

氧分压对 TiO₂ 薄膜微观结构与光吸收性能的影响

杨兵初, 高飞, 刘晓艳, 张丽

(中南大学 物理科学与技术学院, 湖南 长沙, 410083)

摘要: 采用直流磁控溅射法在不同氧分压下制备 TiO₂ 薄膜; 研究氧分压对 TiO₂ 薄膜的表面形貌、晶体结构、化学组分及光吸收性能的影响。研究表明: Ti 在所有样品中均以+4 价态存在; 随着氧分压的增大, TiO₂ 薄膜颗粒逐渐变大, 薄膜的结晶质量随着氧分压的增大逐渐提高; 在吸收光谱中, 300 nm 附近的紫外吸收峰随着氧分压的增大而减弱, 在 330~465 nm 范围内出现 1 个吸收谷, 且该吸收谷随着氧分压的增大而减小, 当氧分压达到 0.8 Pa 时, 吸收谷基本消失。

关键词: TiO₂ 薄膜; 氧分压; +4 价钛; 吸收特性

中图分类号: O484.4; O484.5

文献标识码: A

文章编号: 1672-7207(2008)01-0064-05

Effect of oxygen partial pressure on microstructure and absorption characteristics of TiO₂ thin films

YANG Bing-chu, GAO Fei, LIU Xiao-yan, ZHANG Li

(School of Physics Science and Technology, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: TiO₂ thin films were prepared by DC reactive magnetron sputtering with different oxygen partial pressures. The effect of oxygen partial pressure on the morphology, crystalline nature, chemical composition and optical absorption was studied. The results show that titanium atoms exist as Ti⁴⁺ in all the samples. With the increase of oxygen partial pressure, the crystal size grows by degrees and the crystal quality improves as well. In absorption spectrum, the intensity of ultraviolet peak located at 300 nm decreases with the increase of oxygen partial pressure. An absorption vale exists between 330–465 nm in every sample and its intensity decreases with the increase of oxygen partial pressure. When the oxygen partial pressure is up to 0.8 Pa, the vale almost disappears.

Key words: TiO₂ thin film; oxygen partial pressure; Ti⁴⁺; absorption characteristics

自 Fujishima 等^[1]发现受辐射 TiO₂ 表面能发生水的持续氧化还原反应以来, 人们对 TiO₂ 薄膜的光催化特性进行了大量研究^[2-4]。近年来, Ruiz 等^[5-7]通过研究发现 TiO₂ 薄膜具有优良的气敏特性。目前, 具有气敏性和光催化特性的 TiO₂ 薄膜成为氧化物半导体中的研究热点。Hou 等^[8]研究了退火温度对 TiO₂ 薄膜的表面形貌、结晶性能与光学性能的影响, Wang 等^[9]研究了溅射气压对 TiO₂ 薄膜的结晶质量、禁带宽度与

光催化性能的影响。他们发现, 工艺参数对 TiO₂ 薄膜的性能影响很大, 而 TiO₂ 薄膜的结晶质量、光吸收等性能直接影响 TiO₂ 薄膜的气敏性和光催化特性。所以, 探讨制备工艺对 TiO₂ 薄膜性能的影响具有重要意义。氧分压是制备 TiO₂ 薄膜的 1 个重要参数, 目前人们就氧分压对 TiO₂ 薄膜的结构^[10]、折射率^[11]和表面形貌^[12]等性能的影响进行了研究, 在此, 本文作者采用直流磁控溅射法制备 TiO₂ 薄膜, 主要研究氧分压对

收稿日期: 2007-03-17; 修回日期: 2007-04-29

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(60571043)

作者简介: 杨兵初(1957-), 男, 湖南石门人, 博士, 教授, 从事低维材料结构和性能的研究

通信作者: 高飞, 男, 硕士研究生; 电话: 13786196253; E-mail: g123f@126.com

TiO₂ 薄膜的化学组分与光吸收性能的影响。

1 实验

实验所用仪器为 JZCK-450SF 型高真空磁控溅射镀膜设备, 极限真空压为 5.0×10^{-5} Pa。直流最大输出功率为 1 kW, 靶材为 99.99% 的纯钛; 工作气体为 99.99% 高纯氩, 反应气体为 99.99% 高纯氧。

