小时左右,用蒸馏水洗净,然后烘箱烘干,即完成玻璃片的预处 理过程。采用浸渍提拉法,提拉速度为2mm·s<sup>-1</sup>,玻璃片在SiO<sub>2</sub>溶胶中提拉一次, 然后在100℃的烘箱内干燥10min后,放入马弗炉内,2℃/min升温至500℃,保 温1小时后自然冷却至室温,可得到SiO<sub>2</sub>薄膜。

#### 3.2.3.3 掺 Ag 钛溶胶的制备

将一定量AgNO<sub>3</sub>溶于水中,制成 9mL的溶液,将此液、少量氨水与 200mL 无水乙醇相混合,得溶液B,将B液缓慢滴加到 400mL溶液A中,滴加完后继续 搅拌 0.5 小时,然后暗处静置 24h即可得掺Ag的钛溶胶。按此方法配制的Ag/TiO<sub>2</sub> 溶胶中, n<sub>Ag</sub>/n<sub>Ti</sub>为 0.1%、0.3%、0.5%、0.9%,分别记作Ag<sub>x</sub>(x=0.1, 0.3, 0.5, 0.9)。

#### 3.2.3.4 Ag-TiO2薄膜的制备

采用普通玻璃片(35mm×200mm×2mm)作为载体,先后经酸液、碱液、超 声振荡去离子水冲洗处理。为了阻止玻璃片中钾、钙离子对TiO<sub>2</sub>薄膜的影响,首 先在玻璃片上镀一层SiO<sub>2</sub><sup>[34]</sup>。

薄膜的制备工艺如下:将镀一层SiO<sub>2</sub>的玻璃片在钛溶胶或者掺Ag的钛溶胶 中以 2mm·s<sup>-1</sup>的速度浸渍提拉,在 100℃下烘 10min。按照表 3-3 所示的顺序(从 左到右)重复上述操作,得到不同复合方式的薄膜,然后将载有复合薄膜的玻璃 片在马弗炉中以 2℃·min<sup>-1</sup>的程序升温至 500℃,热处理 2h,自然冷却,于是便 制备了一定Ag掺杂量下的不同掺杂方式的TiO<sub>2</sub>薄膜。

Mode	Мо		
TT	1layer Si-Sol	4 layers Ti-Sol	4 layers Ti-Sol
AA	1layer Si-Sol	4 layers Ag-Sol	4 layers Ag-Sol
AT	1layer Si-Sol	4 layers Ag-Sol	4 layers Ti-Sol
TA	1layer Si-Sol	4 layers Ti-Sol	4 layers Ag-Sol

表 3-3 TiO<sub>2</sub>的掺杂方式 Table 3-3 The doping mode of TiO<sub>2</sub>

#### 3.2.4 Ag掺杂TiO2薄膜的物理表征

采用SEM观察薄膜的厚度为 240nm左右,与文献<sup>[27]</sup>一致,同时观察了不同掺杂方式对TiO<sub>2</sub>薄膜表面形貌的影响。采用XRD分析了掺杂Ag对于TiO<sub>2</sub>薄膜晶相的影响。

#### 3.2.5 薄膜电荷分离效率的测试

光生电子-空穴分离的效率和向表面迁移的效率是影响TiO<sub>2</sub>半导体光催化剂 催化氧化能力的一个重要因素,因此,通过对TiO<sub>2</sub>薄膜的光催化活性效率的评价 能间接反应出薄膜的光生载流子分离效率。

另一方面,通过直接将TiO<sub>2</sub>薄膜作为电极,通过电化学工作站测试薄膜的电学性能。

#### 3.2.5.1 薄膜光催化活性评价

光催化实验是通过紫外灯照射掺杂Ag的TiO2薄膜降解水溶液中的甲基橙来 完成。

实验采用自制圆柱形反应器,反应器由三部分组成:中心光源采用高压汞灯 (125W,主波长365nm,北京亚明),冷阱和反应池(内径为70mm,高240mm) 均为圆柱形。实验在反应池中等距离的放置5片镀膜玻璃片,高压汞灯放中央, 玻璃片紧靠容器内壁,薄膜面朝中央。将初始浓度为10mg/L甲基橙400mL加入反 应池,在暗态下鼓气30分钟(使甲基橙达到吸附平衡),同时将紫外灯预热30分 钟。然后进行光催化实验,每20分钟取一次样,共取80分钟,所取样品用日立 UV-3010紫外-可见分光光度计在300~600nm波长范围扫描甲基橙溶液的吸收光 谱,根据吸光值的变化来求降解速率r。

#### $r = (C_0 - C_t) / C_0 \times 100\%$

#### 3.2.5.2 复合薄膜的电化学性能测试

本实验采用CHI660A型电化学工作站分析TiO<sub>2</sub>光催化剂薄膜的瞬时光电流 谱线、线性伏安曲线(LSV)、阻抗谱等电化学性能。

(1) 薄膜电极的制备

将 ITO 导电玻璃片经过碱洗、超声振荡清洗后,按照 3.2.3 节的方法制备催 化剂薄膜电极(20mm×20mm),作为工作电极。

(2) 电化学性能测试

电化学性能表征在石英玻璃制成的三电极体(TES)中进行,TiO<sub>2</sub>/ITO为工作 电极(WE),铂片(20mm×20mm)为对电极(CE),饱和甘汞电极为参比电极

(SCE),电解液为 0.01mol/L的Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,全部溶液均用分析纯化学试剂和去离子 水配制。以钨灯(4W,365nm)作为光源,光源经反应器石英窗口照射到ITO薄膜 电极上,测试在室温下进行。

#### 3.2.6 薄膜电荷分离对其光学性能的影响

采用日立(Hitachi)UV-3010 紫外-可见分光光度计,扫描TiO<sub>2</sub>薄膜在紫外钨 灯(4W,365nm)激发前后 200~600nm波长范围的透过光谱。采用TENSOR 27 傅 立叶红外分光光度计,扫描TiO<sub>2</sub>薄膜在紫外钨灯(4W,365nm)激发前后, 1.54µm-4µm波长(即 6000-2500 波数)范围的透过光谱。

3.3 实验结果和分析



**3.3.1** 薄膜的结构表征

图 3-1 掺杂量为 0.5at%的不同掺杂方式的Ag-TiO<sub>2</sub>薄膜(a:AA、b: TA、c: AT) 和纯TiO<sub>2</sub>薄膜(d:TT)的SEM图

Figure 3-1 SEM photographs of  $TiO_2$  films dispersed by Ag with 0.5at% content (a, b and c correspond to AA, TA and AT, respectively) and pure  $TiO_2$  (d) composite films

采用SEM观察掺杂量为 0.5%的Ag-TiO<sub>2</sub>复合薄膜和纯TiO<sub>2</sub>薄膜的表面形貌, 如图 3-1 (a~d)所示。由图可以看出,薄膜的粒径尺寸在 20~30nm左右,而且 可以明显观察到,薄膜的粒径大小的变化具有以下趋势: AA<TA<AT<TT。这可 能是由于Ag的载入引起的。据文献<sup>[35]</sup>表明,向TiO<sub>2</sub>掺杂Ag能阻止TiO<sub>2</sub>颗粒的生 长,且颗粒粒径的生长状况取决于掺杂Ag量的多少。由于Ag<sup>+</sup>(ca. 126 pm)的半径 远远大于Ti<sup>4+</sup>(ca. 64 pm)<sup>[28]</sup>,所以通过sol-gel法将Ag<sup>+</sup>掺杂进TiO<sub>2</sub>后,Ag<sup>+</sup>不能进入 晶格取代Ti<sup>4+</sup>,而是通过浸渍-提拉过程分层分散在TiO<sub>2</sub>纳米颗粒的表面间。在热 处理过程中,Ag<sup>+</sup>成为了TiO<sub>2</sub>纳米颗粒间的障碍,增加了颗粒间融合生长所需要 的能量,从而导致了TiO<sub>2</sub>颗粒粒径的减小。Ag<sup>+</sup>在TiO<sub>2</sub>薄膜中的分布和含量影响 了TiO<sub>2</sub>颗粒粒径减小的程度。对于AA掺杂形式的薄膜来说,8层都分布有Ag<sup>+</sup>, 所以它的粒径最小;而AT和TA薄膜,它们Ag<sup>+</sup>的含量是一样的,但是由于SEM 观察的是薄膜的表面形貌,Ag<sup>+</sup>在TA表面分布是大于TA的,所以出现了TA薄膜 的粒径小于AT的情况;而TT中不含有Ag<sup>+</sup>,所以不存在Ag<sup>+</sup>对颗粒生长的阻碍作 用,粒径最大。



图 3-2 掺杂量为 0.5at%的Ag-TiO<sub>2</sub>薄膜和纯TiO<sub>2</sub>薄膜的XRD图谱 Figure 3-2 The XRD patterns of the pure TiO<sub>2</sub> and Ag-dispersed TiO<sub>2</sub> films with 0.5at% content

图 3-2 为掺杂量为 0.5at%的Ag-TiO2复合薄膜和纯TiO2薄膜的XRD谱图。由

图谱可以看出纯钛和Ag-TiO<sub>2</sub>薄膜都是纯锐钛矿晶相。在XRD衍射图上没有出现 明显的Ag元素的衍射峰,分析可能是因为掺杂的Ag的量太小,检验不出信号。

