

Fabrication and Optical-Electrical Properties of P-Type Manganese-Doped Titanium Dioxide Nano-Films

Peizhan Liu, Xiaohong Xia*, Yun Gao

Faculty of Materials Science and Engineering, Hubei University, Wuhan Hubei
Email: *xhxia@hubu.edu.cn

Received: Jun. 23rd, 2016; accepted: Jul. 10th, 2016; published: Jul. 13th, 2016

Copyright © 2016 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

Manganese, as a 3d transition metal element, is considered to be one of the potential dopants for TiO₂ to adjust the optical-electrical properties of TiO₂, aiming to improve the utilization of sunlight, conductivity and carrier mobility of TiO₂. The modified TiO₂ could then be widely used in the intelligent photo-catalytic, semiconductor sensors, solar cells, etc. In this paper, we have prepared p-type Manganese-doped TiO₂ rutile nano-film on amorphous silica/quartz substrates by radio frequency magnetron sputtering method with a Mn_{0.8}Ti_{1.2}O₃ solid ceramic target. XRD, EDS, AFM, XPS, UV-Vis-IR, Two-Probe and Hall effect measurements were used to investigate the influences of Mn doping on the crystalline structure, surface state, optical and electrical properties of TiO₂ nano-film. The results have shown that Mn doping could effectively extend the light absorption region of TiO₂ from UV to visible light. The doping ratio was tuned by adjusting the sputtering power, the higher the sputtering power, the bigger ratio Mn was doped into TiO₂. Electrical conductivity of the thin films increased with increase of Mn doping ratio. Mn precipitated when the sputtering power for Mn_{0.8}Ti_{1.2}O₃ reached 150 W, suggesting that there is incorporation limit for Mn in TiO₂ lattice. The P type Mn doped TiO₂ could be used in various applications such as solar cell, gas sensors and photosplitting of water.

Keywords

Mn Doping, Magnetron Sputtering, Titanium Dioxide, Optical and Electrical Properties

*通讯作者。

P型Mn掺杂TiO₂纳米薄膜的制备及其光电性能研究

刘培战, 夏晓红*, 高 云

湖北大学材料科学与工程学院, 湖北 武汉

Email: *xhxia@hubu.edu.cn

收稿日期: 2016年6月23日; 录用日期: 2016年7月10日; 发布日期: 2016年7月13日

摘 要

采用射频磁控溅射法以Mn_{0.8}Ti_{1.2}O₃固相陶瓷靶为靶材, 在石英衬底上制备了Mn掺杂TiO₂纳米薄膜, 通过XRD、EDS、AFM、XPS、UV-Vis-IR、两探针法和半导体霍尔效应等测试表征技术研究了Mn掺杂对TiO₂薄膜的晶体结构、表面化学态和光电性能的影响。结果表明, Mn掺杂TiO₂薄膜为p型半导体, 随着溅射功率的增加, 薄膜的光吸收向可见光方向移动, 电导率增加。过量Mn掺杂会导致Mn元素的析出, 光吸收性能和电学性能均变差, 说明Mn掺杂是TiO₂薄膜光电性能改善的根本原因。

关键词

Mn掺杂, 磁控溅射, TiO₂, 光电性能

1. 引言

自1972年Fujishima和Honda采用TiO₂半导体电极成功实现催化分解水以来[1], 有关TiO₂纳米材料光学[2]、电学[3]和磁学[4]性能的研究逐步引起了科学界的广泛关注。TiO₂作为一种宽禁带(锐钛矿相~3.2 eV、金红石相~3.0 eV)n型半导体材料[5], 因其独特的结构和稳定的性能被广泛应用于智能光催化[6][7]、太阳能电池[8][9]、半导体传感器[10]、超级电容器[11]、功能陶瓷[12]、空气净化[13]等领域。然而, 本征TiO₂的太阳光利用率较低, 光吸收范围对应于太阳光谱中的紫外光区, 无法有效利用可见光及近红外光区[14]; 同时, 本征TiO₂的电导率和载流子迁移率都很低, 不利于光生载流子的传输, TiO₂的应用前景受限。对TiO₂进行掺杂或缺陷态调控可有效调节TiO₂的能带结构, 改善其光电性能。Alberto等通过一步结晶法获得了带隙显著减小、光响应范围拓宽到可见光区的黑色TiO₂纳米颗粒, 并详细研究了缺陷的性质和位置对带隙窄化的影响机制[15]。然而, 大量缺陷的存在对于载流子传输极为不利, 在传输过程中极易发生电子-空穴对的复合, 载流子的寿命较短。掺杂被认为是调控TiO₂带隙的最有效的方法之一, 典型的非金属掺杂有C[16]、N[17]、F[18]、P[19]、S[20]等, 金属掺杂有Mn[21]、Fe[22]、Nb[23]、Zn[24]、Cr[25]、Co[26]、Nd[27]、Er[28]、V[29]、Ag[30]、Sr[31]等, 通过这些离子掺杂可有效提升TiO₂的可见光吸收能力的[32], 改善TiO₂薄膜的光学和电学性能[33]。

