

锥状 TiO₂ 纳米带制备及光电性质研究*

张清林¹, 王小件¹, 王黎明¹, 樊超¹, 夏明霞², 潘安练¹

(1 湖南大学物理与微电子科学学院, 微纳结构物理与应用技术湖南省重点实验室, 长沙 410082;

2 长沙师范学院电子信息工程系, 长沙 410010)

摘要 采用化学气相沉积法, 利用金属钛片为钛源, 在金属 Pd 颗粒的催化下原位生长了锥状 TiO₂ 纳米带。扫描电镜(SEM)、XRD 和透射电镜(TEM)表征结果表明所制备的锥状 TiO₂ 纳米带长度为数十微米, 接近基底的底端宽度为 1~4 μm, 顶端形成几十纳米的尖端; 此纳米带晶型为金红石结构; 锥状 TiO₂ 纳米带生长方向是长度方向为 [110], 横向是 [001] 方向。对比实验验证了金属 Pd 颗粒对锥状 TiO₂ 纳米带的生长初期起着重要的作用。笔者认为纳米带生长的初期由 VLS 生长机制决定, 而固态 Ti 原子的扩散对锥状纳米带的形成起着重要的作用。单根 TiO₂ 纳米带不同位置的微区拉曼谱均有 442 cm⁻¹、604 cm⁻¹ 两个响应带, 分别对应着 TiO₂ 金红石相 Eg 和 A1g 的拉曼活跃模式。表面光电电压谱的研究发现锥状 TiO₂ 纳米带具有良好的光电特性, 在光催化、光电器件等领域具有潜在应用前景。

关键词 锥状 TiO₂ 纳米带 化学气相沉积 表面光电压 微区拉曼

中图分类号: TB321; O649.4 **文献标识码:** A **DOI:** 10.11896/j.issn.1005-023X.2015.02.001

Preparation and Opto-electronic Properties of Tapered TiO₂ Nanobelts

ZHANG Qinglin¹, WANG Xiaojian¹, WANG Liming¹, FAN Chao¹, XIA Mingxia², PAN Anlian¹

(1 Key Laboratory for Micro-Nano Physics and Technology of Hunan Province, School of Physics and Microelectronic Science,

Hunan University, Changsha 410082; 2 Department of Electronics and Information Engineering,

Changsha Normal University, Changsha 410010)

Abstract The tapered TiO₂ nanobelts were prepared with chemical vapor deposition (CVD) method, for which the metal Ti foil acted as the Ti source and Pd nanoparticles as the catalyst. Scanning electron microscopy (SEM), XRD results indicate that the tapered TiO₂ nanobelts is rutile with the length of about several tens of micrometers, the width of 1–4 μm at the end close to the Ti substrate and several tens of nanometers at the tip. With the transmission electron microscope (TEM), it was found that the growth direction of the belts was [110] and [001] along length and width direction, respectively. The growth mechanism of the belts at the initial stage was regarded as a vapor-liquid-solid (VLS) growth, while the diffusion of solid Ti atoms from Ti substrate was crucial for the growth of the tapered TiO₂ nanobelts. The micro Raman spectra at different positions of the single TiO₂ nanobelt showed two response peaks at 442 cm⁻¹, 604 cm⁻¹, corresponding to the rutile Eg and A1g Raman active modes, respectively. The surface photovoltage spectroscopy (SPS) demonstrates that the tapered TiO₂ nanobelts have good optoelectronic properties, which may be applied to photocatalysis and photoelectronic devices.