#### 3.3.2 薄膜光催化活性分析

图 3-3 为Ag掺杂TiO<sub>2</sub>与纯TiO<sub>2</sub>薄膜的光催化活性比较。由图可知,非均匀掺 杂方式的薄膜(包括底掺AT和表掺TA),光催化活性要高于纯TiO<sub>2</sub>薄膜,而且具 有以下趋势:随着Ag掺杂量的增加,Ag非均匀掺杂TiO<sub>2</sub>薄膜的活性逐渐升高, 并都在掺杂量为 0.5at%时取得最佳值。采用均匀掺杂方式的TiO<sub>2</sub>薄膜,催化活性 只是略有提高,掺杂量为 0.3at%时取得最佳值。这说明非均匀掺杂具有更高的光 催化活性,同时,掺杂量的多少对TiO<sub>2</sub>薄膜的光催化活性也有很大的影响。在这 里,对于非均匀掺杂方式来说,最佳掺杂点是 0.5at%。在Ag掺杂量为 0.5at%时, 非均匀掺杂(AT、TA)和均匀掺杂(AA)的TiO<sub>2</sub>薄膜与纯TiO<sub>2</sub>(TT)薄膜的光 催化活性的大小为:AT>TA>AA>TT。



图3-3 不同掺杂方式下,不同掺杂量对薄膜光催化活性的影响

Figure 3-3 The dependence of photocatalytic degradation for aqueous methyl orange on dispersing modes and dispersing content of the films

#### 3.3.3 薄膜的电化学性能分析

电化学方法是研究TiO2薄膜光电化学性能的一种很有效的手段[36-37]。将TiO2

薄膜固化在导电基底上,如ITO玻璃,运用电化学工作站对薄膜电极的光电流、 线性伏安曲线、阻抗曲线进行了测试。

#### 3.3.3.1 Ag 非均匀掺杂薄膜的光电流谱图分析



图3-4(a,b) 为0V偏压下,不同掺杂量的底掺AT (a)、表掺TA (b)薄膜与纯钛TT薄膜的光电流对比图

Figure 3-4 The photocurrent of AT (a) and TA (b) films with varied content and the TT film under zero bias

图 3-4(a,b)分别为 0V偏压下,不同掺杂量的底掺(AT)、表掺(TA)薄膜与纯 TiO<sub>2</sub>(TT)薄膜的光电流对比图。开关灯的间隔为 40s,连续三次开关灯,电流信 号重复性良好。底掺AT和表掺TA薄膜的开灯光电流强度规律基本遵循这样的规 律:与纯TiO<sub>2</sub>薄膜相比较,非均匀掺杂薄膜随着Ag<sup>+</sup>掺杂量的增大,光电流强度 增大,并且都在掺杂量为 0.5at%时达到最大值,之后随着Ag<sup>+</sup>掺杂量的进一步增 大,光电流的强度反而减小。这一规律和薄膜光催化降解甲基橙的结果规律是一 致的。光电流的强弱能反映薄膜中自由载流子的多少,进一步能反应薄膜光催化 活性的强弱。Ag的加入,能提高TiO<sub>2</sub>薄膜中自由载流子的数量,但存在一个适 当的掺杂值,过量的掺杂会减少自由载流子的数量。

#### 3.3.3.2 薄膜的 LSV 曲线分析



图3-5 暗态下,掺杂量0.5at%的不同掺杂方式Ag-TiO2薄膜和纯TiO2的LSV曲线 Figure 3-5 Linear Sweep Voltammetry Plots of Ag-dispersed TiO2 films with 0.5at% content and the pure TiO2 film without UV illumination

图3-5为掺杂量为0.5at%的不同掺杂方式的薄膜和纯TiO<sub>2</sub>薄膜在暗态下的 LSV曲线,扫描电压(*V vs AgCl*)从0~0.5V,扫描速度为0.002V/s。如图所示,纯 TiO<sub>2</sub>薄膜在暗态下光电流几乎为零,显示出一条接近零线的直线。而掺杂Ag<sup>+</sup>的 三种薄膜,在0.175V~0.25V的范围内分别出现了氧化峰,分析应该是属于金属



Ag的氧化峰,这表明掺杂的Ag<sup>+</sup>是以金属态Ag<sup>0</sup>的状态存在于TiO<sub>2</sub>薄膜之中。

图3-6 紫外光激发下, 0.5at%的不同掺杂方式Ag-TiO<sub>2</sub>薄膜和纯TiO<sub>2</sub>的LSV曲线 Figure 3-6 Linear Sweep Voltammetry Plots of Ag-dispersed TiO<sub>2</sub> films with 0.5at% content and the pure TiO<sub>2</sub> film under UV illumination.

图3-6为掺杂量为0.5at%的不同掺杂方式的薄膜和纯TiO<sub>2</sub>薄膜在紫外灯照射下的LSV曲线,扫描电压(*Vvs AgCl*)从-0.4~0.6V,扫描速度为0.002 V/s。在紫外光的激发下,薄膜光电流信号明显不同于暗态时,随电压的增加,光电流强度明显的增大。同样的,在0.175V~0.25V间出现了氧化峰,再一次说明了Ag元素在薄膜中是以0价存在。文献<sup>[29]</sup>中通过XPS证实了Ag<sup>+</sup>在TiO<sub>2</sub>薄膜中,经过500°C的高温热处理后是转变为0价态,以原子或者团簇的形式存在。

图3-6中,各薄膜的电流强度都相对于暗态时(对比于图3-5)增强很多,其中底掺AT和表掺TA的薄膜的光电流信号接近,而且都远大于均匀掺杂AA和纯TiO<sub>2</sub>薄膜的光电流信号。光电流强度为AT>TA>AA>TT。

当向电解质中加入少量的乙醇时,如图3-7所示,薄膜的光电流信号发生了 明显的变化,AT、TA、TT的光电流强度都有不同程度的增强,其中AT提高得最 为明显,其次是TA和TT,而相对来说AA的变化比较不明显。光电流强度变为 AT>TA>TT>AA。乙醇的作用是作为空穴捕获剂,它能和空穴发生反应,使空穴 得以迅速转移,使得光电流的信号强度增强。因此光电流信号越强,说明薄膜表 面的空穴含量越多,所以可以确认AT这种掺杂结构比其他掺杂结构薄膜的空穴含量多。在这里有一点值得注意,就是加入乙醇时候,AA的光电流信号小于TT,这点与图3-6中的顺序不同。将在后面进行讨论。



图3-7 紫外光激发下,加入乙醇的电解质中,掺杂量0.5at%的不同掺杂方式 Ag-TiO<sub>2</sub>薄膜和纯TiO<sub>2</sub>的LSV曲线

Figure 3-7 Linear Sweep Voltammetry Plots of Ag dispersing TiO<sub>2</sub> films with 0.5at% content and the pure TiO<sub>2</sub> film under UV illumination with the addition of ethanol.

EIS Nyquist曲线能很好的说明电荷传输电阻和光生电子-空穴分离效率之间 的关系<sup>[38]</sup>。图3-8为紫外光照下,偏压为+0.4V,频率范围为10<sup>-2</sup>~10<sup>6</sup>Hz条件下, 掺杂量为0.5at%的不同掺杂方式的薄膜的EIS Nyquist图。曲线的圆弧半径越大, 说明电荷转移电阻越高,意味着薄膜长程的光生电子-空穴分离的效率越低<sup>[39-40]</sup>。 如图3-8所示,不同掺杂方式的薄膜的EIS Nyquist的曲线半径大小为R<sub>AT</sub> > R<sub>TA</sub> > R<sub>TT</sub> >R<sub>AA</sub>,换句话说,这说明这四种TiO<sub>2</sub>薄膜长程的电荷分离效率的高低顺序为 AT>TA>TT>AA。



图3-8 掺杂量0.5at%的不同掺杂方式Ag-TiO2薄膜和纯TiO2的阻抗谱 Figure 3-8 EIS Nyquist Plots of Ag dispersing TiO2 films with 0.5at% content and pure TiO2 film under UV illumination

# 3.3.4 薄膜的光学性能分析

采用 U3010 型紫外可见分光光度计和 TENSOR 27 型傅立叶红外分光光度计 对薄膜的透过率进行了测试。



#### 3.3.4.1 薄膜的紫外可见透过性能

9 (a)



9 (b)



9 (c)



9 (d)

图3-9(a~d) 掺杂量0.5at%的不同掺杂方式Ag-TiO<sub>2</sub>薄膜和纯TiO<sub>2</sub>薄膜,在紫外激发前后,紫外可见区的透过率对比图

Figure 3-9 (a~d) Transmittances compare of Ag dispersing TiO<sub>2</sub> films with 0.5at% content and pure TiO<sub>2</sub> film under and without UV illumination

图 3-9 (a~d)分别为掺杂量为 0.5at%的不同掺杂方式的TiO<sub>2</sub>薄膜和纯TiO<sub>2</sub>薄 膜在紫外灯激发前后,在 300nm~850nm波长范围内的紫外-可见透过率的对比图。 由图中我们可以看出,掺Ag的TiO<sub>2</sub>和纯TiO<sub>2</sub>薄膜都具有较好的可见透过率,在 70%以上。紫外照射前后,四种薄膜在可见光区的透过率几乎没有什么变化。但 是掺杂Ag离子的三种方式的薄膜在紫外区的透过率都有微弱的下降,然而纯 TiO<sub>2</sub>薄膜却没有这种变化。所以,推测这种变化与薄膜中存在的Ag元素有关。

#### 3.3.4.2 薄膜的远红外透过性能

图 3-10 (a~d)分别为拉制在ITO玻璃上的掺杂量为 0.5at%的不同掺杂方式的TiO<sub>2</sub>薄膜和纯TiO<sub>2</sub>薄膜在紫外灯激发前后,在 1.54µm~4µm波长(即 6000~2500 波数)范围内与空白ITO玻璃的红外透过率对比图。激发灯源为钨灯(4W, 365nm)。 如图所示,在ITO上拉制TiO<sub>2</sub>薄膜后,红外透过率与空白ITO玻璃相比有比较明显的降低。在紫外照射后,TA和AT薄膜的红外透过率均进一步降低,而TT薄膜 几乎没有变化。这种变化趋势和图 3-6 的结果相符合。但AA薄膜的红外透过率 在紫外照射后却也有稍微降低的趋势。这可能是由于在AA表面分布有金属银, 薄膜表面的电荷分离效率比TT好一些,所以才会出现这种现象。



