

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

H01L 31/09 (2006.01)

H01L 31/18 (2006.01)

G01J 1/02 (2006.01)



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200510136798.3

[45] 授权公告日 2008 年 11 月 12 日

[11] 授权公告号 CN 100433373C

[22] 申请日 2005.12.28

[21] 申请号 200510136798.3

[73] 专利权人 大连海事大学

地址 116026 辽宁省大连市凌海路 1 号

[72] 发明人 曹望和 付姚

[56] 参考文献

US6558529B1 2003.5.6

WO2005/060008A1 2005.6.30

US3628017A 1971.12.14

CN2864630Y 2007.1.31

CN1254415A 2000.5.24

二氧化钛纳米微粒膜光电化学行为的研究.  
罗瑾, 苏连永, 谢雷, 周静, 祖延兵, 林仲华.  
物理化学学报, 第 14 卷第 4 期. 1998

审查员 赵星

[74] 专利代理机构 大连八方知识产权代理有限公司

代理人 卫茂才

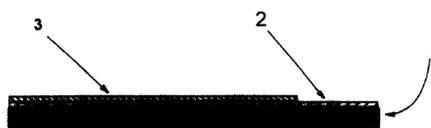
权利要求书 2 页 说明书 7 页 附图 5 页

[54] 发明名称

一种纳米  $\text{TiO}_2$ -M 薄膜紫外光传感器及其制备方法

[57] 摘要

一种纳米  $\text{TiO}_2$ -M 薄膜紫外光传感器及其制备方法属于光电子技术领域。由以  $\text{TiO}_2$  薄膜为紫外光吸光层的紫外光检测器(10)、及相应的偏置电压电路(11)、电流转换电路(12)、信号处理电路(13)构成。其特点是紫外光检测器(10)为宽带隙纳米  $\text{TiO}_2$  薄膜传感器, 它只对波长短于 380nm 的紫外光具有高灵敏度的响应输出, 而对红外和可见光没有任何响应, 防止除紫外光以外的其它光源的干扰。



1. 一种纳米  $\text{TiO}_2\text{-M}$  薄膜紫外光传感器, 其特征在于, 由紫外光检测器(10)、偏置电压电路(11)、电流转换电路(12)和信号处理电路(13)依次连接构成, 紫外光检测器(10)中的纳米  $\text{TiO}_2$  薄膜光敏电极(5)和参比电极(6)连接到偏置电压电路(11), 光敏电极(5)和对电极(7)连接到电流转换电路(12), 电流转换电路(12)输出的电压信号连接到信号处理电路(13); 其紫外光检测器(10)的构成为: 纳米  $\text{TiO}_2$  薄膜光敏电极(5)、参比电极(6)和对电极(7)依次设置在盛有电解液(9)的石英电解池(4)内, 三个电极极面保持平行, 且彼此间距 0.5-1.0cm, 光敏电极(5)的纳米  $\text{TiO}_2$  薄膜(3)膜面朝向石英电解池(4)外侧; 三个电极由导线(8)连接并经密封材料密封后引出电解池(4), 电解池(4)用密封材料密封; 其紫外光检测器(10)的光敏电极(5)由基底(1)、涂于基底(1)上的导电膜(2)、涂于导电膜(2) 上的纳米  $\text{TiO}_2$  薄膜(3)三部分构成。

2. 制备权利要求 1 所述的一种纳米  $\text{TiO}_2\text{-M}$  薄膜紫外光传感器的方法, 其特征在于, 在涂有导电薄膜(2)的基底(1)上涂上一层纳米  $\text{TiO}_2\text{-M}$  薄膜(3), 经 350—650℃、0.5-3 小时热处理制成紫外光敏电极(5); 将光敏电极(5)、参比电极(6)和对电极(7)依次固定在盛有电解液(9)的石英电解池(4)内, 电极极面保持平行, 彼此间距 0.5-1.0cm; 光敏电极(5)的  $\text{TiO}_2$  微晶薄膜(3)膜面朝向石英电解池(4)接受光照的方向; 三个电极由导线(8)连接, 连接点用导电胶固定, 导线及电极金属裸露处经环氧树脂密封后引出电解池(4), 而后将电解池(4)用密封材料密封; 光敏电极(5)和参比电极(6)通过导线(8)连接到偏置电压电路(11), 光敏电极(5)和对电极(7)通过导线(8)连接到电流转换电路(12), 电流转换电路(12)连接到信号处理电路(13), 信号处理电路(13)输出与所接收紫外光强度成比例的电压信号。