在一定的优化工艺参数下, 于普通载玻片上制备了一系列 TiO₂ 薄膜。本底真空压为 5.0×10^{-4} Pa, 溅射气压为 1.0 Pa, 靶基距为 8.0 cm, 沉积时间为 60 min, 基体温度为 350 °C。样品采用直流溅射制备, Ti 的溅射功率为 100 W, 通过改变氩气与氧气的流量来改变氧分压。普通载玻片尺寸(长×宽)为 25.4 mm×76.2 mm, 溅射前先用丙酮作超声波清洗 20 min, 然后用酒精、去离子水各清洗 20 min, 最后用干燥氮气将基片吹干。沉积薄膜前先用 Ar 对 Ti 靶进行预溅射, 以除去靶表面的氧化物与杂质。

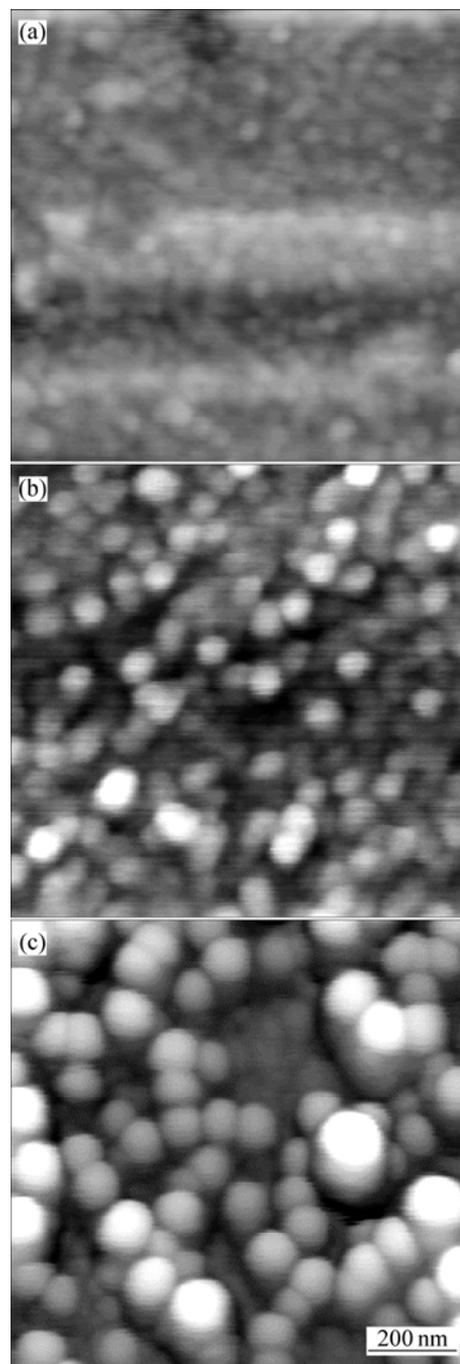
用俄罗斯 NTMDT 公司生产的 P47 型 AFM 检测样品的表面形貌, 用 SIEMENS D-500 型全自动 X 射线衍射仪(Cu 靶, K_α 辐射波长为 0.154 18 nm)检测样品的结构特性, 用 TU-1800PC 型紫外-可见分光光度计检测样品的吸收光谱, 用 PHI5400 型 X 射线光电子能谱仪检测样品的化学组分。