10 (a)



10 (b)



10 (c)





图3-10(a~d) 掺杂量0.5at%的不同掺杂方式Ag-TiO<sub>2</sub>薄膜和纯TiO<sub>2</sub>薄膜,在紫外激发前后,与空白ITO玻璃的红外区的透过率对比图

Figure 3-10(a~d) FTIR transmittances compare between Ag dispersing TiO<sub>2</sub> films with 0.5at% content, pure TiO<sub>2</sub> film under and without UV illumination and ITO blank glass

3.4 讨论

#### 3.4.1 掺杂方式影响薄膜电荷分离的机理

如图 3-6、图 3-7 的LSV曲线和图 3-8 的EIS Nyquist 阻抗谱所示,Ag控制掺杂方式的TiO<sub>2</sub>薄膜(包括底掺AT和表掺TA)比纯TiO<sub>2</sub>(TT)薄膜具有更好的电荷分离效率,而Ag均匀掺杂(AA)的电荷分离效率相对于纯TiO<sub>2</sub>(TT)薄膜并没有明显提高,反而稍微有所下降。

影响四种薄膜电荷分离效率不同的原因,推测是与金属Ag和TiO<sub>2</sub>颗粒接触 产生的肖特基势垒以及肖特基势垒在薄膜中的分布状态有关。前面曾经提到过, 由于Ag<sup>+</sup>和Ag原子的半径是远远大于Ti<sup>4+</sup>的,因此Ag<sup>+</sup>和Ag原子是不可能进入 TiO<sub>2</sub>晶格,取代Ti<sup>4+</sup>。事实上,掺杂进入TiO<sub>2</sub>薄膜的Ag<sup>+</sup>,经过 500℃的高温热处 理后,在薄膜中是以Ag<sup>0</sup>的金属形态存在,由于它不能进入晶格,是以Ag原子或 者Ag团簇的形式分散在TiO<sub>2</sub>颗粒间隙,与TiO<sub>2</sub>颗粒直接接触。因为金属Ag的功 函数比TiO<sub>2</sub>高,电子会从TiO<sub>2</sub>纳米颗粒转移到与TiO<sub>2</sub>颗粒邻近的金属Ag上,这就 使得金属Ag和TiO<sub>2</sub>颗粒接触的区域形成了肖特基势垒<sup>[41]</sup>,引起了电荷分离。而 形成的肖特基势垒有利于电子从TiO<sub>2</sub>(具有较高的费米能级)纳米颗粒转移到金 属Ag(具有较低的费米能级)颗粒上<sup>[42]</sup>,从而进一步提高电子的转移效率。从 而起到抑制光生电子-空穴分离的作用。这一点我们也可以从薄膜的光催化活性 评价实验中得到证实,如图 3-3 所示,Ag掺杂的TiO<sub>2</sub>薄膜的光催化效率都比纯 TiO<sub>2</sub>薄膜的高,底掺具有最高的光催化效率,表掺略低,均匀掺杂只是稍有提高。

同样是掺杂 Ag, AT、TA、AA 三种薄膜的电荷分离效率和光催化效率却不一样,效果从高到低依次是 AT>TA>AA,而且 AA 的电荷分离效率相对于 TT 还有所下降而光催化效率却略有提高。这说明影响电荷分离效率的原因并不单单是由于存在肖特基势垒,还和掺杂方式的不同有关。

实验通过层层提拉的控制掺杂工艺,使得Ag的浓度在TiO<sub>2</sub>薄膜中呈垂直梯度分布。对于三种Ag掺杂的薄膜来说,表面的Ag元素的含量从低到高依次为AT<TA<AA。这种分布结构对于薄膜电荷分离效率的影响有两方面。

影响一,前面提到肖特基势垒有利于电子从半导体TiO<sub>2</sub>颗粒向它邻近的金属Ag转移。

对于AA薄膜来说,Ag均匀分布在薄膜中,在Ag和TiO2颗粒接触的区域里,

肖特基势垒吸引电子,在TiO<sub>2</sub>颗粒上留下空穴,电子和空穴达到分离,但是从长程上来说,由于肖特基势垒是均匀分布的,空穴在扩散移动的过程中随时可能和电子发生复合,所以长程的电子-空穴分离效果并不比TT薄膜好。这就解释了为什么图 3-8 中AA的电荷分离效率略低于TT。虽然电荷分离的提高能提高光催化效率,但是,TiO<sub>2</sub>的光催化反应是表面反应,其反应历程为:首先,TiO<sub>2</sub>被光子激发产生电子-空穴对;其次,光生的电子-空穴在半导体内复合,同时,部分载流子得到有效分离而成为自由载流子;第三,自由载流子向表面迁移并于吸附在表面的物质发生氧化或者还原反应。在AA薄膜表面的肖特基势垒吸引光生电子,使电子-空穴在薄膜表面分离,因此虽然长程的电荷分离效率不如TT,但是表面的有效电荷分离却比TT好,所以光催化活性得到提高。

对于 AT 薄膜来说, Ag 分布在薄膜的底层,因此在紫外激发生成光生电子 和空穴时,肖特基势垒吸引电子,并使电子从薄膜表层向底部扩散移动,而在薄 膜的表面留下空穴。肖特基势垒吸引电子的能力有效的阻止了电子-空穴的复合, 空穴富集在表面,使得电子和空穴在长程上得以有效分离。图 3-7 的实验结果证 实了这一点。对于 TA 薄膜来说,刚好相反,Ag 分布在薄膜表层,分布在表层 的肖特基势垒吸引电子,空穴向里层移动,表面主要富集电子。因此长程上来说, AT 和 TA 的电荷分离效率应该是一样的,但是电化学结果却表明 AT 的电荷分离 效率高于 TA。这要归咎于控制掺杂分布结构对电荷分离影响的第二个因素。

影响二,由于层层提拉控制工艺,造成了表面的Ag元素的含量从低到高依次为AT<TA<AA的分布结构。由于金属Ag原子或者Ag团簇会阻碍光线对TiO<sub>2</sub>的照射,造成光照效率的降低,从而影响光生电子-空穴的量。三种薄膜的光照效率依次应该为AT>TA>AA,换句话说,在同样的光照条件下,薄膜产生光生电子-空穴的量的多少为AT>TA>AA。这也就说明了AT电荷分离效率高于TA的原因。

这样也可以解释AT和TA光催化降解效率不同原因。对于AT来说,表面富集的空穴是强氧化剂,它能直接和吸附在表面的有机物反应分解有机物,同时,空穴也能氧化吸附在表面H<sub>2</sub>O,生成具有强氧化能力的羟基自由基(•OH),进一步由该自由基氧化有机物,同时AT的光照效率高,光生载流子的量也最多,因此AT的光催化效率最高。对于TA,表面主要富集电子,空穴量少于AT,但富集于Ag的电子通过金属Ag 容易被电子捕获剂(如吸附于TiO<sub>2</sub>表面的O<sub>2</sub>)捕获<sup>[43-44]</sup>,

生成(O<sub>2</sub>•<sup>-</sup>),也具有氧化能力,所以AT的光催化效率比TT也要高许多。

#### 3.4.2 掺杂浓度影响薄膜电荷分离的机理

Ag掺杂量的浓度也是影响TiO<sub>2</sub>薄膜电荷分离效率的一个重要因素。过量的 Ag掺杂浓度将会造成光生空穴的捕获效应。TiO<sub>2</sub>纳米颗粒上的Ag质点或者Ag团 簇由于肖特基势垒对电子的吸引而带负电,因此,光生空穴在TiO<sub>2</sub>颗粒的界面移 动的过程中可能会被带负电Ag质点或者Ag团簇捕获,从而形成电子-空穴的复 合。这种捕获效应在掺杂浓度小于 0.5at%时是可以忽略的,这时的肖特基势垒主 要起抑制光生电子-空穴复合,提高分离效率的作用。如图 3-4 (a,b)的光电流 实验结果所示,对于表掺TA和底掺AT薄膜来说,掺杂量小于 0.5at%时,随着Ag 掺杂量的增多,薄膜的光电流增大。但是当杂质浓度超过 0.5at%时,捕获效应占 主导地位,光生电子-空穴容易复合,薄膜的光电流减小。

#### 3.5 结论

采用溶胶-凝胶法,通过分层提拉控制工艺制备了Ag<sup>+</sup>非均匀掺杂的TiO<sub>2</sub>薄膜。通过光催化降解甲基橙、光电流谱、线性伏安法、阻抗谱等研究的掺杂TiO<sub>2</sub> 薄膜的光生电子-空穴分离效果,并分析了非均匀掺杂结构增加电荷分离效率的 机理。采用紫外-可见分光光度计、傅立叶红外分光光度计研究了电荷分离对薄 膜光学透过性能的影响。结果显示:

1. 从光催化活性评价实验显示,光催化降解效率为 AT>TA>AA>TT。

2. 薄膜的电化学实验结果显示,采用溶胶-凝胶法,通过分层提拉控制工艺 制备了Ag<sup>+</sup>非均匀掺杂的TiO<sub>2</sub>薄膜,Ag<sup>+</sup>底部掺杂的电荷分离效果最好,Ag<sup>+</sup>表层 掺杂的电荷分离效果其次。Ag<sup>+</sup>均匀掺杂的电荷分离效果略低于纯TiO<sub>2</sub>薄膜。Ag 掺杂TiO<sub>2</sub>的三种薄膜,在暗态的LSV曲线上出现Ag<sup>0</sup>的氧化峰,证实热处理后的 薄膜中Ag以金属态存在。金属Ag与TiO<sub>2</sub>纳米颗粒形成肖特基势垒,使非均匀掺 杂的TiO<sub>2</sub>薄膜电荷分离效率提高。

