

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

直流反应磁控溅射方法制备碳掺杂 TiO₂ 薄膜及其可见光活性

朱 蕾 崔晓莉* 沈 杰 杨锡良 章壮健

(复旦大学材料科学系, 上海 200433)

摘要: 室温下通过直流反应磁控溅射的方法, 利用碳钛镶嵌靶在 Ar/O₂ 气氛中制备了碳掺杂纳米 TiO₂ 薄膜, 并通过X 射线衍射 (XRD)、UV-Vis 透射光谱以及光电化学的方法对薄膜进行了表征. XRD 测试结果表明, 靶中碳和钛的面积比小于 0.10 时, 碳掺杂的引入有利于 TiO₂ 薄膜的晶格生长, 并随靶中碳面积的增加, 薄膜的结晶度也相应提高. 由透射光谱计算得到的禁带宽度表明, 靶中碳和钛的面积比为 0.05 时, 薄膜的禁带宽度由纯 TiO₂ 薄膜的 3.4 eV 减小到 3.1 eV. 光电测试结果表明, 靶中碳和钛的面积比小于 0.10 时, 碳的引入可以提高薄膜的光电响应, 面积比为 0.10 时, 可见光下 0 V 时薄膜的光电流密度为 0.069 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$; 但碳和钛的面积比增加到 0.16 时, 测得的薄膜光电响应异常.

关键词: 直流反应磁控溅射法; 碳/钛镶嵌靶; 碳掺杂的二氧化钛薄膜; 光电化学

中图分类号: O643; O644

Visible Light Photoelectrochemical Response of Carbon-doped TiO₂ Thin Films Prepared by DC Reactive Magnetron Sputtering

ZHU Lei CUI Xiao-Li* SHEN Jie YANG Xi-Liang ZHANG Zhuang-Jian

(Department of Materials Science, Fudan University, Shanghai 200433, P. R. China)

Abstract: Carbon-doped TiO₂ thin films were prepared by direct current (DC) reactive magnetron sputtering at room temperature in an Ar/O₂ ambience, using a titanium target incrustated with graphite pieces. The films as prepared were characterized by X-ray diffraction (XRD), UV-Vis transmission spectra, and photoelectrochemistry methods. The XRD patterns of the films showed that the doping of carbon was beneficial to the crystallization of the films. When the ratio of area of C/Ti in the target was less than 0.10, the crystallization of the films increased with the increase in graphite area in the target. The band gap of the films decreased from 3.4 eV to 3.1 eV when the ratio of area of C/Ti in the target was 0.05. The photoelectrochemical property of the films improved when the ratio of area of C/Ti in the target was less than 0.10. When this ratio was 0.10 the photocurrent density of the film was 0.069 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ at 0 V under visible light illumination. However, an abnormal photoelectrochemical response was observed when the ratio of area of C/Ti in the target was 0.16.

Key Words: DC reactive magnetron sputtering method; Graphite/titanium target; Carbon-doped TiO₂ thin film; Photoelectrochemistry

由于 TiO₂ 的光催化活性好、耐光腐蚀能力强、本身稳定性高、价格相对低及对人体无毒性等优点, 被公认为是最佳的光催化剂之一, 在光催化降解空气及水中的污染物, 光催化分解水制氢等方面有广泛的应用前景而得到重视^[1,2]. 但是它的禁带宽度大于

3.0 eV, 只能被紫外光激发, 大大限制了其对太阳光的利用. 研究表明, 对二氧化钛进行金属^[3,4]或非金属掺杂^[5-10]可以改善其对可见光的吸收, 提高其光电性能. 在非金属掺杂中, C、N 被认为是改善二氧化钛在可见光范围内光电催化活性较好的掺杂元素^[11].

Received: July 6, 2007; Revised: September 18, 2007; Published on Web: October 10, 2007.

English edition available online at www.sciencedirect.com

*Corresponding author. Email: xiaolicui@fudan.edu.cn; Tel: +8621-65642397.

