

# 能量过滤磁控溅射技术制备 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ 复合薄膜及其光催化性能

王朝勇<sup>1,2</sup>, 黄晓亚<sup>1,2</sup>, 魏瑞朋<sup>1</sup>, 田高旗<sup>1</sup>, 刘志清<sup>1,2</sup>,  
王新练<sup>1</sup>, 张飞鹏<sup>1,2</sup>, 姚宁<sup>3</sup>

(1.河南城建学院, 河南 平顶山 467046; 2.建筑光伏一体化技术河南省工程实验室,  
河南 平顶山 467046; 3.郑州大学, 郑州 467000)

**摘要:** **目的** 制备具备良好光催化性能的  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$  叠层复合薄膜。**方法** 利用直流磁控溅射技术 (DMS) 和能量过滤直流磁控溅射技术 (EFMS) 在玻璃基底上制备  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$  叠层复合薄膜, 利用扫描电镜 (SEM)、X 射线衍射 (XRD)、椭偏仪和光催化测试系统表征和分析了薄膜的表面形貌、结构、透射率和光催化性能。**结果** DMS 技术和 EFMS 技术制备的  $\text{TiO}_2$  和  $\text{Cu}_2\text{O}$  薄膜都有良好的结晶特性, 其中  $\text{TiO}_2$  为单一的锐钛矿结构。相对于 DMS 技术制备的  $\text{Cu}_2\text{O}$  薄膜, EFMS 样品中的  $\text{Cu}_2\text{O}$  薄膜的衍射峰较弱, 而且衍射峰的宽度变宽, 衍射曲线比较平滑。薄膜表面较平整, 颗粒均匀, 较细小, 边界明显。DMS 和 EFMS 两种技术制备的薄膜的平均晶粒直径分别为 15.4 nm 和 10.8 nm。透射光谱测试结果表明, EFMS 技术制备的复合薄膜平均透射率较大, 在 350~800 nm 范围内, 平均透射率为 0.388, DMS 薄膜的值为 0.343。对罗丹明 B (RhB) 的光催化降解结果表明, EFMS 技术制备的薄膜的降解速率为 -0.00411, 大于 DMS 技术制备的薄膜的降解速率 -0.00334。**结论** EFMS 技术制备的  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$  叠层复合薄膜对罗丹明 B 具有较大的光催化降解速率。

**关键词:**  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ ; 磁控溅射; 能量过滤; 叠层复合薄膜; 光催化

中图分类号: O469 文献标识码: A 文章编号: 1001-3660(2020)06-0132-06

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2020.06.015

## $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ Multilayer Composite Thin Film Prepared by Energy Filtering Magnetron Sputtering Technique and Its Photocatalytic Property

WANG Zhao-yong<sup>1,2</sup>, HUANG Xiao-ya<sup>1,2</sup>, WEI Rui-peng<sup>1</sup>, TIAN Gao-qi<sup>1</sup>,  
LIU Zhi-qing<sup>1,2</sup>, WANG Xin-lian<sup>1</sup>, ZHANG Fei-peng<sup>1,2</sup>, YAO Ning<sup>3</sup>

(1.Henan University of Urban Construction, Pingdingshan 467046, China; 2.Henan Provincial Engineering Laboratory of Building-Photovoltaics, Pingdingshan 467046, China; 3.Zhengzhou University, Zhengzhou 467000, China)

收稿日期: 2019-10-08; 修订日期: 2019-12-28

Received: 2019-10-08; Revised: 2019-12-28

**基金项目:** 国家自然科学基金项目 (61076041); 河南省科技攻关项目 (172102210106, 152102210038); 平顶山市科技合作项目 (2017009 (9.5)); 2018 河南城建学院青年骨干教师培养计划

**Fund:** Supported by National Natural Science Foundation of China (61076041), Science and Technology Projects of Henan Province (172102210106, 152102210038), Pingdingshan Science and Technology Cooperation Projects (2017009(9.5)), 2018 Training Program for Young Cadre Teachers of Henan Urban Construction College

**作者简介:** 王朝勇 (1980—), 男, 博士, 讲师, 主要研究方向为薄膜材料和功能器件。邮箱: 30130808@hncj.edu.cn

**Biography:** WANG Zhao-yong (1980—), Male, Doctor, Lecturer, Research focus: function materials and function devices. E-mail: 30130808@hncj.edu.cn

**引文格式:** 王朝勇, 黄晓亚, 魏瑞朋, 等. 能量过滤磁控溅射技术制备  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$  复合薄膜及其光催化性能[J]. 表面技术, 2020, 49(6): 132-137.

