

原子层沉积制备二氧化钛薄膜及其光催化性能

侯 静^{1,2}, 杨培志¹, 郑勤红¹, 李 赛¹, 杨德威¹

(1. 云南师范大学 可再生能源材料先进技术与制备教育部重点实验室, 云南 昆明 650500)

(2. 攀枝花学院, 四川 攀枝花 617000)

摘 要: 采用原子层沉积方法在 K9 玻璃上制备出 TiO₂ 薄膜, 利用 XRD、SEM、AFM、分光光度计和紫外-可见光谱仪表征了不同沉积温度下薄膜的物相结构、光学性能和光催化性能。结果表明: 25 和 120 °C 下制备的 TiO₂ 薄膜为无定形态结构, 210 和 300 °C 下可获得锐钛矿结构; 随着沉积温度的升高, 薄膜的晶粒尺寸变大, 表面粗糙度增加, 透射率降低, 光催化性能增强; 300 °C 下制备的 TiO₂ 薄膜 (2mm×2mm) 经 24 h 的紫外-可见光照射, 对甲基橙溶液的降解率可达 98.97%, 通过平铺方式增加样品的表面积可显著提高对甲基橙溶液的降解率。

关键词: 原子层沉积; 二氧化钛; 薄膜; 光催化

中图分类号: O484; O643.36

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2021)04-1371-07

能源危机与环境污染是当今世界的两大难题, 自 20 世纪以来, 化石能源的快速消耗对世界环境造成了严重污染, 因此清洁能源的开发和环境污染治理成为人类社会亟待解决的重大问题^[1]。以半导体氧化物为催化剂的多相光催化反应和光电化学反应具有室温条件反应、可直接利用太阳光作为活化催化剂并驱动氧化还原反应等独特性能, 成为一种理想的制氢方法和污染治理技术^[2,3]。1972 年, Fujishima 和 Honda^[4]在自然光照射下, 发现 n 型 TiO₂ 半导体电极上水的光催化分解现象, 使具有化学稳定性高、耐酸碱、无毒等特点的 TiO₂ 在光催化领域倍受关注^[5-7]。目前大规模使用的光催化剂为 TiO₂ 粉末, 且大多采用 TiO₂ 的悬浮液, 但该体系下的 TiO₂ 易团聚和失活, 且难以回收。因此, 研究易回收、可循环使用的 TiO₂ 薄膜的制备及其光催化性能具有重要的意义。

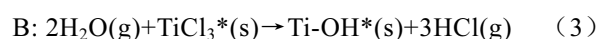
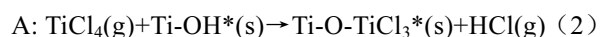
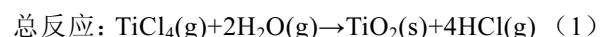
目前, 制备 TiO₂ 薄膜的方法主要有磁控溅射法^[8]、溶胶-凝胶法^[9]、喷涂法^[10]、电子束蒸发法^[11]、化学气相沉积法^[12]和原子层沉积法^[13]等。其中, 原子层沉积技术 (atomic layer deposition, ALD)^[14]制备的 TiO₂ 薄膜具有厚度、成分和结构的高度可控性, 大面积沉积均匀和优异的三维共形性等优点, 使其在光电子、光学^[15]、钙钛矿电池^[16]、新型太阳能电池^[17,18]、光催化制氢^[19]和光催化污水处理^[20]等领域受到人们的青睐。本实验采用 ALD 技术在 K9 玻璃衬底上制备了 TiO₂ 薄膜, 通

过 X 射线衍射仪 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM)、原子力显微镜 (AFM)、UV-3600 分光光度计对 TiO₂ 薄膜的性能进行了表征, 分析了沉积温度对 TiO₂ 薄膜的物相结构、表面形貌和光学性能的影响, 并通过紫外-可见光照下催化降解甲基橙溶液来研究其光催化性能。

