

脒基钛(Ⅲ)配合物制备 N/C-TiO₂ 薄膜及其光学性能研究

程兰云,杜立永,丁玉强*

(江南大学化学与材料工程学院,江苏 无锡 214122)

摘要:以 TiCl₃(3THF)为原料合成脒基钛(Ⅲ)配合物 1,将其作为前驱体通过 LPCVD 沉积 N/C-TiO₂ 薄膜。利用 ¹HNMR、元素分析以及热重分析(TGA)探究配合物 1 的结构和热化学性质。结果表明,配合物 1 具有良好的热稳定性和合适的挥发性,满足 CVD 的要求。通过 EDS 和 UV-Vis 吸收光谱表征了薄膜的成分及光学性能,结果表明,当沉积温度为 350℃时,N/C-TiO₂ 薄膜的 N、C 质量分数最高,其禁带宽度降低为 2.82 eV,对可见光的吸收最强。与纯的二氧化钛薄膜相比,N/C-TiO₂ 薄膜对亚甲基蓝的降解率显著提高到 90%。

关键词:脒基钛(Ⅲ)配合物;前驱体;热化学性质;N/C-TiO₂ 薄膜;光学性能

中图分类号:TB321;TG146.4

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2019)02-0125-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2019.02.028

Preparation of N/C-TiO₂ film from a titanium (Ⅲ) amidinate compound and its optical properties

CHENG Lan-yun, DU Li-yong, DING Yu-qiang*

(School of Chemical and Material Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

Abstract: A titanium (Ⅲ) amidinate (1) compound is synthesized from TiCl₃(3THF) and is then used as a precursor to deposit on quartzes in a LPCVD reactor system to make N/C-TiO₂ films. Compound (1) is characterized by ¹HNMR spectrum, elemental analysis and thermogravimetric analysis (TGA) to evaluate its structure and thermal properties. TGA curves imply compound (1) possesses suitable thermal stability and volatility and can meet the demands of CVD. The components and optical properties of N/C-TiO₂ films are investigated by EDS and UV-Vis absorption spectrums, respectively. The results demonstrate that when deposition happens at 350℃, N/C-TiO₂ film has the highest contents of N and C and exhibits a stronger ability to absorb visible light, and its energy band gap decreases to 2.82 eV. The degradation rate of methylene blue by N/C-TiO₂ film improves significantly to 90%.

Key words: titanium (Ⅲ) amidinate compound; precursor; thermal chemical properties; N/C-TiO₂ film; optical properties

二氧化钛活性高、稳定性好,广泛应用于光催化^[1]、光电解^[2]、染料太阳能电池等^[3]领域。但是 TiO₂ 禁带宽度较宽($E_g = 3.2$ eV),只能吸收短波范围($\lambda < 387$ nm)的光,限制了其应用与发展^[4]。因此,降低 TiO₂ 的禁带宽度是当前急需解决的问题。Yu Guo 等^[5]制备的 N 掺杂 TiO₂ 薄膜,将其带隙降低为 2.8 eV。Yao-Hsuan Tseng 等^[6]制备的 N、C 掺杂的 TiO₂ 的带隙能仅有 2.61 eV。即掺杂非金属 N、C 能有效降低二氧化钛禁带宽度,因此制备 N/C-TiO₂ 引起人们的关注。

N、C 掺杂的二氧化钛薄膜的制备方法有溶胶-凝胶法^[7]、射频磁控溅射法^[8]、化学气相沉积法^[9],其中化学气相沉积(CVD)能在低温条件下快速连

续地沉积薄膜,因此被广泛用于功能薄膜沉积领域^[10]。

前驱体对 CVD 沉积薄膜有着重要的影响,不同的前驱体会影响薄膜的组成成分及性能,从而满足不同行业的应用需求^[11]。目前,用于 CVD 制备 N、C 掺杂的 TiO₂ 薄膜的前驱体主要有 TiCl₄^[12]、Ti(O^{*i*}Pr)₄^[13]和 Ti(O^{*n*}Bu)₄^[14],薄膜中的 C 来自前驱体 Ti 源(如[Ti(O^{*n*}Bu)₄]),N 来自沉积过程中额外引入的 N 源,大多为 NH₃^[15]、^{*t*}BuNH₂^[16]、N₂H₄^[17]、NO₂^[5]、N₂ 等离子体^[18]等。N 源的引入增加了装置成本,而且 TiCl₄、Ti(O^{*i*}Pr)₄ 对水极其敏感,容易堵塞工艺装置。Sun Ja Kim 等^[19]分别以 Ti(NMe₂)₄ 和 Ti(NMe₂)₃(guan) 为单一源前驱体,

