

离子注入掺杂锐钛矿 TiO_2 薄膜的光学性能*

常 丹, 陈 猛, 向 霞, 居勇峰, 祖小涛

(电子科技大学 应用物理系, 成都 610054)

摘 要: 在玻璃基体上,采用射频磁控溅射方法在不同的基体温度下制备了 TiO_2 薄膜,然后在薄膜中注入注量分别为 5×10^{16} , 1×10^{17} 和 $5 \times 10^{17} / \text{cm}^2$ 的 N 离子以制备 N 掺杂的 TiO_2 薄膜。X 射线衍射结果表明:制备出的 TiO_2 薄膜为锐钛矿型。X 射线光电子能谱研究结果表明:注入的 N 离子与 TiO_2 晶粒相互作用,形成了含氮的 $\text{TiO}_x\text{N}_{2-x}$ 化合物,从而改变了 TiO_2 薄膜的吸收边;随 N 离子注量增加,吸收边移动更明显;同时,由于氮离子注入产生的辐照缺陷使 TiO_2 薄膜在紫外和可见光区的吸收也明显增强。

关键词: TiO_2 薄膜; 锐钛矿; 氮掺杂; 离子注入; 吸收光谱; 射频磁控溅射

中图分类号: TQ174.4; O433.4 **文献标志码:** A

TiO_2 由于其具有催化活性高、化学稳定性高、持续时间长、安全无毒以及成本低廉等优点被认为是最具开发前途的环保型光催化材料,有着广阔的应用前景^[1-3]。自 1972 年日本 Fujishima 和 Honda^[4]发现 TiO_2 单晶电极光分解水以来,多相光催化反应引起人们的浓厚兴趣,科学家们对此进行大量的研究。尽管 TiO_2 具有如此多的优越特性,但是光催化性能效率不高始终是 TiO_2 应用过程中的一个难题,因此探索该过程的机理,致力提高光催化效率多年来一直是 TiO_2 研究的热点。

在常见的 3 种晶体结构的 TiO_2 中,板钛矿型极不稳定,金红石型光催化活性较差,而锐钛矿型具有良好的光催化活性。这是因为锐钛矿型 TiO_2 晶格中含有较多的点缺陷和位错,从而产生较多的氧空位来捕获电子;而金红石型 TiO_2 是最稳定的晶型结构形式,具有良好的晶体结构,存在较少的缺陷来捕获电子,从而加快了表面电子-空穴对的复合速率,其光催化活性较低。然而锐钛矿 TiO_2 具有宽带隙(3.2 eV),以致小于 388 nm 的光才能诱发光催化反应,因此,要提高 TiO_2 光催化效率有两种方式,一是提高紫外光吸收强度,二是将吸收曲线向长波方向移动。很多技术被用来实现这一目标,例如,在 TiO_2 中掺入过渡金属,如 Cr, Fe, Ni, V^[5-7]。Navio 等人研究了用溶胶-凝胶的方法掺杂 Fe 的 TiO_2 的光催化性能,发现 Fe 掺杂不仅能够增加 TiO_2 薄膜的催化活性而且可以得到很好的结构特性^[8]。2001 年 Asahi 等在 Science 上报导了氮替代少量的晶格氧可以使 TiO_2 的带隙变窄,在不降低紫外光下活性的同时,使 TiO_2 具有可见光活性^[9],大大提高了其光催化效率。因此,N 掺杂在改进 TiO_2 薄膜的光催化活性上被认为是一种行之有效的方法。溅射法、脉冲激光沉积法、胺盐与 TiO_2 胶体反应法、机械化学法等均被采用来制备掺氮 TiO_2 ,这些方法均在制备 TiO_2 薄膜的过程中进行掺氮^[10-13]。本文首先利用射频磁控溅射制备 TiO_2 薄膜,然后通过氮离子注入制备掺氮 TiO_2 薄膜,研究了离子注入前后 TiO_2 薄膜的晶体结构、微观形貌和光吸收性能变化。