3. 根据权利要求 2 所述的一种纳米  $\text{TiO}_2\text{-M}$  薄膜紫外光传感器的制备方法, 其特征在于, 纳米  $\text{TiO}_2\text{-M}$  薄膜光敏电极(5)由基底(1)、导电膜(2)、纳米  $\text{TiO}_2$  薄膜(3)三部分构成, 作为薄膜衬底的基底材料(1)是金属、半导体或玻璃。

4. 根据权利要求 2 所述的一种纳米  $\text{TiO}_2\text{-M}$  薄膜紫外光传感器的制备方法, 其特征在于, 基底材料(1)上所涂导电薄膜(2)为 ITO 或掺氟  $\text{SnO}_2$  薄膜。

5. 根据权利要求 2 所述的一种纳米  $\text{TiO}_2\text{-M}$  薄膜紫外光传感器的制备方法, 其特征在于, M 是金属离子、宽禁带半导体材料和只吸收紫外光的有机染料, 按摩尔百分比, 金属离子、宽禁带半导体材料或只吸收紫外光的有机染料占 M

总量的 0-100%。

6. 根据权利要求 5 所述的一种纳米  $\text{TiO}_2\text{-M}$  薄膜紫外光传感器的制备方法, 其特征在于, 金属离子是 Zn、Cr、Cd、Er、Eu、Yb、La、Pr、Nd 或 Sm 离子。

7. 根据权利要求 5 所述的一种纳米  $\text{TiO}_2\text{-M}$  薄膜紫外光传感器的制备方法, 其特征在于, 宽禁带半导体材料是 SnO 或 ZnO。

8. 根据权利要求 5 所述的一种纳米  $\text{TiO}_2\text{-M}$  薄膜紫外光传感器的制备方法, 其特征在于, 只吸收紫外光的有机染料是香豆素。

9. 根据权利要求 2 所述的一种纳米  $\text{TiO}_2\text{-M}$  薄膜紫外光传感器的制备方法, 其特征在于, 所述的电解液(9), 其阳离子为 H、Li、Na、K、Cs、Ca、Mg、Sr、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn 和 Al 离子, 按摩尔百分比, H、Li、Na、K、Cs、Ca、Mg、Sr、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn 或 Al 离子占阳离子总量的 0-100%。

10. 根据权利要求 2 所述的一种纳米  $\text{TiO}_2\text{-M}$  薄膜紫外光传感器的制备方法, 其特征在于, 所述的电解液(9), 其阴离子为硝酸根、硫酸根、氯酸根、卤素离子和氰离子, 按摩尔百分比, 硝酸根、硫酸根、氯酸根、卤素离子或氰离子占阴离子总量的 0-100%。

11. 根据权利要求 2 所述的一种纳米  $\text{TiO}_2\text{-M}$  薄膜紫外光传感器的制备方法, 其特征在于, 所述的电解液(9), 其溶剂为水、甲醇、乙醇和乙腈, 按摩尔百分比, 水、甲醇、乙醇或乙腈占溶剂总量的 0-100%。

## 一种纳米 TiO<sub>2</sub>-M 薄膜紫外光传感器及其制备方法

### 技术领域

本发明属于光电子技术领域。涉及纳米 TiO<sub>2</sub> 薄膜紫外传感器的制备方法。

### 背景技术

纳米 TiO<sub>2</sub> 薄膜作为一种宽带隙（带宽 3.2eV）无机半导体功能材料，因其高多孔性、高表面积、高光电导性、高光电化学和催化活性等优良特性而深受人们的青睐，并广泛应用于染料敏化太阳能电池、光催化分解污染物、自清洁薄膜等领域。但纳米 TiO<sub>2</sub> 薄膜在 380nm 以下对紫外光强吸收的固有特性，仅在光催化方面做了大量的研究，而在紫外光电转换方面的研究却几乎未见报导。近年来，为了将 TiO<sub>2</sub> 应用于紫外光传感器，我们借助标准三电极体系电池仔细研究了 TiO<sub>2</sub> 薄膜的紫外光电转换特性，并做了大量的研究工作。