目前, 关于TiO₂的n型掺杂已取得较大进展, 如Nb掺杂TiO₂薄膜已成功应用于透明导电薄膜[23], 而TiO₂的p型掺杂还处于起步阶段[34], 面临的困难较大, 主要阻碍来源于p型掺杂的TiO₂稳定性不佳。解决这一问题的关键在于制备高质量的、有效掺杂的纳米薄膜。我们前期在第一性原理计算[35]的指导下,

已用水热法制备了 Mn 掺杂 TiO₂ 粉体材料[36], 掺杂薄膜的光吸收及光催化性能明显改善; 还用磁控溅射法制备了 p 型 Mn 掺杂 TiO₂ 薄膜, 掺杂后薄膜的电学性能明显提升[5] [21]。为克服前期研究工作中采用的 Mn 金属靶易碎, 所制备的薄膜易被污染、性能不稳定等问题, 本文采用射频磁控溅射法以 Mn_{0.8}Ti_{1.2}O₃ 固相陶瓷靶为靶材制备 p 型 Mn 掺杂 TiO₂ 纳米薄膜, 研究射频功率对薄膜的结构、形貌、光吸收性能和电学性能的影响。

2. 实验部分

2.1. 薄膜的制备

采用射频磁控溅射法(中科院沈科仪 JPG-400 型超高真空磁控溅射沉积系统), 以高纯钛酸锰固相陶瓷靶(Mn_{0.8}Ti_{1.2}O₃, 纯度 99.999%, 直径 50.8 mm, 厚度 3 mm)为靶材, 以石英玻璃(20 mm × 20 mm × 1 mm)为衬底, 真空度优于 2.0×10^{-4} Pa, 靶材与衬底间距保持为 50 mm, 衬底温度为 500°C, 工作压强为 0.5 Pa, Ar 气体流量为 50 sccm, O₂ 气体流量为 0.7 sccm, 预溅射时间为 15 min, 溅射时间为 2 h, 射频溅射功率分别为 30 W、60 W、90 W、120 W 和 150 W 制备 Mn 掺杂 TiO₂ 纳米薄膜。溅射前将石英玻璃衬底依次置于盛有丙酮(AR)、无水乙醇(AR)和去离子水的烧杯中采用数控超声波清洗器(KQ-250DB)进行超声清洗 20 min, 以充分除去石英衬底表面可能存在的污染物。将洗净的石英玻璃衬底用电热恒温干燥箱(202-0AB)烘干后固定于样品托上, 将靶材和样品托装配至指定位置并进行抽真空、衬底加热、预溅射和溅射沉积等过程。将溅射功率为 30 W、60 W、90 W、120 W 和 150 W 制备的薄膜样品依次标号为 S1、S2、S3、S4 和 S5。

2.2. 薄膜的测试表征

采用 EDS(Oxford, X-Max 50)在局部区域扫描以确定薄膜样品中的元素组成及百分比含量, 采用 XRD (Bruker, D8A25)在 2θ 扫描模式下选用 Cu-Kα 辐射源(波长 0.15406 nm, 光管电压 50 kV, 电流 20 mA, 扫描范围 20°~70°, 扫描速率 5°/min)确定薄膜样品的晶体结构及物相, 采用 AFM (NT-MDT, Solver Nano)在半接触模式下选用 NSG01_Ed 及 FMG01/Pt 针尖确定薄膜样品的显微形貌、平均表面粗糙度及膜厚, 采用 XPS (Thermo Fisher, ESCALAB 250)进行全谱、窄谱和价带谱扫描以确定薄膜样品表面的 Mn、Ti 原子百分比含量、化学价态和价带分布情况, 采用 UV-Vis-IR(Shimadzu, UV-3600)在直接扫描模式下选用狭缝宽度 5.0, 波长扫描范围 300 nm~1500 nm, 扫描间隔 1 nm 进行薄膜样品的光学性能分析, 采用半导体测试两探针法(Keithley, 4200)在 I~V 特性模式下选用电压扫描范围-5 V~5 V, 间隔 0.05 V 进行薄膜样品的电阻率和方块电阻等电学性能分析, 采用半导体霍尔效应(Ecopia, HMS-3000)测试确定薄膜样品的导电类型、载流子浓度和迁移率等电学性能参数。