收稿日期:2018-05-15;修回日期:2018-12-10

基金项目:中央大学基础研究基金(JUSRP11707)

作者简介:程兰云(1993-),女,硕士研究生,研究方向为精细化学品合成与应用,LanyunCheng@163.com;丁玉强(1967-),男,博士,教授,博士生导师,研究方向为金属有机先进功能材料,通讯联系人,yding@jiangnan.edu.cn。

成功制备出 N-TiO₂ 薄膜,将二氧化钛的带隙降低为 3.0 eV。提供了制备 N-TiO₂ 薄膜的方法,即含 Ti-N 键的前驱体为单一源制备 N-TiO₂ 薄膜。Ti(NMe₂)₄、Ti(NEt₂)₄ 为含 Ti-N 键的传统前驱体,但是由于他们对水极为敏感以及有限的热稳定性,所以仍需要寻找合适的含 Ti-N 键的新型前驱体。近年来,含 M-N 键的脒基金属配合物表现出良好的热稳定性和挥发性,成为 CVD 和原子层沉积 (ALD) 的潜在前驱体^[20],而脒基钛(Ⅲ)配合物的 CVD 成膜研究未见报道,因此以脒基钛(Ⅲ)配合物为前驱体沉积 N、C 掺杂的 TiO₂ 薄膜是非常有意义的研究。

笔者以脒基钛(Ⅲ)配合物为前驱体,氧气为氧源,采用低压化学气相沉积法(LPCVD)制备 N、C 掺杂的二氧化钛薄膜,期望通过掺杂 C、N 来降低 TiO₂ 的禁带宽度,增强其对可见光的吸收能力。利用 EDS 和 UV-Vis 吸收光谱探究了温度对薄膜成分以及 N、C 质量分数对薄膜光学性能的影响,并通过降解亚甲基蓝溶液探究薄膜的光催化性能。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

Optima 8300 电感耦合等离子体发射光谱,美国 Perkin Elmer 公司生产;DPX 400 MHz 全数字化核磁共振谱仪,瑞士布鲁克公司生产;NETZSCH STA 499 F3 同步热分析仪,上海耐驰科学仪器商贸有限公司生产;Vario micro cube 元素分析仪,德国 Elementar 公司生产;S-4800 场发射扫描电子显微镜,日本日立公司生产;UV3600 紫外近红外光谱仪,日本岛津公司生产;双光束紫外可见分光光度计,北京普析通用仪器有限责任公司生产。

N,N'-二异丙基碳二亚胺(99%)、甲基锂

(1.6 mol/L 的乙醚溶液),百灵威科技有限公司生产;3TiCl₃(AlCl₃)(TiCl₃ 质量分数为 76%~78.5%),阿法埃莎化学有限公司生产;四氢呋喃、正己烷、二苯甲酮、钠、亚甲基蓝,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产。四氢呋喃和正己烷通过二苯甲酮/钠回流除水除氧后使用。

1.2 脒基钛(Ⅲ)配合物 1 的合成

反应均在水、无氧条件下进行。原料 TiCl₃(3THF)参考文献[21]中所述的方法进行合成,得到 16.676 g 淡蓝色粉末,产率为 75%。取 0.106 0 g 蓝色粉末配置成溶液,ICP 检测溶液中 Ti、Al 元素的质量浓度分别为 83.94、0.226 5 mg/L。元素分析按 C₁₂H₂₄Cl₃O₃Ti(M=370.5)计算:C 的质量分数为 38.55%,H 的质量分数为 6.64%;实验值:C 的质量分数为 38.75%,H 的质量分数为 6.43%。脒基钛(Ⅲ)配合物 1 的合成如图 1 所示。