WANG Zhao-yong, HUANG Xiao-ya, WEI Rui-peng, et al.  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$  multilayer composite thin film prepared by energy filtering magnetron sputtering technique and its photocatalytic property[J]. Surface technology, 2020, 49(6): 132-137.

**ABSTRACT:** The work aims to prepare  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$  multilayer composite thin films with good photocatalytic properties. The  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$  multilayer composite thin films were fabricated on the glass substrates by the direct current magnetron sputtering (DMS) technique and energy filtering direct current magnetron sputtering (EFMS) technique. The surface morphology, structure, transmission and photocatalytic properties of the films were characterized and analyzed by Field Emission Scanning Electron Microscope (FESEM), X-ray Diffraction Spectrometer (XRD), ellipsometer and photocatalytic test system. Both  $\text{TiO}_2$  and  $\text{Cu}_2\text{O}$  thin films prepared by DMS and EFMS techniques were well-crystallized, but  $\text{TiO}_2$  had single anatase phase. Compared with the  $\text{Cu}_2\text{O}$  thin films fabricated by DMS technique,  $\text{Cu}_2\text{O}$  samples prepared by the EFMS technique had weaker diffraction peaks. The width of the diffraction peaks became wider and the diffraction curve was smoother. The surfaces were flatter and consisted of smaller particles with obvious boundary. For the thin films prepared by the DMS and EFMS techniques, the average crystal grain diameter was 15.4 nm and 10.8 nm, respectively. From the transmission spectrum test results, the average transmittance of the composite films prepared by EFMS technique was larger, namely 0.388 in the range of 350 nm to 800 nm, and that of the films prepared by the former was 0.343. The results of photocatalytic degradation for RhB indicated that the degradation rate of the films prepared by EFMS technique was -0.00411, larger than that (-0.00334) of the films prepared by DMS technique.  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$  multilayer composite thin films prepared by the EFMS technique have higher photocatalytic degradation rate on RhB.

**KEY WORDS:**  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ ; magnetron sputtering; energy filtering; multilayer composite thin film; photocatalytic property

作为一种有效便捷技术,多相半导体光催化在光催化研究领域中日益受到重视,具有高效节能、操作方便、绿色环保、除污程度高等优点<sup>[1-3]</sup>,能降解水中难以分解的有机物。自 Fujishima 和 Honda<sup>[4]</sup>发现  $\text{TiO}_2$  可电解水以来,因其具有环保、化学稳定性好、制备方便等优点, $\text{TiO}_2$  作为性能良好的光催化材料得到了大量的研究。由于其具有大的光学带隙(3.2 eV),在紫外光照射下有较好的催化效果,但太阳光利用效率较低。对  $\text{TiO}_2$  进行掺杂以及将窄带半导体与其复合<sup>[5-10]</sup>可以提高电子-空穴对产率,减少电子-空穴对复合。 $\text{Cu}_2\text{O}$  是 p 型半导体,电子在可见光作用下被激发,光学带隙约为 2.2 eV,在表面吸附作用下能形成高活性物质,可作为可见光催化剂。缺点是  $\text{Cu}_2\text{O}$  活性较大,并且可与表面吸附的活性氧生成高活性物质,光生电子-空穴对复合率高。已有研究表明,制备  $\text{TiO}_2$  和  $\text{Cu}_2\text{O}$  复合材料,利用其不同的导带和价带结构,可以提高光催化性能<sup>[11-13]</sup>。悬浮的颗粒催化剂回收困难,且易产生二次污染,一般将催化剂负载在载体上,提高材料的利用效率<sup>[14-15]</sup>。薄膜材料的光催化性能在此领域有更大的应用,利用  $\text{Cu}_2\text{O}$  和  $\text{TiO}_2$  复合薄膜对于可见光和紫外光的高效吸收利用,以及不同的能带结构有效抑制光生电子对的复合,可提高材料的光催化性能。直流反应磁控溅射技术(Direct Current Magnetron Sputtering, DMS)是制备薄膜的传统方法,制备的薄膜与基底附着力高,而且参数易于调控,质量性能稳定。

本文采用能量过滤直流磁控溅射(Energy filtering Direct Current Magnetron Sputtering, EFMS),在玻璃基底上制备了  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$  叠层复合薄膜,以期提高薄膜的光催化性能。EFMS 技术是基于传统 DMS 技术改进的薄膜制备技术,与传统的 DMS 技术相比,可提高制备薄膜的质量。通过  $\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$  叠层复合薄