Key words tapered TiO₂, nanobelt, chemical vapor deposition (CVD), surface photovoltage spectrum (SPS), micro Raman

0 引言

由于具有良好的物理和化学稳定性、高电子迁移率、高光催化活性等优异的特性, TiO₂ 被广泛应用于光催化^[1-3]、染料敏化太阳能电池^[4,5]、光探测器^[6]等领域。不同的形貌和尺寸直接影响着 TiO₂ 纳米结构的性质和应用, 为了满足不同应用, 各种形貌的 TiO₂ 结构的制备一直受到科学家的关注。目前 TiO₂ 纳米结构的形貌仅限于纳米颗粒^[1]、纳米

片^[5]、纳米管^[7]、纳米线^[8]等。并且关于 TiO₂ 纳米结构的制备方法主要是湿化学法, 如: 模板法、电纺丝法、光电化学腐蚀法、水热法等^[9-15]。然而, 湿化学法制备的纳米结构一般是非晶或具有较低的结晶度, 需要进一步高温退火才能提高它们的结晶度。纳米结构结晶度的提高对于减少导致光生电荷复合的缺陷, 进而提高光电效率至关重要。

化学气相沉积(CVD)法是在高温下将反应前驱体气化, 然后通过气-固(VS)或气-液-固(VLS)机制生长不同形貌的

* 湖南大学青年教师成长计划; 湖南省教育厅优秀青年基金(11B012)

张清林: 1979年生, 博士, 副教授, 主要研究方向为纳米功能材料制备及光物理 E-mail: qinglin.zhang@hnu.edu.cn

纳米结构。由于 CVD 法制备的半导体纳米结构的生长温度为数百甚至 1000 °C, 具有高的结晶度, 已经成功应用于纳米光学、光电器件。然而, 关于用 CVD 法制备 TiO₂ 纳米结构的研究还非常有限。这主要是因为金属 Ti 的熔点高、蒸汽压低等。通常为了使 Ti 的熔点降低, 在真空中将金属钛源(钛粉或真空蒸镀的钛膜)加热至 850~1050 °C 使之蒸发产生足够的 Ti 蒸汽, 然后在低温区沉积生长出 TiO₂ 纳米线^[16-18]。Amin 等^[19]利用 TiO(二氧化钛)作为前驱体, 在金属 Ni 的催化下, 850~920 °C、常压下生长了 TiO₂ 纳米线。最近, Xia 等^[8]利用金属 Ti 片阳极氧化的 TiO₂ 纳米管在 Pd 纳米颗粒的催化下, 460 °C、常压下原位生长了 TiO₂ 纳米线。这主要是利用催化剂在高温下可以吸收聚集 Ti 而形成合金液滴, 同时结合固相扩散机制, 使得可以在相对更低的温度下生长出一维 TiO₂ 纳米线。然而, 关于锥形 TiO₂ 纳米带的制备还没有被报道过。

本实验采用物理热蒸发法, 直接利用金属 Ti 片为钛源在 Pd 催化下成功制备了锥形 TiO₂ 纳米带, 并对单根纳米带的微区拉曼成像及表面光电压谱进行了研究, 结果表明锥形 TiO₂ 纳米带具有均匀的化学组分, 并且有良好的光电响应。这对 TiO₂ 纳米结构的可控制备及其在光电器件中应用均有重要的意义。

1 实验

锥形 TiO₂ 纳米带采用干法 CVD 制备, 具体的实验过程为: 首先将经过氢氟酸处理后的金属 Ti 片依次在丙酮、乙醇和去离子水中各超声 5 min。然后将处理后的 Ti 片置于 PdCl₂ 乙醇溶液中, 在紫外光(365 nm)下照射 60 min, 此时 Ti 片表面将沉积一层 Pd 纳米颗粒。最后将表面沉积有 Pd 纳米颗粒的 Ti 片放入石英管内并置于管式炉的中心位置, 在管式炉开始加热前先向石英管中通入 40 sccm 高纯氩气, 快速升温至 760 °C, 在恒温 40 min 后关闭管式炉电源使温度自然冷却至室温。