3. 结果与讨论

3.1. 薄膜的晶体结构及组成分析

图 1 为 S1~S5 的 XRD 图谱, 与标准 PDF 卡片对比后发现 S1~S4 中均出现金红石型 TiO₂(110)衍射峰, 并且(110)衍射峰的半高宽随着溅射功率的增大逐渐减小, 说明薄膜样品的晶粒尺寸变大, 根据谢乐公式计算出 S1~S4 的平均晶粒尺寸分别为 8.2 nm、8.7 nm、9.5 nm 和 11.2 nm。S5 样品中 R(110)峰较弱, 出现较强的 MnO₂ 和 Mn₂O₃ 衍射峰, 说明 150 W 的溅射功率下 Mn 元素发生了析出。在 S5 中 Mn 元素析出后 R(110)的位置与标准卡位置一致, 而 S1~S4 中 R(110)峰位均有一定程度右移, 右移幅度 Δθ 在 0.35°~0.5° 之间且随着功率的增大而减小, 说明 S1~S4 中 Mn 元素的掺杂引起了 TiO₂ 的晶格改变。Mn 和 Ti 的离子半径分别为: Mn²⁺(0.67Å)、Mn³⁺(HS 0.645Å、LS 0.58 Å)、Mn⁴⁺(0.53Å)、Ti⁴⁺(0.605Å)、Ti³⁺(0.67Å)、Mn³⁺、

Mn^{4+} 离子半径比 Ti^{4+} 、 Ti^{3+} 要小, Mn 元素的掺杂导致 TiO_2 的晶胞参数和晶面间距变小, 根据 Bragg 定律 $2d\sin\theta = n\lambda$, 衍射角增大衍射峰峰位右移。S5 样品中 Mn 元素部分分析出后, 其对 TiO_2 晶格的影响减小, (110)衍射峰回到标准峰位。

表 1 为不同溅射功率下制备的薄膜样品 S1~S5 的 EDS 测试结果, 与实验用 $\text{Mn}_{0.8}\text{Ti}_{1.2}\text{O}_3$ 固相陶瓷靶材对比后发现, 薄膜样品 S1 中 Mn 原子的相对含量比靶材中的 40.0 at.% 略大, S2~S5 中 Mn 、 Ti 原子的相对含量均比靶材中的高且呈逐渐增大的趋势, 主要原因是在陶瓷靶的溅射过程中 Mn 的溅射产额比 Ti 大。

3.2. 薄膜表面形貌及膜厚分析(AFM)

图 2 为不同溅射功率下制备的掺杂薄膜样品 S1~S4 的 AFM 表面形貌图, 从图中可以看出: 薄膜样品的平均晶粒尺寸随溅射功率增大逐渐增大, 与 XRD 结果一致。薄膜样品的表面光滑、致密, 表面粗糙度均方根 S_q 在 1 nm~3 nm、平均表面粗糙度 S_a 在 1 nm~2 nm。在薄膜边缘制造台阶用 AFM 检测薄膜 S1~S4 的厚度约为 400 nm, S5 的膜厚略小, 为 340 nm 左右。

3.3. 薄膜的表面元素价态及价带位置分析(XPS)

图 3 为不同溅射功率下制备的 Mn 掺杂 TiO_2 纳米薄膜样品 S1~S4 经过 $\text{C}1s$ (284.8 eV)校准后的 XPS 图谱。图 3(a)为 $\text{Ti} 2p$ 图谱, 从图中可以看出: $\text{Ti} 2p_{1/2}$ 和 $\text{Ti} 2p_{3/2}$ 对应的峰位分别在 463.1 eV 和 457.4 eV