膜对染料罗丹明 B(RhB)的光催化降解过程的分析,研究能量过滤磁控溅射技术对薄膜光催化性能的影响。

## 1 样品制备及表征

将 K9 玻璃加工成  $150 \times 150 \text{ mm}^2$  尺寸,室温下依次在洗洁精、去离子水、丙酮、酒精中超声清洗干净,每个过程持续 15 min,最后用氮气吹干,放入干燥箱中备用。

首先在磁控溅射制备系统(JGP-560)中,利用直流磁控溅射制备  $\text{TiO}_2$  薄膜,靶材为高纯 Ti 靶(99.99%)。反应之前将真空室抽至本底真空( $3.0 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ ),将样品加热至  $200^\circ\text{C}$ ,以高纯  $\text{Ar}^+$ 清洗靶材表面,以去除表面污染物,持续时间 5 min。随后通入高纯  $\text{O}_2$  进行反应。基于实验基础,控制反应条件为:溅射功率 165 W,压强 0.75 Pa,氧氩比 6:36 (mL/min),反应时间 90 min。

反应结束后关闭反应气体,打开真空阀,将真空室抽至本底真空( $3.0 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ ),加热样品至  $300^\circ\text{C}$ ,将样品旋转至 Cu 靶位,用 DMS 技术和 EFMS 技术分别制备  $\text{Cu}_2\text{O}$  薄膜,靶材为高纯 Cu 靶(99.99%)。制备条件为:温度  $300^\circ\text{C}$ ,溅射功率 100 W,压强 0.75 Pa,氧氩比 5:40 (mL/min),反应时间 10 min。反应结束后在真空中冷却,样品降至室温取出。DMS 和 EFMS 技术制备的样品分别标记为 Sample 1 和 Sample 2。

EFMS 技术是在 DMS 基础上改进而来<sup>[16-17]</sup>,图 1 为 EFMS 技术的结构示意图,从图中可以看出,能量过滤电极固定在衬底和靶材之间,独立设置调控电压。实验中设定过滤电极电位和靶材一致,衬底和靶材间距 100 mm,选用 80 目的方形不锈钢为过滤电极。

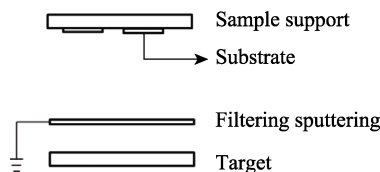


图1 EFMS技术结构示意图  
Fig.1 Structural diagram of the EFMS technique

薄膜的结构用X射线衍射仪(PANational X'Pert Pro)表征,管电压设定为15 kV,管电流设定为10  $\mu$ A,扫描速度为5 ( $^{\circ}$ )/s。表面形貌用扫描电镜(JSM 6700F)进行表征。薄膜的透射率用可变入射角光谱椭偏仪(V-Vase32)测试,测试波长范围为350~800 nm。光催化性能用自制的多功能光催化反应器,结合紫外可见分光光度计(UV-3600Plus)进行测试。配制20 mg/L的RhB溶液,将样品完全浸入,在黑暗环境中静置12 h,随后用12 W的紫外光照,进行光催化反应测试,光源距离样品表面20 mm。

## 2 结果和分析

### 2.1 结构和表面形貌

图2为制备的 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ 叠层复合薄膜的XRD图,从图中可以看出,Sample 1和Sample 2均有明显的衍射峰,与标准衍射图谱对比可知,样品均为锐钛矿相<sup>[18]</sup>,仅在(110)晶面有明显衍射峰,标记为A(110)。Sample 2的 $\text{TiO}_2$ 衍射峰和Sample 1的差别不大。Sample 1有明显的 $\text{Cu}_2\text{O}$ 衍射峰,与标准 $\text{Cu}_2\text{O}$ 相比<sup>[19]</sup>,衍射峰在 $35.7^{\circ}$ 和 $40.8^{\circ}$ ,分别对应(111)和(200)晶面。Sample 2只有 $35.7^{\circ}$ 处有比较明显的衍射峰, $40.8^{\circ}$ 处的衍射峰已不明显,而且相对于Sample 1,衍射图谱比较光滑。