国家高技术研究发展规划(863 项目)(2006AA05Z121), 国家自然科学基金(20673028)和上海浦江人才计划(2006)资助

在光催化和光电转换方面,制备 TiO₂ 的薄膜方法是研究其应用的前提,有很多制备 TiO₂ 薄膜的方法^[12-14],如:溶胶-凝胶法^[15],电沉积法^[16]以及 Ti 阳极氧化等化学方法^[12]和多种物理方法^[13,14],其中反应磁控溅射是最常用的物理方法之一^[17].自从 Khan 等人^[18]通过用火焰燃烧钛片的方法得到掺碳的 TiO₂ 以来,对碳掺杂的二氧化钛的研究异常活跃,已有报道多种方法制备碳掺杂 TiO₂ 薄膜,包括高温喷射含 TiCl₄ 的葡萄糖溶液法^[19],在 CO 氛围中退火二氧化钛纳米管^[20]等.本文提出了一种在 Ar/O₂ 氛围下直流反应磁控溅射钛/碳镶嵌靶制备掺碳的二氧化钛薄膜的新方法,并对薄膜进行了 XRD、透射光谱以及光电化学测试,为二氧化钛在光分解水、太阳能电池等方面的应用提出了一条可行的思路.

1 实验部分

1.1 薄膜的制备

所用样品均由 H44500-3 型超真空镀膜机制得.真空室的本底真空由扩散泵抽至 2×10^{-3} Pa,先后充入纯度为 99.999% 的氩气(溅射气体)和纯度为 99.999% 的氧气(反应气体).分别调节两个针阀使氧气和氩气的流量保持恒定,以形成氧氩比为 1:4 的混合气体,此时真空室内保持约为 0.04 Pa 的平衡气压.调节高真空阀,在真空室内获得溅射所需总气压(2 Pa).通过溅射钛和碳构成的镶嵌靶(靶的有效总面积为 175 cm²,厚度为 0.5 cm),在普通载玻片或透明导电玻璃基片上获得掺碳的 TiO₂ 薄膜,通过控制靶中碳的面积来调控 TiO₂ 薄膜中碳的含量.制备样品时溅射电流为 0.5–1.0 A,溅射时间为 1–3 h,溅射电压为 -200 V 到 -400 V,控制溅射时间及溅射电流,可得所需厚度的薄膜.溅射过程中,基片温度为室温.部分样品经 450 °C 氩气氛围退火 90 min.

用于 XRD 测试的样品参数为,溅射电流 1 A,溅射时间 2.5 h,厚度约 500 nm;标记为 a、b、c、d,对应的靶中碳和钛的面积比分别为 0、0.05、0.10、0.22.其他测试所用的样品参数为,溅射电流 0.5 A,溅射时间 1 h,厚度约 72 nm;标记为 A、B、C、D,对应的靶中碳和钛的面积比分别为 0、0.05、0.10、0.16.

1.2 薄膜的光谱测试

使用岛津 UV2450 型紫外/可见分光光度计测量 TiO₂ 薄膜的透射光谱,光谱范围为 300–700 nm.用 Manificier 和 Swanepoel^[21,22]提出的,根据薄膜在一定光谱范围内的透射比曲线及其包络线计算薄膜光

学参数的方法^[23],并通过计算机编程拟合计算出薄膜的厚度.

1.3 薄膜的晶体结构测试

XRD 实验采用日本理学电机生产的 D/max-rB 型 X 射线多晶体衍射仪(Cu K_α 靶, $\lambda=0.154$ nm),接收狭缝为 0.30 mm,扫描速率为 1 (°)·min⁻¹.

1.4 薄膜的光电特性测试

实验所用光电流测试装置为上海辰华仪器公司生产的 CHI 电化学工作站,将 TiO₂ 薄膜镀在 ITO 透明导电玻璃上,利用银胶连接铜导线制成工作电极,以 Ag/AgCl 和铂片分别为参比和辅助电极,选用 0.5 mol·L⁻¹ 的 Na₂SO₄ 溶液,带有石英窗口的自制电解池.二氧化钛薄膜面积为 1 cm× 2 cm.使用 350 W 氙灯作为光源,利用石英水槽滤掉红外光,得到光强约为 100 mW·cm⁻² 的紫外-可见光(波长范围为 200–700 nm),利用滤光片滤掉 390 nm 以下的紫外光可得到光强为 30 mW·cm⁻² 的可见光,光强度由 ORIEL 公司生产的光功率计测定.