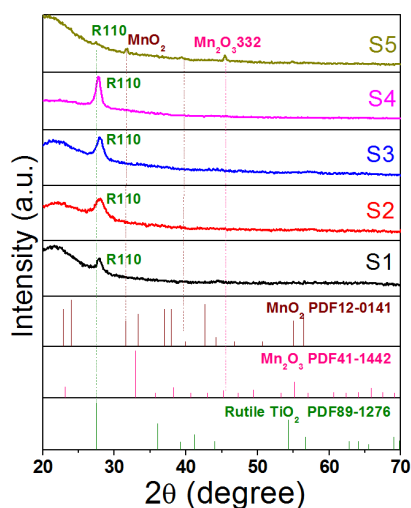


Figure 1. The XRD patterns of sample S1 - S5

图 1. 样品 S1~S5 的 XRD 图谱

Table 1. The EDS test results of sample S1 - S5

表 1. 样品 S1~S5 的 EDS 测试结果

样品	含量	O wt. %	Ti wt. %	Mn wt. %	Mn/(Mn + Ti) at. %
S1		68.73	17.48	13.79	40.7
S2		69.18	16.01	14.81	44.6
S3		41.67	28.92	29.41	47.0
S4		39.43	29.30	31.27	48.2
S5		75.68	11.37	12.95	49.8

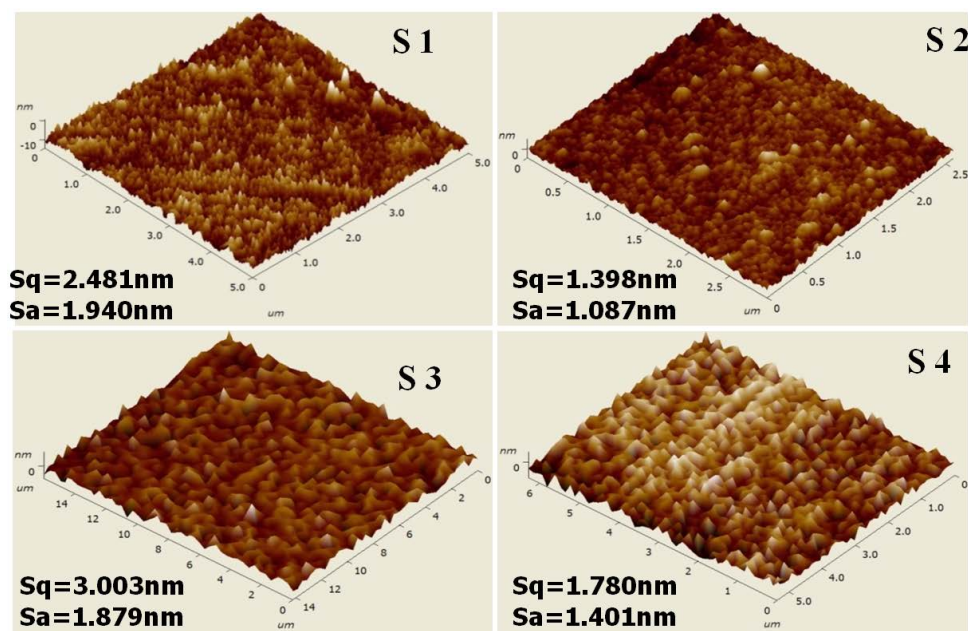


Figure 2. AFM surface morphology images of sample S1 - S4

图 2. 掺杂薄膜样品 S1~S4 的 AFM 表面形貌图

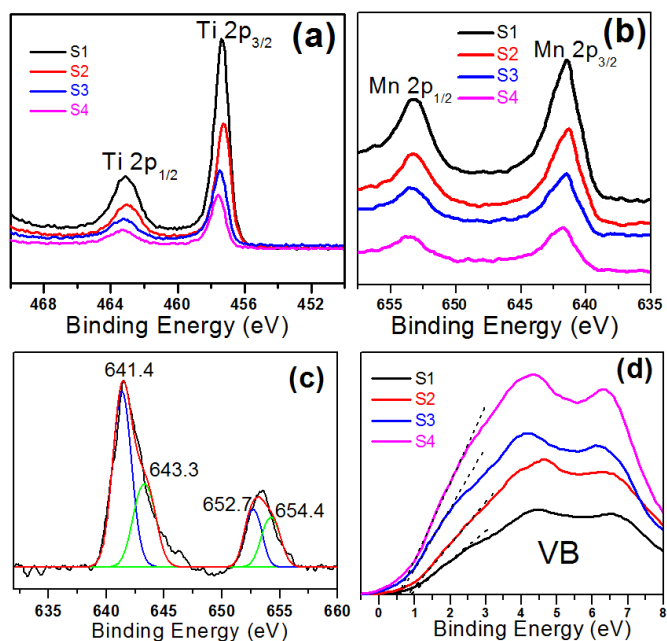


Figure 3. XPS spectra of samples S1 - S4: (a) Ti 2p; (b) Mn 2p; (c) Mn 2p fitting; (d) valence band