1 实 验

1.1 薄膜的制备

采用原子层沉积方法在 K9 玻璃衬底上制备了 TiO₂ 薄膜。为研究不同沉积温度对薄膜的物相结构、表面形貌、光学性能和光催化性能的影响, 制备了编号为 T25、T120、T210 和 T300 的样品, 分别对应于沉积温度: 25、120、210 和 300 °C, 其它 ALD 工艺参数为: 载气为 N₂, 其流量为 200 cm³/min; 循环周期数为 1500; 前驱体脉冲时间 0.3 s, 清洗时间 3 s。镀膜前, 先将 K9 玻璃衬底置于丙酮溶液中超声清洗 20 min, 然后在无水乙醇溶液中超声清洗 20 min, 再用去离子水超声清洗 20 min, 最后用高纯 N₂ 吹干。沉积 TiO₂ 薄膜采用的前驱体为 TiCl₄ 和 H₂O, 具体反应机理包含总反应和 2 个半反应, 见反应式(1)、(2)和(3)^[14]。



*是指吸附在 K9 玻璃衬底表面的官能团, TiO₂ 薄

收稿日期: 2020-05-27

基金项目: 国家自然科学基金(U1802257); 云南省基础研究重点项目(2017FA024); 云南省高校科技创新团队支持计划

作者简介: 侯 静, 男, 1987 年生, 博士生, 云南师范大学可再生能源材料先进技术与制备教育部重点实验室, 云南 昆明 650500, 电话: 0871-65940915, E-mail: houjing1108@163.com

膜的生长机理包含以下步骤:

I $TiCl_4$ 蒸气脉冲进入反应室, 在暴露的 K9 玻璃衬底表面发生化学吸附反应 A;

II 清洗气体将未被表面吸附的多余 $TiCl_4$ 蒸气和反应副产物 HCl 带出反应室;

III 水蒸气进入反应室, 与 K9 玻璃衬底表面吸附的 $TiCl_4$ 前驱体进行化学反应 B;

IV 清洗气体把多余的水蒸气和反应生成的副产物 HCl 带出反应室。经过多次循环反应后, 在 K9 玻璃衬底表面生成 TiO_2 薄膜。

1.2 薄膜性能表征

采用 Rigaku Ultima IV 型 X 射线衍射仪(以 $Cu K\alpha$ 为光源, 测量角度范围 $20^\circ\sim 80^\circ$) 表征样品的物相结构; 采用 SUPAR 55VP 型号的扫描电子显微镜观察样品的微观形貌; 利用 Dimension Icon SPM Training 型原子力显微镜观察薄膜的平整度, 并计算表面粗糙度; 采用岛津 UV-3600 分光光度计测试样品的透过率, 测量范围为 $200\sim 2000\text{ nm}$; 采用北京兰博玛特科学仪器有限公司的氙灯光源(型号 PLS-SXE300UV) 在光催化反应容器中进行样品光催化降解甲基橙实验, 采用让奇(上海)仪器科技有限公司 D-8 型紫外-可见分光光度计测试光催化甲基橙溶液的吸收谱。

1.3 光催化实验

不同样品的光催化性能是通过将甲基橙溶液(10 mg/L) 的光催化脱色反应来确定的。光催化反应后甲基橙溶液的吸光度越低, 对应样品的光催化性能越好。实验过程如下: 先将样品(尺寸为 $2\text{ mm}\times 2\text{ mm}$) 与 30 mL 甲基橙溶液一同装在培养皿中, 样品浸没于溶液中, 再将培养皿放置在紫外-可见光下照射, 用紫外-可见分光光度计检测反应前后甲基橙溶液的吸光度变化。按式(4) 计算甲基橙降解率:

$$\eta = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100\% \quad (4)$$

式(4) 中, η 为甲基橙的降解率; A_0 为光催化 0 min 时的溶液吸光度; A_t 为光催化降解 t 时刻下的溶液吸光度。

2 结果与分析

2.1 X 射线衍射(XRD) 分析

前期研究表明, 利用原子层沉积方法制备 TiO_2 薄膜的物相结构与沉积温度有关^[21-23]。当沉积温度低于 $165\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 获得的 TiO_2 薄膜为无定形结构, 当沉积温度在 $165\sim 350\text{ }^\circ\text{C}$ 之间时, 则为锐钛矿结构, 当高于 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 开始从锐钛矿型向金红石型结构转变, 且温度越高, 金红石型结构成分越多^[24]。