2 结果与讨论

2.1 薄膜的 XRD 测试结果

图 1 是纯 TiO₂ 薄膜退火前(a)后(b)的 XRD 测试结果,退火条件是在氩气氛围中 450 °C 加热 90 min.从图 1 可看出,退火前样品没有明显的衍射峰,属于无定形结构,退火后的样品有两个明显的锐钛矿衍射峰,衍射角分别为 25.68°、38.08°,对应于 TiO₂ 的锐钛矿(101)、(004)晶面,退火有利于 TiO₂ 薄膜的晶格生长,可以使 TiO₂ 薄膜由无定型向多晶转变,该结果与文献的报道一致^[24,25].图 2 是经退火的碳掺杂的 TiO₂ 薄膜的 XRD 测试结果.从图 2 可以看出,随靶中碳面积的增加,锐钛矿(101)、(004)面的衍

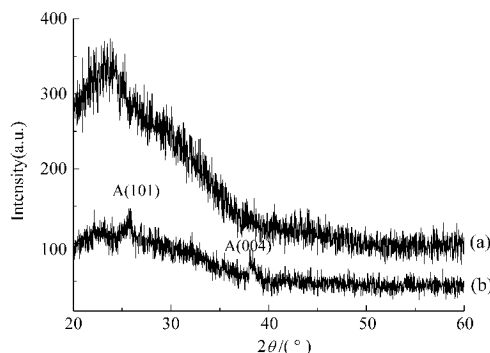


图 1 TiO₂ 薄膜退火前后的 XRD 谱
Fig.1 XRD patterns of TiO₂ thin films
(a) as prepared, (b) after annealing at 450 °C for 90 min in an argon ambience; A: anatase

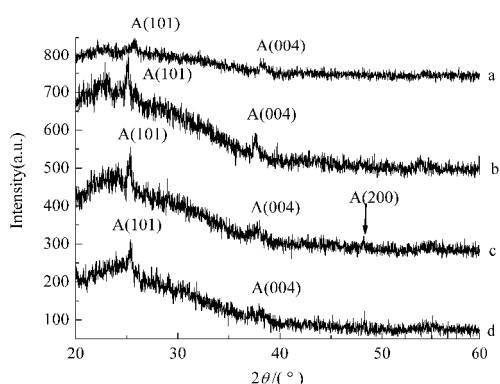


图2 纯 TiO₂ (a)与碳掺杂的 TiO₂ (b, c, d)薄膜的 XRD 谱
Fig.2 XRD patterns of pure TiO₂ (a) and carbon-doped TiO₂ (b, c, d) thin films

All the samples were annealed at 450 °C for 90 min in an argon ambience. ratio of area of C/Ti in the target: (a) 0, (b) 0.05, (c) 0.10, (d) 0.22

射峰明显变强,另外,样品 c 在 48.2° 又出现了一个衍射峰,对应于锐钛矿的(200)面,这说明随靶中碳面积的增加,样品结晶度会变好;但当靶中碳面积过量(图 2d)时,衍射峰明显变小,这说明碳面积过量时,反而会导致 TiO₂ 薄膜结晶度有所退化,所以靶中碳的面积量过高不利于 TiO₂ 薄膜的晶格生长.由 XRD 谱图的结果来看,退火有利于 TiO₂ 薄膜的晶格生长,退火温度为 450 °C 时所得 TiO₂ 为锐钛矿,同时靶中碳面积适量时也有利于薄膜晶格生长.

2.2 薄膜的光学性质

2.2.1 薄膜的厚度和禁带宽度的计算

按文献方法^[23]通过透射曲线及计算机编程拟合计算可得,溅射电流为 0.5 A,溅射时间为 3 h 时,纯 TiO₂ 薄膜厚度为 212 nm;靶中碳的面积为 24.6 cm² 的薄膜的厚度为 220 nm,相应的平均溅射速率为 1.2 nm·min⁻¹;因此在其他条件都相同的条件下,溅射时间为 1 h 的薄膜厚度为 72 nm;依据同样方法计算,溅射电流为 1 A,溅射时间为 2.5 h 时,薄膜厚

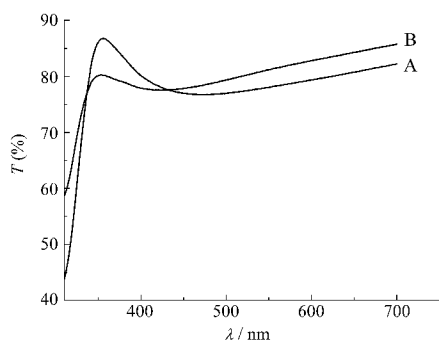


图3 纯 TiO₂ (A)及碳掺杂的 TiO₂ (B)薄膜的透射光谱
Fig.3 Transmission spectra of pure TiO₂ (A) and carbon-doped TiO₂ (B) thin films

度为 500 nm,相应的溅射速率为 3.3 nm·min⁻¹.