3. 掺杂量对于 Ag 非均匀掺杂薄膜(AT 和 TA)的电荷分离的效率有很大的 影响,在 0.5at%有一个最佳掺杂浓度。

4. 在玻璃上拉制TiO2薄膜,能降低红外透过率,而提高电荷分离效率对于

薄膜在可见区的透过率几乎没有影响,但能进一步降低薄膜在红外区的透过率。

#### 第四章 VO2复合Ag-TiO2薄膜的光致阻热性能的研究

#### 4.1 引言

过渡金属氧化物在很多领域有广泛的应用,其中 3d族过渡金属(如Ti、V、 Mn、Fe、Co、Ni、Cu等)氧化物因其特殊的电子结构而具有特殊的相变性质, 相变时光学、电学和磁学性质会发生剧烈变化。其中VO<sub>2</sub>由于具有相对来说比较 接近室温的相变温度,具有很高的潜在应用价值,得到了广泛的研究。

VO<sub>2</sub>的半导体-金属相变的研究始于Morin<sup>[10]</sup>,由于VO<sub>2</sub>单晶发生相变时容易 碎裂成粉状物,而制备成薄膜形态时,可经受反复的相变过程而不损坏<sup>[45]</sup>。所 以,人们更关注于研究薄膜形态的VO<sub>2</sub>。

一般来说,纯的VO<sub>2</sub>薄膜在68℃左右发生可逆相变<sup>[46]</sup>,相变前后薄膜的电学、 光学性质都发生突变。相变时:薄膜的电阻(率)发生突变,根据制备方法和工 艺参数的不同,其突变程度可以达到2~3个数量级<sup>[47-48]</sup>,有时可以高达4~5个数量 级<sup>[49-50]</sup>;薄膜的光学透过率发生突变,低温时VO<sub>2</sub>薄膜对于红外光具有较高的光 学透过率,但高温时,VO<sub>2</sub>薄膜对红外的光学透过率较小<sup>[51]</sup>。不论是电阻或是光 学透过率都存在突变温度滞后现象。VO<sub>2</sub>的这些特点,使它作为功能材料,在温度 传感、光存储、可变反射率镜和激光防护等领域有广泛应用前景<sup>[52-57]</sup>。

由于VO<sub>2</sub>薄膜相变前后存在红外区透过率变化很大的特性,因此利用这一特性可以制作智能窗,用于建筑物、汽车等的节能。然而要实现应用,必须要使VO<sub>2</sub>薄膜的相变温度降低到接近室温,因此众多研究集中在降低VO<sub>2</sub>的相变温度上。

实验证实,制备方法和工艺的不同会影响VO2薄膜的相变温度。

1974 年,I.Balber用反应溅射的方法,在二氧化钛基底上镀制了相变温度为58℃的膜。1987 年瑞典科学家C.G.Granqvist用反应电子束蒸发方法,在700℃的温度下,在Corning7059 玻璃上镀制了相变温度为58℃的膜。同年美国的F.C.Case用离子束辅助反应蒸发的方式,在蓝宝石基底上镀制了膜,经低氧气氛退火后,相变温度降低到47℃。1990 年,清华大学近代物理系的韩丽瑛用氧离子辅助蒸发和450℃的N<sub>2</sub>气中退火后,在硅基底上镀制了相变温度为54℃的VO<sub>2</sub>薄膜。1998年,兰州物理研究所用磁控溅射法,在硅基底上镀制了相变温度为68℃的VO<sub>2</sub>薄

膜。

掺杂也是降低VO<sub>2</sub>薄膜的相变温度方法之一。通常所用的掺杂元素有Ni、 Mo、W等,每1%的掺杂原子降低温度量为11℃、11℃和28℃<sup>[58]</sup>。但是掺杂会 带来一些不利影响,如会扩大热滞回线宽度而且使相变前后薄膜的光、电特性的 变化量减小。

近年来,还有一种观点认为,过渡金属的金属-半导体的相变过程与载流子浓度具有函数关系,于是把改变相变温度的方向指向通过外场,如外加电场或用灯照射来控制载流子的浓度。1997年,K.Miyano等人<sup>[59]</sup>通过利用外场作用,向钙钛矿结构锰氧化物Pr<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub>注入光生载流子,观察到金属-半导体的触发转变。2000年,Hayato Katsu等人<sup>[60]</sup>制备了(La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>) MnO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub>,发现在400nm以下波长灯源的照射下,随着光生载流子的注入,能降低相变温度。

如果能提高载流子对过渡金属氧化物薄膜的注入效率,就能有效改善薄膜的 相变温度。我们实验室这几年来,通过一系列实验,证实了采用非均匀掺杂的TiO<sub>2</sub> 薄膜能有效地降低光生载流子(光生电子-空穴)的复合,提高载流子的分离效 率。因此,本实验将外场光照控制的方法应用到VO<sub>2</sub>薄膜上。制备了不同掺杂方 式的TiO<sub>2</sub>薄膜和VO<sub>2</sub>薄膜的复合薄膜,对其光照诱发相变的性能进行了考察。

制备VO<sub>2</sub>薄膜的方法很多,其中无机溶胶-凝胶法是一种成本低廉、简单易 行方法,而且成膜的质量较好,热处理工艺参数控制适合,能实现电阻 4~5 个数 量级的突变。因此本实验采用无机溶胶-凝胶的方法制备VO<sub>2</sub>薄膜。

#### 4.2 实验部分

#### 4.2.1 实验原料与化学试剂

TiO2薄膜制备的实验原料与化学试剂参照表 3-1。VO2的制备原料见表 4-1。

#### 4.2.2 实验常用仪器设备

实验常用仪器设备见表 4-2。

1		8 2	
名称	纯度	出厂单位	
五氧化二钒 V2O5	化学纯	天津市大茂化学试剂厂	
蒸馏水 H <sub>2</sub> O	自制		

表 4-1 VO <sub>2</sub> 薄膜的实验原料与化学试剂表	
Table 4-1 The experimental materials and chemical reagents for VO <sub>2</sub> film	

Table 4-2 The conventional apparatus and facilities			
名称	型号	出厂单位	
紫外可见分光光度计	U3010 型	日本 HITACHI	
磁力加热搅拌器	M22/1 型	德国 Framo-Gerratetechnik	
马福炉	48000 型	Furnace 公司	
提拉机	自制		
电化学工作站	CHI 600A 型	上海辰华仪器公司	
管状电炉	SRJK-1-9	南京电炉厂	
真空泵	2X-0.5A	广东真空设备厂	
微控四探针电阻测试仪	D41-11B/ZM	北京七星华创电子股份有限公司	
智能数显温控仪	Traismit 120-130 系列		
加热台	自制		

表 4-2 实验常用仪器及设备 Table 4-2 The conventional apparatus and facilities

#### 4.2.3 VO2薄膜的制备

#### 4.2.3.1 VO2无机溶胶的制备

根据文献<sup>[61]</sup>所述的方法,称取化学纯的V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>的粉末5克,放入一陶瓷坩埚中, 在马弗炉中以8~10℃/min的升温速率加热到900℃,在此温度下保温15~25min, 然后迅速将熔融的V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>倒入200ml的蒸馏水中,同时剧烈搅拌,即可获得黄褐色 的V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>溶胶。

#### 4.2.3.1 VO2薄膜的制备

选用普通载玻片作为基底,将其大小切成 4×2cm 的小片,在稀硝酸溶液中 浸泡两天,取出后洗净,再用洗液浸泡两小时左右,用蒸馏水洗净,然后烘箱烘 干。采用浸渍-提拉法,提拉速度为 2mm/s,提拉好的薄膜在空气中放置数小时 干燥得到凝胶膜。为获得不同厚度的薄膜,可重复上述提拉-干燥过程多次。

将凝胶膜放置在电炉中烘干,升温速率<1℃/min,在150℃下保温2h,得到 干凝胶膜。将干凝胶膜置于真空炉(利用管式电炉和真空泵,真空度为6×10<sup>-2</sup>Pa) 进行热处理,升温速率为2℃/min,保温140min。

#### 4.2.4 VO2复合TiO2薄膜的制备

为了便于测试VO<sub>2</sub>薄膜的电阻变化情况,所以设计VO<sub>2</sub>薄膜在外层。复合薄膜的设计结构为:玻璃/不同掺杂方式的TiO<sub>2</sub>薄膜/VO<sub>2</sub>薄膜。

#### 4.2.4.1 不同掺杂方式的TiO2薄膜的制备

根据第三章研究,这里选择采用掺杂量为 0.5at%的Ag掺杂的TiO<sub>2</sub>薄膜,制备方法见参照 3.2.3 节。

#### 4.2.4.2 VO2复合不同掺杂方式的TiO2薄膜的制备

在上面制备的不同掺杂方式的Ag-TiO<sub>2</sub>薄膜上制备VO<sub>2</sub>薄膜,方法参照 4.2.3 节。

#### 4.2.5 复合薄膜的光学表征

用日立(Hitachi) UV3010紫外-可见分光光度计扫描了不同厚度的复合薄膜在 300~800nm 波长范围内的紫外-可见透过率光谱。

#### 4.2.6 复合薄膜的电化学表征

本实验采用 CHI660A 型电化学工作站分析复合薄膜的开路电压 (Open

Circuit Potential) 电化学性能。

以 ITO 玻璃为基底,复合薄膜的制备按照 4.2.4 节操作。

#### 4.2.7 复合薄膜的电阻-温度变化表征

利用自制的加热台,通过智能数显温控仪控制(精度±0.5%FS1 个字)和 Pt100 热电阻联合控制加热台的升温,加入紫外灯源照射,采用微控四探针电阻 测试仪测试复合薄膜的紫外照射前后的温度-电阻变化情况。图 4-1 给出了装置 的示意图。



