

TiO₂/SiO₂ 多层膜的带隙结构及光催化性能

张 雪^{1,2} 李玉平^{1,2} 韩培德^{1,2} 关慧欢^{1,2} 张彩丽^{1,2} 张瑞珍^{1,2}

(¹ 太原理工大学材料科学与工程学院, 山西 太原 030024
² 太原理工大学新材料界面科学与工程教育部重点实验室, 山西 太原 030024)

摘要 利用传输矩阵法设计了由 SiO₂、TiO₂ 组成的多层膜高透射率光子晶体结构,并分析了其透射谱特性,根据等效层原理改变多层膜一维光子晶体的自身结构来提高通带内特征波长附近的透射率,获得了最佳结构参数。研究表明,当晶格参数为 150 nm,填充比为 0.346,周期数为 6 时,400 nm 波长附近吸收带处的透射率最低也可达 96.5%,并且不论是 TM 模式还是 TE 模式,入射角在 0°~45°范围内仍保持高的透射率,该结构可望用于空气净化装置以提高 SiO₂、TiO₂ 光催化剂的光催化效率。

关键词 薄膜; SiO₂/TiO₂ 多层膜; 传输矩阵法; 透射率; 光催化

中图分类号 O431.2; O734 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/AOS201232.0716001

Band Gap Properties and Photocatalytic Activities of TiO₂/SiO₂ Multilayer Film

Zhang Xue^{1,2} Li Yuping^{1,2} Han Peide^{1,2} Guan Huihuan^{1,2}
Zhang Caili^{1,2} Zhang Ruizhen^{1,2}

¹ College of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology,
Taiyuan, Shanxi 030024, China

² Key Laboratory of Interface Science and Engineering in Advanced Materials, Ministry of Education,
Taiyuan University of Technology, Taiyuan, Shanxi 030024, China

Abstract By using the transfer-matrix method, the multilayer films of photonic crystal composed of SiO₂ and TiO₂ with high-transmissivity are designed. The characteristics of transmission spectra of the multilayer films are studied. Based on the theory of equivalent layer, the structure of photonic crystal is modified to improve the transmittance in the pass band around specific wavelength, and the optimal parameter is obtained. The results indicate that the minimum transmittance of the optimal structure with lattice parameter of 150 nm, filling ratio of 0.346 and periodicity of 6, is also up to 96.5% at 400 nm. No matter the incident wave is TM model or TE model, the transmittance do not change significantly, when the incident angles changes from 0° to 45°. The structure can be used for air purification device to improve the photocatalytic efficiency of SiO₂ and TiO₂ films.

Key words thin films; SiO₂/TiO₂ multilayer films; transfer-matrix method; transmittance; photocatalysis

OCIS codes 160.4760; 160.5298; 310.4165

1 引 言

近年来,光催化技术应用于空气净化方面的研究发展迅速。空气中的有害物质如甲醛、苯等在光催化的作用下发生降解,生成无毒无害的物质,而空

气中的细菌也可被紫外光除掉,空气因此得到净化。TiO₂ 以其化学性质稳定、氧化还原性强、无毒、难溶和成本低等特点成为应用较为广泛的光催化材料。由于 TiO₂ 带隙较宽(3.2 eV),只能吸收波长短于

收稿日期: 2012-01-13; **收到修改稿日期**: 2012-02-25

基金项目: 国家自然科学基金(50874079)资助课题。

作者简介: 张 雪(1986—),女,硕士研究生,主要从事光子晶体方面的研究。E-mail: zhangxue99520@163.com

导师简介: 韩培德(1964—),男,教授,主要从事计算材料及光子晶体等方面的研究。E-mail: hanpeide@tyut.edu.cn

(通信联系人)