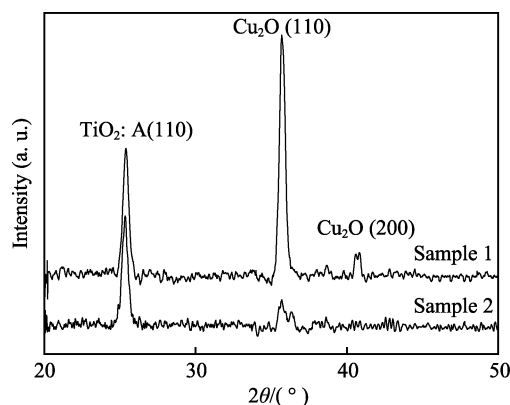


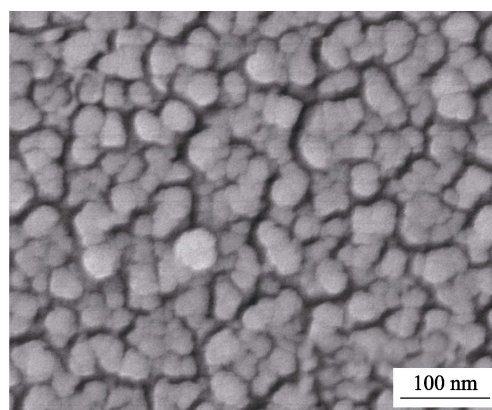
图2 样品的X射线衍射图谱  
Fig.2 XRD patterns of the samples

根据XRD衍射图谱,利用Scherrer公式<sup>[20]</sup>计算晶粒的平均粒径。

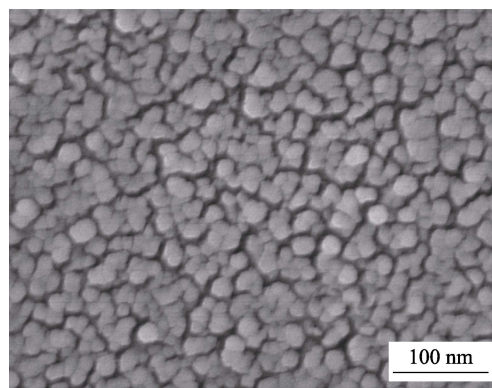
$$D = \frac{K\lambda}{B \cos \theta} \quad (1)$$

式(1)中, $\lambda$ 是X射线 $\text{CuK}\alpha$ 的波长(0.154 06 nm), $K$ 为常数(0.89), $D$ 为粒径, $B$ 是衍射峰的半高宽(Full Width at Half Maximum), $\theta$ 为对应的衍射角。经计算可得,Sample 1和Sample 2的平均晶粒直径分别为15.4 nm和10.8 nm。Sample 2具有较小的平均粒径,主要原因在于能量过滤电极过滤掉能量较大的溅射粒子以及较大的入射离子方向,使得到达 $\text{TiO}_2$ 表面的粒子的能量更为均匀,在入射角度基本一致的前提下,沉积的薄膜粒子直径较小而且均匀。

图3为样品的FESEM图,从图中可以看出,薄膜颗粒大小比较均匀,颗粒之间边界明显,相对于Sample 1,Sample 2的颗粒表面更加均匀、细密,这与XRD图谱的结果一致。



a Sample 1



b Sample 2

图3 样品的SEM图  
Fig.3 SEM images of the samples

### 2.2 平均透射率

图4为样品的透射率曲线,从图中可以得出,Sample 1和Sample 2在350~800 nm的平均透射率分别为0.343和0.388,Sample 2的平均透射率较大。影响透射率的主要原因是晶体的结构和表面形貌,结构中的悬空键以及晶界间的散射<sup>[21]</sup>起决定性作用。Sample 2薄膜表面相对平整,结构致密,晶界间的散射降低,晶体结构较为完整,因此对应较大的平均透射率。

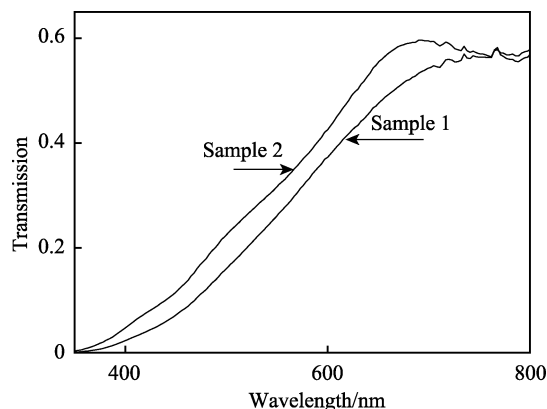


图 4 样品的透射图谱

Fig.4 Transmission spectrum of the samples

## 2.3 光催化性能

图 5 为 Sample 1 和 Sample 2 的光催化反应曲线和光催化过程, a 为样品的光催化反应降解速率, b 为相对应的降解过程。根据一级反应动力学模型, 利用 L-H 方程<sup>[22]</sup>, 可得出光催化降解速率与溶液的浓度关系, 见式 (2)。