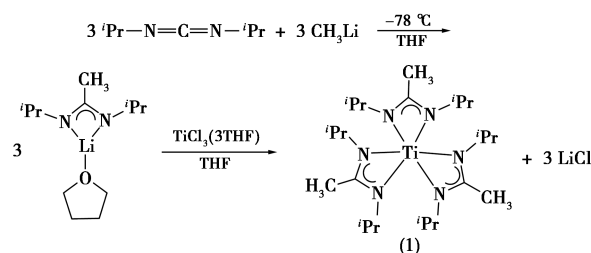


图 1 配合物 1 的合成路线

氮气保护下向 100 mL Schlenk 瓶中加入 N,N'-二异丙基碳二亚胺(3.084 g, 24 mmol)、25 mL THF。-78℃ 下向上述体系中缓慢滴加甲基锂(15 mL, 24 mmol, 1.6 mol/L 乙醚溶液),滴加完毕后体系恢复至室温,为淡黄色溶液,搅拌过夜。向另一个 100 mL Schlenk 瓶中加入 TiCl₃(3THF)(2.964 g, 8 mmol)、20 mL THF。室温下滴加上述黄色的锂盐溶液,体系由蓝色变为棕色,搅拌片刻后蓝色固体消

(上接第 124 页)

- [14] Lee Wonbae, Park Bo Gi, Kim Dae Hyun, *et al.* Nanostructure-dependent water-droplet adhesiveness change in superhydrophobic anodic aluminum oxide surfaces: From highly adhesive to self-cleaning[J]. *Langmuir*, 2010, 26(3): 1412-1415.
- [15] Park Bo Gi, Lee Wonbae, Kim Jung Suk, *et al.* Superhydrophobic fabrication of anodic aluminum oxide with durable and pitch-controlled nanostructure[J]. *Physicochem Eng Aspects*, 2010, 370(1-3): 15-19.
- [16] Xiao Z L, Han Catherine Y, Welp U, *et al.* Fabrication of alumina nanotubes and nanowires by etching porous alumina membranes[J]. *Nano Lett*, 2002, 2(11): 1293-1297.
- [17] Chen Xinhua, Cao Xinyu, Chen Guangming, *et al.* Fabrication of su-

perhydrophobic surfaces via poly(methyl methacrylate)-modified anodic aluminum oxide membrane[J]. *J Coat Technol Res*, 2014, 11(5): 711-716.

- [18] Chen Xinhua, Chen Guangming, Ma Yongmei, *et al.* Conductive super-hydrophobic surfaces of polyaniline modified porous anodic alumina membranes[J]. *J Nanosci Nanotechnol*, 2006, 6(3): 783-786.
- [19] 陈新华, 马永梅, 李新红, 等. 微米/纳米结构对氟硅烷修饰氧化铝表面疏水性能的影响[J]. *高等学校化学学报*, 2004, 25(12): 2304-2307.
- [20] Yuan Zhihao, Huang Hua, Fan Shoushan. Regular alumina nanopillar arrays[J]. *Adv Mater*, 2002, 14(4): 303-306.
- [21] Cassie A B D. Contact angles[J]. *Dis Faraday Soc*, 1948, 3(5): 11-16. ■

失出现白色固体,继续搅拌 12 h 后停止。真空下抽去易挥发组分,加入 30 mL 正己烷萃取残余物,过滤,将滤液浓缩至饱和后转移并置于-29℃的冰箱中保存,约 1 d 后析出棕色固体。用正己烷多次重结晶后得到 3.792 g 棕色固体,产率为 60%。¹HNMR (400 MHz, C₆D₆, 25℃): δ = -12.15 (br, 3H), 0.79 (br, 6H), 1.28 (br, 6H), 40.34 (br, 2H)。元素分析按 C₃₃H₆₉N₆Ti (M = 474.6) 计算: C 的质量分数为 61.13%; H 的质量分数为 10.90%; N 的质量分数 17.82; 实验值: C 的质量分数为 60.03%, H 的质量分数为 10.51%; N 的质量分数为 17.46%。