样品的电镜表征利用的是扫描电子显微镜(SEM, JSM-6700F, Tokyo, Japan)和透射电子显微镜(TEM, JEM-2010, Tokyo, Japan)。利用安装在透射电子显微镜上的 X 射线能谱仪表征材料的成分(EDS)。室温拉曼光谱及拉曼成像(Raman spectrum)是在以氩离子激光(488 nm)为激发光源的近场系统(Alpha 300, Witec)下进行的, 采用反射式的共聚焦显微镜实现对样品的拉曼信号的激发和采集, 即: 利用物镜(Nikon Eplan, 100X, NA=0.9)对激发光进行聚焦, 然后将拉曼信号收集入共聚焦系统, 拉曼图像的空间分辨率可以由 488 nm 激光的艾里斑直径进行估算, $d = 1.22\lambda / (2NA) \approx 330$ nm。拉曼图像扫描是由精度为 1 nm 的压电陶瓷台带动样品相对激光聚焦点进行逐点扫描。单根纳米带直接分散在盖玻片上。采用 X 射线衍射仪(XRD)分析样品的晶相(X 射线束波长为 1.54178 Å)。表面光电压是利用自组装表面光伏测试系统完成, 利用氙灯作为光源, 白光通过单色仪后被分为单色光, 单色光通过调制扇调制后照射在样品上, 样品夹在 2 块导电玻璃中间形成三明治结构, 光照射

在样品上产生的光伏信号通过导线导入锁相放大器进行检测, 通过计算机记录各个波长单色光照射下产生的光伏信号, 形成表面光电压谱。

2 结果与讨论

图 1(a)为 CVD 生长的 TiO₂ 纳米结构的低倍 SEM 图像。由图 1(a)可知, 所得样品基本是锥形 TiO₂ 纳米带, 纳米带的长度为 10~30 μm, 接近基底部位较宽, 为 1~4 μm, 并且沿轴向逐渐变小为数十纳米, 形成锥形纳米带。这表明纳米带离基底越近宽度越宽, 离基底越远宽度越窄。这是由于锥形 TiO₂ 纳米带是在 Ti 片基底上原位生长的, 即金属 Ti 被蒸发后直接原位生长纳米带, 所以离基底越近, Ti 的蒸汽压就越高, 有利于纳米带的侧向生长; 而远离基底的部位, Ti 的蒸汽压就较低, 使得侧向生长速度较慢, 形成了锥形纳米带。进一步放大 SEM 的倍率(图 1(b)), 可发现纳米带的两边呈不规则锯齿状。这是由于纳米带在生长过程中表面裸露的阳离子 Ti 和阴离子 O 的活性不同造成的生长速度不同而导致的^[20]。图 1(c)是纳米带侧面图, 可知纳米带厚度约为 80 nm, 并且整根纳米带的厚度均匀。这说明纳米带在生长过程中是沿着侧向晶面层层定向生长而成。另外, 在 SEM 表征结果中没有发现纳米带的顶端有明显的催化剂 Pd 颗粒存在, 这可能是由于在 TiO₂ 纳米带生长过程中催化剂颗粒从顶端脱落。

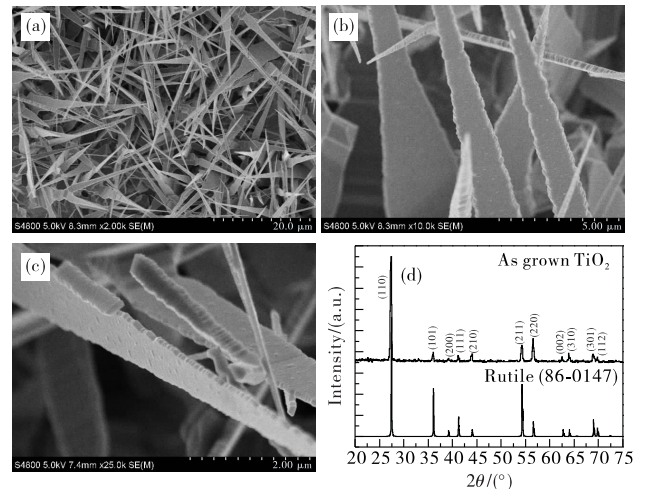


图 1 沉积有 Pd 颗粒的 Ti 片在 760 °C 退火 40 min 所得锥形 TiO₂ 纳米带的低倍 SEM 图像(a), 高倍 SEM 图像((b)、(c)), 锥形 TiO₂ 纳米带的 XRD 及金红石标准谱(d)