1 实 验

TiO_2 薄膜的制备采用射频频率为 13.56 MHz,功率为 1 kW 的多功能真空镀膜设备,分别以体积分数为 99.99% 的纯 Ar 和 99.99% 的纯 O_2 气体作为溅射气体和反应气体,靶材为质量分数为 99.9% 的金属 Ti 靶。溅射基体材料为超声清洗的医用载玻片,射频溅射功率为 900 W,真空室的本底真空度约为 8.0×10^{-4} Pa,工作气压为 2.0 Pa,溅射时间为 4 h。每次溅射镀膜前,都预先在纯 Ar 气体中清洗 Ti 靶 5 min,当靶表面辉光放电颜色由紫红色变为蓝白色时,说明靶材已清洗干净,此时,再通入纯 O_2 进行反应溅射制备 TiO_2 薄膜。镀膜完成后,关闭加热管,待真空室冷却至室温后取出样品。在制备过程中,基体的温度分别控制在 100, 200 和 300 $^\circ\text{C}$ 。然后在薄膜中分别注入能量为 60 keV,注量为 5×10^{16} , 1×10^{17} , $5 \times 10^{17} / \text{cm}^2$ 的 N 离子。注入过程

* 收稿日期:2008-10-31; 修订日期:2009-02-22

基金项目:教育部博士点基金资助课题(20050614013)

作者简介:常 丹(1984—),女,湖北荆州人,硕士生,主要从事离子束注入和辐照制备纳米晶及功能材料改性方面的研究;
chang.dan@hotmail.com

通信作者:祖小涛(1965—),男,教授;xtzu@uestc.edu.cn

中靶室真空度保持在 1.5×10^{-3} Pa 左右,靶台旋转以提高注入均匀性,并采用循环水冷却靶台使基体温度保持在室温。同时,为避免样品过热,离子束流密度控制在 $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。

采用 Philips X'Pert MPD 衍射仪测量薄膜样品的 X 射线衍射(XRD)图谱,采用 $\theta-2\theta$ 扫描方式,衍射仪工作电压为 40 kV,电流为 100 mA 的环境,用 Cu $K\alpha$ 线(0.154 056 nm)以 0.02 ($^\circ$)/s 的速度从 10° 扫到 70° 。用 SPA-300 HV 原子力显微镜(AFM)来表征样品的表面微观形貌。用 KRATOS X SAM 800 X 射线光电子能谱仪在室温下对注入态样品进行 X 射线光电子能谱分析(XPS),采用 Al $K\alpha$ ($h\nu = 1\,486$ eV)作为光源,Ar⁺ 刻蚀速率为 1 nm/min;样品的吸收光谱分析采用 SHIMADZU UV-2550 紫外-可见分光光度计在室温下进行测量,紫外和可见光区分别用氙灯和卤钨灯作光源,测量波长范围为 200~600 nm。

2 结果与讨论

2.1 X 射线衍射分析

图 1 为 100 $^\circ\text{C}$ 下磁控溅射样品的 XRD 图谱,在 200 $^\circ\text{C}$ 和 300 $^\circ\text{C}$ 下得到的 XRD 图谱与 100 $^\circ\text{C}$ 图谱类似。在这 3 种基底温度下制备出的 TiO_2 薄膜的晶体结构均为锐钛矿(anatase,简称 A)型,图中 $2\theta \approx 25.3^\circ$ 的衍射峰对应了锐钛矿 TiO_2 的(101)晶面。需要指出的是,离子注入后样品的 XRD 图谱除了衍射峰强弱有变化之外,与溅射薄膜基本类似。这表明,室温下的离子注入过程并未改变 TiO_2 薄膜的晶型结构,薄膜仍为光催化活性良好的锐钛矿相。