1.3 LPCVD 沉积 N/C-TiO₂ 薄膜

将石英衬底切割成 20 mm×20 mm×1 mm 的正方形,分别用稀盐酸、丙酮、去离子水超声清洗 10 min,然后用 N₂ 吹干备用。

LPCVD 工艺装置如图 2 所示。将源瓶固定好后(设定加热温度为 200℃),在石英管的样品位置处放入衬底,连接并密封两侧管路。开启真空泵抽去管路中的空气,设定沉积温度为 250℃(升温速率为 10 k/min),以 120 mL/min 的流速通入配合物 1(载气为氮气),以 50 mL/min 的流速通入 O₂,沉积时间为 2 h。沉积过程完成后,样品在 120 mL/min 的 N₂ 气氛中冷却至室温,关闭真空泵后取出样品。300、350℃的沉积实验均同上。

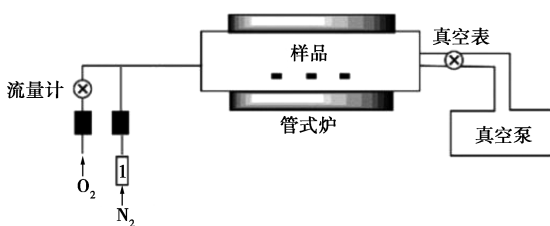


图 2 LPCVD 的装置图

1.4 N/C-TiO₂ 薄膜的光催化性能测试

将 LPCVD 制备的薄膜放入 25 mL 烧杯中,加入 10 mg/L 亚甲基蓝溶液 15 mL,开启汞灯(波长为 365 nm,450 W),烧杯与灯源的距离约 15 cm,每隔 1 h 取样,然后通过双光束紫外可见分光光度计测试样品吸光度。

2 结果与讨论

2.1 配合物 1 的表征及热化学性质

TiCl₃(3THF)和脘基锂盐在四氢呋喃中发生简单的盐消除反应生成配合物 1。配合物 1 的¹HNMR 和元素分析数据与文献[22]中的报道基本

一致,说明配合物 1 和目标产物结构一致。

CVD 沉积要求前驱体在低于热分解温度下具有良好的热稳定性和挥发性,所以在氩气氛围下以 10℃/min 的升温速率从 30~800℃对配合物 1 进行热重-差热分析,如图 3 所示。由图 3 可以看出,热失重曲线只有 1 个台阶,残余质量仅有 4.15%,这为配合物 1 的挥发过程而非分解过程,说明配合物 1 具有良好的热稳定性和合适的挥发性。为了更好地研究配合物 1 的热化学性质,根据文献[23]中所述的方法将热失重曲线(TG 曲线)转化为饱和蒸气压-温度曲线(P-T 曲线),结果如图 4 所示。从图 4 中可以看出,当温度高于 230℃后,饱和蒸气压急剧递增,这是由于配合物 1 快速挥发所致。当温度升高至 200℃时,配合物 1 的蒸气压为 200 Pa,满足 CVD 工艺的要求,说明配合物 1 能应用于 CVD 过程。

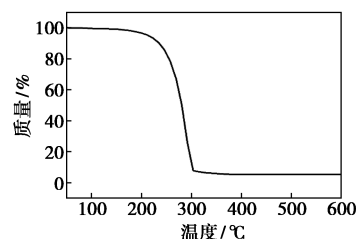


图 3 配合物 1 的 TG 曲线

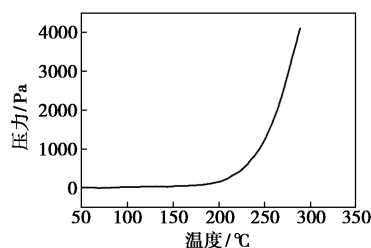


图 4 配合物 1 的 P-T 曲线

2.2 LPCVD 沉积薄膜

将配合物 1 作前驱体,通过 LPCVD 装置在石英衬底上沉积 N/C-TiO₂ 薄膜。250、300、350℃下沉积的薄膜如图 5 所示。由图 5 可以看出,250℃沉积