$$\ln(C/C_0) = Kt - k_2(C_0 - C) \quad (2)$$

式 (2) 中,  $C/C_0$  为降解速率,  $K$  为催化降解速

率系数,  $C$  为浓度。实验中用吸光度表示溶液的浓度, 利用其线性关系可得薄膜的光催化降解速率。图 5a 中经线性拟合计算可得, Sample 1 和 Sample 2 的降解速率分别为 -0.00334 和 -0.00411, Sample 2 的降解速率大于 Sample 1。从图 5b 可以看出, 样品的光催化降解符合一级反应动力学过程, 光照时间增加, 溶液的浓度逐渐降低, 表明 RhB 在紫外光照射下逐渐被降解, Sample 2 比 Sample 1 降解得快。

RhB 在降解过程中被降解为  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  或者矿化物, 转换为无色无毒物质。在长时间紫外光照条件下, 被分解的 RhB 增多, 浓度降低。薄膜的降解特性取决于薄膜的组成、结构、微观形貌、表面形貌、颗粒大小等, 薄膜的组成颗粒越小, 表面形貌越均匀, 颗粒之间的间隙越明显, 薄膜的比表面积越大, 空穴-电子对迁移的有效距离越小, 在表面的有效分离增加, 从而复合几率减小, 材料的降解速率提高<sup>[23]</sup>。颗粒越小, 比表面积越大, 产生更为明显的量子尺寸效应, 根据最低激发态的 Hamiltonian 模型, 半导体第一激发能态为<sup>[23]</sup>:

$$E^* = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2R^2} \left[ \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right] - \frac{1.8e^2}{\epsilon R} + \text{较小值} \quad (3)$$