图 1 为 T25、T120、T210 和 T300 样品的 X 射线

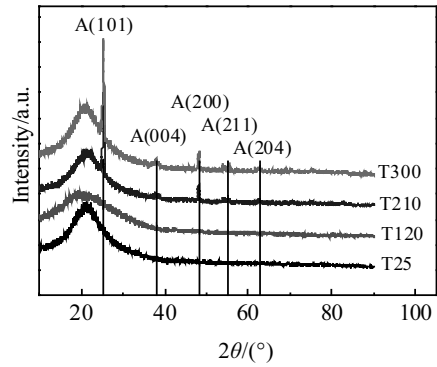


图 1 不同沉积温度下制备的 TiO_2 薄膜的 XRD 图谱
Fig.1 XRD patterns of TiO_2 films prepared at different deposition temperatures

衍射图谱。从图可见, 在 25 和 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 时制备的 TiO_2 薄膜, 仅有包峰, 无明显特征峰存在。说明在低温下沉积的 TiO_2 薄膜为无定形态。当温度为 210 和 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 在 2θ 为 25.3° 、 37.9° 、 48.1° 、 55.1° 和 62.8° 等处出现多个衍射峰, 分别对应于锐钛矿型 TiO_2 晶面(101)、(004)、(200)、(211)、(204) 的特征峰(PDF#73-1764), 且 T300 的衍射特征峰的峰强大于 T210 样品。根据(101) 特征峰的半高宽, 利用谢乐公式可计算出 T300 比 T210 样品的晶粒尺寸更大(T300 的晶粒尺寸为 247 nm , T210 的晶粒尺寸为 218 nm), 表明更高的沉积温度使得 TiO_2 薄膜的晶粒尺寸变大、结晶质量更好。

2.2 扫描电镜(SEM) 分析

图 2 给出了 T25、T120、T210 和 T300 样品的 SEM 像。从图中可看到其表面形貌随沉积温度的变化, 样品 T25(图 2a) 和 T120(图 2b) 观察不到任何晶粒, 与 XRD 分析的无定形态相吻合; T210(图 2c) 和 T300(图 2d) 样品可观察到较均匀的晶粒, 但其大小不一, 表面凹凸不平, 棱角分明。亮白色点为凸出生长, 晶粒尺寸在 $200\sim 300\text{ nm}$ 之间, 与 XRD 结果一致。

2.3 原子力显微镜(AFM) 分析

图 3 给出了 T210 和 T300 样品的原子力显微镜照片。样品 T210(图 3a) 和 T300(图 3b) 的表面粗糙度分别为 2.99 和 3.21 nm 。由图可见, 原子层沉积制备的 TiO_2 薄膜具有良好的致密性, 表面平整度好。T300 样品的粗糙度比 T210 样品粗糙度略高, 且表面有凸出的亮白颗粒, 这与图 2 的结果一致。表明沉积温度越高, 薄膜表面的晶粒越容易纵向生长, 导致薄膜的表面粗糙度增大, 表面能提高, 比表面积增加, 表面的活性位点也随之增加^[25,26]。