2 结果与讨论

2.1 原子力显微镜分析

图 1 所示为不同氧分压下制得的 TiO₂ 薄膜的表面形貌。可见, 当氧分压为 0.2 Pa 时, 难以观察到颗粒; 当氧分压为 0.5 Pa 时, 薄膜表面出现了规则排列、紧密的颗粒, 颗粒粒径约为 70 nm; 当氧分压为 0.8 Pa 时, 颗粒进一步变大, 约为 100 nm。这可能与薄膜的沉积速率有关。氧离子在轰击溅射靶材的过程中, 部分离子与被溅射出来的 Ti 原子发生反应, 降低了薄膜的沉积速率。而氩气是惰性气体, 在溅射过程中不参与反应, 所以, 在氩气和氧气总流量不变的条件下, 氧分压越小, 氩气的流量相对增大, 薄膜的沉积速率越大, 沉积到基片上的原子没有时间进行迁移、重排, 所以, 薄膜的成膜质量较差; 当氧分压较大时, 薄膜的沉积速率降低, 沉积到基片上的原子有足够的时间进行迁移、重排, 所以, 薄膜的成膜质量较高, 颗粒较大。但根据 Anpo 等^[13]的报道, 薄膜表面的颗粒越

大, 比表面积越小, 光催化性能就越低。所以, 在制备光催化 TiO₂ 薄膜时, 氧分压不宜过大。



氧分压/Pa: (a) 0.2; (b) 0.5; (c) 0.8

图 1 不同氧分压下 TiO₂ 薄膜的表面形貌

Fig. 1 Surface photograph of TiO₂ thin films at different oxygen partial pressures

2.2 X 射线衍射分析

图 2 所示为样品的 XRD 图谱。可见, 所有样品均只在 25.3° 有 1 个属于锐钛矿(101)面的衍射峰。当分压为 0.2 Pa 时, 衍射峰较弱, 随着氧分压的增大, 衍

射峰逐渐增强。说明增大氧分压有利于 TiO₂ 薄膜锐钛矿相的结晶。这应与薄膜的沉积速率有关, 氧分压较高时, 沉积速率较低, 沉积到基片上的原子有足够的时间进行迁移、重排, 所以, 结晶质量较高。Baroch 等^[14]也发现氧分压在 0.2~0.5 Pa 范围内, TiO₂ 薄膜的结晶质量随着氧分压的增大而提高, 他们除了检测到锐钛矿的(101)面衍射峰以外, 还检测到锐钛矿的(200)面衍射峰。

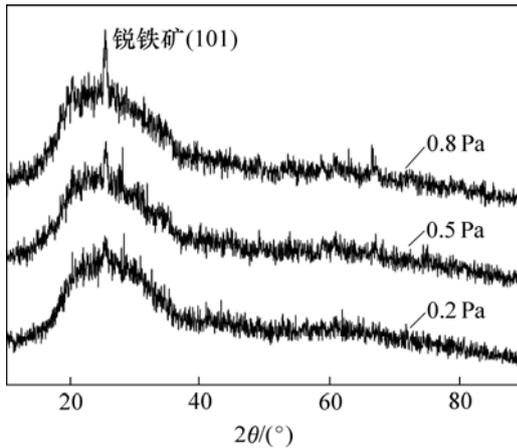


图 2 不同氧分压下 TiO₂ 薄膜的 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of TiO₂ thin films at different oxygen partial pressures

表 1 所示为 TiO₂ 薄膜衍射峰的半高宽与晶粒粒径随氧分压的变化情况。其中, 晶粒粒径是由 Scherrer 公式 $D = \frac{0.89\lambda}{\beta \cos \theta}$ 计算所得(其中 D 为晶粒粒径, λ 为 X 射线波长, β 为衍射峰的半高宽, θ 为半衍射角)。由表 1 可见, 随着氧分压的增大, TiO₂ 薄膜衍射峰的半高宽逐渐减小, 晶粒粒径逐渐增大, 这与 AFM 图中表面颗粒粒径变化一致。