387 nm 的紫外光,对太阳光的利用率低;因而降低了光催化效率。为提高 TiO₂ 光催化活性和对可见光的利用率,常采用表面贵金属沉积、离子掺杂(金属离子或非金属离子掺杂)和半导体复合等方法^[1~4]来改善 TiO₂ 的光催化活性。其中以新型大尺寸大孔径的 SiO₂ 为载体,构建的 TiO₂/SiO₂ 光催化剂已被应用于空气净化器, SiO₂ 的加入可以抑制 TiO₂ 晶粒长大,增大比表面积,使电子和空穴得到有效分离,从而提高 TiO₂ 的光催化活性,该催化剂尤其对甲醛、氨和苯等表现出了异常强的吸附性能^[5~7]。目前有关 TiO₂/SiO₂ 多层薄膜结构的研究已很多,在增透膜、波导膜、分离膜和光子晶体中得到了广泛的应用^[8~11],将光子晶体结构和光催化效率有机结合起来是近年来研究者关注的热点,如利用 TiO₂ 构建的蛋白石结构三维光子晶体可使 TiO₂ 的光催化效率得到明显改善^[12~16],但 TiO₂ 构建的多层结构用于光催化的研究相对较少。对于光催化来讲,透射率越高,则光的散射和反射越少,有利于提高 TiO₂ 的光催化效率^[17]。同时,光子晶体结构因其带隙的带边效应能对材料的吸收起到增强作用,引起光和发射材料相互作用时间延长(称为慢光子效应)^[17]而提高光催化活性。本文选用 TiO₂、SiO₂ 两种材料,构建适用于光催化波段要求的光子晶体多层膜,并进行结构参数的优化,以提高 TiO₂/SiO₂ 光催化剂的光催化效率。

2 结构模型及算法

图 1 为由 TiO₂、SiO₂ 光催化剂组成的空气净化装置示意图,通常光催化剂 TiO₂、SiO₂ 为纳米复合颗粒构成的薄膜,为了改善 TiO₂ 的光催化效率,下面对 TiO₂、SiO₂ 两种介电材料进行结构上的改进,即将图 1 中 A 部分设计成如图 2 所示的多层结构 (L/2 H L/2)_N。其中 H 和 L 分别表示 TiO₂ 和

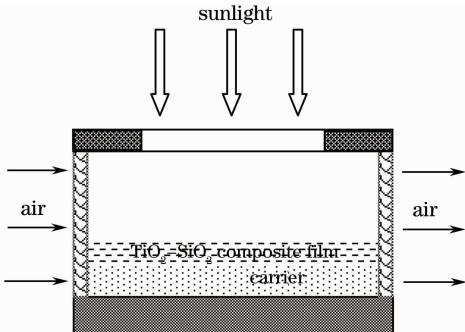


图 1 空气净化装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of air-purification device

SiO₂, L、H、L 各介质层的厚度分别为 d_1 、 d_2 、 d_3 , 周期层重复厚度 $d=d_1+d_2+d_3$, N 为 (L/2 H L/2)_N 多层膜的重复周期数。计算程序使用 Translight 程序^[18],它是基于传输矩阵法,利用薄膜的特征矩阵来计算薄膜的反射率和透射率。计算中 TiO₂、SiO₂ 材料的折射率分别取于文献 [19, 20], 在波段 400 nm 处, SiO₂ 的折射率 $n_1=1.55$, TiO₂ 的折射率 $n_2=3.0$ 。