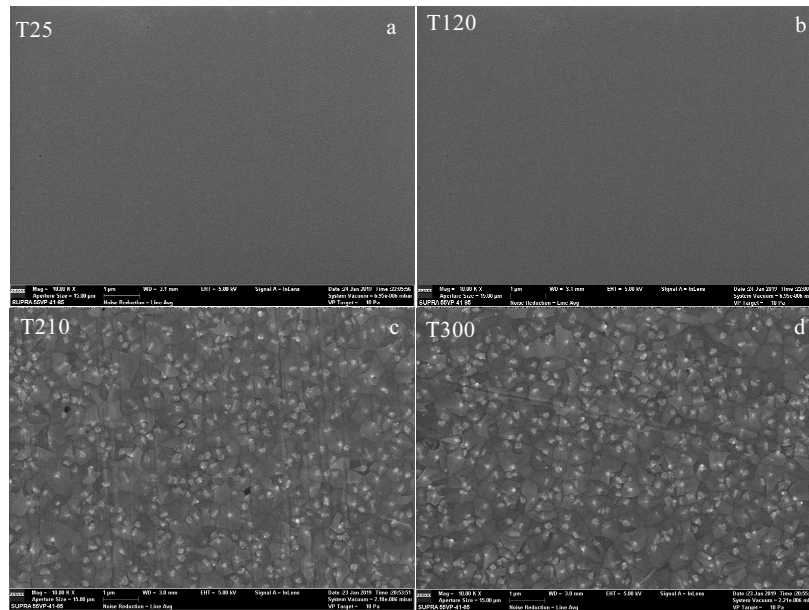


图 2 不同沉积温度下制备的 TiO₂ 薄膜 SEM 像

Fig.2 SEM images of TiO₂ films prepared at different deposition temperatures: (a) T25, (b) T120, (c) T210, and (d) T300

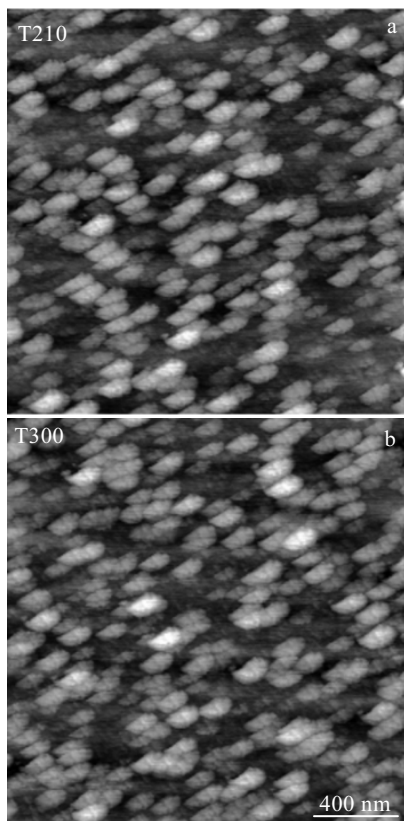


图 3 不同沉积温度下制备的 TiO₂ 薄膜的 AFM 照片

Fig.3 AFM images of TiO₂ films prepared at different deposition temperatures: (a) T210 and (b) T300

2.4 透射光谱分析

图 4 给出了不同沉积温度下制备的 TiO₂ 薄膜的透射谱。从图 4 可看出，T25、T120 和 T210 样品均在 550 nm 处呈现了明显的增透性，而 T300 样品却低于 K9 玻璃的透过率。这主要由于沉积温度高，薄膜变得致密，从而使得样品的透射率降低。而在 380 nm 处，T210 和 T300 样品的透射率均比 T25 和 T120 样品低，则是由于所沉积的 TiO₂ 薄膜为锐钛矿相结构，能够吸收紫外光线，导致透射率降低。

2.5 光催化性能

表 1 为不同样品在无光照条件下放置 8 h 后对甲

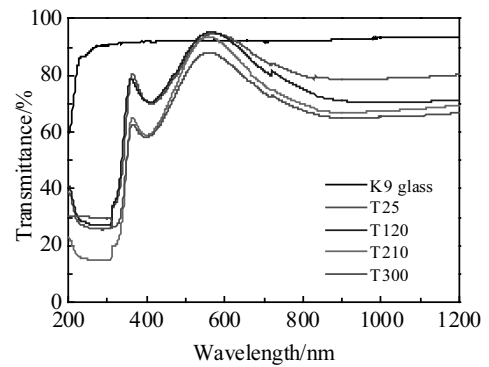


图 4 不同沉积温度下制备的 TiO₂ 薄膜的透过率

Fig.4 Transmittance of TiO₂ films prepared at different deposition temperatures

表 1 不同样品在无光照条件下放置 8 h 后对甲基橙溶液吸光度的影响

Table 1 Effects of different samples on the absorbance of methyl orange solution in the absence of light for 8 h

Sample	Absorbance
Initial methyl orange solution	0.677 51
T25	0.670 96
T120	0.665 71
T210	0.666 40
T300	0.666 35

基橙溶液吸光度的影响。图 5 给出了原始甲基橙溶液无光照静置 8 h 后与加入 T25、T120、T210 和 T300 样品在无光照条件下放置 8 h 后，甲基橙溶液的吸光度曲线。