图 3. 样品 S1~S4 的 XPS 图谱: (a) Ti 2p; (b) Mn 2p; (c) Mn 2p 分峰; (d) 价带谱

且峰距 $\Delta E_{B.E.} \approx 5.7$ eV, 表明 Ti 在薄膜中呈现为 +4 价 [37]。随着溅射功率的增大结合能向高能方向略有偏移, 说明 Mn 掺杂导致电子云偏离 Ti 原子核。图 3(b) 为 Mn 的 XPS 图谱, 从图中可以看出: Mn $2p_{1/2}$ 和 Mn $2p_{3/2}$ 明显宽化, 可拟合成两组单峰, 如图 3(c) 所示。两组峰的峰位分别在 652.7 eV 和 641.4 eV 以及 654.4 eV 和 643.3 eV, 对应于 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} , 说明 Mn 元素在薄膜中以 +3 和 +4 价存在, 与我们前期的实验

结果一致[5] [36]。图 3(d)是掺杂样品的价带谱,从图中可以看出,随着溅射功率的增大,即 Mn 含量的增加,价带顶上移,说明 Mn 元素掺杂使得 TiO₂ 的带隙变窄,且以 p 型掺杂的形式进入 TiO₂ 晶格进行掺杂。

样品 S1~S5 的光吸收特性用紫外可见红外吸收光谱表征,如图 4 所示。在可见和红外波段,样品 S2~S4 有明显的干涉峰,而样品 S1 和 S5 均未形成的明显的干涉峰。干涉峰的出现主要由两方面的原因引起,一是样品的厚度,从 AFM 表征结果看, S5 的厚度偏小,因而在吸收光谱中没有出现干涉峰,二是样品对光的吸收, S1 样品中 Mn 掺杂含量较低,对 TiO₂ 的光吸收效应较小,亦未出现干涉峰。对于样品 S1~S4,随着 Mn 掺杂含量的增加,样品的吸收带边向可见光方向移动,薄膜样品 S1~S5 均呈棕褐色,且颜色逐渐加深。通过 Tauc 公式 $\alpha_{hv} = K(h\nu - E_g)^n$ (直接带隙 $n = 2$) 计算得到样品 S1~S5 的带隙分别为: 2.61 eV, 2.32 eV, 2.22 eV, 1.91 eV 和 2.76eV, S1-S4 随着掺杂浓度增加带隙逐渐减小, S5 由于 Mn 元素的部分析出带隙比 S1~S4 大,但是比纯金红石型 TiO₂ (3.0eV)小。

3.4. 薄膜的电学性能分析

采用 Keithley 4200 型半导体测试仪和两探针法,考虑薄膜的电阻率为 ρ 、膜厚 t 、电极宽度 w 、接触电阻为 R_c 等因素,测试薄膜的 I~V 特性直线,采用线性拟合的方式扣除接触电阻,计算薄膜的方块电阻、电阻率和电导率,结果如表 2 所示。从表中可以看出,薄膜样品 S1~S4 的方块电阻随着溅射功率的增大而减小、电导率随着溅射功率的增大而增大,比纯 TiO₂ ($10^{-6} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)提升了四个数量级。薄膜样品 S5 在测试时超出了量程,主要是由于 Mn 原子在 TiO₂ 中析出,电阻增大。

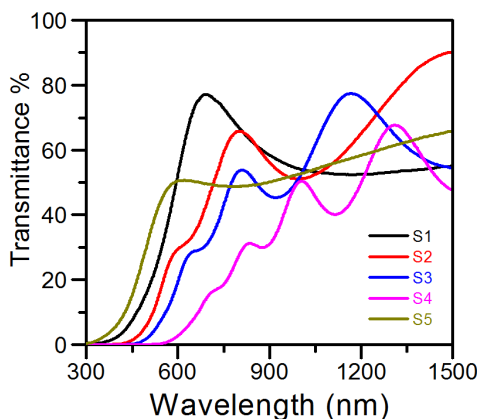


Figure 4. UV-Vis-IR spectra of sample S1 - S5
图 4. 样品 S1~S5 的 UV-Vis-IR 图谱

Table 2. Electrical properties test results of sample S1 - S5

表 2. 薄膜样品 S1~S5 的电学性能测试结果

样品编号	溅射功率(W)	薄膜方块电阻(M Ω)	电阻率($\Omega \cdot \text{m}$)	电导率(S/m)
S1	30	6.40	1.0360	0.965
S2	60	4.61	0.5750	1.739
S3	90	1.82	0.5625	1.778
S4	120	0.594	0.4775	2.094
S5	150	Overflow	---	---