图 4-1 电阻-温度测试装置示意图 Figure 4-1 Device for measuring resistance switching

4.3 结果与分析

#### 4.3.1 复合薄膜的紫外-可见透过率

图 4-2 为纯钛薄膜(TT)复合不同层数(1~6 层)的VO<sub>2</sub>的复合薄膜的紫外可见透过率曲线。我们可以看到,复合薄膜对于紫外光的透过率很低,随着VO<sub>2</sub> 层数的增加,对于可见光的透过率逐渐减小,当厚度增加到 6 层的时候,几乎不透过。一层的VO<sub>2</sub>的透过率最高,但是,经过电阻测试,发现相变前电阻值太高,超出了仪器测试范围,所以选择透过率较好的 2 层的VO<sub>2</sub>薄膜与TiO<sub>2</sub>薄膜复合,作为实验样品。



图 4-2 不同层数VO2和TT薄膜复合的透过率曲线



#### 4.3.2 复合薄膜的电化学表征



图 4-3 VO2和不同掺杂方式的Ag-TiO2复合的薄膜的开路电压

Figure 4-3 The Open Circuit Potential vs time of the different doping modes of the composite films

图 4-3 为VO<sub>2</sub>和不同掺杂方式的Ag-TiO<sub>2</sub>复合的薄膜的开路电压图。由图中我 们可以观察到,复合薄膜(AT+VO<sub>2</sub>)、(TT+VO<sub>2</sub>)在紫外激发后都具有正的开 路电压,而复合薄膜(AA+VO<sub>2</sub>)开灯前后开路电压几乎没有变化,维持在零值 附近。而在(AT+VO<sub>2</sub>)、(TT+VO<sub>2</sub>)复合薄膜中观察到的正的开路电压,表明 了光生空穴载流子由TiO<sub>2</sub>层向VO<sub>2</sub>层的注入<sup>[62-63]</sup>。薄膜的开路电压越高,表明其 空穴注入的效率越高。开路电压的顺序有大到小为V<sub>AT+VO2</sub>>V<sub>TT+VO2</sub>>V<sub>AA+VO2</sub>。

#### 4.3.3 复合薄膜的电阻-温度变化性能测试

图 4-4 (a~d)为在紫外激发前后,VO2和不同掺杂方式的Ag-TiO2复合的薄膜的温度-电阻图。其中黑色曲线为没有紫外光源激发时的薄膜的温度-电阻曲线 图,我们可以观察到,在没有紫外光源激发时薄膜的相变温度在 68℃左右,具有 温度滞后现象,相变前后电阻变化了接近 4 个数量级,说明采用无机溶胶-凝胶 法制备的VO2薄膜具有良好的相变性能。



4a







图 4-4(a~c) VO<sub>2</sub>和不同掺杂方式的Ag-TiO<sub>2</sub>复合的薄膜,在紫外激发前后的温度-电阻图,其中a:(AA+VO<sub>2</sub>),b:(AT+VO<sub>2</sub>),c:(TT+VO<sub>2</sub>)

Figure 4-4 (a~c) The compare of the resistance switching property of four different composite films under and without UV irradiation, a:  $(AA+VO_2)$ , b:  $(AT+VO_2)$ , c:  $(TT+VO_2)$ 

图中的红色曲线为加入紫外光源激发时的温度-电阻曲线。对比四幅图中的

曲线,可以观察到,复合薄膜(AA+VO<sub>2</sub>),在灯照前后,相变曲线几乎没有变化,而其它三种薄膜在紫外照射后,相变温度有不同程度的下降,其中复合薄膜(AT+VO<sub>2</sub>)下降约 3.5℃,复合薄膜(TT+VO<sub>2</sub>)下降约 1.5℃。因此相变温度降低程度的顺序为,△T<sub>AT+VO2</sub>>△T<sub>TT+VO2</sub>>△T<sub>AA+VO2</sub>,这个结果和开路电压结果相一致。

#### 4.4 讨论

通过开路电压的实验,我们发现复合薄膜的开路电压为正值,并且大小不同, 其顺序为 $V_{AT+VO2}$ > $V_{TT+VO2}$ > $V_{AA+VO2}$ ,这说明几种复合薄膜的空穴对 $VO_2$ 薄膜的注 入效率是不同的,开路正电压越大,表明空穴的注入效率越高。在电阻温度测试 的结果中,可以观察到光致电阻相变温度降低的顺序为 $\Delta T_{AT+VO2}$ > $\Delta T_{TT+VO2}$ > $\Delta$  $T_{AA+VO2}$ ,这一结果同开路电压的结果是一致的,说明空穴注入效率越高,对于 相变温度降低的效果越明显。

在这里由于紫外光是由通过先玻璃-TiO<sub>2</sub>薄膜底层-TiO<sub>2</sub>薄膜表层-VO<sub>2</sub>层的 方向照射,在前面我们提到,TiO<sub>2</sub>存在的金属Ag会对紫外光有一定的阻挡作用, 从而会影响TiO<sub>2</sub>薄膜的光生载流子的总产量,从一定程度上降低了光生空穴的数 量。因此在这里,三种复合膜中的TiO<sub>2</sub>薄膜的光生载流子的产量为TT>>AT>AA。

我们可以发现,AT的光生载流子的总量不是最多的,但在第三章中,我们已经证实了,非均匀掺杂的TiO2薄膜具有较好的电荷分离效果,其中,AT这种掺杂方式,表面的空穴富集量最大,因此在AT复合VO2薄膜的界面空穴富集。所以总体效果仍是空穴注入效率最好,而开路电压实验也证实了这一点。因此与VO2复合,在紫外激发下,对相变温度降低的效果最明显。

而 AA 这种掺杂方式,从光生载流子产量和分离效率都是最差的,不如纯钛 TT,开路电压比 TT 差,空穴的注入效率低,开路电压观察不到明显的变化,对 于相变温度的影响也极为微弱。

#### 4.5 结论

用无机溶胶-凝胶法配合真空热处理制备了相变性能良好的VO<sub>2</sub>薄膜,并将 其与采用层层控制提拉工艺的不同掺杂方式Ag-TiO<sub>2</sub>薄膜进行复合。利用电化学

工作站测试了集中复合薄膜的开路电压,利用微控型四探针电阻仪、智能数显温 控仪和自制的加热平台,测试了紫外激发前后复合薄膜的相变性能变化。

复合薄膜的开路电压测试,观察明显的正电压,说明空穴向VO2薄膜注入。
 并且开路电压大小顺序为V<sub>AT+VO2</sub>>V<sub>TT+VO2</sub> >V<sub>AA+VO2</sub>, AT复合VO2的开路电压最大,说明其空穴注入效率最好。

 空穴注入能降低VO2薄膜的相变温度,空穴注入的量越高,温度降低的程度越大,薄膜相变温度降低的顺序为△T<sub>AT+VO2</sub>>△T<sub>TT+VO2</sub>>△T<sub>AA+VO2</sub>,AT复合VO2 薄膜的效果最好。

## 第五章 影响VO2复合薄膜相变的机理探讨

5.1 VO2的晶体结构



图5-1 VO<sub>2</sub>的四方金红石结构: 空心圆代表O<sup>2-</sup>, 实心圆代表V<sup>4+</sup> Figure5-1 Tetragonal rutile structure of VO<sub>2</sub>:open circles O<sup>2-</sup> with orientation of *p<sub>x</sub>* orbitals, closed circles V<sup>4+</sup>



图5-2 VO2的单斜结构及其与四方结构的关系

Figure5-2 Monoclinic structure of VO<sub>2</sub> and its relation ship to the rutlie structure VO<sub>2</sub>薄膜的相变特性与其晶体结构是密不可分得<sup>[64]</sup>,图5-1和图5-2给出二氧 化钒高温相和低温相的结构。VO<sub>2</sub>薄膜在68℃发生相变,伴随着这个相变,二氧 化钒晶体结构也随之发生变化。高温时,VO2为四角金红石(P42/mm)结构,V<sup>4+</sup>离 子占据*bcc*体心位置,沿着*c*轴V-V原子距离相等,较大的O<sup>2-</sup>离子绕着V<sup>4+</sup>排在八面 体形成一个密排的六方。低温时,VO2为单斜对称的畸变的金红石结构(P21/C)。 处在体角V<sup>4+</sup>沿金红石的*c*轴位移,以更近的间隙形成V<sup>4+</sup>对,V-V距离交替为大值 和小值,V-V对稍微偏斜于单斜的*a*轴,这使得单斜的尺寸变为两倍,导致各向 异性的1%体积变化。因此,一般认为二氧化钒在68℃的相变属于一级相变,相 变时仅仅发生细微的原子移动。

#### 5.2 纯VO2的相变



图 5-3 VO<sub>2</sub>从四方金红石结构(a)相变到单斜结构(b)时的能带的结构变化 Figure5-3 The change of energy band of rutlie structure transform to monoclinic structure of VO<sub>2</sub>

关于VO<sub>2</sub>金属-半导体相变机理的解释,被广泛接受的是Goodenough<sup>[65]</sup>在 1971年提出的。应用晶体场和分子轨道理论,提出相变中存在两种不同的机制: 反铁电-顺电相变和V-V键共价-金属相变。