从表 1 和图 5 可看出，在无光照条件下，甲基橙溶液与不同样品放置 8 h 后，甲基橙溶液的吸收峰(462 nm)的峰强几乎无变化，说明在无光照条件下，不同样品对甲基橙溶液的吸光度影响甚微。

表 2 列出了不同样品的光催化降解 8 h 后甲基橙溶液吸收峰(462 nm)的峰值和沉积温度之间的量化关系。图 6 给出了 T25、T120、T210 和 T300 样品在紫外-可见光照下照射 8 h 后，甲基橙溶液的吸光度曲线，同时给出了原始甲基橙溶液的吸光度和直接照射 8 h 后的甲基橙溶液(T0)的吸光度。

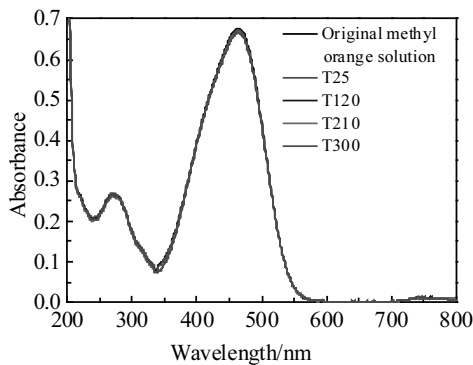


图 5 无光照静置 8 h 后不同样品的甲基橙溶液吸收光谱
Fig.5 Absorption spectra of methyl orange solution for different samples after standing for 8 h without light

表 2 不同样品的光催化效果
Table 2 Photocatalytic effect of different samples

Sample	Absorbance	$\eta/\%$
Original methyl orange solution	0.677 24	-
Self-degradation (T0)	0.673 99	0.48
T25	0.664 71	1.85
T120	0.659 51	2.62
T210	0.491 51	27.42
T300	0.476 17	29.69

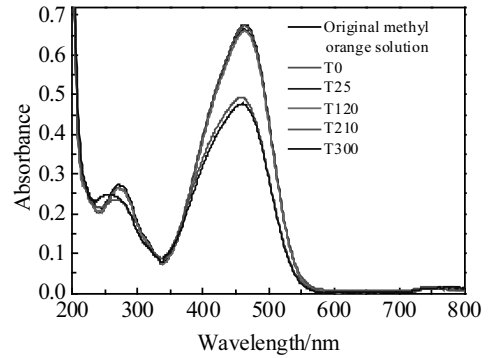


图 6 光催化 8 h 后不同样品的甲基橙溶液吸收光谱
Fig.6 Absorption spectra of methyl orange solution for different samples after 8 h photocatalysis

从表 2 和图 6 可看出，T0 与原始甲基橙溶液吸光度非常接近，说明甲基橙溶液在紫外-可见光的照射下，不发生自降解现象；加入 T25 和 T120 样品的甲基橙溶液吸光度比原始甲基橙溶液的吸光度略低，其降解率仅为 2%左右，光催化效果很弱；加入 T210 和 T300 样品后，甲基橙溶液的吸光度显著降低，其光催化降解率分别为 27.42%和 29.69%，T300 比 T210 样品的光催化性能更好。从光催化实验结果来看，不同沉积温度下制备的 TiO₂ 薄膜样品，由于物相结构、表面粗糙度和光学性能的不同而呈现出了不同的光催化性能。锐钛矿型的 TiO₂ 薄膜比无定形态的 TiO₂ 薄膜具有更好的光催化性能，且沉积温度高的薄膜样品因具有更高的锐钛矿相成分和较大的粗糙度，其光催化性能更好。

为了进一步了解 T300 样品的光催化性能，还研究了光催化时间和样品表面积对光催化降解甲基橙的影响。图 7 给出了 T300 样品在不同光催化时间反应后甲基橙溶液的吸光度变化情况。表 3 列出了不同光催化时间下加入 T300 样品的甲基橙溶液吸光度和降解率情况。