可以看出材料的光学带隙因颗粒的尺寸变小而

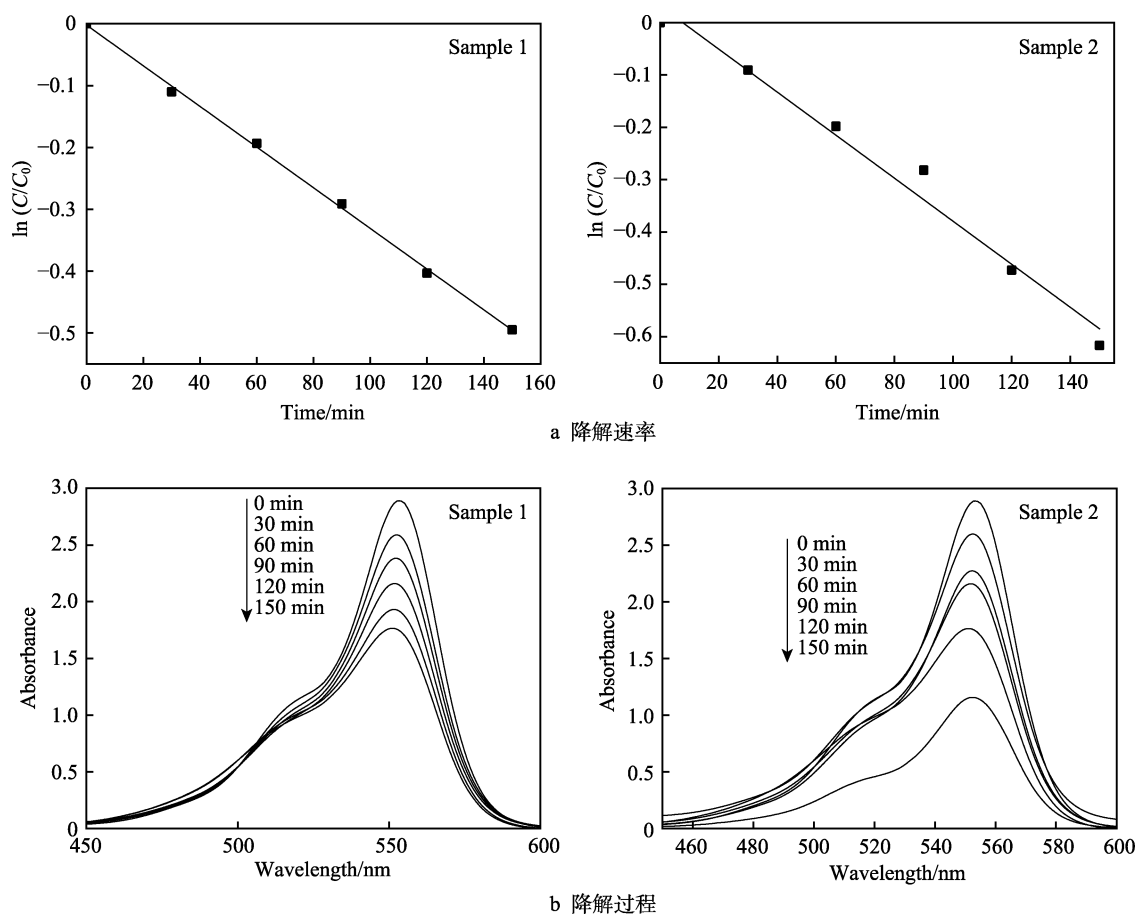


图 5 样品的光催化反应曲线

Fig.5 Photocatalytic degradation curves of the samples

变大。利用椭圆偏振光测得材料的消光系数  $k$ , 根据光学带隙的计算方法<sup>[24]</sup>, 图 6 为样品的  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  和  $h\nu$  的关系图, 线性部分与横坐标的截距为材料的光学带隙。可以看出, Sample 1 和 Sample 2 的光学带隙分别为 2.19 eV 和 2.30 eV, Sample 2 的带隙稍大于 Sample 1 的。

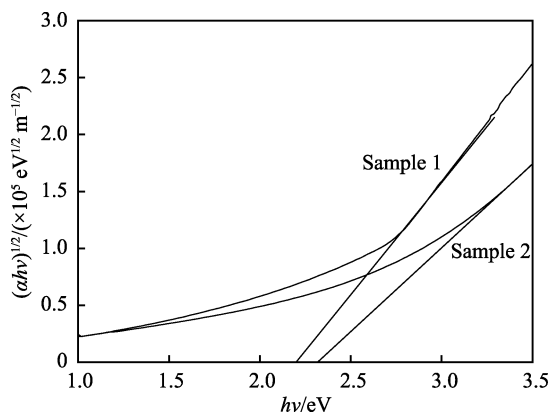


图 6 样品的  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  和  $h\nu$  关系曲线

Fig.6 Relationship between  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  and  $h\nu$  of the samples

光学带隙决定了材料的光催化性能<sup>[25]</sup>, 物质自由能的变化与带隙之间的关系可表示为:

$$\Delta G = -ZE_g F \quad (4)$$

式(4)中,  $\Delta G$  代表自由能变化,  $Z$ 、 $E_g$  和  $F$  是电子数量、半导体的带隙和法拉第常数。可以看出, 大带隙产生的电子-空穴对有较强的氧化-还原能力, 从而生成更大的活性基团, 具有强的光催化性能。

薄膜制备过程中, 荷能离子轰击靶材的过程中会产生二次电子、 $\text{O}^{2-}$ 、 $\text{O}^-$ 、 $\text{O}^+$  和光子等, 沉积过程中, 高能离子会对成膜的质量产生影响, 在被衬底吸附的过程中, 既会因剧烈碰撞衬底产生热量, 引起局部加热不均匀, 造成不均匀的形核中心, 还会与活性金属粒子反应, 产生不符合化学计量比的中间价态化合物, 对薄膜的性能造成大的影响。引入过滤电极, 可使衬底和靶材之间的电场分布发生变化, 电极和衬底形成等势体, 电场方向不变, 对溅射过程中产生的粒子分别产生不同的作用, 从而对制备的薄膜产生影响。

溅射原子为中性, 从靶材向衬底运动的过程中, 不受电场改变的影响, 但大量粒子经过电极时会与电极相互作用, 改变运动的路径。入射角较大的原子与电极碰撞后, 按照余弦定律分布的溅射原子分布状态会受到调整, 基本调整为正入射的方向, 入射角度更均匀; 从能量分布的角度分析, 与电极的碰撞也造成原子能量的平均分配, 产生更为均匀的溅射原子, 在衬底上形成均匀、细小的形核中心。影响的程度取决于电极的几何形状和尺寸。

过滤电极的引入, 增加了离子运动空间的场强,

对于溅射粒子中的正离子和高能负离子产生较大的影响, 电场强度的增加对正离子的斥力增大, 有更多的机会参与正负离子之间的反应, 生成的化合物薄膜符合化学计量比。经过过滤电极时, 高能的阴离子, 如二次电子、 $\text{O}^{2-}$  和  $\text{O}^-$ , 被吸引到材料表面而被吸收。对于质量较大的阴离子, 经过碰撞, 其入射角度变得均匀, 垂直于表面入射, 生成的薄膜更为平整。