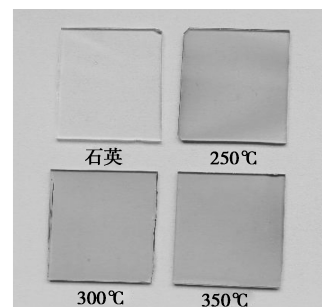


图 5 各温度下沉积的 N/C-TiO₂ 薄膜

的薄膜在衬底上生长不均匀,导致其厚度不一致,呈现彩虹状的颜色。300℃ 和 350℃ 沉积出均匀黄色透明薄膜,这与 N-TiO₂ 薄膜的颜色一致。随着沉积温度的升高,薄膜颜色加深,在衬底表面的生长更加均匀,说明升高温度有利于薄膜的沉积。

通过 EDS 对薄膜成分进行表征,结果如图 6 所示。

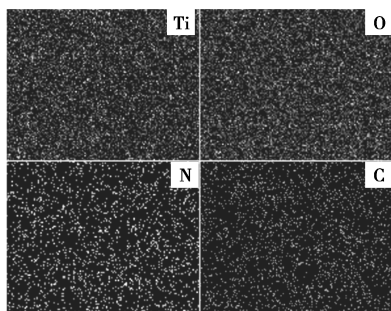
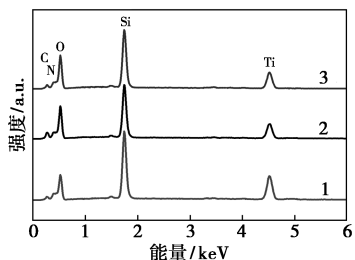


图 6 350℃ N/C-TiO₂ 薄膜的元素分布图

从图 6 中可以看出,Ti、O、N、C 元素均匀分布在薄膜中,说明 350℃ 沉积的薄膜在石英衬底上均匀生长(其他温度下薄膜的元素分布图同图 6)。N/C-TiO₂ 薄膜中各元素质量分数如表 1 所示,EDS 谱图如图 7 所示。从表 1 中可以看出,钛的质量是氧的 1.0~1.3 倍,理论上二氧化钛中钛的质量应是氧的 1.5 倍,这是因为电子能量较高而薄膜较薄,检测出石英衬底中的 SiO₂ 成分,所以 O 元素质量分数偏高以及 EDS 图谱中有 Si 元素出峰。在沉积过程中没有引入额外的 N、C 源,而 TiO₂ 薄膜中掺杂了 N、C 元素且随温度的升高质量分数增大,说明 N、C 来自配合物 1,且升高温度有利于配合物 1 的热分解以及与氧气反应提高 N、C 质量分数,验证了含 Ti-N



1—250℃;2—300℃;3—350℃

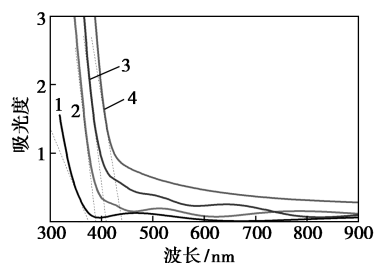
图 7 N/C-TiO₂ 薄膜的 EDS 图谱

表 1 N/C-TiO₂ 薄膜元素质量分数 %

温度/℃	Ti	O	N	C
250	47.93	49.56	1.46	1.05
300	49.15	44.69	3.45	2.71
350	52.21	40.16	4.17	3.46

键的前驱体作为单一源沉积 N/C 掺杂的二氧化钛薄膜的合理性。

薄膜样品的 UV-Vis 吸收光谱如图 8 所示。相比纯的 TiO₂ 薄膜,N/C 掺杂的 TiO₂ 薄膜对紫外区和可见光区的吸收更强,且随着薄膜中的 N、C 质量分数的增加,吸收能力逐渐增强,其最大吸收波长逐渐向可见光区红移至 440 nm,由公式 $\lambda_g = 1240/E_g$ 计算出带隙能逐渐低降为 2.82 eV(如表 2 所示),这与文献[24-25]报道的掺杂 N、C 元素的 TiO₂ 薄膜发生红移的现象相同,所以可以判断 TiO₂ 薄膜中掺杂了 N、C 元素,降低了其带隙能。实验结果表明,当沉积温度为 350℃ 时,N、C 质量分数最高,分别为 4.17%、3.46%,N/C-TiO₂ 薄膜的带隙能最低。