前面我们提到,VO<sub>2</sub>在高温相的四方金红石结构中,V<sup>4+</sup>位于氧八面体的中 心,O<sup>2-</sup>的P<sub>π</sub>轨道和V<sup>4+</sup>的3d<sub>π</sub>轨道杂化形成一个窄的阳离子–阴离子–阳离子反键 轨道π\*和一个宽的成键轨道π,而剩余的V<sup>4+</sup>的一个3d轨道就形成平行于*c*轴的反 键d<sub>/</sub>轨道。图5-3给出了VO<sub>2</sub>从金属转变为半导体相时能级的变化。在四方相中,π\* 和半充满的d<sub>/</sub>轨道部分重叠,费米能级位于它们之间的一个位置,因此高温VO<sub>2</sub> 显示金属性。温度降低时,晶格发生畸变,原来位于晶胞体心的V<sup>4+</sup>离子发生移 动,形成的V-V键不再平行于原来的*c*轴,这样,由于V-V键变强,V-O杂化发生 改变,π\*能级上升,高于费米能级,d<sub>/</sub>带分裂成一个空带和一个满带,之间存在 着一个约0.7eV的能隙,从而形成半导体结构。

由于在晶体结构中,阳离子从它所在的晶格点中心向一个或更多的阴离子位 移是一种铁电型畸变,VO<sub>2</sub>的低温相变结构特征表明是反铁电畸变,因此,VO<sub>2</sub>从 高温到低温的转变是顺电-铁电畸变。

此外,通过测量得到V-V键长的变化表明了从金属键向共价键的转变。在四 方金红石结构中,V-V之间距离相等,为287pm,d电子为所有的金属原子所共有, 形成金属键,具有导体性质。畸变的单斜结构中,最近邻的钒原子之间的距离由 287pm变为265pm,在沿着氧八面体和相邻两个八面体共边连接成长链的方向形 成V-V,距离按265pm和312pm的长度交替变化,d电子都定域在这些V-V键上, 形成共价键,造成了在沿*c*轴方向上VO<sub>2</sub>不再具有金属的导电性。

#### 5.3 影响VO2相变的因素

#### 5.3.1 微观结构对VO2的相变的影响

通过不同的制备方法,热处理条件,会影响薄膜的微观结构,而VO<sub>2</sub>薄膜的 微观结构对于相变有直接影响,如薄膜晶粒的大小不同或者晶粒的取向不同,又 或者晶粒之间间隙不同,都会造成薄膜相变过程都不一样。

Christophe Petit<sup>[66]</sup>用溅射法制取非取向生长和取向生长的两种VO2晶态膜, 结果表明,虽然两种薄膜的相变温度基本相同,但是取向生长的薄膜的热滞回线 相比非取向生长的VO2薄膜来说宽度窄而且对称性好。沈楠<sup>[67]</sup>等人,通过控制溅 射沉积参数,再经还原性气氛退火,制备了纳米的VO2颗粒,相变温度降低到34 ℃。

#### 5.3.2 掺杂对VO2相变的影响

掺杂是一种有效的降低VO<sub>2</sub>薄膜相变温度的手段。掺杂非金属离子F<sup>-</sup>和高价 金属离子W<sup>6+</sup>、Mo<sup>6+</sup>等离子能降低VO<sub>2</sub>的相变温度。

F的引入<sup>[68]</sup>,形成VO<sub>2-x</sub>F<sub>x</sub>体系,F<sup>-</sup>代替O<sup>2-</sup>之后产生了一个额外的未配对d电子,因此这个多的d电子进入3d价带中,能减小VO<sub>2</sub>中d//的能隙宽度,从而降低相变温度。

Mo<sup>6+[69]</sup>掺杂,其中的Mo只能以Mo<sup>6+</sup>替代V<sup>4+</sup>的位置,以V<sub>1-x</sub>Mo<sub>x</sub>O<sub>2</sub>形式存在。 在晶体中就会形成一种杂质缺陷Mo<sup>--</sup>V,相当于一个+2 价离子上松弛地束缚着 两个电子,容易被电离,其可电离的负电荷所处的局域能级显然将位于VO<sub>2</sub>的导 带以下的禁带中,能使禁带宽度变窄。使VO<sub>2</sub>的电阻突变温度降低。

此外,金属离子取代V<sup>4+</sup>,会影响V-V键,对相变前后的晶格都会造成畸变 影响,影响能级的变化,其中的变化比较复杂。如掺杂Cu<sup>2+[70]</sup>,开始随Cu<sup>2+</sup>浓度 的增加,VO<sub>2</sub>薄膜的相变温度降低,当Cu<sup>2+</sup>浓度达到一定值之后,其相变温度随 浓度的升高而迅速上升。这就是由于不同浓度下,对应的结构畸变和能级变化不 同导致了对于相变温度不同的影响。

但是由于金属离子掺杂会引起VO2晶格畸变,所以虽然能降低VO2的相变温度,但同时掺杂会降低薄膜相变前后的光、电特性的变化量,如掺杂后相变前后 电阻率的改变量减小。

#### 5.3.3 外加场对VO2相变的影响

还有一种观点认为,过渡金属氧化物的金属相-绝缘相的相变过程与载流子浓度具有函数关系,于是把改变相变温度的方向指向通过外场,如外加电场或用灯照射来控制载流子的浓度。

非均匀控制掺杂的TiO<sub>2</sub>薄膜,以Ag掺杂TiO<sub>2</sub>的AT掺杂方式为例,在第三章 中已经证实这种掺杂方式,在紫外灯源照射下,能使TiO<sub>2</sub>薄膜的光生电子-空穴 有效分离且效率最高,并能在TiO<sub>2</sub>的表层形成富集的空穴。

VO<sub>2</sub>之所以具有半导体的性质,是由于相变时VO<sub>2</sub>的V原子位移,引起能级 变化,原来的部分充满电子的d//带分裂成一个空带和一个满带并形成一个约 0.7eV的能隙,从而形成半导体结构,其中d//带分裂成的空带相当于半导体中的 导带,d//带分裂成的满带相当于半导体中的价带,中间 0.7eV的能隙相当于半导 体的禁带宽。

由于d<sub>//</sub>带分裂成的空带和满带中的能隙并不是很宽,电子可以因为热运动从 满带跳入空带,使VO<sub>2</sub>薄膜具有一定的导电性,但是在由于热运动跃迁的电子的 量是有限的,所以低温下VO<sub>2</sub>薄膜的电阻值一般较大在 10<sup>5</sup>~10<sup>2</sup>之间(不同的制 备工艺和薄膜厚度、粒径大小,使得低温相变前VO<sub>2</sub>的电阻值有所不同)。

将AT薄膜与VO<sub>2</sub>薄膜复合,在紫外光源激发下,将在TiO<sub>2</sub>薄膜和VO<sub>2</sub>的界面 形成一个富集的空穴层,相当于给VO<sub>2</sub>加入了一个外加电场。在存在外加电场的 作用时,会引起半导体薄膜中价带的电子向高能级的导带运动而传导电流,同时 价带中的电子不断的递补空穴的位置,好像空穴也在价带中向低能级运动,表现 起来就像是向半导体薄膜注入了空穴载流子。所以,对于VO<sub>2</sub>的d<sub>/</sub>带来说,外电 场有利于的满带(相当于价带)的电子向空带(相当于导带)的跃迁,从而有利 降低VO<sub>2</sub>薄膜的相变温度。

对于AT和TT薄膜来说,AT表面的空穴浓度高于TT,所以AT对于VO<sub>2</sub>薄膜相 变温度影响的程度要大于TT。

通过非均匀控制掺杂TiO<sub>2</sub>薄膜和VO<sub>2</sub>薄膜的复合,将外加光场的作用变为电场的作用,进而改变VO<sub>2</sub>薄膜的相变。

由于外加场并不影响VO<sub>2</sub>本身的晶格,所以作用前后,不会降低VO<sub>2</sub>相变前 后光、电参数变化的数量级。

#### 5.4 小结

从VO<sub>2</sub>薄膜的结构以及能带方面,分析了影响薄膜相变的因素。控制薄膜制备参数来改变薄膜的微观结构,或者掺杂都会影响薄膜的相变。而通过外场控制, 也是一种有效的改变VO<sub>2</sub>相变性能的方式,通过非均匀控制掺杂TiO<sub>2</sub>薄膜和VO<sub>2</sub> 薄膜的复合,利用TiO<sub>2</sub>薄膜将外加光场的作用变为电场作用于VO<sub>2</sub>薄膜,进而影 响VO<sub>2</sub>薄膜的相变。

#### 第六章 结论与展望

#### 6.1 结论

本课题采用溶胶一凝胶法通过分层控制工艺制备了银离子非均匀掺杂的 TiO<sub>2</sub>薄膜及VO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>的复合薄膜。通过对银离子非均匀掺杂的TiO<sub>2</sub>薄膜的光电流 谱、线性伏安图谱、阻抗图谱和光催化活性等性能的研究,探讨了掺杂TiO<sub>2</sub>薄膜 光生载流子的分离效果,并探讨了非均匀控制金属离子掺杂增强TiO<sub>2</sub>薄膜电荷分 离效率,光致导体化的机理。另外,进一步将银离子非均匀掺杂的TiO<sub>2</sub>薄膜与 VO<sub>2</sub>薄膜复合,利用外加紫外光源照射影响VO<sub>2</sub>薄膜的相变。

结果显示:

 采用溶胶-凝胶法通过分层控制工艺制备了银离子非均匀掺杂的TiO<sub>2</sub>薄膜,通过银离子非均匀掺杂的方式(包括底部控制掺杂AT和表面控制掺杂TA)可以明显提高薄膜的光生载流子分离效率,同时也有利于提高薄膜的光催化活性。体相均匀控制掺杂方式(AA)光生载流子的分离效率并不比纯TiO<sub>2</sub>(TT) 薄膜好,但是仍然能稍微提高薄膜的光催化活性。