2.2 原子力显微镜分析

采用原子力显微镜(AFM)观察不同基底温度下制备的 TiO_2 薄膜表面形貌及其晶粒大小,如图 2 所示,基底温度在 100 $^\circ\text{C}$ 条件下沉积的 TiO_2 薄膜由 $80 \sim 120$ nm 的类椭圆形晶粒组成,晶粒间有较多、较大的孔隙,薄膜结构较为疏松。基底温度为 200 $^\circ\text{C}$ 下沉积的 TiO_2 薄膜晶粒尺寸有所减少,为 $50 \sim 100$ nm,结构致密性有所提高。基底温度为 300 $^\circ\text{C}$ 下沉积的 TiO_2 薄膜晶粒尺寸进一步减小,为 $20 \sim 50$ nm,结构更为致密。这表明基底温度对 TiO_2 薄膜晶粒尺寸有很大影响,随着基底温度的升高,晶粒尺寸逐渐减小。

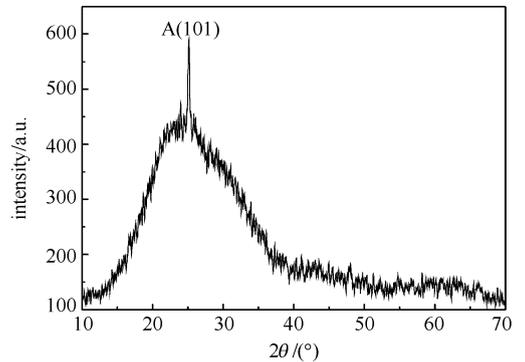


Fig. 1 XRD pattern of as-deposited TiO_2 films at the substrate temperature of 100 $^\circ\text{C}$

图 1 100 $^\circ\text{C}$ 溅射制备的 TiO_2 薄膜的 XRD 图谱

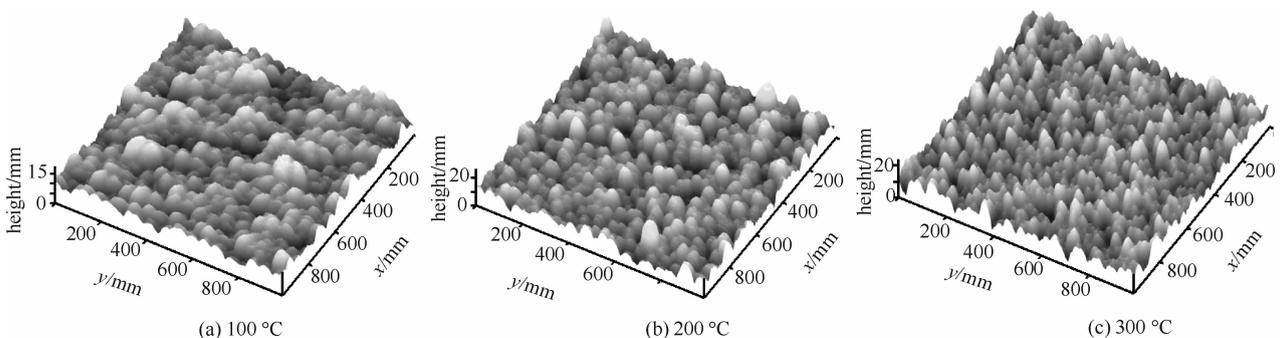


Fig. 2 AFM images of as-deposited TiO_2 films at different substrate temperatures

图 2 不同基底温度下磁控溅射 TiO_2 薄膜的原子力显微图像

2.3 X 射线光电子能谱

为获得离子注入后 TiO_2 薄膜样品中 N 元素的化学价态,对样品进行了 XPS 图谱分析。根据 SRIM 2006 (Stopping and Range of Ions in Matter)软件计算结果,注入 N 离子射程约 172 nm,表面 N 元素含量非常少,因此在采集 XPS 图谱之前样品表面刻蚀了 60 nm。图 3 是基底温度为 100 $^\circ\text{C}$ 氮离子注入后样品表面刻蚀 60 nm 后 N_{1s} 能级的 XPS 图谱,对 N_{1s} 图谱进行高斯拟合后得到 3 个峰,分别位于 396.3, 399.0 和 401.8 eV。根据前人的研究结果,可知 396.3 eV 的高斯峰对应的是氮化物;399.0 eV 对应的是 O—Ti—N 键中的 N^- 阴离子;401.8 eV 对应的可能是 N_2 中的 N—N 化学键受到电负性较强的元素(例如氧)影响后形成的化学键^[14-16]。由此可以推断,注入的 N 离子与 TiO_2 晶粒相互作用,形成了含氮的 $\text{TiO}_x\text{N}_{2-x}$ 化合物。