从图 7 和表 3 可看出，甲基橙溶液位于 462 nm 处的吸收峰强度随光催化时间的增加而逐渐降低，降解率越来越高。光催化时间小于 20 h 时，甲基橙溶液在 462 nm 处的吸收峰清晰可见；在反应 20 h 后，其吸收峰变得平缓，最后消失。在经过 24 h 后，甲基橙溶液的降解率可达 98.97%，此时甲基橙溶液的颜色已近于无色，如图 8 所示。

图 9 给出了 8 h 光催化反应条件下，T300 样品表面积对甲基橙溶液吸光度的影响。表 4 给出不同表面积下经过 8 h 光催化反应，甲基橙溶液吸光度和降解

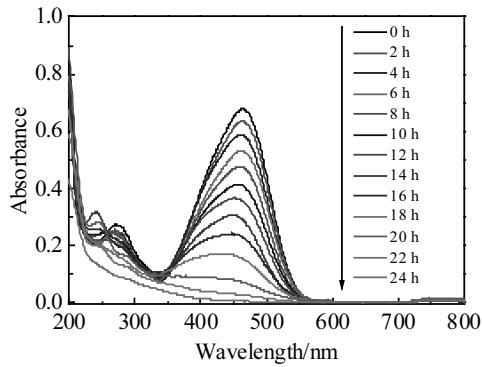


图 7 T300 样品在不同光催化时间下的甲基橙溶液吸收光谱
Fig.7 Absorption spectra of methyl orange solution for T300 sample under different photocatalytic time

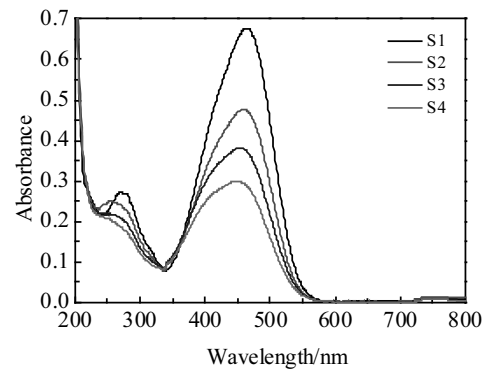


图 9 T300 样品在不同表面积下的甲基橙溶液吸收光谱
Fig.9 Absorption spectra of methyl orange solution for T300 sample under different surface areas

表 3 T300 样品不同光催化时间下的光催化效果

Table 3 Photocatalytic effect of T300 sample under different photocatalytic time

Time/h	Absorbance	$\eta/\%$
0	0.677 24	0
2	0.635 70	6.13
4	0.587 15	13.30
6	0.532 96	21.30
8	0.476 17	29.69
10	0.412 05	39.16
12	0.358 42	47.08
14	0.294 50	56.51
16	0.232 72	65.64
18	0.157 06	76.81
20	0.073 69	89.12
22	0.029 23	95.68
24	0.006 95	98.97

表 4 T300 样品不同表面积下的光催化效果

Table 4 Photocatalytic effect of T300 sample under different surface areas

Group number	Surface area/mm ²	Laying style	Absorbance	$\eta/\%$
S1	0	Tile	0.677 24	0
S2	4	Tile	0.476 17	29.69
S3	8	Stack up	0.375 90	44.50
S4	8	Tile	0.290 82	57.06

叠的方式，其主要原因是上下堆叠的方式，下层的薄膜表面受到溶液和上层样品的阻挡，其薄膜表面产生的光催化反应被减弱。

光催化剂的稳定性是评价该催化剂活性及其在实际应用中价值大小的重要指标。为此，将每次实验所用的 T300 样品经过去离子水洗、超声清洗、烘干后再利用，下次实验前加入相同体积和浓度的甲基橙溶液，继续进行光催化降解甲基橙实验。经过 5 次 8 h 光催化降解甲基橙的重复循环实验，结果见图 10。