目前，用于制备紫外光探测器的材料很多，如已投入商业和军事应用的紫外光电倍增管和硅基紫外光电管。但是，光电倍增管需要在高压下工作，而且体积笨重、效率低；而作为窄禁带半导体，Si 材料对可见光同样存在吸收，因此硅基紫外光探测器件因不得不使用昂贵的滤光器而使得成本居高不下，这就使得二者的广泛应用受到了限制。为了降低成本，人们开始关注 SiC[王丽玉，谢家纯，刘文齐. SiC 肖特基紫外光电探测器的研制，半导体光电，25(1)，2004，25-28]、金刚石薄膜[Giovanni Mazzeo, Stefano Salvatori, Maria Cristina Rossi, Gennaro Conte, Marie-Claude Castex, Deep UV pulsed laser monitoring by CVD diamond sensors, Sensors and Actuators A, 113(3), 2004, 277-281]和 GaN[王俊，赵德刚，刘宗顺，冯淦，朱建军，沈晓民，张宝顺，杨辉. GaN 基 MSM 结构紫外光探测器，中国科学 (G 辑)，33(1)，2003，34-38]等宽带隙半导体紫外光探测器。但这些材料制备的紫外光传感器同样存在许多的不足，如 SiC 具有间接带隙，使得制造出的探测器灵敏度不高；金刚石薄膜和 GaN 需要应用昂贵的制备设备和衬底材料，故成本较高，而且制备工艺还不够成熟。

### 发明内容

本发明的目的就是提供一种工艺简便、成本低的纳米 TiO<sub>2</sub>-M 薄膜紫外光传感器及其制备方法。

本发明的技术解决方案是，一种纳米  $\text{TiO}_2\text{-M}$  薄膜紫外光传感器，由紫外光检测器 10、偏置电压电路 11、电流转换电路 12 和信号处理电路 13 依次连接构成，紫外光检测器 10 中的纳米  $\text{TiO}_2$  薄膜光敏电极 5 和参比电极 6 连接到偏置电压电路 11，光敏电极 5 和对电极 7 连接到电流转换电路 12，电流转换电路 12 输出的电压信号连接到信号处理电路 13；其紫外光检测器 10 的构成为：纳米  $\text{TiO}_2$  薄膜光敏电极 5、参比电极 6 和对电极 7 依次设置在盛有电解液 9 的石英电解池 4 内，三个电极极面保持平行，且彼此间距 0.5-1.0cm，光敏电极 5 的纳米  $\text{TiO}_2$  薄膜 3 膜面朝向石英电解池 4 外侧；三个电极由导线 8 连接并经密封材料密封后引出电解池 4，电解池 4 用密封材料密封；其紫外光检测器 10 的光敏电极 5 由基底 1、涂于基底 1 上的导电膜 2、涂于导电膜 2 上的纳米  $\text{TiO}_2$  薄膜 3 三部分构成。

制备一种纳米  $\text{TiO}_2\text{-M}$  薄膜紫外光传感器的方法，在涂有导电薄膜 2 的基底 1 上涂上一层纳米  $\text{TiO}_2\text{-M}$  薄膜 3，经 350—650℃、0.5-3 小时热处理制成紫外光敏电极 5；将光敏电极 5、参比电极 6 和对电极 7 依次固定在盛有电解液 9 的石英电解池 4 内，电极极面保持平行，彼此间距 0.5-1.0cm。光敏电极 5 的  $\text{TiO}_2$  微晶薄膜 3 膜面朝向石英电解池 4 外；三个电极由导线 8 连接，连接点用导电胶固定，导线及电极金属裸露处经环氧树脂密封后引出电解池 4，而后将电解池 4 用密封材料密封；光敏电极 5 和参比电极 6 通过导线 8 连接到偏置电压电路 11，光敏电极 5 和对电极 7 通过导线 8 连接到电流转换电路 12，电流转换电路 12 连接到信号处理电路 13，信号处理电路 13 输出与所接收紫外光强度成比例的电压信号；偏置电压电路 11 向光敏电极提供偏置电压，当紫外光照射到半导体微晶薄膜上时，光敏电极中产生光生电子-空穴对，其中光生电子经导电膜 2 传入外电路，而光生空穴则与电解液 9 发生氧化反应，从而使形成循环回路，产生光电流信号。该电流信号经电流转换电路 12 转为电压信号，电流转换电路 12 输出的电压信号连接到信号处理电路 13，信号处理电路 13 输出与所接收紫外光强度成比例的电压信号，从而达到紫外光传感的目的。

纳米  $\text{TiO}_2\text{-M}$  薄膜光敏电极 5 由基底 1、导电膜 2、纳米  $\text{TiO}_2$  薄膜 3 三部分构成，作为薄膜衬底的基底材料 1 是金属、半导体或玻璃。