当 $h\nu \geq E_g$ 时,在吸收边附近光学吸收系数 α 满足下列关系:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^2 \quad (1)$$

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

式中 A 是一常数, ν (s⁻¹)是入射光频率, h 是普朗克常量, E_g (eV)是薄膜光学能隙宽度, T (%)为薄膜光谱透射率, d (m)是薄膜厚度.根据薄膜透射曲线可以作出 $(\alpha h\nu)^{1/2} - h\nu$ 图,对该曲线进行线性拟合,它与横坐标的交点可近似作为薄膜的禁带宽度.

2.2.2 碳掺杂对二氧化钛薄膜禁带宽度的影响

对掺碳和纯的 TiO₂ 进行了透射光谱测试,并通过透射曲线计算了相应的禁带宽度,如图 3、4 所示.不掺碳的 TiO₂ 禁带宽度为 3.4 eV (图 4A), TiO₂ 的禁带宽度大于体材料的禁带宽度(3.0 eV),原因是薄膜中 TiO₂ 粒子处于纳米尺寸导致的量子效应^[7].随碳掺杂的引入,禁带宽度减小到 3.1 eV(图 4B),这说明适量碳掺杂可以减小薄膜禁带宽度.

2.3 碳掺杂二氧化钛薄膜的光电特性

2.3.1 靶中碳面积量对光电流的影响

图 5 是靶中碳面积量不同时制备所得的 TiO₂ 薄膜电极分别在暗态(I)、可见光(II)和紫外-可见光(III)下的伏安曲线.从图中可以看出,纯 TiO₂ 薄膜对可见光没有响应(图 5A);有碳掺杂时(图 5(B, C)),发现可见光下 TiO₂ 薄膜逐渐开始有光电流响应,图 5B 中 0 V 时可见光下的光电流为 0.543×10^{-7} A,相应的光电流密度为 $0.027 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$,随着靶中碳面积的增加,这种响应也逐渐增加;图 5C 中,光电流为 1.389×10^{-7} A,相应的光电流密度为 $0.069 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$.但当碳面积过量时(图 5D),出现了反常情况,当扫描电压在 0.08–0.4 V,薄膜仍显现一定的光电性质,但当扫描电压较大时,表现出很大的阳极电流,这可能

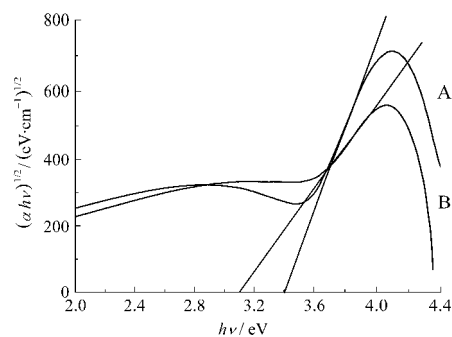


图4 纯 TiO₂ (A)和碳掺杂的 TiO₂ (B)薄膜的 $(\alpha h\nu)^{1/2} - h\nu$ 关系曲线
Fig.4 Plots of $(\alpha h\nu)^{1/2}$ vs $h\nu$ for pure TiO₂ (A) and carbon-doped TiO₂ (B) thin films