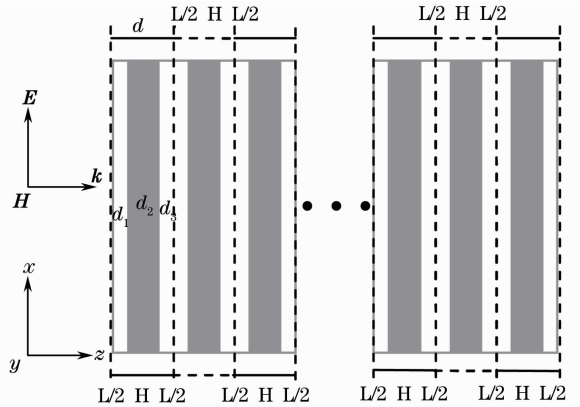


图 2 (SiO₂/TiO₂/SiO₂)_N 多层膜结构

Fig. 2 Structure of (SiO₂/TiO₂/SiO₂)_N multilayer film

3 高透射率结构参数的优化

在垂直入射情况下,经过对介质层厚度、填充比优化,选取 $d_1=51.9$ nm、 $d_2=46.2$ nm、 $d_3=51.9$ nm, 周期层重复厚度 $d=150$ nm, 填充比 $d_1/d=0.346$ 时,得到如图 3 所示的不同周期数下多层膜的透射率曲线。由图可以看出随周期层数的增加,该多层膜结构在 517~856 nm 区域有一光子带隙,且周期层数达六层时带隙趋于稳定,但对于 TiO₂、SiO₂ 组成的光催化剂来讲,光催化吸收峰对应的波段在低于 400 nm 的紫外线区域^[21],因此如何获得近紫外区域高透射率特性是进一步研究的重点。由图 3 可见在 350~500 nm 波段内透射率均未达到 100%,图 3(b)中在 400 nm 处透射率仅为 95.4%。图 3(b)中周期层数 $N=6$ 时透射率的宽度较图 3(a)中 $N=4$ 的较宽,且透射曲线的振荡幅度也较图 3(c)中的小。因此对比来看 $N=6$ 时的透射率较高,但由于仍然存在着较大的振荡,应对该多层膜结构参数进行修正和优化。

为了对光子晶体在 400 nm 区域特征波长处的透射峰进行改进,依据对称单元的等效折射率原理,可通过改变多层膜一维光子晶体自身结构来提高通

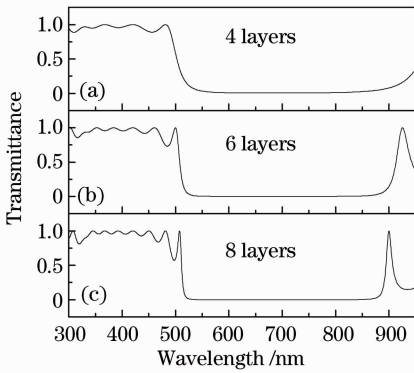


图 3 (SiO₂/TiO₂/SiO₂)_N 多层膜透射曲线

Fig. 3 Transmission diagram of (SiO₂/TiO₂/SiO₂)_N multilayer film

带内特征波长附近的透射率^[22]。根据薄膜光学理论^[23],在(L/2 H L/2)_N 模型基础上保持中间主要的 N-2 个单元结构不变,对左右最外两个基本单元结构进行修改,以使其等效折射率与入射媒介和基片相匹配,从而获得零反射的介质层,两过渡单元的厚度分别为(1+Δ₁)(L/2 H L/2)和(1+Δ₂)(L/2 H L/2)^[24],修正结构模型如图 4 所示。

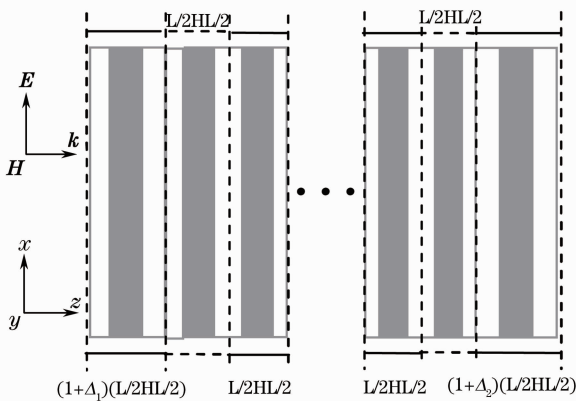


图 4 修正后 SiO₂/TiO₂ 多层膜结构

Fig. 4 Modified structure of SiO₂/TiO₂ multilayer film

图 5 为(1+Δ₁)(L/2 H L/2)(L/2 H L/2)_{N-2}(1+Δ₂)(L/2 H L/2)结构的透射曲线。图 5(a)为图 2 中模型所得透射曲线,在 350~500 nm 波段带隙有较大振动,在 400 nm 处其透射率约为 95.4%。图 5(b)~(e)分别为 4 种不同结构模型的透射曲线。4 种结构均不同程度地降低了带隙边缘的振动幅度,且在 350~500 nm 波段范围内透射曲线均趋于平滑,但图 5(b)~(e)中的结构相对于图 5(c)的在 400 nm 波长附近带隙都有很小幅度的波动。确

定图 5(c)中的结构为最优结构,Δ₁ = 0.08, Δ₂ = 0.06,此时透射曲线最为平滑,在 400 nm 处透射率高达 100%。从文献[25]中 TiO₂/SiO₂ 复合薄膜透射率实验结果来看,复合薄膜结构对应波段的透射率为 78%,表明如将复合薄膜结构改进为光子晶体多层膜结构可提高 TiO₂、SiO₂ 的光线透射率。