基底材料 1 上所涂导电薄膜 2 为 ITO 或掺氟  $\text{SnO}_2$  薄膜。

M 是金属离子、宽禁带半导体材料和只吸收紫外光的有机染料，按摩尔百分比，金属离子、宽禁带半导体材料或只吸收紫外光的有机染料占 M 总量的 0-100%。

金属离子是 Zn、Cr、Cd、Er、Eu、Yb、La、Pr、Nd 或 Sm 离子。

宽禁带半导体材料是 SnO 或 ZnO。

只吸收紫外光的有机染料是香豆素。

所述的电解液 9，其阳离子为 H、Li、Na、K、Cs、Ca、Mg、Sr、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn 和 Al 离子，按摩尔百分比，H、Li、Na、K、Cs、Ca、Mg、Sr、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn 或 Al 离子占阳离子总量的 0-100%。

所述的电解液 9，其阴离子为硝酸根、硫酸根、氯酸根、卤素离子和氰离子，按摩尔百分比，硝酸根、硫酸根、氯酸根、卤素离子或氰离子占阴离子总量的 0-100%。

所述的电解液 9，其溶剂为水、甲醇、乙醇和乙腈，按摩尔百分比，水、甲醇、乙醇或乙腈占溶剂总量的 0-100%。

本发明所达到的有益效果和益处是，薄膜制备工艺简便成熟，能够采用低成本的制备方法，如溶胶-凝胶法、液相沉积法、水热合成等方法制备纳米 TiO<sub>2</sub> 薄膜，钛源为比较便宜的钛酸四丁酯、四氯化钛或硫酸氧钛。所制备的传感器具有灵敏度高、响应速度快、体积小、价格低、寿命长的优点，并且只对波长短于 380nm 的紫外光具有高灵敏度的响应输出，而对红外和可见光没有任何响应，能够防止除紫外光以外的其它光源的干扰。

## 附图说明

下面结合附图和具体实施方式对本发明作进一步的说明。

图 1 是本发明的纳米 TiO<sub>2</sub> 薄膜光敏电极结构示意图

图 2 是本发明的紫外光电化学电池结构示意图。

图 3 是本发明的纳米 TiO<sub>2</sub> 薄膜紫外光传感器整机示意图

图 4 是本发明的实施例 1 同条件下制得的纳米粉晶 X 射线分析结果图。

图 5 是本发明的实施例 1 的原子力显微照片图。

图 6 是本发明的实施例 1 的紫外-可见吸收光谱分析图。

图 7 是本发明的实施例 1 的瞬态光电流特性分析图。

图 8 是本发明的实施例 2 同条件下制得的纳米粉晶 X 射线分析结果图。

图 9 是本发明的实施例 2 的紫外-可见吸收光谱分析图。

图 10 是本发明的实施例 2 的光电流作用谱分析图。

图 11 是本发明的实施例 3 的瞬态光电流特性分析图。

图 12 是本发明的实施例 4 的光电流-电极电位曲线图。

图 13 是本发明的实施例 5 的光电流作用谱分析图。

图中, 1. 基底, 2. 导电薄膜, 3. 纳米  $\text{TiO}_2$  薄膜, 4. 石英电解池, 5. 以导电基底为载体的纳米  $\text{TiO}_2$  薄膜光敏电极, 6. 参比电极, 7., 对电极, 8. 导线, 9. 电解液, 10. 紫外光检测器, 11. 偏置电压电路, 12. 电流转换电路, 13. 信号处理电路。

## 具体实施方式

### 实施例 1

配比: 钛酸四丁酯: 无水乙醇: 去离子水: 二乙醇胺=20: 100: 1: 6 体积比

以钛酸四丁酯为前驱体。将钛酸四丁酯和二乙醇胺溶于无水乙醇(占总量的 60%), 搅拌 60min 得到混合溶液。另将去离子水与无水乙醇(占总量的 40%) 混和均匀后, 于不断搅拌下逐滴滴入到上述混合液中, 滴加结束后继续搅拌 60min, 得到均匀、透明的淡黄色  $\text{TiO}_2$  溶胶。

纳米  $\text{TiO}_2$  薄膜光敏电极 5 的制备: 以洁净的导电玻璃为基片, 用自制拉膜机(速度精度  $10\mu\text{m/s}$ ) 采用浸渍-提拉法制膜。每次拉膜后将基片放入温度为  $80-120^\circ\text{C}$  的烘箱中干燥 10-20min, 即完成一次涂膜过程。通过增加涂膜次数可改变薄膜厚度。制得的薄膜放入电阻炉中, 于  $350-650^\circ\text{C}$  的不同温度下焙烧 30-120min。之后样品随炉冷却至室温, 即得到均匀透明的  $\text{TiO}_2$  薄膜光敏电极 5。其结构如图 1 所示。