此外, 我们还对薄膜样品 S4 进行了霍尔效应测试, 结果表明: 薄膜样品 S4 的导电类型为 p 型, 霍尔迁移率 $\mu_H = 1.14102 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 、载流子浓度 $n = 1.53686 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$ 、霍尔系数 $RH = 4.06122 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{C}$ 、电阻率 $\rho = 0.455928723 \text{ }\Omega\cdot\text{m}$ 、方块电阻 $R = 5898218.064 \text{ }\Omega$, 与用半导体参数测试仪测试的结果基本一致。

过渡金属元素 Mn 被认为是最有潜力的 p 型掺杂剂之一, 主要优势在于: (1) 离子半径接近 Ti^{4+} , Mn 掺杂可使 Mn^{4+} 或 Mn^{3+} 离子部分替代 Ti^{4+} 以精细调制 TiO_2 的电子或能带结构; (2) Mn 掺杂可有效提升 TiO_2 的可见光响应、拓宽其光吸收范围; (3) Mn 掺杂可引入中间能级, 成为电子从价带跃迁到导带的跳板, 促进电荷的分离并有效地阻止电荷复合, 促进光生载流子的传输, 改善电学性能。

4. 结论

本文研究了溅射功率对 Mn 掺杂 TiO_2 纳米薄膜的晶体结构、表面形貌、元素价态和光电性能的影响。结果表明: 随着溅射功率的增大, 薄膜中的 Mn 百分比含量逐渐增大, 功率过大会导致 Mn 元素析出。Mn 掺杂含量的增加有利于改善薄膜的质量、减小表面粗糙度, Mn 掺杂拓宽了 TiO_2 薄膜的光响应范围, 掺杂薄膜的光吸收带边发生显著红移, 表现出 p 型导电特性, 且薄膜的电导率随 Mn 含量的增加而增大。Mn 含量在 48.2at.%~49.8at.% 之间可得到薄膜质量和光电性能较好的 TiO_2 薄膜, 过量 Mn 掺杂导致薄膜光吸收和电学性能的退化, 表明 Mn 掺杂是 TiO_2 薄膜光电性能改善的根本原因。

基金项目

感谢国家自然科学基金(批准号: 11374091, 11004051, 11274100), 国家教育部基金(批准号: 211108, 20134208110005)和湖北省科技厅(批准号: 2011BAB032)项目的支持。

参考文献 (References)

- [1] Fujishima, A. and Honda, K. (1972) Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature*, **238**, 37-38. <http://dx.doi.org/10.1038/238037a0>
- [2] Mazur, M., Wojcieszak, D., Kaczmarek, D., *et al.* (2015) Effect of the Nanocrystalline Structure Type on the Optical Properties of $\text{TiO}_2:\text{Nd}$ (1at.%) thin films. *Optical Materials*, **42**, 423-429. <http://dx.doi.org/10.1016/j.optmat.2015.01.040>
- [3] Nkosi, S.S., Kortidis, I., Motaung, D.E., *et al.* (2014) An Instant Photo-Excited Electrons Relaxation on the Photo-Degradation Properties of TiO_{2-x} Films. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **293**, 72-80. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochem.2014.07.012>
- [4] Patel, S.K.S., Gajbhiye, N.S. and Date, S.K. (2011) Ferromagnetism of Mn-Doped TiO_2 Nanorods Synthesized by Hydrothermal Method. *Journal of Alloys and Compounds*, **509**, S427-S430. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.01.086>
- [5] Xia, X.H., Lu, L., Walton, A.S., *et al.* (2012) Origin of Significant Visible-Light Absorption Properties of Mn-Doped TiO_2 Thin Films. *Acta Materialia*, **60**, 1974-1985. <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2012.01.006>
- [6] Fujishima, A., Rao, T.N. and Tryk, D.A. (2000) Titanium Dioxide Photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, **1**, 1-2. [http://dx.doi.org/10.1016/S1389-5567\(00\)00002-2](http://dx.doi.org/10.1016/S1389-5567(00)00002-2)
- [7] Yu Y., Wang, J., Parr J.F., *et al.* (2012) Preparation and Properties of TiO_2 /Fumed Silica Composite Photocatalytic Materials. *Procedia Engineering*, **27**, 448-456. <http://dx.doi.org/10.1016/j.proeng.2011.12.473>
- [8] Kim, D.H., Han, G.S., Seong, W.M., *et al.* (2015) Niobium Doping Effects on TiO_2 Mesoscopic Electron Transport Layer-Based Perovskite Solar Cells. *ChemSusChem*, **8**, 2392-2398. <http://dx.doi.org/10.1002/cssc.201403478>
- [9] Bao, N., Feng, X. and Grimes, C.A. (2012) Self-Organized One-Dimensional TiO_2 Nanotube/Nanowire Array Films for Use in Excitonic Solar Cells: A Review. *Journal of Nanotechnology*, **2012**, 1-27. <http://dx.doi.org/10.1155/2012/645931>
- [10] Ojani, R., Safshekan, S. and Raof, J.B. (2013) Photoelectrochemical Oxidation of Hydrazine on TiO_2 Modified Titanium Electrode: Its Application for Detection of Hydrazine. *Journal of Solid State Electrochemistry*, **18**, 779-783. <http://dx.doi.org/10.1007/s10008-013-2321-y>
- [11] Trenzcek-Zajac, A., Pamula, E., Radecka, M., *et al.* (2012) Thin Films of $\text{TiO}_2:\text{N}$ for Photo-Electrochemical Applica-