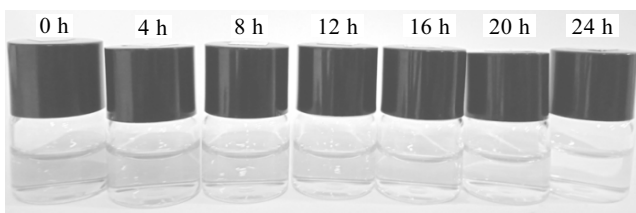


图 8 甲基橙溶液颜色随光催化时间的变化情况

Fig.8 Color change of methyl orange solution with photocatalytic time

率的变化情况。分别考察了上下堆叠增加表面积和左右平铺增加表面积的 2 种方式对甲基橙溶液降解率的影响(单个样品的表面积为 4 mm²)。从实验结果来看，在相同光催化时间条件下，增加表面积可显著提高对甲基橙溶液的降解率。但增加表面积方式的差异，会产生不同的光催化效果。左右平铺的方式优于上下堆

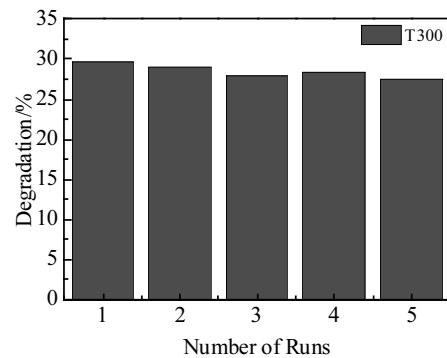


图 10 T300 样品不同循环使用次数下对甲基橙的降解效果
Fig.10 Degradation effect of T300 sample on methyl orange under different running number

由图 10 可见, 1~5 次循环实验后的 T300 样品对甲基橙的降解率在 29.69%~27.54% 之间, 无明显差异变化, 显示出良好的循环稳定性。

3 结 论

1) 利用原子层沉积方法在 25 和 120 °C 下制备的 TiO₂ 薄膜为无定形态结构, 210 和 300 °C 下制备的 TiO₂ 薄膜为锐钛矿相结构, 且沉积温度越高, 晶粒越大, 表面粗糙度越大。

2) 210 和 300 °C 下制备的锐钛矿相 TiO₂ 薄膜样品对甲基橙溶液的光催化降解率均高于 25 和 120 °C 制备的无定形态 TiO₂ 薄膜样品; 结晶程度更好、晶粒更大、表面粗糙度更大的 T300 样品比 T210 样品具有更好的光催化效果。

3) 随着光催化时间的延长, 甲基橙溶液的降解率增高, 经过 24 h 后, T300 样品对甲基橙溶液的降解率可达 98.97%; 在相同光催化时间条件下, 增加表面积, 可显著提高甲基橙溶液的降解率。