表 1 TiO₂ 薄膜衍射峰的半高宽与晶粒粒径随氧分压的变化

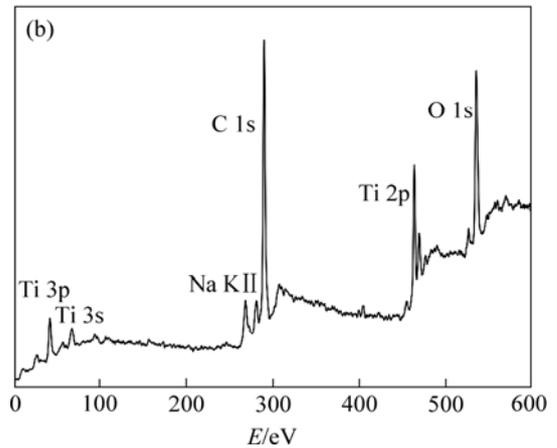
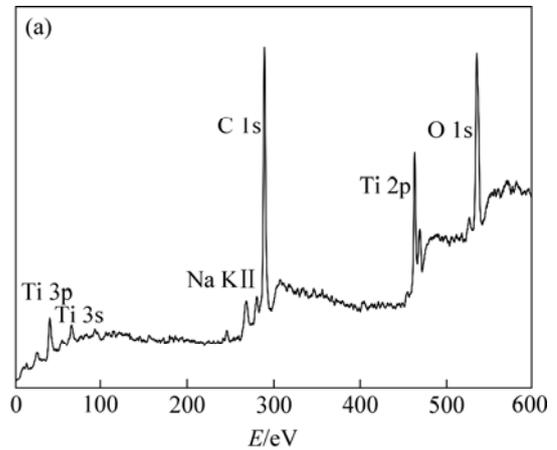
Table 1 Full widths of half maximum and grain size of TiO₂ thin films at different oxygen partial pressures

氧分压/Pa	半高宽/(°)	晶粒粒径/nm
0.2	0.743 9	10.84
0.5	0.603 9	13.35
0.8	0.572 5	14.08

2.3 X 射线光电子能谱分析

图 3 所示是氧分压为 0.2 Pa 与 0.8 Pa 时样品的 XPS 谱。可见, 在这 2 个样品中除了检测到 Ti 2p, O 1s,

Ti 3p 和 Ti 3s 的光电子峰以外, 还检测到 C 1s 与 NaK II 的光电子峰。碳元素可能是来自 X 光电子能谱仪本身的污染油, 钠元素可能是来自玻璃基片到薄膜的扩散。