基于上述分析, EFMS 技术制备的 Sample 2 因能量过滤电极的作用, 薄膜生长过程中, 对溅射粒子和沉积粒子进行有效的过滤调整, 制备的薄膜具有更为均匀和细密的颗粒, 增大了材料的比表面积和光学带隙, 使材料具有较大的光催化效率。同时  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$  叠层复合薄膜较大的光催化降解速率在于双层材料对于光子的有效利用程度增加, 产生的光生电子对在不同带隙的材料表面更为有效地分离。

### 3 结论

1) EFMS 技术制备的复合薄膜平均晶粒直径较小, 薄膜表面更为平整。

2) EFMS 技术制备的复合薄膜在 350~800 nm 范围内的平均透射率较大, 为 0.388。

3) EFMS 技术制备的复合薄膜具有较大的光催化降解速率, 为 -0.00411。

### 参考文献:

- [1] TORRES-HERNÁNDEZ J R, RAMÍREZ-MORALES E, ROJAS-BLANCO L, et al. Structural, optical and photocatalytic properties of ZnO nanoparticles modified with Cu[J]. Materials science in semiconductor processing, 2015, 37: 87-92.
- [2] CHOI J U, YEONG G K, JO W K. Multiple photocatalytic applications of non-precious Cu-loaded g- $\text{C}_3\text{N}_4$ /hydrogenated black  $\text{TiO}_2$  nanofiber heterostructure[J]. Applied surface science, 2019, 473: 761-769.
- [3] 胡亚微, 高慧, 王晓芳. g- $\text{C}_3\text{N}_4$ /TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列的制备及光催化性能的研究[J]. 表面技术, 2018, 47(12): 113-118.  
HU Ya-wei, GAO Hui, WANG Xiao-fang. Preparation and photocatalytic performance of g- $\text{C}_3\text{N}_4$ /TiO<sub>2</sub> nanotubes arrays[J]. Surface technology, 2018, 47(12): 113-118.
- [4] FUJISHIMA A, HONDA K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. Nature, 1972, 238(5358): 37-38.
- [5] SINGH K, HARISH S, KRISTY A P, et al. Erbium doped TiO<sub>2</sub> interconnected mesoporous spheres as an efficient visible light catalyst for photocatalytic applications[J]. Applied surface science, 2018, 449(5): 755-763.
- [6] ALIREZA B, MOHAMMAD R N, SASAN O. Wetting and photocatalytic properties of Ni-doped TiO<sub>2</sub> coating on