紫外光检测器 10 的制备: 以纳米  $\text{TiO}_2$ -M 薄膜电极做光敏电极 5, 以光敏电极 5 为工作电极, 连同参比电极 6 和对电极 7 依次固定在盛有电解液 9 的石英电解池 4 内, 电极极面保持并行, 彼此间距 0.5-1.0cm。光敏电极 5 的  $\text{TiO}_2$  微晶薄膜 3 膜面朝向石英电解池 4 外, 从而构成紫外光电化学电池, 即传感器的紫

外光检测器 10 部分。三个电极由导线 8 连接并经环氧树脂密封后引出电解池 4，而后将电解池 4 用密封材料密封。其结构如图 2 所示。

紫外光传感器增机的组装顺序如图 3 所示：光敏电极 5 和参比电极 6 通过导线 8 连接到偏置电压电路 11，光敏电极 5 和对电极 7 通过导线 8 连接到电流转换电路 12，电流转换电路 12 连接到信号处理电路 13，信号处理电路 13 输出与所接收紫外光强度成比例的电压信号，从而构成紫外光传感器的整机。偏置电压电路 11 向光敏电极 5 提供偏置电压，当紫外光照射到纳米  $\text{TiO}_2$  微晶薄膜 3 上时，光敏电极 5 中产生光生电子-空穴对，其中光生电子经导电膜 2 传入外电路，而光生空穴则与电解液 9 发生氧化反应，从而使形成循环回路，产生光电流信号。该电流信号经电流转换电路 12 转为电压信号，电流转换电路 12 输出的电压信号连接到信号处理电路 13，信号处理电路 13 输出与所接收紫外光强度成比例的电压信号，从而达到紫外光传感的目的。

图 4 为同条件下制得的纳米粉晶样品的 X 射线衍射分析结果。在本实例中，改变焙烧温度，得到的不同结果为：350℃焙烧得到的样品含有部分尚未烧去的炭，薄膜略显黑色， $\text{TiO}_2$  颗粒已发生晶化，晶型为锐钛矿相。450℃焙烧的样品为纯锐钛矿相，并且其衍射峰更加尖锐，说明晶化程度有所增强。550℃焙烧的样品，XRD 曲线上出现较强的金红石相特征峰，粉体已开始发生相变。650℃焙烧的样品锐钛矿相已完全消失，粉体全部转化为金红石相。

一定温度下的焙烧能够除去薄膜中含有的有机成分和水份，促进薄膜中  $\text{TiO}_2$  颗粒的晶化，并使其结晶度提高，膜内缺陷减少。过低的焙烧温度，使得薄膜的结晶度较差，膜内含有大量缺陷及尚为除去的有机物质，不利于光生载流子在薄膜内的传输，甚至成为光生电子-空穴对的复合中心。而过高的焙烧温度促使  $\text{TiO}_2$  纳米粒子发生锐钛矿→金红石相变，使得薄膜电极光电活性较弱。我们的实验证实，高于 400℃的焙烧温度能够有效除去薄膜中的有机物和水份，而焙烧温度在 450-550℃时，薄膜电极具有最佳的光电活性。

图 5 为 450℃焙烧 1 小时的  $\text{TiO}_2$  纳米薄膜原子力显微照片；图 6 为涂于石英玻璃上的经 450℃焙烧 1 小时的纳米  $\text{TiO}_2$  薄膜紫外-可见吸收光谱；图 7 为 450℃焙烧的纳米  $\text{TiO}_2$  薄膜不同电位下的瞬态光电流谱（白光照射）。

## 实施例 2

配比：钛酸四丁酯：无水乙醇：去离子水：二乙醇胺：硝酸锌=20：100：1：6：  
m (m=0.0448g)

将 0.0448g $Zn(NO_3)_2$  溶于 30ml 无水乙醇，再加入 10ml 钛酸四丁酯和 3ml 二乙醇胺，搅拌 60min 得到混合溶液。另将 0.5ml 去离子水与 10ml 无水乙醇混和均匀，于不断搅拌下逐滴滴入到上述混合液中，滴加结束后继续搅拌 60min，得到均匀、透明的  $TiO_2:Zn$  溶胶。