- tions. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **12**, 4703-4709. <http://dx.doi.org/10.1166/jnn.2012.4937>
- [12] Chao, S. and Dogan, F. (2011) Effects of Manganese Doping on the Dielectric Properties of Titanium Dioxide Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, **94**, 179-186. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.04039.x>
- [13] Novotná, P., Zita, J., Krýsa, J., *et al.* (2008) Two-Component Transparent TiO₂/SiO₂ and TiO₂/PDMS Films as Efficient Photocatalysts for Environmental Cleaning. *Applied Catalysis B: Environmental*, **79**, 179-185. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2007.10.012>
- [14] Chen X.B. and Mao. S.S. (2007) Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications. *Chemical Reviews*, **107**, 2891-2959. <http://dx.doi.org/10.1021/cr0500535>
- [15] Naldoni, A., Allieta, M., Santangelo, S., *et al.* (2012) Effect of Nature and Location of Defects on Bandgap Narrowing in Black TiO₂ Nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society*, **134**, 7600-7603. <http://dx.doi.org/10.1021/ja3012676>
- [16] Dang, B.H.Q., Rahman, M., MacElroy, D. and Dowling, D.P. (2012) Evaluation of Microwave Plasma Oxidation Treatments for the Fabrication of Photoactive Un-Doped and Carbon-Doped TiO₂ Coatings. *Surface and Coatings Technology*, **206**, 4113-4118. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.04.003>
- [17] Lee, S.H., Yamasue, E., Okumura, H. and Ishihara, K.N. (2015) Effect of Substrate Roughness and Working Pressure on Photocatalyst of N-Doped TiO_x Films Prepared by Reactive Sputtering with Air. *Applied Surface Science*, **324**, 339-348. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.10.173>
- [18] Li, B.J., Huang, L.J., Ren, N.F. and Zhou, M. (2014) Titanium Dioxide-Coated Fluorine-Doped Tin Oxide Thin Films for Improving Overall Photoelectric Property. *Applied Surface Science*, **290**, 80-85. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.11.001>
- [19] Comsup, N., Panpranot, J. and Praserttham, P. (2010) The Effect of Phosphorous Precursor on the CO Oxidation Activity of P-Modified TiO₂ Supported Ag Catalysts. *Catalysis Communications*, **11**, 1238-1243. <http://dx.doi.org/10.1016/j.catcom.2010.06.014>
- [20] Wang, Y.P., Li, J., Peng, P., Lu, T.H. and Wang, L.J. (2008) Preparation of S-TiO₂ Photocatalyst and Photodegradation of L-Acid under Visible Light. *Applied Surface Science*, **254**, 5276-5280. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.02.050>
- [21] Lu, L., Xia, X.H., Luo, J.K. and Shao, G. (2012) Mn-Doped TiO₂ Thin Films with Significantly Improved Optical and Electrical Properties. *Journal of Physics D: Applied Physics*, **45**, 485102. <http://dx.doi.org/10.1088/0022-3727/45/48/485102>
- [22] Nair, P.B., Justinivictor, V.B., Daniel, G.P., *et al.* (2014) Structural, Optical, Photoluminescence and Photocatalytic Investigations on Fe Doped TiO₂ Thin Films. *Thin Solid Films*, **550**, 121-127. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2013.10.112>
- [23] Castro, M.V., Rebouta, L., Alpuim, P., *et al.* (2014) Optimisation of Surface Treatments of TiO₂:Nb Transparent Conductive Coatings by a Post-Hot-Wire Annealing in a Reducing H₂ Atmosphere. *Thin Solid Films*, **550**, 404-412. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2013.11.044>
- [24] Jing, L.Q., Xin, B.F., Yuan, F.L., Xue, L.P., Wang, B.Q. and Fu, H.G. (2006) Effects of Surface Oxygen Vacancies on Photophysical and Photochemical Processes of Zn-Doped TiO₂ Nanoparticles and Their Relationships. *The Journal of Physical Chemistry B*, **110**, 17860-17865. <http://dx.doi.org/10.1021/jp063148z>
- [25] Hajjaji, A., Atyaoui, A., Trabelsi, K., *et al.* (2014) Cr-Doped TiO₂ Thin Films Prepared by Means of a Magnetron Co-Sputtering Process: Photocatalytic Application. *American Journal of Analytical Chemistry*, **5**, 473-482. <http://dx.doi.org/10.4236/ajac.2014.58056>
- [26] Buha, J. (2013) Photoluminescence Study of Carbon Doped and Hydrogen Co-Doped TiO₂ Thin Films. *Thin Solid Films*, **545**, 234-240. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2013.08.049>
- [27] Ali, A., Yassitepe, E., Ruzybayev, I., Shah, S.I. and Bhatti, A.S. (2012) Improvement of (004) Texturing by Slow Growth of Nd Doped TiO₂ Films. *Journal of Applied Physics*, **112**, 113505. <http://dx.doi.org/10.1063/1.4767361>
- [28] Johannsen, S.R., Lauridsen, L.R., Julsgaard, B., Neuvonen, P.T., Rama, S.K. and Larsen, A.N. (2014) Optimization of Er³⁺-Doped TiO₂-Thin Films for Infrared Light Up-Conversion. *Thin Solid Films*, **550**, 499-503. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2013.10.123>
- [29] Yildirim, O., Butterling, M., Cornelius, S., *et al.* (2014) Ferromagnetism and Structural Defects in V-Doped Titanium Dioxide. *Physica Status Solidi (c)*, **11**, 1106-1109. <http://dx.doi.org/10.1002/pssc.201300722>
- [30] Sornsanit, K., Horprathum, M., Chananonawathorn, C., *et al.* (2013) Fabrication and Characterization of Antibacterial Ag-TiO₂ Thin Films Prepared by DC Magnetron Co-Sputtering Technique. *Advanced Materials Research*, **770**, 221-224. <http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.770.221>
- [31] Hamedani, H.A., Allam, N.K., El-Sayed, M.A., Khaleel, M.A., Garmestani, H. and Alamgir, F.M. (2014) An Experimental Insight into the Structural and Electronic Characteristics of Strontium-Doped Titanium Dioxide Nanotube Ar-