氧分压/Pa: (a) 0.2; (b) 0.8

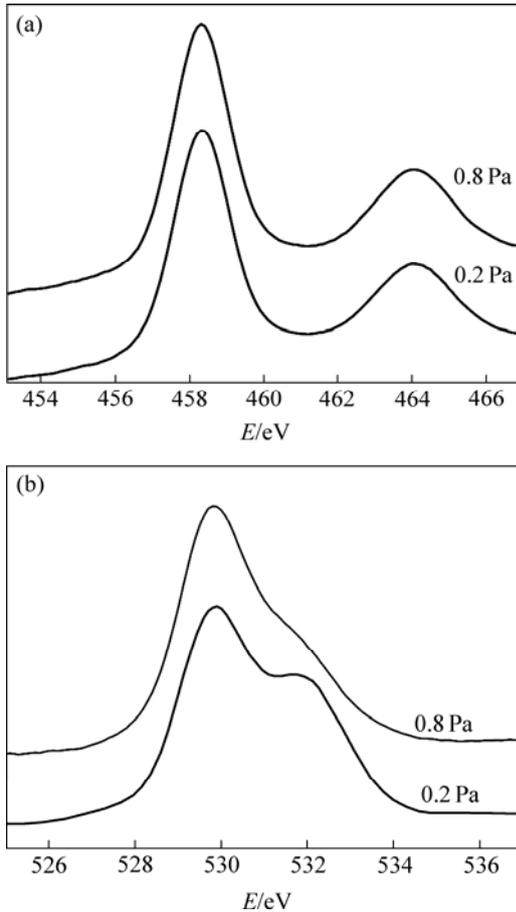
图 3 不同氧分压下 TiO₂ 薄膜的 XPS 图谱

Fig. 3 XPS spectra of TiO₂ thin films at different oxygen partial pressures

图 4 所示是氧分压为 0.2 Pa 与 0.8 Pa 时 TiO₂ 薄膜表面的 Ti 2p 与 O 1s 的高分辨扫描谱。由图 4(a) 可见, Ti 2p^{3/2} 与 Ti 2p^{1/2} 都呈较为标准的对称结构。Ti 2p^{3/2} 和 Ti 2p^{1/2} 的结合能分别为 458.3 eV 和 464.0 eV, 相差 5.7 eV, 这说明薄膜中的 Ti 元素均为 +4 价。刘保顺等^[15]制备的 TiO₂ 薄膜中, 在未退火处理的样品中也只发现 Ti⁴⁺ 离子。但 Gouttebaron 等^[16]在氧分压为 4% 的条件下制备的 TiO₂ 薄膜中除了检测到 Ti⁴⁺ 离子外, 还检测到了 Ti³⁺, Ti²⁺ 和 Ti⁰ 离子, 这可能是氧分压过低引起的。

由图 4(b) 可见, 2 个样品的 O 1s 谱线都是由位于 530 eV 与 532 eV 的 2 个峰叠加而成, 它们分别来源于 TiO₂ 晶格中的 O²⁻ 和样品表面吸附的氧原子。随着氧分压的增大, 来自 O²⁻ 的峰逐渐增强, 而来自样品

表面吸附氧原子的峰逐渐减弱。这可能是由于氧分压较小时, 薄膜表面颗粒粒径较小, 量子尺寸效应明显, 吸附能力较强, 表面吸附的氧原子较多; 氧分压较大时, 薄膜表面颗粒粒径增大, 吸附能量降低, 表面吸附的氧原子减少, 从而导致表面吸附的氧原子的特征峰减弱, TiO₂ 晶格中 O²⁻ 的 1s 特征峰相对增强。



(a) Ti 2p; (b) O 1s

图 4 不同氧分压下 TiO₂ 薄膜表面 Ti 2p 与 O 1s 的高分辨扫描图谱

Fig. 4 Ti 2p and O 1s XPS spectra of TiO₂ thin films at different oxygen partial pressures

2.4 紫外-可见吸收光谱分析

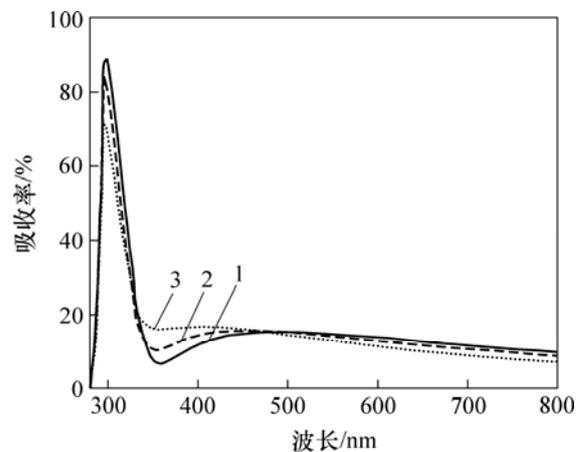
图 5 所示为样品的紫外-可见光吸收光谱。可见, 薄膜对光的吸收性能随氧分压的增加而变化的趋势可以分为 3 个波段: 300 nm 附近的紫外光峰的吸收强度随着氧分压的增大而减弱; 330~465 nm 范围内吸收强度随着氧分压的增大而增强; 465 nm 后的可见光至红外光的吸收强度随着氧分压的增大而减弱。

300 nm 附近的紫外峰属于 TiO₂ 的本征吸收峰, 是电子由价带到导带吸收跃迁产生的。由图 5 可知, 该吸收峰随着氧分压的增大而减弱, 这可能与薄膜的

沉积速率有关。由 AFM 的分析可知, 薄膜的沉积速率随着氧分压的增大而减小。氧分压越大, 薄膜的沉积速率越低, 在相同时间内所制备的薄膜中能够吸收能量发生本征跃迁的电子数量随之减少。所以, 紫外吸收峰强度随着氧分压的增大而减弱。TiO₂ 薄膜禁带宽度约为 3.2 eV, 只能吸收 400 nm 以下的紫外光才能实现光催化^[17], 因此, 紫外光的强弱直接关系到 TiO₂ 薄膜的光催化性能。随着氧分压的增大, TiO₂ 薄膜的光催化性能降低。郎明等^[18]在研究氧分压对 TiO₂ 薄膜的光催化性能时也发现, 当氧分压大于 0.2 Pa 后, 随着氧分压的增大, TiO₂ 薄膜的光催化性能降低。