Fig. 1 SEM images of tapered TiO₂ nanobelts prepared by annealing Ti foil deposited with Pd nanoparticles at 760 °C for 40 min at low (a) and high ((b), (c)) magnification, the XRD results of as-grown TiO₂ nanobelts, and the standard XRD of rutile TiO₂ (d)

锥形 TiO₂ 纳米带的 XRD 表征结果如图 1(d)所示。从图 1(d)中可以很清楚地看到所有的衍射峰均对应 TiO₂ 金红石相, 而且晶面间距与体心四角金红石相的 TiO₂ 晶体常数($a=0.4593$ nm, $c=0.2598$ nm)相匹配, 与标准的卡片(空间

群;P42/mnm (136); JCPDS file 86-0147) 完全一致。图 1(d)中最强的衍射峰 2θ 为 27.44° , 是四角金红石相的(110)晶面。这表明 CVD 法制备的 TiO₂ 纳米结构有利于金红石相的 TiO₂ 生长。

图 2(a)为锥状纳米带的 TEM 图像,可知纳米带的尖端宽度约为 20 nm。图 2(a)中插图为对应的选区电子衍射图(SAED),可以发现纳米带是沿着[110]方向生长的。图 2(b)为图 2(a)中方框区域的高分辨像(HRTEM),可以得到 2 个相互垂直的晶面间距为 0.320 nm 和 0.290 nm,分别与 TiO₂ 金红石相的(110)和(001)面一致。这也进一步证明纳米带长度方向沿着[110]方向,宽度方向沿 [001]方向(如图 2(a)中箭头所示)。

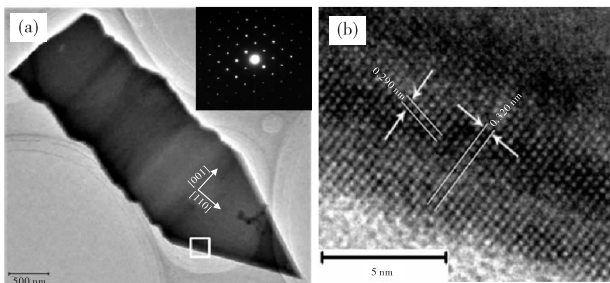


图 2 锥状 TiO₂ 纳米带的低倍 TEM 图像(插图为对应的选区电子衍射图)(a)及(a)中方框标注位置的高分辨相(b)
Fig. 2 TEM image of tapered TiO₂ nanobelts (the inset is the corresponding selected-area electron diffraction (SAED) pattern) (a) and the high resolution TEM image (b) of the area marked in (a)