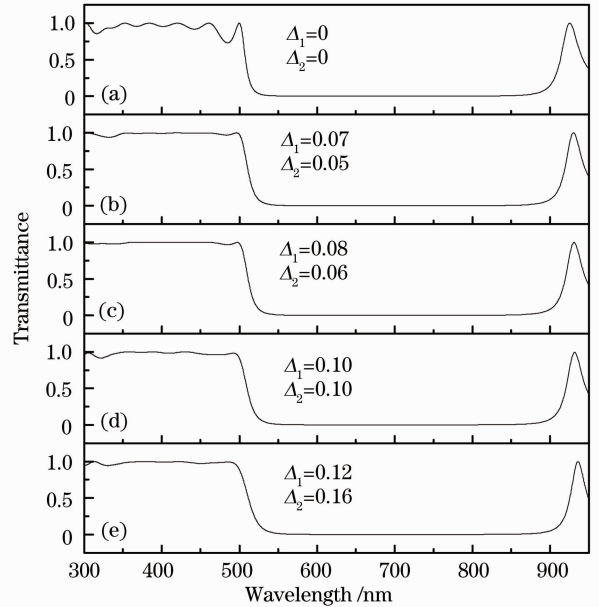


图 5 (1+Δ₁)(L/2 H L/2)(L/2 H L/2)_{N-2}(1+Δ₂)(L/2 H L/2)结构模型的透射曲线

Fig. 5 Transmission curves of the structure (1+Δ₁)(L/2 H L/2)(L/2 H L/2)_{N-2}(1+Δ₂)(L/2 H L/2)

在此基础上,对入射角度与最优结构(Δ₁ = 0.08, Δ₂ = 0.06)透射率的关系进行了对比研究,选择的入射角度分别为 0°、15°、30°、45°、60°。如图 6 所示,入射角的不同对光子晶体带隙宽度和带隙位置的影响也有所不同,当角度从 0°到 60°逐渐增加时,两种模式下光子晶体的带隙宽度随之逐渐变窄,带隙的位置也向高频方向移动;入射角在 0°~45°范围内光催化波段的透射率没有明显变化。

4 结 论

为提高 SiO₂、TiO₂ 光催化剂对太阳光的利用率,对 SiO₂、TiO₂ 进行了结构改进,构建了(1+Δ₁)(L/2 H L/2)(L/2 H L/2)_{N-2}(1+Δ₂)(L/2 H L/2)多层膜结构模型,并用传输矩阵法对其光子特性及光催化效果进行了优化,获得了具有高透射率的最佳结构参数。优化后的多层膜结构在波长 400 nm 区域具有较高的透射率,有利于提高光催化

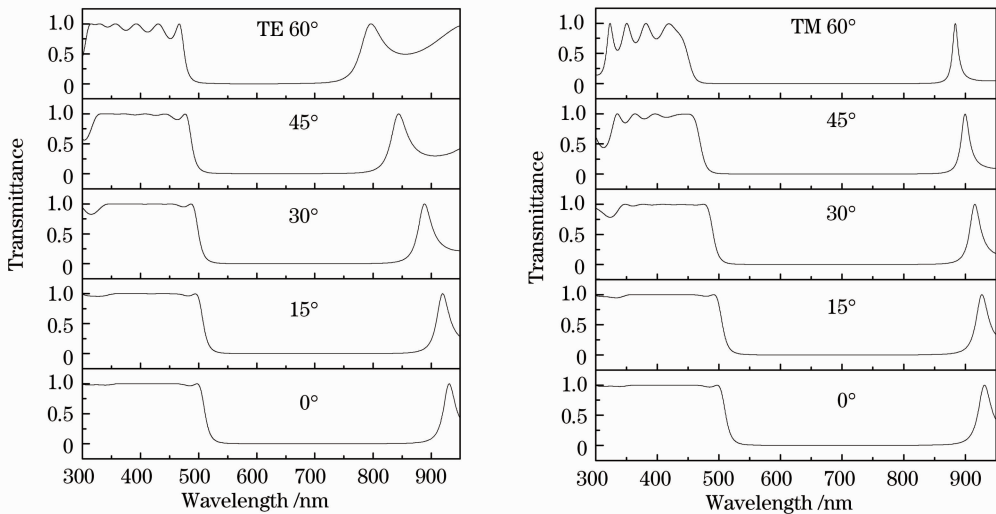


图 6 $\Delta_1=0.08, \Delta_2=0.06$ 结构在 TE 模式和 TM 模式下不同入射角的透射曲线

Fig. 6 Transmission diagrams of the structure of $\Delta_1=0.08, \Delta_2=0.06$ with different incident angles in TE and TM modes