- rays. *Advanced Functional Materials*, **24**, 6783-6796. <http://dx.doi.org/10.1002/adfm.201401760>
- [32] Matsumoto, Y., Katayama, M., Takatoshi, A.B.E., *et al.* (2010) Chemical Trend of Fermi-Level Shift in Transition Metal-Doped TiO₂ Film. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, **118**, 993-996. <http://dx.doi.org/10.2109/jcersj2.118.993>
- [33] Tsutomu, U., Tetsuya, Y., Hisayoshi I. and Keisuke, A. (2002) Analysis of Electronic Structure of 3d Transition Metal-Doped TiO₂ Based on Band Calculations. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **63**, 1909-1920. [http://dx.doi.org/10.1016/S0022-3697\(02\)00177-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-3697(02)00177-4)
- [34] Li, X., Wu, S., Hu, P., *et al.* (2009) Structures and Magnetic Properties of P-Type Mn:TiO₂ Dilute Magnetic Semiconductor Thin Films. *Journal of Applied Physics*, **106**, 043913. <http://dx.doi.org/10.1063/1.3204493>
- [35] Shao, G. (2008) Electronic Structures of Manganese-Doped Rutile TiO₂ from First Principles. *The Journal of Physical Chemistry C*, **112**, 18677-18685. <http://dx.doi.org/10.1021/jp8043797>
- [36] Deng, Q.R., Xia, X.H., Guo, M.L., Gao, Y. and Shao, G. (2011) Mn-Doped TiO₂ Nanopowders with Remarkable Visible Light Photocatalytic Activity. *Materials Letters*, **65**, 2051-2054. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2011.04.010>
- [37] Moudler, J.F., Stickle, W.F., Sobol P.E., *et al.* (1992) Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy. Perkin-Elmer, Eden Prairie.

再次投稿您将享受以下服务:

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>