薄膜电极和紫外光化学电池的制备及紫外光传感器器件的组装同实施例 1。

图 8 为同条件下制得的  $TiO_2$  溶胶经 450℃ 焙烧所得粉晶样品的 X 射线衍射分析结果。晶粒尺寸约 15nm，为锐钛矿相。在本实施例中，改变  $Zn^{2+}$  的掺杂浓度得到了不同的结果：当掺杂浓度低于 5% 时， $Zn^{2+}$  的掺杂对  $TiO_2$  粒子的尺寸和晶相无明显影响。较低浓度的  $Zn^{2+}$  掺杂能够有效提高  $TiO_2$  薄膜电极的光电特性，而过渡的掺杂则对  $TiO_2$  薄膜电极的光电特性具有不利影响，最佳的掺杂浓度范围为 0.1-1%。

$Zn^{2+}$  的电子结构为  $3d^{10}4s^0$ ，其具有全充满的稳定结构，作为掺杂剂的  $Zn^{2+}$  可对光生电子进行捕获，且捕获的电子易重新释放出来，即形成浅度捕获。在  $TiO_2$  纳米粒子中，对于高效分离光生电子-空穴对存在一个最佳的  $Zn^{2+}$  掺杂浓度。当  $Zn^{2+}$  掺杂浓度  $\leq 0.5\%$  时，这种浅度捕获有益于提高光生电子-空穴对的分离效率，延长光生载流子的寿命，进而提高光生电流值；但当掺杂浓度  $\geq 1.0\%$  时，大量的光生电子遭捕获而被束缚于  $Zn^{2+}$  所形成的受主能级上，被束缚的光生电子加大了其与光生空穴的复合几率，成为复合中心，使薄膜光电流降低。

图 9 为本实施例所得样品的吸收光谱，以导电玻璃为参比。图 10 为本实施例所得样品的光电流作用谱，电解液为 0.2mol/L 的  $Na_2SO_4$  水溶液。

### 实施例 3

配比：钛酸四丁酯：无水乙醇：去离子水：二乙醇胺：聚乙二醇 2000=20：100：1：6：m (m=1.0g)

将钛酸四丁酯和二乙醇胺溶于无水乙醇（占总量的 60%），搅拌 60min 得到混合溶液。另将去离子水与无水乙醇（占总量的 40%）混和均匀后，于不断搅拌下逐滴滴入到上述混合液中，滴加结束后向溶液中加入 1.0g 聚乙二醇 2000 继续搅拌 60min，得到均匀、透明的淡黄色  $TiO_2$  溶胶。

薄膜电极和紫外光化学电池的制备及紫外光传感器器件的组装同实施例 1。

图 11 为本实施例所得样品不同电位下的瞬态光电流谱。本实验例中，改变 PEG2000 的添加量得到了不同的结果，其最佳添加量为 0.5—1.5%。适量 PEG2000 的添加，可以使薄膜形成多孔结构，增大薄膜与电解液的接触面积，有助于光生载流子的传输，从而提高 TiO<sub>2</sub> 薄膜电极的光电特性。

#### 实施例 4

将钛酸四丁酯 12.5ml 溶入 33.3ml 无水乙醇中，搅拌 15min，然后将少量的浓 HNO<sub>3</sub> 注入上面溶液中，持续强烈搅拌 30min，得到溶液 A；将 16.7ml 无水乙醇、1.5ml 去离子水及掺杂为 Eu<sup>3+</sup>/Ti<sup>4+</sup>=1%（摩尔分数）的 Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O（自制白色粉末）的混合溶液加入到溶液 A 中，在室温下，强烈搅拌 40min，得到淡黄色透明溶胶。

薄膜电极和紫外光化学电池的制备及紫外光传感器器件的组装同实施例 1。

图 12 为本实施例所得样品的光电流-电极电位曲线。

#### 实施例 5

将 10ml 四氯化钛于剧烈搅拌下缓慢滴加到 90ml 无水乙醇中形成溶液 A；随后，将 10ml 体积分数为 5% 的氨水溶液逐滴滴入到溶液 A 中，并持续搅拌 60min，即得到均匀透明的淡黄色溶胶。