2. 银离子在TiO<sub>2</sub>薄膜中经过热处理转变为金属银,与TiO<sub>2</sub>颗粒接触形成肖特 基势垒,能有效捕获电子。金属银在非均匀控制掺杂的薄膜存在浓度梯度,因此 肖特基势垒也呈浓度梯度分布,非均匀控制掺杂的薄膜(AT、TA)的电化学实 验结果显示这种方式的薄膜具有较好的长程电荷分离效率。对于非均匀掺杂的 TiO<sub>2</sub>薄膜,较高的电荷分离效率能一定程度降低红外线的透过率。

務杂量对于薄膜的电荷分离效率具有较大影响,实验表明最佳掺杂量(对于AT和TA)为: n<sub>Ag</sub>/n<sub>Ti</sub>=0.5。

 采用溶胶 - 凝胶法制备了VO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>不同掺杂方式的薄膜,其中AT复合 VO<sub>2</sub>的复合方式,在紫外激发下对VO<sub>2</sub>薄膜相变影响的效果最大。

5. VO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>不同掺杂方式的薄膜的电化学开路电压显示,AT复合VO<sub>2</sub>的复合方式开路电压最大。这种复合薄膜界面空穴的富集量最大,因此对VO<sub>2</sub>薄膜起到的电场作用最强,对相变的影响力也最大。

#### 6.2 创新点

1. TiO2薄膜具有阻热能力,控制掺杂Ag的TiO2薄膜光致电荷分离效率增强,

增加薄膜的阻热能力。

2. 紫外照射对VO2复合TiO2薄膜相变具有微调作用。

#### 6.3 展望

1. 进一步探索能大幅度增强非均匀掺杂TiO2催的薄膜光生载流子数量和电荷分离效率的掺杂元素。

2. 进一步探索VO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>相变机理,提高通过光场控制VO<sub>2</sub>相变的能力。

3. 探索其他的光致阻热的方法和机理。

#### 参考文献

[1] 王伟, 付立伟, 等. 节能型镀膜玻璃概述. 玻璃, 2002(1): 43-45

[2] 周婷婷, 陈宏俊. 高性能低辐射玻璃的研究进展及应用. 国外建材科技, 2004 (3): 40-42

[3] 姚寿山, 孔令辉. 低辐射镀膜玻璃及其应用. 材料开发与应用,2002(06):38-42

[4] R. J. Martín-Palma, L. Vázquez, J. M. Martínez-Duart and Malats-Riera. Silver-based low emissivity coatings for architectural windows : Optical and structural properties. Solar Energy Materials & Solar Cells, 1998(53): 55-66

[5] 姜燮昌. 低辐射膜玻璃的最新进展. 真空, 2003(02): 1-6

[6] 董镛. 低辐射(Low-E)镀膜玻璃的市场前景(下篇). 真空, 1999(04): 45-47

[7] Schaefer C, Brauer G, Szczybowski J. Low emissivity coatings on architectural glass. Surface and Coatings Technology, 1997 (93): 37-45

[8] 鲁大学. 中空玻璃节能特性的影响因素分析. 建筑节能, 2004(05): 41-44

[9] 陈玉梅, 李成安. 真空玻璃与节能. 保温材料与建筑节能, 2002(05): 32-35

[10] Morin F J. Oxide which show a metal to insulator transition at the neel temperature [J]. Phys. Review. Letter, 1959(3): 34-36

[11] 廖世明, 柏谈论. 国外钒冶金(第1版)[M]. 北京: 冶金工业出版社. 1985.

[12] 查子忠, 王骐, 李学春等. VO<sub>2</sub>薄膜对TEACO2 激光响应特性的实验研究[J]. 光学学报, 1996(8): 1173-1176

 [13] Fabien Béteille, Léo Mazerolles, Jacques Livage. Microstructure and metal-insulating transition of VO<sub>2</sub> thin films, Material Research Bulletin, 1999(34): 2177-2184

[14] 陈丹平,姜雄伟,朱从善. Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Li<sub>2</sub>O玻璃的热致变色研究. 物理学报, 2001(50):1501-1506

[15] 黄元元, 黄祥成. 智能窗口镀膜. 应用光学, 2000(06): 36-41

[16] 赵鹏. 致变色材料在建筑节能窗上的应用. 保温材料与建筑节, 1998(12):29-31

[17] 陈长琦,朱武,干蜀毅. 二氧化钒薄膜制备及其相变机理研究分析. 真空科

#### 学与技术, 2001(21): 452-456

[18] T.T.Y. Tan, D. Beydoun, and R. Amal. Photocatalytic reduction of Se(VI) in aqueous solution in UV/TiO<sub>2</sub> system: kinetic modeling and reaction mechanism. The Journal of Physical Chemistry B, 2003 (107): 4296-4303

[19] Yong Hong Wang, Ting Fang Tian, Xing Qin Liu, Guang Yao Meng. Titania membrane preparation with chemical stability for very hash environments applications. Journal of Membrane Science, 2006 (280): 261-269

[20] Wakana Kubo, Tetsu Tatsuma. Photocatalytic remote oxidation with various photocatalysts and enhancement of its activity. Journal of Materials Chemistry, 2005 (15): 3104-3108

[21] 徐伟, 李新军, 郑少健, 王俊刚. 锰离子控制掺杂二氧化钛薄膜光催化活性 增强的机理探讨. 高等化学学报, 2005(26): 2297-2301

[22] Koji Nagashima, Hisao Kokusen, Norieda Ueno, Ayako Matsuyoshi, Tomomi Kosaka, Miki Hasegawa, Toshihiko Hoshi, Kohki Ebitani, Kiyotomi Kaneda, Hirofumi Aritani and Sadao Hasegawa. Preparation of Highly Dispersed Cu on TiO<sub>2</sub>

Using Cu(II) Complexes. Chemistry Letters, 2000(29): 264-265

[23] Veronica Vamathevan, Helen Tse, Rose Amal, Gary Low, Stephen McEvoy.
Effects of Fe<sup>3+</sup> and Ag<sup>+</sup> ions on the photocatalytic degradation of sucrose in water.
Catalysis Today, 2001 (68): 201-208

[24] K. Madhusudan Reddy, Debanjan Guin, Sunkara V. Manorama, A. Ramachandra Reddy. Selective synthesis of nanosized TiO<sub>2</sub> by hydrothermal route: Characterization, structure property relation, and photochemical application. Journal of Materials Research, 2004 (19): 2567-2575

[25] Natarajan Sasirekha, Sheikh John Sardhar Basha and Kannan Shanthi.Photocatalytic performance of Ru doped anatase mounted on silica for reduction of carbon dioxide. Applied Catalysis, B: Environmental, 2006 (62): 169-180

[26] H. Yamashita, M. Honda, M. Harada, Y. Ichihashi, M. Anpo, T. Hirao, N. Itoh, N. Iwamoto. Preparation of Titanium Oxide Photocatalysts Anchored on Porous Silica Glass by a Metal Ion-Implantation Method and Their Photocatalytic Reactivities for the Degradation of 2-Propanol Diluted in Water. Journal of Physical Chemistry B,

1998 (102): 10707-10711

[27] Ying Yang, Xin-jun Li, Jun-tao Chen, Liang-yan Wang, Effect of doping mode on the photocatalytic activities of Mo/TiO<sub>2</sub>. Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry, 2004 (163): 517-522

[28] Chun He, Ya Xiong, Jian Chen, Changhong Zha and Xihai Zhu.

Photoelectrochemical performance of Ag–TiO<sub>2</sub>/ITO film and photoelectrocatalytic activity towards the oxidation of organic pollutants. Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry, 2003 (157): 71-79

[29] J.C. Colmenares, M.A. Aramendia, A. Marinas, J.M. Marinas, F.J. Urbano. Synthesis, characterization and photocatalytic activity of different metal-doped titania systems. Applied Catalysis, A: General, 2006 (306): 120-127.

[30] Veronica Vamathevan, Rose Amal, Donia Beydoun, Gary Low, Stephen McEvoy.
Photocatalytic oxidation of organics in water using pure and silver-modified titanium dioxide particles. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2002 (148): 233-245

[31] Wenxin Dai, Xuxu Wang, Ping Liu, Yiming Xu, Guangshe Li, Xianzhi Fu.
Effects of electron transfer between TiO<sub>2</sub> films and conducting substractes on the photocatalytic oxidation of organic pollutants. Journal of Physical Chemistry B, 2006 (110): 13470-13476

[32] Anil Kumar, Arvind Kumar Jain. Photophysics and photochemistry of colloidal CdS–TiO<sub>2</sub> coupled semiconductors - photocatalytic oxidation of indole. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2001 (165): 265-273

[33] Baifu Xin, Liqiang Jing, Zhiyu Ren, Baiqi Wang. Honggang Fu. Effects of simultaneously doped and deposited Ag on the photocatalytic activity and surface states of TiO<sub>2</sub>. Journal of Physical Chemistry B, 2005 (109): 2805-2809

[34] A. Duran, J.M. Fernandez Navarro, P. Casariego, A. Joglar. Optical properties of glass coatings containing Fe and Co. Journal of Non-Crystalline Solids, 1986(82):391-399

[35] Jiaguo Yu, Jianfeng Xiong, Bei Cheng, Shengwei Liu. Fabrication and characterization of Ag–TiO<sub>2</sub> multiphase nanocomposite thin films with enhanced

photocatalytic activity. Applied Catalysis, B: Environmental, 2005 (60): 211-221
[36] S. Zhang, D. Jiang, and H. Zhao. Development of Chemical Oxygen Demand
On-Line Monitoring System Based on a Photoelectrochemical Degradation Principle.
Environmental Science & Technology, 2006 (40): 2363-2368.