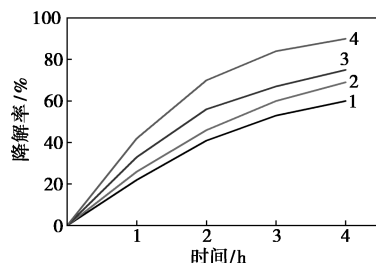
1—TiO₂;2—250℃;3—300℃;4—350℃

图 8 N/C-TiO₂ 薄膜的紫外可见吸收光谱

表 2 N/C-TiO₂ 薄膜的波长和带隙能

温度/℃	250	300	350	TiO ₂
波长/nm	390	410	440	375
带隙能/eV	3.18	3.02	2.82	3.31

不同温度下沉积的 N/C-TiO₂ 薄膜对亚甲基蓝的降解率随时间的变化曲线如图 9 所示。



1—TiO₂;2—250℃;3—300℃;4—350℃

图 9 N/C-TiO₂ 薄膜对亚甲基蓝的降解率

从图 9 中可以看出,相比纯的 TiO₂ 薄膜,相同时间内 N/C-TiO₂ 薄膜对亚甲基蓝的降解效果更好,且随着沉积温度的升高,亚甲基蓝的降解率逐渐增大,其中 350℃ 沉积的 N/C-TiO₂ 薄膜对亚甲基蓝的降解率高达 90%。结合 EDS 及 UV-Vis 吸收光谱

分析,其原因是在较高温度制备的薄膜的N、C质量分数更高,带隙能较低,有利于提高光催化活性。

3 结论

以TiCl₃(3THF)为原料合成了脒基钛(III)配合物1,利用¹HNMR、元素分析以及热重分析对其结构和热化学性质进行了探究。结果表明,配合物1具有良好的热稳定性和合适的挥发性,满足CVD对前驱体的要求。将配合物1作单一源通过LPCVD法制备了N/C-TiO₂薄膜,通过EDS、UV-Vis吸收光谱、光催化降解亚甲基蓝实验研究了N/C-TiO₂薄膜的成分、光学性能和光催化性能。结果表明,随着沉积温度的升高,N/C-TiO₂薄膜的N、C质量分数升高,薄膜对可见光的吸收能力增强,其最大吸收边红移至440 nm,其禁带宽度降低为2.82 eV,对亚甲基蓝的降解率可达90%。