效率;同时光子晶体结构的慢光子效应又可提高光催化活性。因此该结构可望应用到空气净化装置以提高 SiO_2 、 TiO_2 的光催化效率。

参 考 文 献

- 1 Yu Weiwei, Zhang Qinghong, Shi Guoying *et al.*. Preparation of Pt-loaded TiO_2 nanotubes/nanocrystals composite photocatalysts and their photocatalytic properties[J]. *J. Inorganic Materials*, 2011, **26**(7): 747~752
余威威, 张青红, 石国英等. Pt负载型二氧化钛纳米管/纳米晶复合光催化剂的制备及其光催化性能[J]. *无机材料学报*, 2011, **26**(7): 747~752
- 2 Zhang Yun, Shen Yue, Gu Feng *et al.*. Influence of ions doping on the optical properties of mesoporous TiO_2 thin films[J]. *Acta Optica Sinica*, 2010, **30**(6): 1841~1845
张贇, 沈悦, 顾峰等. 掺杂离子对介孔 TiO_2 薄膜光学性能的影响[J]. *光学学报*, 2010, **30**(6): 1841~1845
- 3 V. J. Babu, A. S. Nair, Z. Peining *et al.*. Synthesis and characterization of rice grains like nitrogen-doped TiO_2 nanostructures by electrospinning-photocatalysis [J]. *Mater. Lett.*, 2011, **65**(19-20): 3064~3068
- 4 Y. Liu, C. Xie, H. Li *et al.*. Improvement of gaseous pollutant photocatalysis with WO_3/TiO_2 heterojunctional-electrical layered system[J]. *J. Hazardous Materials*, 2011, **196**: 52~58
- 5 Ye Jian, Zang Ruifeng, Hou Linxi. Performance study on a large-sized macro-porous $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ photocatalyst in air cleaning [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, **34**(8): 30~33
叶剑, 张瑞丰, 侯琳熙. 大孔 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 光催化剂用于空气净化的性能研究[J]. *环境科学与技术*, 2011, **34**(8): 30~33
- 6 V. Puddu, H. Choi, D. D. Dionysiou *et al.*. TiO_2 photocatalyst for indoor air remediation: influence of crystallinity, crystal phase, and UV radiation intensity on trichloroethylene degradation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010, **94**(3-4): 211~218
- 7 Ye Jian, Zang Ruifeng, Hou Linxi. Preparation of large-sized macroporous $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ photocatalyst and photodegradation of formaldehyde[J]. *Chinese J. Environmental Engineering*, 2011, **5**(7): 1598~1602
叶剑, 张瑞丰, 侯琳熙. 大尺寸大孔径 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 光催化剂的制备及甲醛去除研究 [J]. *环境工程学报*, 2011, **5**(7): 1598~1602
- 8 Jia Qiaoying, Le Yueqin, Tang Yongxing *et al.*. Broadband and scratch-resistant antireflective coating composed of $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ prepared from sol-gel processing[J]. *Acta Optica Sinica*, 2004, **24**(1): 65~69
贾巧英, 乐月琴, 唐永兴等. 溶胶-凝胶法制备耐磨宽带 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 增透膜[J]. *光学学报*, 2004, **24**(1): 65~69
- 9 Zhai Jiwei, Shi Wensheng, Zhang Liangying *et al.*. Sol-gel preparation and optical nonlinearity of CdS microcrystallite-doped $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ thin films[J]. *Acta Optica Sinica*, 1998, **18**(12): 1686~1689
翟继卫, 师文生, 张良莹等. 溶胶-凝胶法制备 CdS 微晶掺杂 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 薄膜及其非线性光学特性[J]. *光学学报*, 1998, **18**(12): 1686~1689
- 10 Chu Jinyu, Jiang Ling, Li Ning *et al.*. Characterization of $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and photocatalytic degradation of dye wastewater [J]. *Chinese J. Environmental Engineering*, 2011, **5**(1): 43~47
储金宇, 姜玲, 李宁等. $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的表征及其光催化降解染料废水[J]. *环境工程学报*, 2011, **5**(1): 43~47
- 11 Yu Zhiming, Zhou Jing. Transmission properties of 1-D Fibonacci sequence photonic crystals made up of dispersive $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ thin films in visible region [J]. *Chinese J. Optics and Applied Optics*, 2009, **2**(2): 150~156
于志明, 周静. 色散 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 薄膜组成的 Fibonacci 序列一维光子晶体在可见光波段的传输特性[J]. *中国光学与应用光学*, 2009, **2**(2): 150~156
- 12 M. Ren, K. T. Valsaraj. Photocatalytic oxidation of gaseous 1, 2-dichlorobenzene using photonic titania (inverse opal) on optical fibers in a monolith configuration [J]. *Separation and Purification Technology*, 2008, **62**(3): 523~528
- 13 G. Liao, S. Chen, X. Quan *et al.*. Photonic crystal coupled TiO_2 /polymer hybrid for efficient photocatalysis under visible light irradiation [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2010, **44**(9): 3481~3485
- 14 H. Chen, S. Chen, X. Quan *et al.*. Structuring a TiO_2 -based photonic crystal photocatalyst with schottky junction for efficient photocatalysis [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2010, **44**(1): 451~455