现在将讨论锥状 TiO₂ 纳米带的生长机制。(1)关于 Pd 纳米颗粒的形成。钛片表面自然氧化的 TiO₂ 层在紫外光照下将 Pd²⁺ 还原为金属 Pd 并沉积在钛片上形成 Pd 纳米颗粒^[8]。尽管块体的金属 Pd 熔点为 1555 °C,但由于本实验使用的 Pd 颗粒为纳米级颗粒,当温度升高至 760 °C 时,金属 Pd 纳米颗粒将熔化成液滴^[8,19],从而为下一步的纳米结构生长起催化作用。(2)关于直接参与纳米带生长的 Ti 原子的来源。本实验只使用了金属 Ti 片作为钛源,但是在 1806 K 时 Ti 的蒸汽压理论计算值为 $P(\text{Ti}) = (7.68 \pm 1.08) \times 10^{-3} \text{ Pa}$ ^[21]。尽管 Ti 片表面自然氧化层会形成 TiO₂ 或 TiO,但是高温下 TiO₂(g)和 TiO(g)的蒸汽压远低于 $P(\text{Ti})$ ^[21]。因此,气态的 Ti 不能完全满足数十微米长的 TiO₂ 纳米带生长。有研究表明,在纯金属钛中,850 °C 时 Ti 原子的扩散常数 D_{Ti} 约为 $10^{-17} \text{ m}^2/\text{s}$, O 原子的扩散常数 D_{O} 约为 $10^{-13.2} \text{ m}^2/\text{s}$ ^[22]。因此,除了气态的 Ti 原子,从金属 Ti 基底扩散的固态 Ti 原子对 TiO₂ 纳米带的生长也起着重要的作用。(3)关于催化剂 Pd 颗粒在纳米带生长过程中的作用。由于在 SEM 图像中并没有明显发现 TiO₂ 纳米带顶端的 Pd 颗粒(见图 1),为了验证 Pd 在纳米带生长过程中的作用,将无 Pd 颗粒沉积的 Ti 片在同样温度下退火同样时间(见图 3(a)),可见在基底上主要有数微米大小的无规则颗粒构成,另外有少量线状结构。这说明当不存在 Pd 颗粒时,TiO₂ 纳米结构不是定向生

长,也就是说 Pd 颗粒对生成 TiO₂ 纳米带起着决定性的作用。通常,利用金属颗粒作为催化剂生长纳米结构时在纳米结构的顶端会观察到金属颗粒,这与图 1 中的实验结果不一致。为了进一步验证催化剂颗粒在 TiO₂ 纳米带生长过程中的作用,将沉积有 Pd 的 Ti 片在 760 °C 退火 20 min(见图 3(b)),可见,相比生长时间为 40 min 的样品,纳米带的长度和宽度均较短,在一些纳米带顶端可以看到明显的颗粒状结构。插图是图 3(b)中标识框内的 EDS 谱。由 EDS 谱可知,颗粒状结构主要由 Pd 元素构成。这说明 Pd 在纳米带生长初期起着重要的作用。结合图 3(a),笔者认为在较低的 $P(\text{Ti})$ 下, Pd 不仅起着富集吸收 Ti 的作用,同时也使得 TiO₂ 纳米带沿一定取向生长,这正是 VLS 生长机制^[23]。同时,由 Ti 基底扩散而来的固态 Ti 原子也在已有取向的纳米片段上继续与 O 原子结合使纳米带继续在长度和宽度方向生长形成纳米带。可以认为,离基底越远的位置,无论是 Ti 蒸汽还是固态 Ti 原子的扩散均越难到达,反之亦然,所以就形成下宽上尖的锥状纳米带。随着纳米带长度增加,顶端的 Pd 颗粒将逐渐消耗甚至脱落,这也是图 1 中不能看见顶端 Pd 颗粒的原因。

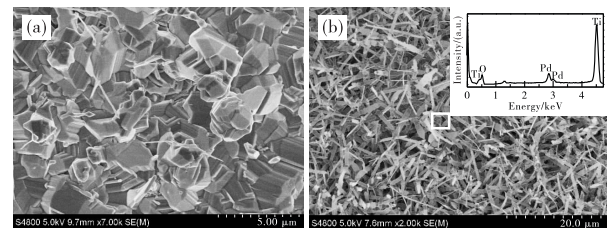


图 3 无 Pd 沉积 Ti 基底在 760 °C 退火 40 min(a)和沉积有 Pd 颗粒的 Ti 基底在 760 °C 退火 20 min 的 SEM 图(b)
Fig. 3 SEM image of the sample prepared by annealing Ti foil without Pd deposition at 760 °C for 40 min (a) and the sample prepared by annealing Ti foil with Pd deposition at 760 °C for 20 min (b)