薄膜电极和紫外光化学电池的制备及紫外光传感器器件的组装同实施例 1。

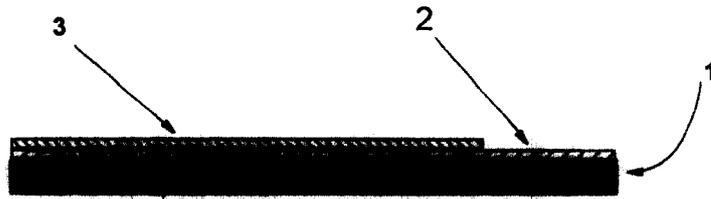


图 1

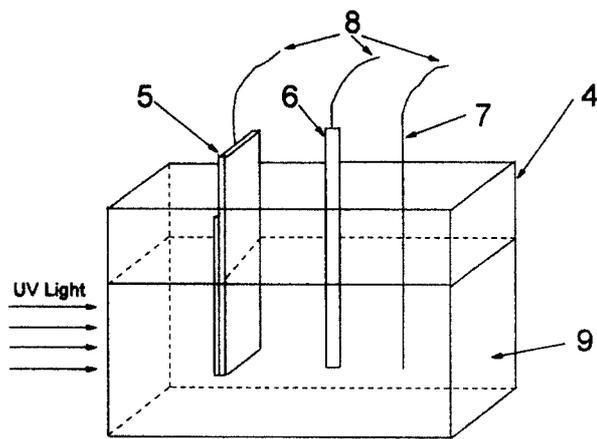


图 2

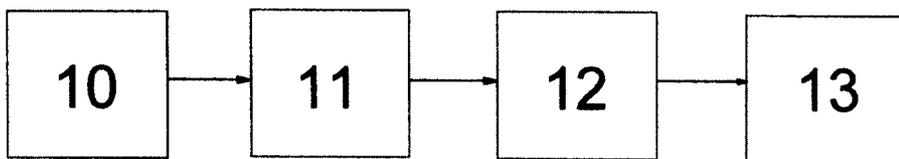


图 3

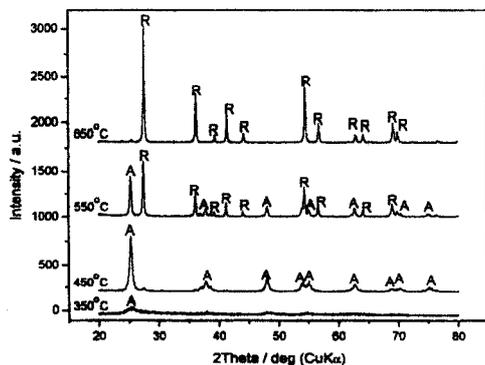


图 4

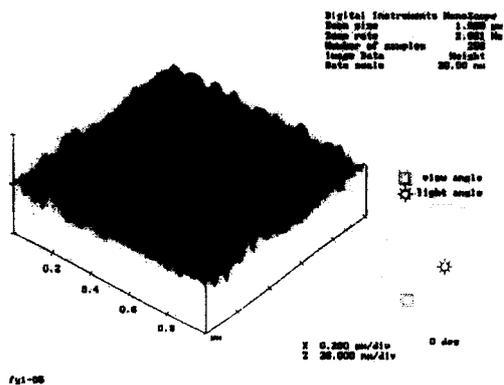


图 5

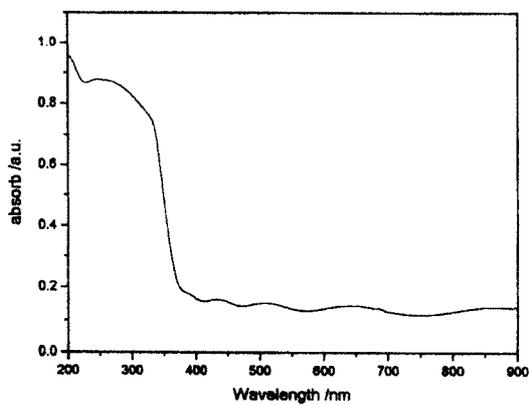


图 6