- 15 J. Liu, M. Li, J. Wang *et al.*. Hierarchically macro-/mesoporous Ti-Si oxides photonic crystal with high efficient photocatalytic capability [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2009, **43**(24): 9425~9431
- 16 J. Xu, B. Yang, M. Wu *et al.*. Novel N-F-Codoped TiO₂ inverse opal with a hierarchical meso-/macroporous structure: synthesis, characterization and photocatalysis[J]. *Phys. Chem. C*, 2010, **114**(36): 15251~15259
- 17 Sun Guofeng, Zhang Zhenwei, Wang Ling *et al.*. Study on transparency and structure of nano-TiO₂ thin film[J]. *Shandong Chemical Industry*, 2004, **33**(5): 1~3
孙国峰, 张振伟, 王玲等. 纳米 TiO₂ 薄膜透光率及结构研究[J]. *山东化工*, 2004, **33**(5): 1~3
- 18 J. B. Pendry, A. Mackinnon. Calculation of photon dispersion relation[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1992, **69**(19): 2772~2775
- 19 G. Ghosh. Dispersion-equation coefficient for the refractive index and birefringence of calcite and quartz crystals [J]. *Opt. Commun.*, 1999, **163**(1-3): 95~102
- 20 J. R. DeVore. Refractive indices of rutile and sphalerite[J]. *Opt. Soc. Am.*, 1995, **41**(6): 416~419
- 21 Qiu Wei, Ren Chengjun, Gong Maochu *et al.*. Structure, surface properties and photocatalytic activity of TiO₂ and TiO₂/SiO₂ catalysts prepared at different pH values[J]. *Acta Phys.-Chim. Sinica*, 2011, **27**(6): 1487~1492
仇伟, 任成军, 龚茂初等. 不同 pH 值制备的 TiO₂ 和 TiO₂/SiO₂ 催化剂结构、表面性质及光催化活性[J]. *物理化学学报*, 2011, **27**(6): 1487~1492
- 22 Mao Lei, Ye Hong. New development of one-dimensional photonic crystal for thermophotovoltaic applications [J]. *Acta Energetica Solaris Sinica*, 2009, **30**(11): 1506~1512
茆磊, 叶宏. 一维 Si/SiO₂ 光子晶体应用于热光伏的新进展[J]. *太阳能学报*, 2009, **30**(11): 1506~1512
- 23 Tang Jinfu, Gu Peifu. Modern Optical Thin Film Technology [M]. Hangzhou: Press of Zhejiang University, 2006. 24~31
唐晋发, 顾培夫. 现代光学薄膜技术[M]. 杭州: 浙江大学出版社, 2006. 24~31
- 24 L. Mao, H. Ye. New development of one-dimensional Si/SiO₂ photonic crystals filter for thermophotovoltaic applications [J]. *Renewable Energy*, 2010, **35**(1): 249~256
- 25 A. Eshaghi, M. Pakshir, R. Mozaffarinia. Preparation and photo-induced superhydrophilicity of composite TiO₂/SiO₂-In₂O₃ thin film [J]. *Appl. Surface Science*, 2010, **256** (23): 7062~7066

栏目编辑: 韩峰