- glazed ceramic tiles under visible light[J]. Thin solid films, 2018, 666(30): 137-142.
- [7] 温九清, 李鑫, 刘威, 等. 二氧化钛纳米材料的非均相光催化本质及表面改性[J]. 催化学报, 2015, 36(12): 2049-2070.  
WEN Jiu-qing, LI Xin, LIU Wei, et al. Photocatalysis fundamentals and surface modification of  $\text{TiO}_2$  nanomaterials[J]. Chinese journal of catalysis, 2015, 36(12): 2049-2070.
- [8] 郭宇, 金玉家, 吴红梅, 等. 负载型二氧化钛光催化材料的制备及其光催化性能研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2015, 35(6): 1677-1681.  
GUO Yu, JIN Yu-jia, WU Hong-mei, et al. Preparation and photocatalytic properties of supported  $\text{TiO}_2$  photocatalytic material[J]. Spectroscopy and spectroscopic analysis, 2015, 35(6): 1677-1681.
- [9] HU Zhe, WANG Xi, DONG Hai-tai, et al. Efficient photocatalytic degradation of tetrabromodiphenyl ethers and simultaneous hydrogen production by  $\text{TiO}_2\text{-Cu}_2\text{O}$  composite films in  $\text{N}_2$  atmosphere: influencing factors, kinetics and mechanism[J]. Journal of hazardous materials, 2017, 340(15): 1-15.
- [10] 赵而玲, 高立国, 马廷丽. 提高二氧化钛可见光吸收的研究进展[J]. 表面技术, 2017, 46(4): 38-45.  
ZHAO Er-ling, GAO Li-guo, MA Ting-li. Progress of  $\text{TiO}_2$  photocatalysis enhanced under visible light irradiation[J]. Surface technology, 2017, 46(4): 38-45.
- [11] DING Qi, CHEN Sui-yuan, CHEN Dong-ni, et al. Preparation and photocatalytic property of  $\text{Cu}_2\text{O-TiO}_2$  composite nanotube arrays film by the anodic oxidation[J]. Surfaces and interfaces, 2016, 4: 35-41.
- [12] 欧玉静, 朱江凯, 罗鹏飞, 等.  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}/\text{TiO}_2$  的制备及光催化性能研究[J]. 化工科技, 2018, 26(5): 29-35.  
OU Yu-jing, ZHU Jiang-kai, LUO Peng-fei, et al. Preparation and photocatalytic performance of  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}/\text{TiO}_2$  [J]. Science & technology in chemical industry, 2018, 26(5): 29-35.
- [13] TSUI L K, ZANGARI G. Modification of  $\text{TiO}_2$  nanotubes by  $\text{Cu}_2\text{O}$  for photoelectrochemical, photocatalytic, and photovoltaic devices[J]. Electrochimica Acta, 2014, 128(10): 341-348.
- [14] 韩栋梁, 黄家海, 权龙, 等. 在硅基板上  $\text{Cu-Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$  双层纳米复合型薄膜的光学和光催化性能[J]. 稀有金属材料与工程, 2015, 44(8): 1888-1893.  
HAN Dong-liang, HUANG Jia-hai, QUAN Long, et al. Optical and photocatalytic properties of  $\text{Cu-Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$  two-layer nanocomposite films on Si substrates[J]. Rare metal materials and engineering, 2015, 44(8): 1888-1893.
- [15] 余彬, 王红霞, 梁伟, 等.  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2/\text{Pt}$  复合薄膜的制备及其性能[J]. 中国表面工程, 2014, 27(3): 15-19.  
YU Bin, WANG Hong-xia, LIANG Wei, et al. Preparation and properties of  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2/\text{Pt}$  composite films[J]. China surfac engineering, 2014, 27(3): 15-19.
- [16] WANG Zhao-yong, YAO Ning, HAN Chang-bao, et al. Preparation of indium tin oxide anodes using energy filtering technique for top-emitting organic light-emitting diode[J]. Appl surf sci, 2014, 288(1): 604-608.
- [17] 樊丽红, 王朝勇, 路钟杰, 等. 能量过滤磁控溅射低温沉积 ITO 膜及其光电性能研究[J]. 表面技术, 2012, 41(5): 1-3.  
FAN Li-hong, WANG Zhao-yong, LU Zhong-jie, et al. Research on photoelectric characteristics of ITO film prepared by DC magnetron sputtering at low temperature[J]. Surface technology, 2012, 41(5): 1-3.
- [18] 陈琦丽, 唐超群, 肖循.  $\text{TiO}_2$  纳米微粒的溶胶-凝胶法制备及 XRD 分析[J]. 材料科学与工程, 2002(2): 224-226.  
CHEN Qi-li, TANG Chao-qun, XIAO Xun. Sol-Gel preparation method and XRD study of  $\text{TiO}_2$  nanoparticles[J]. Materials science & engineering, 2002(2): 224-226.
- [19] 宁婕好, 李云白, 刘邦武, 等.  $\text{Cu}_2\text{O}$  薄膜的制备与表征[J]. 功能材料, 2013, 44(14): 2056-2058.  
NING Jie-yu, LI Yun-bai, LIU Bang-wu, et al. Electrodeposition and characterization of  $\text{Cu}_2\text{O}$  thin films[J]. Journal of functional materials, 2013, 44(14): 2056-2058.
- [20] CULLITY B D. Elements of X-ray diffraction[M]. London: Addison-Wesley Publishing Company Inc, 1978: 283-300.
- [21] SINGH P, KAUR D. Room temperature growth of nanocrystalline anatase  $\text{TiO}_2$  thin films by dc magnetron sputtering[J]. Physica B: condensed matter, 2010, 405(5): 1258-1266.
- [22] HONG C, WANG Y, BUSH B. Kinetics and products of the  $\text{TiO}_2$ , photocatalytic degradation of 2-chlorobiphenyl in water[J]. Chemosphere, 1998, 36(7): 1653-1667.
- [23] 马骧. 光化学和光物理: 概念、研究和应用[M]. 上海: 华东理工大学出版社, 2017.  
MA Ji. Photochemistry and photophysics: concepts, research, applications[M]. Shanghai: East China University of Science and Technology University Press, 2017.
- [24] WANG Zhao-yong, YAO Ning, HU Xing. Structural and optical property of titanium oxide film prepared by energy filtering magnetron sputtering technique[J]. Int J appl ceram technol, 2016, 13(1): 164-169.
- [25] BRUS L. Electronic wave functions in semiconductor clusters: experiment and theory[J]. Journal of physical chemistry, 1986(60): 2555-2560.