2.4 吸收光谱

图 4 为不同基体温度下磁控溅射制备的锐钛矿 TiO₂ 薄膜样品的紫外-可见吸收光谱。由图中可能看到,在不同的基体温度下,样品的吸收边在紫外光区的高能端(300~340 nm)基本上重合,在低能端随基体温度升高向可见光区波方向有轻微移动。TiO₂ 的吸收带隙根据下列公式进行计算

$$a(\nu) = B(h\nu E_g)^n / h\nu \quad (1)$$

式中: B 为常数; E_g 为带隙值; α 为吸收系数。 n 根据材料不同的吸收过程通常等于 1/2 或 3/2,对于直接带隙半导体, $n=2$;对于间接带隙半导体, $n=1/2$ 。对于 TiO₂ 来说, $n=2$ 时计算结果和实验曲线吻合更好^[17],因此,本文采用 $n=2$ (直接带隙半导体)进行计算。计算中,吸收系数

$$\alpha = (1/d) \ln (1/T) \quad (2)$$

式中: T 为样品的光谱透过率(实验测得); d 为光程^[17]。吸收系数公式忽略了散射光的影响。材料的吸收系数主要受两个因素影响:一是散射光损失,二是基本的吸收效应。并且在短波长范围,尤其是半导体光学带隙附近,基本吸收的影响远远大于散射光损失,因此,在这个区域可以只考虑吸收的影响^[17]。通过计算,我们得到 $(\alpha h\nu)^{1/2} - h\nu$ 曲线,结合线性外推法可得到各基体温度下 TiO₂ 的光学带隙 E_g 。计算结果为:基体温度 100, 200, 300 °C 所对应的样品光学带隙分别为 3.44, 3.41 以及 3.38 eV,不同的基体温度对 TiO₂ 薄膜吸收带隙并无明显影响。

图 5 为基体温度 100 °C 的 TiO₂ 薄膜样品在氮离子注入后的紫外-可见吸收光谱。从图中可以看出,随着 N 离子注量增加,样品在紫外-可见光区的吸收明显增强,且位于紫外光区的吸收边明显红移。基体温度分别为 200 °C 和 300 °C 的 TiO₂ 薄膜样品氮离子注入前后的吸收曲线与 100 °C 的样品结果类似,都观察到了紫外和可见光区吸收强度增加,紫外吸收边向可见光方向移动,这与氮气中退火制备的掺氮 TiO₂ 类似^[18]。紫外-可见光区的吸收增强是由于 N 离子注入过程中,TiO₂ 薄膜样品由于辐照损伤产生了大量点缺陷,点缺陷的吸收引起紫外和可见光区的吸收明显增加,这种点缺陷的增加有利于锐钛矿型 TiO₂ 在光催化过程中电子-空穴对的形成。根据 XPS 结果,吸收边的红移很可能是由于 N 离子注入后与 TiO₂ 晶粒相互作用形成了含氮化合物 TiO_xN_{2-x},在 TiO₂ 价带和导带之间产生了与 N 相关的杂质能级或缺陷能级,电子从基态跃迁到缺陷能级或杂质能级所需能量比 TiO₂ 的本征带隙值要小,因而导致吸收边向可见光区方向移动。