参考文献

- [1] Šuligoj A, Štangar U L, Ristić A, *et al.* TiO₂-SiO₂ films from organic-free colloidal TiO₂ anatase nanoparticles as photocatalyst for removal of volatile organic compounds from indoor air[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 184: 119-131.
- [2] Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. *Nature*, 1972, 238(5358): 37-38.
- [3] Stefik M, Heiligt F J, Niederberger M, *et al.* Improved nonaqueous synthesis of TiO₂ for dye-sensitized solar cells[J]. *ACS Nano*, 2013, 7(10): 8981-8989.
- [4] Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T, *et al.* Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides[J]. *Science*, 2001, 293(5528): 269-271.
- [5] Guo Y, Zhang X, Weng W H, *et al.* Structure and properties of nitrogen-doped titanium dioxide thin films grown by atmospheric pressure chemical vapor deposition[J]. *Thin Solid Films*, 2007, 515(18): 7117-7121.
- [6] Tseng Y H, Kuo C S, Huang C H, *et al.* Preparation of visible-light-responsive nitrogen-carbon co-doped titania by chemical vapor deposition[J]. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 2010, 224(6): 843-856.
- [7] Mamane H, Horovitz I, Lozzi L, *et al.* The role of physical and operational parameters in photocatalysis by N-doped TiO₂ sol-gel thin films[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 257: 159-169.
- [8] Baker M A, Fakhouri H, Grilli R, *et al.* Effect of total gas pressure and O₂/N₂ flow rate on the nanostructure of N-doped TiO₂ thin films deposited by reactive sputtering[J]. *Thin Solid Films*, 2014, 552: 10-17.
- [9] Dunnill C, Parkin I. N-Doped titania thin films prepared by atmospheric pressure CVD using *t*-butylamine as the nitrogen source: Enhanced photocatalytic activity under visible light[J]. *Chemical Vapor Deposition*, 2009, 15(7-9): 171-174.
- [10] O'Neill S A, Clark R J H, Parkin I P, *et al.* Anatase thin films on glass from the chemical vapor deposition of titanium(IV) chloride and ethyl acetate[J]. *Chemistry of Materials*, 2003, 15(1): 46-50.
- [11] Du L, Yu S, Liu X, *et al.* An aminopyridinato Mn(II) compound as a novel CVD precursor for manganese-containing films[J]. *New Journal of Chemistry*, 2018, 42(6): 4553-4558.
- [12] Quesada-Cabrera R, Sotelo-Vázquez C, Quesada-González M, *et al.* On the apparent visible-light and enhanced UV-light photocatalytic activity of nitrogen-doped TiO₂ thin films[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2017, 333: 49-55.
- [13] Sarantopoulos C, Gleizes A N, Maury F. Chemical vapor deposition and characterization of nitrogen doped TiO₂ thin films on glass substrates[J]. *Thin Solid Films*, 2009, 518(4): 1299-1303.
- [14] Wu G, Nishikawa T, Ohtani B, *et al.* Synthesis and characterization of carbon-doped TiO₂ nanostructures with enhanced visible light response[J]. *Chemistry of Materials*, 2007, 19(18): 4530-4537.
- [15] Alexandrov S E, Baryshnikova M V, Filatov L A, *et al.* Chemical Vapour Deposition of nitrogen-doped titanium dioxide thin films[J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2011, 11(9): 8274-8278.
- [16] Sotelo-Vazquez C, Quesada-Cabrera R, Darr J A, *et al.* Single-step synthesis of doped TiO₂ stratified thin-films by atmospheric-pressure chemical vapour deposition[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(19): 7082-7087.
- [17] Dumina F D, Maury F, Hausbrand R. N-doped TiO₂ coatings grown by atmospheric pressure MOCVD for visible light-induced photocatalytic activity[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2007, 201(22-23): 9349-9353.
- [18] Randeniya L K, Bendavid A, Martin P J, *et al.* Photoelectrochemical and structural properties of TiO₂ and N-doped TiO₂ thin films synthesized using pulsed direct current plasma-activated chemical vapor deposition[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2007, 111(49): 18334-18340.
- [19] Kim S J, Xu K, Parala H, *et al.* Intrinsic Nitrogen-doped CVD-grown TiO₂ thin films from all-N-coordinated Ti precursors for photoelectrochemical applications[J]. *Chemical Vapor Deposition*, 2013, 19(1-3): 45-52.
- [20] Ma Q, Guo H, Gordon R G, *et al.* Surface chemistry of copper(I) acetamidates in connection with Atomic Layer Deposition (ALD) processes[J]. *Chemistry of Materials*, 2011, 23(14): 3325-3334.
- [21] Jones N A, Liddle S T, Wilson C, *et al.* Titanium(III) alkoxy-N-heterocyclic carbenes and a safe, low-cost route to TiCl₃(THF)₃[J]. *Organometallics*, 2007, 26(3): 755-757.
- [22] Lim B S, Rahtu A, Park J S, *et al.* Synthesis and characterization of volatile, thermally stable, reactive transition metal amidinates[J]. *Inorganic Chemistry*, 2003, 42(24): 7951-7958.
- [23] Wright S F, Dollimore D, Dunn J G, *et al.* Determination of the vapor pressure curves of adipic acid and triethanolamine using thermogravimetric analysis[J]. *Thermochimica Acta*, 2004, 421(1-2): 25-30.
- [24] Wu P G, Ma C H, Shang J K. Effects of nitrogen doping on optical properties of TiO₂ thin films[J]. *Applied Physics A*, 2005, 81(7): 1411-1417.
- [25] Morikawa T, Asahi R, Ohwaki T, *et al.* Band-gap narrowing of titanium dioxide by nitrogen doping[J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2001, 40(6A): L561-L563. ■