图 4(a)为分散在盖玻片上的锥状 TiO₂ 的光学显微图像,锥状形貌清晰可辨。图 4(b)为图 4(a)中所标注点 1-4 的微区拉曼光谱,可见,锥状 TiO₂ 纳米带的不同位置的微区拉曼光谱均有 2 个响应峰(442 cm^{-1} , 604 cm^{-1}),分别对应着 TiO₂ 金红石相 Eg 和 A_{1g} 的拉曼活跃模式^[24-26],同时可以观察到不同位置的拉曼峰位置基本不变。一般影响拉曼响应峰位的因素有声子限域效应和化学计量比^[26,27]。1-4 位置的尺寸不同没有使它们的拉曼峰位发生变化,说明数十纳米的尺寸不足以引起声子限域效应,这与文献[28,29]的报道一致;另外这也说明不同的 Ti 蒸汽浓度仅导致了宽度的不同,对化学组分并无影响。这也进一步从单根锥状 TiO₂ 纳米带的微区扫描拉曼图像(见图 4(c))得到了证实。图 4(c)是 442 cm^{-1} 拉曼峰对应的微区扫描拉曼图像,可以发现每个部位的拉曼响应基本相同。因此,结合锥状 TiO₂ 生长过程也表明,在纳米结构生长过程中,距 Ti 基底不同距离 Ti 蒸汽浓度的高低仅仅导致了尺寸的变化,对化学计量比无显著的影响。

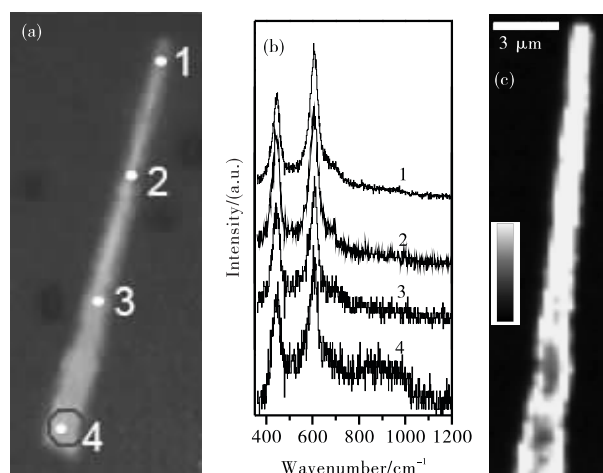


图 4 分散在盖玻片上的单根锥状 TiO_2 纳米带光学显微图像(a),不同位置(标注在(a)中)的微区拉曼光谱(b),微区扫描拉曼图像(c)(伪色范围为 0~6168 CCD counts)
Fig. 4 Optical microscope image of the single tapered TiO_2 nanobelt dispersed on cover glass (a), the micro-Raman spectra (b) at the different positions marked in (a), the micro-scanning image of Raman (c) (the color scale is from 0 to 6168 CCD counts)

表面光电压产生于光生电荷在空间上的分离,所以借助表面光伏的研究不仅可得到基本的光吸收特性,也可以获得光生电荷分离、传输等行为过程^[30,31]。图 5 为锥状 TiO_2 的表面光电压谱(SPS),可知样品只有在 395 nm 以短波长光激发才有显著的光伏响应,与 TiO_2 带隙为 3.1 eV 相一致,表明其在紫外光区具有良好的光电响应,这是光电应用的基础。因此,锥状 TiO_2 除在传统的光催化相关领域具有应用前景外,由于其具有一维的结构特点,还可以在微纳光电器件(如场效应晶体管、紫外光探测器)等领域应用,另外还由于其具有尖端的特点,可能在场发射领域具有应用前景。

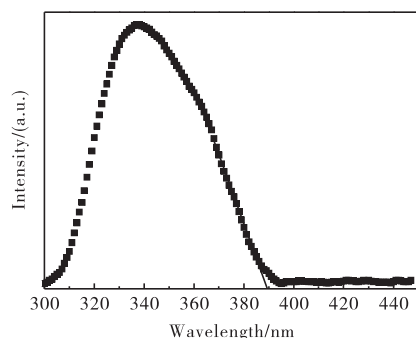


图 5 锥状 TiO_2 纳米带的表面光电压谱
Fig. 5 The surface photovoltage spectrum of the tapered TiO_2 nanobelts