氧分压较低时, 在 330~465 nm 处出现 1 个吸收谷, 该吸收谷随着氧分压的增大而减小; 当氧分压达到 0.8 Pa 时, 吸收谷几乎消失; 随着氧分压的增大, 该吸收谷谷值的变化趋势与 O 2p 的高分辨扫描谱中薄膜表面吸附氧原子的强度变化趋势一致: 氧分压为 0.2 Pa 时, 表面吸附氧原子的特征峰较强, 氧分压为 0.8 Pa 时, 该特征峰明显减弱且几乎消失。所以, 该吸收谷的形成可能与表面吸附氧原子有关。

由样品的紫外-可见吸收光谱可知, 在 465 nm 以后的可见光至红外光吸收强度随着波长的增加而呈下降趋势的情况下, 在 330~465 nm 处吸收谷的出现必然会在 465 nm 处形成 1 个小的吸收峰。因此, 该吸收峰的出现, 是薄膜在某一个波段内的吸收降低产生的, 而不是通常认为的峰是薄膜对光的吸收增强的结果。刘保顺等^[15]观察到 496 nm 处存在 1 个吸收峰, 余家国等^[19]也观察到 TiO₂ 薄膜在 530 nm 附近的宽带吸收峰, 他们均认为可见光范围内的吸收峰是由 Ti³⁺的 d-d



氧分压/Pa: 1—0.2; 2—0.5; 3—0.8

图 5 不同氧分压理 TiO₂ 薄膜的紫外-可见吸收光谱

Fig. 5 UV-Vis absorption spectra of TiO₂ thin films at different oxygen partial pressures

跃迁吸收产生的。但是,通过 XPS 谱可知,本实验所制备的样品中没有检测到 Ti^{3+} , Ti 都是以 +4 价的形态存在于薄膜中。至于吸收谷为何会出现在波长为 330~465 nm 的范围,有待进一步研究。

3 结 论

a. 采用直流磁控溅射法制备了结晶质量较好的 TiO_2 薄膜。

b. 薄膜表面颗粒随着氧分压的增大而增大。

c. 样品中只存在锐钛矿晶相,增大氧分压有利于锐钛矿的生长。

d. 所制备的薄膜中 Ti 均以 +4 价态存在。随着氧分压的增大, TiO_2 薄膜表面吸附的氧原子减少,而 TiO_2 晶格中的 O^{2-} 相对增多。

e. 吸收曲线中,在 300 nm 附近存在很强的 TiO_2 本征吸收峰,该峰随着氧分压的增大而减弱,在 330~465 nm 范围内吸收强度随着氧分压的增大而增强,在 465 nm 后的可见光至红外光的吸收强度又随着氧分压的增大而减弱。

参考文献:

- [1] Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. *Nature*, 1972, 37(1): 238-245.
- [2] Kwon C H, Shin H, Kim J H, et al. Degradation of methylene blue via photocatalysis of titanium dioxide[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2004, 86(1): 78-82.
- [3] 司士辉, 颜昌利, 刘国聪, 等. 纳米 TiO_2 降解源复合型农药制剂[J]. *中南大学学报: 自然科学版*, 2004, 35(4): 591-594.
SI Shi-hui, YAN Chang-li, LIU Guo-cong, et al. Controllable photodegradation of pesticide complex with nanocrystalline TiO_2 photocatalyst[J]. *Journal of Central South University: Science and Technology*, 2004, 35(4): 591-594.
- [4] 周武艺, 曹庆云, 唐绍裘, 等. 硫掺杂对纳米 TiO_2 的结构相变及可见光催化活性的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2006, 16(7): 1233-1238.
ZHOU Wu-yi, CAO Qing-yun, TANG Shao-qiu, et al. Effects of sulfur doping on structure phase transformation and visible-light photocatalytic activity of nano- TiO_2 [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2006, 16(7): 1233-1238.
- [5] Ruiz A M, Sakai G, Cornet A, et al. Microstructure control of thermally stable TiO_2 obtained by hydrothermal process for gas sensors[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2004, 103(1/2): 312-317.
- [6] Hazra S K, Roy S, Basu S. Growth of titanium dioxide thin films via a metallurgical route and characterizations for chemical gas sensors[J]. *Materials Science and Engineering B*, 2004, 110(2): 195-201.
- [7] Carotta M C, Ferroni M, Gherardi S, et al. Thick-film gas sensors based on vanadium-titanium oxide powders prepared by sol-gel synthesis[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2004, 24(6): 1409-1413.
- [8] HOU Ya-qi, ZHUANG Da-ming, ZHANG Gong, et al. Influence of annealing temperature on the properties of titanium oxide thin film[J]. *Applied Surface Science*, 2003, 218(1/4): 98-106.
- [9] Wang T M, Zheng S K, Hao W C, et al. Studies on photocatalytic activity and transmittance spectra of TiO_2 thin films prepared by r.f. magnetron sputtering method[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2002, 155(2/3): 141-145.
- [10] ZHANG Wen-jie, LI Ying, ZHU Sheng-long, et al. Influence of argon flow rate on TiO_2 photocatalyst film deposited by DC reactive magnetron sputtering[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2004, 182(2/3): 192-198.
- [11] 潘永强, 朱 昌, 弥 谦, 等. 电子束蒸发 TiO_2 薄膜的光学特性[J]. *应用光学*, 2004, 25(5): 53-55.
PAN Yong-qiang, ZHU Chang, MI Qian, et al. The optical properties of TiO_2 thin film prepared by electron beam evaporation[J]. *J Applied Optics*, 2004, 25(5): 53-55.
- [12] Kim S H, Choi Y L, Song Y S, et al. Influence of sputtering parameters on microstructure and morphology of TiO_2 thin films[J]. *Materials Letters*, 2002, 57(2): 343-348.
- [13] Anpo M, Shima T, Kodama S, et al. Photocatalytic hydrogenation of propyne with water on small-particle titania: size quantization effects and reaction intermediates[J]. *J Phys Chem*, 91(3): 4305-4310.
- [14] Baroch P, Musil J, Vlcek J, et al. Reactive magnetron sputtering of TiO_x films[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2005, 193(1/3): 107-111.
- [15] 刘保顺, 何 鑫, 赵修建, 等. 热处理对溅射薄膜结构和光谱性能的影响[J]. *稀有金属材料与工程*, 2005, 34(9): 1451-1454.
LIU Bao-shun, HE Xin, ZHAO Xiu-jian, et al. The effect of the d-electron transition on UV-Vis spectra and PL spectra of TiO_2 films[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2005, 34(9): 1451-1454.
- [16] Gouttebaron R, Cornelissen D, Snyders R, et al. XPS study of TiO_x thin films prepared by DC magnetron sputtering in Ar- O_2 gas mixtures[J]. *Surf Interface Anal*, 2000, 30: 527-530.
- [17] Bryan J. International status of thermal error research [J]. *Annals of CIRP*, 1990, 39(2): 645-656.
- [18] 郎 明, 姜 宏, 徐鸿文, 等. 氧分压对磁控溅射法制备 TiO_2 薄膜及其光催化性能的影响[J]. *玻璃*, 2004(3): 6-9.
LANG Ming, JIANG Hong, XU Hong-wen, et al. Effects on TiO_2 thin films prepared by magnetron sputtering[J]. *Glass*, 2004(3): 6-9.
- [19] 余家国, 赵修建. 溶胶-凝胶工艺制的 TiO_2 纳米薄膜及其表面结构[J]. *中国有色金属学报*, 1999, 9(4): 815-820.
YU Jia-guo, ZHAO Xiu-jian. TiO_2 nanometer thin film prepared by sol gel processing and its surface structure[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 1999, 9(4): 815-820.