[37] Shanqing Zhang, William Wen, Dianlu Jiang, Huijun Zhao, Richard John,
Gregory J. Wilson, Geoffrey D. Will. Photoelectrochemical characterisation of TiO<sub>2</sub>
thin films derived from microwave hydrothermally processed nanocrystalline colloids.
Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry, 2006 (179): 305-313.
[38] S. Ningshen, U. Kamachi Mudali, G. Amarendra, P. Gopalan, R.K. Dayal, and
H.S. Khatak. Hydrogen effects on the passive film formation and pitting susceptibility
of nitrogen containing type 316L stainless steels. Corrosion Science, 2006 (48):
1106-1121

[39] Baifu Xin, Zhiyu Ren, Peng Wang, Jia Liu, Liqiang Jing and Honggang Fu.
Study on the mechanisms of photoinduced carriers separation and recombination for Fe<sup>3+</sup>–TiO<sub>2</sub> photocatalysts. Applied Surface Science, 2007 (253): 4390-4395
[40] Jialin Li, Li Liu, Ying Yu, Yiwen Tang, Huanlun Li and Feipeng Du. Preparation of highly photocatalytic active nano-size TiO<sub>2</sub>–Cu<sub>2</sub>O particle composites with a novel electrochemical method. Electrochemistry Communications, 2004 (6): 940-943.
[41] Kambala Venkata Subba Rao, Bernadette Lavédrine, Pierre Boule. Influence of metallic species on TiO<sub>2</sub> for the photocatalytic degradation of dyes and dye intermediates. Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry, 2003 (154): 189-193.

[42] Suchitra Sen, S. Mahanty, S. Roy, O. Heintz, S. Bourgeois, D. Chaumont.
Investigation on sol–gel synthesized Ag-doped TiO<sub>2</sub> cermet thin films. Thin Solid
Films, 2005 (474): 245-249

[43] Heinz Gerischer, Adam Heller. Photocatalytic Oxidation of Organic Molecules at TiO<sub>2</sub> Particles by Sunlight in Aerated Water. Journal of the Electrochemical Society, 1992(139): 113-118

[44] Nick Serpone. Relative photonic efficiencies and quantum yields in heterogeneous photocatalysis. Journal of Photochemistry and Photobiology, A:

Chemistry, 1997, (104): 1-12

[45] Guillermo Guzman, Fabien Beteille, Roger Morineau, Jacques Livage. Electrical switching in VO<sub>2</sub> sol-gel films. Journal of materials chemistry, 1996(6): 505-506
[46] 文友. 钒的资源、应用、开发与展望. 稀有金属与硬质合金[J], 1996(124): 51-54

[47] M Nagashima, H Wada, AFM observation for the oxygen deficiency effect on the surface morphology of VO<sub>2</sub> thin films. Journal of Crystal Growth, 1997(179):

539-545

[48] Fabien Beteille, Leo Mazerolles, Jacques Livage. Microstructure and Metal-insulating transition of VO<sub>2</sub> thin film [J]. Materials Research Bulletin, 1999 (34): 2177-2184

[49] H Bialas, A Dillenz, H Downar, P Ziemann. Epitaxial relationships and electrical properties of vanadium oxide films [J]. Thin Solid Films, 1999(338): 60-69

[50] H J Schlag, W Scherber. New sputter process for VO<sub>2</sub> thin films and examination with MIS-elements and C-V-measurements [J]. Thin Solid Films, 2000(366): 28-31

[51] R T Kivaisi, M Samiji. Optical and electrical properties of vanadium dioxide films prepared under optimized RF sputtering conditions [J]. Solar Energy Material and Solar Cell, 1999(57): 141-152

[52] Masato Tazawa, Ping Jin, Kazuki Yoshimura, Takeshi Miki, Sakae Tanemura. New material design with  $V_{1-x}W_xO_2$  film for sky radiator to obtain temperature stability [J]. Solar Energy, 1998 (64): 3-7

[53] J. Verkelis, Z, Bliznikas, K. Breivé, V. Dikinis, R. Šarmaitis. Vanadium oxides thin films and fixed-temperature heat sensor with memory[J]. Sensors and Actuators A: Physical, 1998(68):338-343

[54] 陈长虹, 易新建, 张静, 等. 基于VO<sub>2</sub>薄膜非制冷红外探测器性能研究[J]. 红外与毫米波学报, 2001 (20): 136-138

[55] 李华高,杨子文,刘爽. 非制冷红外探测器用于WOx薄膜的制备[J]. 半导体光电,2001(22):38-40

[56] Mark A. Richardson, John A. Coath. Infrared optical modulators for missile testing[J]. Optics & Laser Technology, 1998 (30): 137-140

[57] V. Yu. Zerov, Yu. V. Kulikov, V. N. Leonov, V. G. Malyarov, I. A. Khrebtov, I. I. Shaganov. Features of the operation of a bolometer based on a vanadium dioxide film in a temperature interval that includes a phase transition [J]. Journal of Optical Technology, 1999(66): 387-390.

[58] Masaharu Fukuma, Sakae Zembutsu, Shintaro Miyazawa. Preparation of VO<sub>2</sub>
thin film and its direct optical bit recording characteristics Applied Optics, 1983(22):
265

[59] K. Miyano, T. Tanaka, Y. Tomioka and Y. Tokura. Photoinduced Insulator-to-Metal Transition in a Perovskite Manganite. Phys. Rev. Lett, 1997 (78): 4257-4260

[60] Hayato Katsu, Hidekazu Tanaka, and Tomoji Kawai. Photocarrier injection effect on double exchange ferromagnetism in (La, Sr)MnO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> heterostructure, Applied Physics Letters, 2000(76): 3245-3247

[61] 尹大川, 许念坎, 刘正堂, 张晶宇,郑修麟. VO<sub>2</sub>薄膜的主要制备工艺参数研 究. 功能材料, 1997(29): 52-55

[62] Y. Muraok, T. Muramatsu, Z. Hiroi. Photogenerated carrier injection to an n-type copper oxide superconductor. Thin Solid Films, 2005(486): 82-85

[63] T. Muramatsu, Y. Muraoka, T. Yamauchi, J. Yamaura, Z. Hiroi. Photocarrier injection to perovskites manganites. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2004 (787-788): 272-276

[64] 申文. 无机化学丛书. 科学出版社, 1998(8): 224-228

[65] Goodenough J. The Two Components of the Crystallographic Transition in VO<sub>2</sub>.

J. Solid State Chemistry, 1971(3): 490

[66] Christophe Petit, Jean-Marc Frigerio, Michel Goldmann. Hysteresis of the metal-insulator transition of VO<sub>2</sub> evidence of the influence of microscopic texturation Journal of Physics: Condensed Matter, 1999(11): 3259-3264

[67] 沈楠, 王双保, 黄光, 李毅, 易新建. 低温热致变色VO<sub>2</sub>薄膜的制备及应用. 电子·激光, 2005(10): 1127-1130

[68] W. Burkhardt, T. Christmann, S. Franke, W. Kriegseis, D. Meister, B.K. Meyer,

W. Niessner, D. Schalch, A. Scharmann. Tungsten and fluorine co-doping of VO2

films. Thin Solid Films. 2002 (402): 226-231

[69] 徐时清, 赵康, 谷臣清, 马红萍, 方吉祥. 掺杂VO<sub>2</sub>相变薄膜的电阻突变特性研究. 硅酸盐学报, 2002 (30): 637-640

[70] Songwei Lu, Lisong Hou, Fuxi Gan. Synthesis and Phase Transition of Cu<sup>2+</sup> Ion

Doped VO<sub>2</sub> Thin Films[J]. Journal of Materials Science Letters, 1996(15): 856-857

# 攻读硕士学位期间发表论文情况

以第一作者撰写的论文:

1) Jinyu Zheng, Hua Yu, Xinjun Li, Shanqing Zhang, Enhanced photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> nano-structured thin film with a silver hierarchical Configuration, *Catalysis Communications* (SCI), in review.

2)郑金玉, 李新军等, 光致微调型Ag-TiO2/VO2复合薄膜的研究, 准备投稿中

专利:紫外光辅助智能微调阻热复合薄膜,撰写中

## 致 谢

在中科院广州能源研究所,我度过了人生中重要的硕士阶段,也遇到了一位 值得我尊敬的导师,李新军研究员。在这里,首先要衷心的感谢您,是您将我带 入全新的光催化、功能材料的研究领域,并指引了正确的方向,拓展了我的学识。 在三年的学习生活中,您给了我无私的教诲、关心和帮助,没有您的指导,我的 实验、论文无法顺利完成。您严谨的科学态度、孜孜以求的治学精神、执着的事 业心和渊博的学识都给我们学生留下了深刻的印象,使我受益匪浅,谨此特向导 师以最诚挚的谢意!

在我实验研究过程中,本实验室的郑少健高级工程师、冯满枝工程师给予我 热情地指导和帮助,在此由衷的感谢你们!

感谢广州能源所得各位领导、各位老师、各职能部门,是你们的关心、帮助 为我们营造了良好的学习、生活和科研环境。

感谢广州能源所主管研究生工作的余颖琳老师和张韵老师,感谢你们在我的 日常学习、生活中给我的关心和帮助!

非常感谢实验室的师兄徐伟、王俊刚、岑继文、刘良军、樊俊林、于华,同 学王彦明等我所有的同学以及师弟田玉华、师妹张玉媛,谢谢你们对我的帮助和 支持!

最后我要深深的感谢我的父母,是你们的关心与支持,让我能够顺利地完成 学业!

感谢所有关心和帮助过我的人,祝你们一生平安!

郑金玉

#### 2007年05月