3 结论

通过 CVD 法利用金属 Pd 颗粒作为催化剂在钛片基底上原位成功制备了锥状 TiO_2 纳米带。纳米带的晶相为金

石结构,并且纳米带长度和宽度方向分别沿[110]和[001]方向生长。金属 Pd 在纳米带生长初期对富集 Ti 及使纳米带定向生长起着重要的作用,同时由 Ti 基底扩散的固态 Ti 原子对纳米带继续生长起着重要的作用。微区拉曼光谱表明纳米带每个位置的化学组分均一。表面光电压谱研究表明锥状 TiO_2 纳米带具有显著的光电响应,在光催化、纳米光电器件等领域具有潜在的应用前景。

参考文献

- Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode [J]. *Nature*, 1972, 238: 37
- Linsebigler A L, Lu G, Yates J T, et al. Photocatalysis on TiO_2 surfaces: Principles, mechanisms, and selected results [J]. *Chem Rev*, 1995, 95(3): 735
- Han Chenghui, Li Zhiyu, Shen Jianyi. Photocatalytic degradation of the reactive brilliant red and its mechanism over nano-sized $\text{TiO}_2\text{-Cu}_2\text{O}$ under visible irradiation [J]. *Mater Rev: Res*, 2014, 28(7): 4 (in Chinese)
- 韩承辉, 李智渝, 沈俭一. 纳米 $\text{TiO}_2\text{-Cu}_2\text{O}$ 可见光下光催化降解活性艳红及其机理研究 [J]. *材料导报: 研究篇*, 2014, 28(7): 4
- O' Regan B, Gretzel M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO_2 films [J]. *Nature*, 1991, 353: 737
- Liu Zhentao, Han Hui, Tian Lin, et al. Recent advances of organic dye co-sensitized solar cells [J]. *Mater Rev: Rev*, 2014, 28(7): 126 (in Chinese)
- 刘振涛, 韩辉, 田林, 等. 有机染料共敏化太阳能电池研究进展 [J]. *材料导报: 综述篇*, 2014, 28(7): 126
- Zou J, Zhang Q, Huang K, et al. Ultraviolet photodetectors based on anodic TiO_2 nanotube arrays [J]. *J Phys Chem C*, 2010, 114(24): 10725
- Gong D W, Grimes C A, Varghese O K, et al. Titanium oxide nanotube arrays prepared by anodic oxidation [J]. *J Mater Res*, 2001, 16(12): 3331
- Xia M X, Zhang Q L, Li H X, et al. The large-scale synthesis of one-dimensional TiO_2 nanostructures using palladium as catalyst at low temperature [J]. *Nanotechnology*, 2009, 20(5): 055605
- Miao Z, Xu D, Ouyang J, et al. Electrochemically induced sol-gel preparation of single-crystalline TiO_2 nanowires [J]. *Nano Lett*, 2002, 2(7): 717
- Lei Y, Zhang L D, Meng G W, et al. Preparation and photoluminescence of highly ordered TiO_2 nanowire arrays [J]. *Appl Phys Lett*, 2001, 78(8): 1125
- Xia Y N, Yang P D, Sun Y G, et al. One-dimensional nanostructures: Synthesis, characterization, and applications [J]. *Adv Mater*, 2003, 15(5): 353
- Bavykin D V, Friedrich J M, Walsh F C. Protonated titanates and TiO_2 nanostructured materials: Synthesis, proper-