参考文献 References

- [1] Chen Yuanlu, Wang Lijuan, Wang Wenzhong *et al.* *Applied Catalysis B: Environmental*[J], 2017, 209: 110
- [2] Wang Lijuan, Wang Wenzhong, Chen Yuanlu *et al.* *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2018, 10(14): 11 652
- [3] Cao Maosheng, Wang Xixi, Cao Wenqiang *et al.* *Small*[J], 2018, 14(29): 1 800 987
- [4] Fujishima A, Honda K. *Nature*[J], 1972, 238(5358): 37
- [5] Tsuyoshi Ochiai, Akira Fujishima. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*[J], 2012, 13(4): 247
- [6] Kazuya Nakata, Akira Fujishima. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*[J], 2012, 13(3): 169
- [7] Liao W J, Yang J W, Zhou H *et al.* *Electrochimica Acta*[J], 2014, 136(8): 310
- [8] Liu Hongfei(刘红飞), Cheng Xiaonong(程晓农), Xu Guifang(徐桂芳) *et al.* *Development and Application of Materials*(材料开发与应用)[J], 2007, 22(1): 5
- [9] Wang Juan(王娟), Li Chen(李晨), Xu Bo(徐博). *Chemical Industry and Engineering*(化学工业与工程)[J], 2009, 26(3): 273
- [10] Yi Wuming(易武明). *Study on Preparation of TiO₂ Films and Perovskite Solar Cells by Electrostatic Spraying Method*(静电喷射法制备 TiO₂ 薄膜及钙钛矿太阳能电池的研究)[D]. Nanjing: Nanjing University of Science & Technology, 2016
- [11] Wang Xuehua(王学华), Xue Yiyu(薛亦渝), Zhang Li(张利) *et al.* *Journal of Wuhan University of Technology*(武汉理工大学学报)[J], 2002, 24(11): 11
- [12] Li Lina, Gu Jinghua, Zhang Yao *et al.* *Journal of Synthetic Crystals*[J], 2005, 5: 902
- [13] Fan Huanhuan(范欢欢). *Study on the Properties of Oxide Thin Films Fabricated by Atomic Layer Deposition*(原子层沉积制备氧化物光学薄膜的特性研究)[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2013
- [14] Li Aidong(李爱东). *Atomic Layer Deposition Technology-Principles and Applications*(原子层沉积技术—原理及其应用)[M]. Beijing: Science Press, 2017
- [15] Wan Ying(万颖), Wu Hao(吴昊), Liu Chang(刘昌). *Semiconductor Optoelectronics*(半导体光电)[J], 2019, 40(4): 528
- [16] Liang Xiaoping(梁晓平), Chen Xiaoqiang(陈小强), Zhao Hongbin(赵鸿滨) *et al.* *Chinese Journal of Rare Metals*(稀有金属)[J], 2019, 43(2): 164
- [17] Shen Ting, Tian Jianjun, Li Bo *et al.* *Science China Materials* [J], 2016, 59(10): 833
- [18] Hu Hang(胡航), Dong Binghai(董兵海), Wan Li(万丽) *et al.* *Materials Review*(材料导报)[J], 2016, 30(12): 9
- [19] Meng L, Tian W, Wu F *et al.* *Journal of Materials Science & Technology*[J], 2019, 35: 1740
- [20] Zhang H B, Lmarshall C. *Chinese Journal of Catalysis*[J], 2019, 40(9): 1311
- [21] Wei Yaowei(卫耀伟), Liu Zhichao(刘志超), Chen Songlin(陈松林). *Chinese Optics*(中国光学)[J], 2011, 4(2): 188
- [22] Saima Ali, Taneli Juntunen, Sakari Sintonen *et al.* *Nanotechnology*[J], 2016, 27(44): 445 704
- [23] Aarik J, Aidla A, Uustare T *et al.* *Journal of Crystal Growth* [J], 1995, 148(3): 268
- [24] Aarik J, Aidla A, Mandar H *et al.* *Journal of Crystal Growth* [J], 2000, 220(4): 531
- [25] Sun Xilian(孙喜莲), Chen Penghui(陈鹏辉), Zhou Lang(周浪) *et al.* *Acta Optica Sinica*(光学学报)[J], 2018, 38(1): 239
- [26] Zhang Zhepeng(张哲朋), Yu Biao(禹彪), Zhou Chenlu(周晨露) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2015, 44(11): 2913

Preparation of Titanium Dioxide Thin Films by Atomic Layer Deposition and Its Photocatalytic Activity

Hou Jing^{1,2}, Yang Peizhi¹, Zheng Qinhong¹, Li Sai¹, Yang Dewei¹

(1. Key Laboratory of Renewable Energy Advanced Materials and Manufacturing Technology,
Ministry of Education, Yunnan Normal University, Kunming 650500, China)

(2. Panzhihua University, Panzhihua 617000, China)

Abstract: TiO₂ thin films were prepared by atomic layer deposition on K9 glass. The crystal structure, optical properties and photocatalytic properties of the films deposited at different temperatures were characterized by XRD, SEM, AFM, spectrophotometer and ultraviolet-visible spectrometer. The results show that TiO₂ thin films prepared at 25 and 120 °C are amorphous, and anatase structure is obtained at 210 and 300 °C. As the deposition temperature increases, the grain size and surface roughness of the film increase, the transmittance of the film decreases and the lower the transmittance, the better the photocatalytic performance. The degradation rate of methyl orange solution can reach 98.97% under 24 h visible light irradiation of TiO₂ film (2mm×2mm) prepared at 300 °C. Increasing the sample surface area in a tiling manner can significantly increase the degradation rate of methyl orange solution.

Key words: atomic layer deposition; titanium dioxide; thin film; photocatalysis

Corresponding author: Yang Peizhi, Ph. D., Researcher, Yunnan Normal University, Kunming 650500, P. R. China, Tel: 0086-871-65940915,
E-mail: pzhyang@hotmail.com