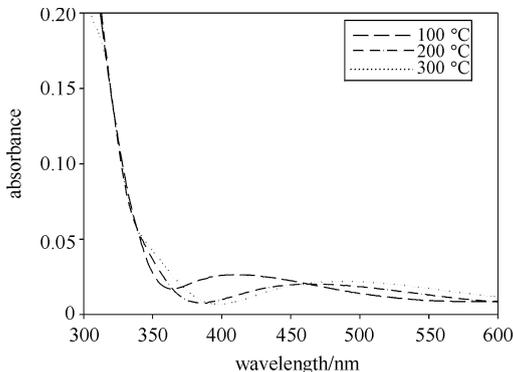


Fig. 4 Absorption spectra of as-deposited TiO₂ films at different substrate temperatures

图 4 不同基体温度下磁控溅射制备的 TiO₂ 薄膜的吸收光谱

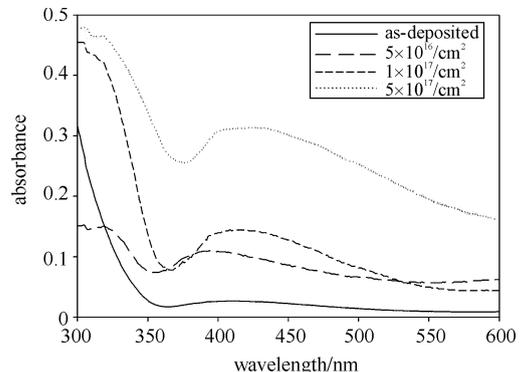


Fig. 5 Absorption spectra of as-deposited and as-implanted samples at different N ion fluences

图 5 基体温度为 100 °C 溅射制备的 TiO₂ 不同注量氮离子注入前后样品的吸收光谱

3 结 论

采用射频磁控溅射方法在不同温度的玻璃基体上制备了锐钛矿型 TiO₂ 薄膜,随后在薄膜中分别注入注量为 5×10^{16} , 1×10^{17} 和 $5 \times 10^{17} / \text{cm}^2$ 的 N 离子,N 离子与 TiO₂ 晶粒相互作用,形成了含氮的 TiO_xN_{2-x} 化合物,改变了 TiO₂ 薄膜的吸收边。随 N 离子注量逐渐增加,吸收边移动更明显。同时,由于氮离子注入产生的辐照

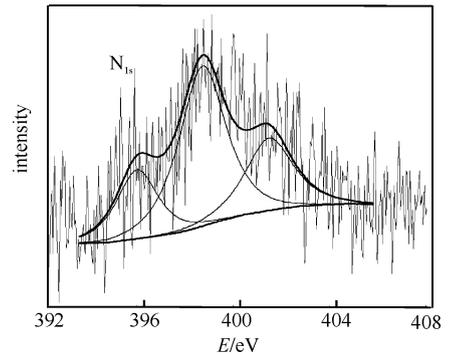


Fig. 3 XPS spectra of N_{1s} core level of the as-implanted sample at the N ion fluence of $5 \times 10^{17} / \text{cm}^2$

图 3 $5 \times 10^{17} / \text{cm}^2$ 氮离子注入样品的 N_{1s} 能级 XPS 图谱

缺陷使 TiO₂ 薄膜在紫外和可见光区的吸收也明显增强。该技术使得 TiO₂ 薄膜在环境工程、生物医学、材料科学等领域中有更广阔的应用前景。

参考文献:

- [1] Keshmiri M, Mohseni M, Troczynski T. Development of novel TiO₂ sol-gel-derived composite and its photocatalytic activities for trichloroethylene oxidation[J]. *Appl Catal B Environ*, 2004, **53**: 209-219.
- [2] Keima G K, Colgan M J, Brett M J. Dye sensitized solar cells incorporating obliquely deposited titanium oxide layers[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2005, **85**: 321-331.
- [3] Zakrzewska K. Gas sensing mechanism of TiO₂-based thin films[J]. *Vacuum*, 2004, **74**: 335-338.
- [4] Wang R, Hashimoto K, Fujishima A, et al. Light-induced amphiphilic surfaces [J]. *Nature*, 1997, **388**: 431-432.
- [5] Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. *Nature*, 1972, **238**: 37-38.
- [6] Choi W, Termin A, Hoffmann M R. The role of metal ion dopants in quantum-sized TiO₂: correlation between photoreactivity and charge carrier recombination dynamics[J]. *Phys Chem*, 1994, **98**: 13669-13679.
- [7] Linsebigler A L, Lu G Q, Yates J T. Photocatalysis on TiO₂ surfaces: principles, mechanisms, and selected results[J]. *Chem Rev*, 1995, **95**: 735-758.
- [8] Navio J A, Testa J J, Djedjeian P, et al. Iron-doped titania powders prepared by a sol-gel method. Part II: Photocatalytic properties[J]. *Appl Catal A*, 1999, **178**: 191-203.
- [9] Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T, et al. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides[J]. *Science*, 2001, **293**: 269-271.
- [10] Kazemeini M H, Berezin A A, Fukuhara N. Formation of thin TiN_xO_y films by using a hollow cathode reactive DC sputtering system[J]. *Thin Solid Films*, 2000, **372**: 70-77.
- [11] Suda Y, Kawasaki H, Ueda T, et al. Preparation of high quality nitrogen doped TiO₂ thin film as a photocatalyst using a pulsed laser deposition method[J]. *Thin Solid Films*, 2004, **453/454**: 162-166.
- [12] Gole J L, Stout J D, Burda C, et al. Highly efficient formation of visible light tunable TiO_{2-x}N_x photocatalysts and their transformation at the nanoscale[J]. *J Phys Chem B*, 2004, **108**(4): 1230-1240.
- [13] Yin S, Yamaki H, Komatsu M, et al. Preparation of nitrogen-doped titania with high visible light induced photocatalytic activity by mechanochemical reaction of titania and hexamethylenetetramine[J]. *J Mater Chem*, 2003, **13**: 2996-3001.
- [14] Francois J C, Massiani Y, Gravier P. Characterization and optical properties of thin films formed on TiN coatings during electrochemical treatments[J]. *Thin Solid Films*, 1993, **223**: 223-299.
- [15] Chen X, Burda C. Photoelectron spectroscopic investigation of nitrogen-doped titania nanoparticles[J]. *Phys Chem B*, 2004, **108**: 15446-15549.
- [16] Sreemany M, Sen S. A simple spectrophotometric method for determination of the optical constants and band gap energy of multiple layer TiO₂ thin films[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2004, **83**: 169-177.
- [17] Sathish M, Viswanathan B, Viswanath R P, et al. Characterization and photocatalytic activity of N-doped TiO₂ prepared by thermal decomposition of Ti-melamine complex[J]. *Appl Catal B Environ*, 2007, **74**: 307-312.
- [18] 居勇峰, 祖小涛, 向霞. 氮气退火对二氧化钛薄膜光学性能的影响[J]. 强激光与粒子束, 2008, **20**(1): 143-146. (Ju Yongfeng, Zu Xiaotao, Xiang Xia. Optical properties of TiO₂ after annealing in nitrogen. *High Power Laser and Particle Beams*, 2008, **20**(1): 143-146)

Optical properties of N-doped anatase TiO₂ films prepared by ion implantation

Chang Dan, Chen Meng, Xiang Xia, Ju Yongfeng, Zu Xiaotao

(Department of Applied Physics, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054, China)

Abstract: Optical properties of N-doped anatase TiO₂ films prepared by N ion implantation have been studied. At first, TiO₂ films were prepared by RF magnetron sputtering at different substrate temperatures. Then N ion implantations in the films were conducted at fluences of 5×10^{16} , 1×10^{17} and 5×10^{17} /cm², respectively. X-ray diffraction(XRD) results show TiO₂ is anatase. X-ray photoelectron spectroscopy(XPS) results reveal that N ions interact with TiO₂ particles and form TiO_xN_{2-x} compound, which leads to the shift of the absorption edge. Simultaneously, the irradiation defects caused by N ion implantation also increase the absorption intensity of TiO₂ films in the range of UV-Visible light.

Key words: TiO₂ film; anatase; N doping; ion implantation; absorption spectrum; RF magnetron sputtering