- ties, and applications [J]. *Adv Mater*, 2006, 18(21):2807
- 13 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
- 14 Raja K S, Misra M, Paramgurm K. Formation of self-ordered nano-tubular structure of anodic oxide layer on titanium [J]. *Electrochim Acta*, 2005, 51(1):154
- 15 Kisumi T, Tsujiko A, Nakato Y. Crystal-face and illumination intensity dependences of the quantum efficiency of photoelectrochemical etching, in relation to those of water photooxidation, at n-TiO₂ (rutile) semiconductor electrodes [J]. *J Electroanal Chem*, 2003, 545:99
- 16 Wu J, Shih H C, Wu W T, et al. Thermal evaporation growth and the luminescence property of TiO₂ nanowires [J]. *J Cryst Growth*, 2005, 281(2-4):384
- 17 Lee J C, Park K S, Kim T G, et al. Controlled growth of high-quality TiO₂ nanowires on sapphire and silica [J]. *Nanotechnology*, 2006, 17(17):4317
- 18 Xiang B, Zhang Y, Wang Z, et al. Field-emission properties of TiO₂ nanowire arrays [J]. *J Phys D: Appl Phys*, 2005, 38(8):1152
- 19 Amin S S, Nicholls A W, Xu T T. A facile approach to synthesize single-crystalline rutile TiO₂ one-dimensional nanostructures [J]. *Nanotechnology*, 2007, 18(44):445609
- 20 Ma C, Moore D, Ding Y, et al. Nanobelt and nanosaw structures of II-VI semiconductors [J]. *Int J Nanotechn*, 2004, 1(4):431
- 21 Sheldon R I, Gilles P W. The high temperature vaporization and thermodynamics of the titanium oxides. XI. Stoichiometric titanium monoxide [J]. *J Chem Phys*, 1977, 66(8):3705
- 22 Lutjering G, Williams J C. *Titanium*[M]. 2nd ed. Springer, 2007
- 23 Morales A M, Lieber C M. A laser ablation method for the synthesis of crystalline semiconductor nanowires [J]. *Science*, 1998, 279(5348):208
- 24 Parker J C, Segel R W. Calibration of the Raman spectrum to the oxygen stoichiometry of nanophase TiO₂ [J]. *Appl Phys Lett*, 1990, 57(9):943
- 25 Swamy V. Size-dependent modifications of the first-order Raman spectra of nanostructured rutile TiO₂ [J]. *Phys Rev B*, 2008, 77(19):195414
- 26 Mazz T, Barborini E, Piseri P, et al. Raman spectroscopy characterization of TiO₂ rutile nanocrystals [J]. *Phys Rev B*, 2007, 75(4):045416
- 27 Bassi A, Cattaneo D, Russo V, et al. Raman spectroscopy characterization of titania nanoparticles produced by flame pyrolysis; The influence of size and stoichiometry [J]. *J Appl Phys*, 2005, 98(7):074305
- 28 Bersani D, Lottici P P, Ding X Z. Phonon confinement effects in the Raman scattering by TiO₂ nanocrystals [J]. *Appl Phys Lett*, 1998, 72(1):73
- 29 Fujishima A, Rao T N, Tryk D A. Titanium dioxide photocatalysis [J]. *J Photochem Photobiol C*, 2000, 1(1):1
- 30 Kronik L, Shapira Y. Surface photovoltage phenomena: Theory, experiment, and applications [J]. *Surf Sci Rep*, 1999, 37(1-5):1
- 31 Zhang Qinglin, Cao Shangcao, Xia Mingxia, et al. Study on charge carriers behavior at CdS/TiO₂ interface of one dimensional TiO₂@CdS core-shell structure by Raman scattering and surface photovoltage spectroscopy [J]. *Acta Chim Sinica*, 2013, 71(4):634 (in Chinese)
- 张清林, 曹尚操, 夏明霞, 等. 利用拉曼和表面光电电压谱对一维 TiO₂@CdS 核壳结构界面电荷行为研究 [J]. *化学学报*, 2013, 71(4):634

(责任编辑 杨霞)



欢迎投稿、订阅及刊登广告