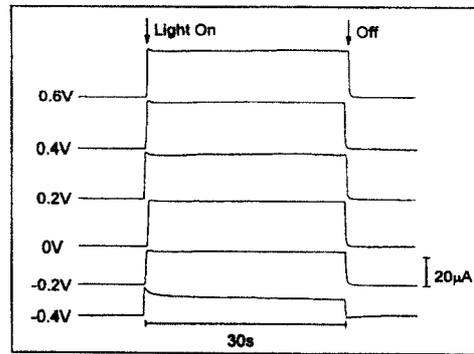


图 7

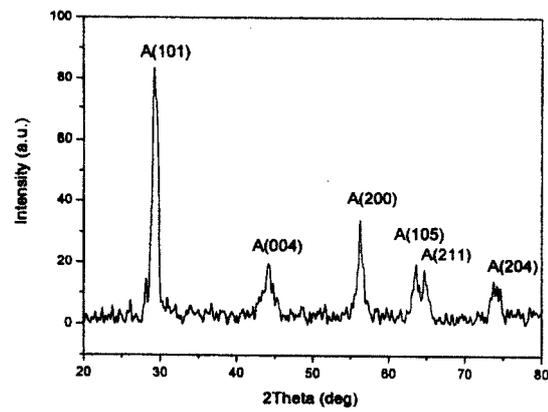


图 8

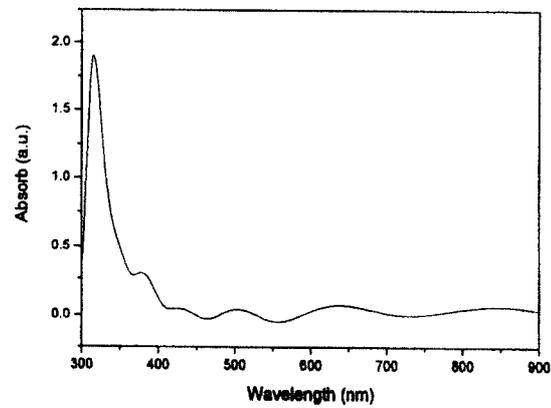


图 9

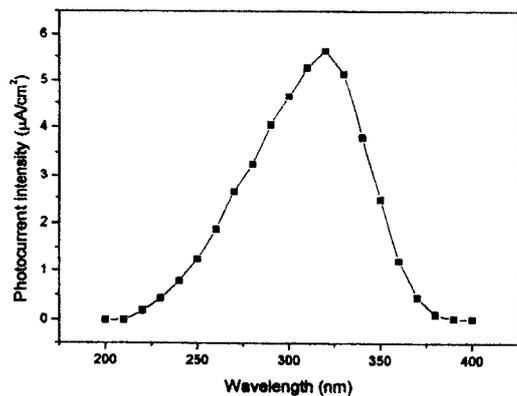


图 10

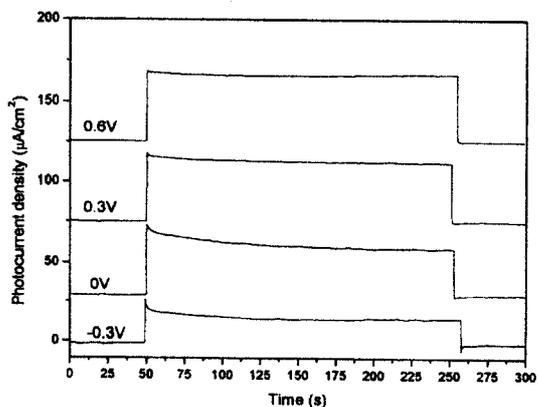


图 11

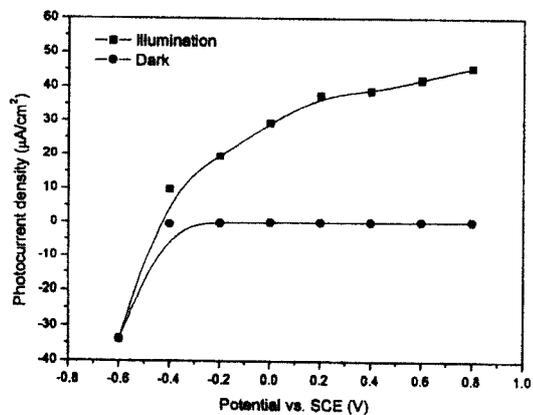


图 12

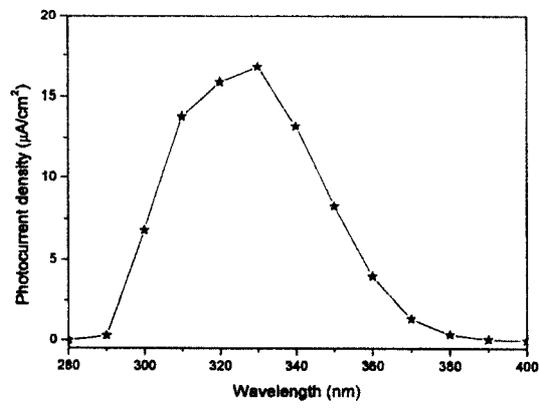


图 13