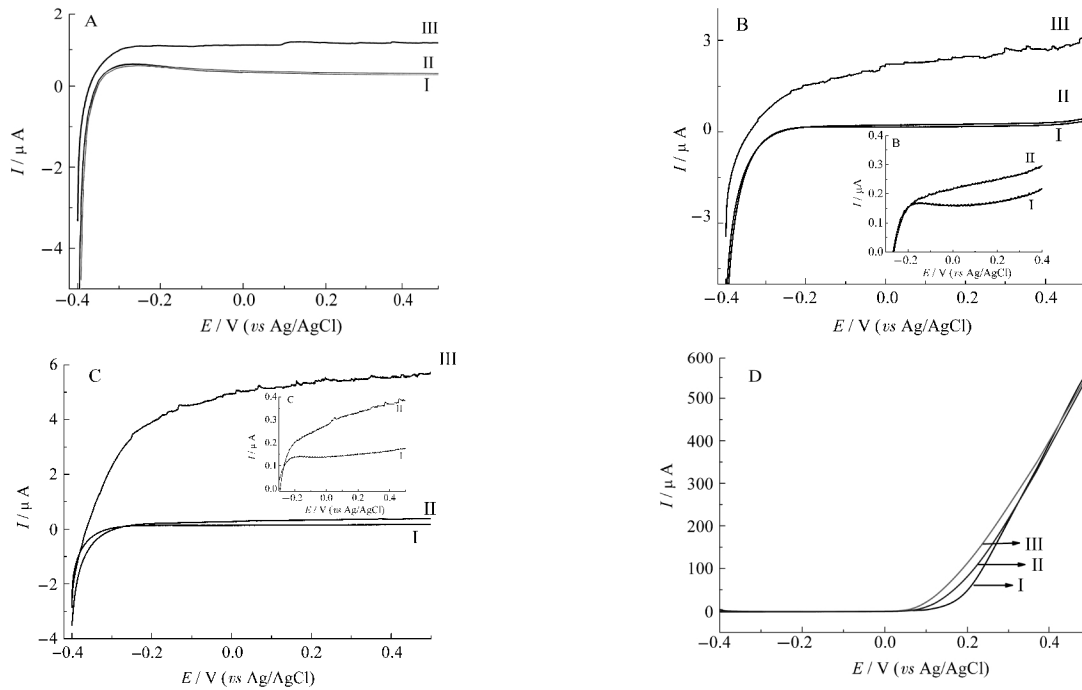


图5 纯TiO₂ (A)和碳掺杂的TiO₂ (B, C, D)薄膜在暗态(I)、可见光(II)和紫外-可见光(III)照射下的光电流-电位曲线
Fig.5 Photocurrent versus measured potential for pure TiO₂ (A) and carbon-doped TiO₂ (B, C, D) thin film electrodes in the dark (I) and under visible light (II) and UV-Vis light (III) illumination
 ratio of area of C/Ti in the target: (A) 0, (B) 0.05, (C) 0.10, (D) 0.16

是由于该薄膜的电学特性发生了变化, 偏离了 TiO₂ 半导体的特性.

2.3.2 靶中碳面积对 TiO₂ 薄膜电极光电位的影响

图 6 与图 7 是对靶中碳面积量不同时制备所得的 TiO₂ 薄膜电极分别进行了可见光和紫外-可见光下开路电位测试结果, 测试时控制工作电极受光照的时间, 使它处于一定频率暗态和光照交替的情况下, 相应的数据列于表 1 中. 从图中可以看出, 在光照瞬间, 价带中的电子被激发到导带, 导致体系的开

路电位下降. 光照下光生载流子扩散至电极-溶液界面并建立空间电荷层产生开路电位, 因此开路电位的大小反映扩散至表面的光生电子-空穴对的多少. 对于碳面积适量的薄膜(图 6(B, C)), 其光电位大于纯 TiO₂ 薄膜的光电位(图 6A), 在一定范围内, 光电位随靶中碳面积的增加而增加. 但是, 碳面积过量时(图 6D)出现异常情况, 与光电流测试得到的结果(图 5D)一致, 具体原因需要进一步的实验研究.

从图7和表1中的数据(表中第三列数据是在 UV-

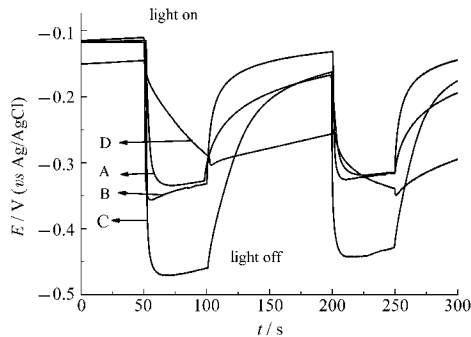


图 6 紫外-可见光下纯 TiO₂ (A)和碳掺杂的 TiO₂ (B, C, D) 薄膜电极的开路电位
Fig.6 Open circuit potentials for pure TiO₂ (A) and carbon-doped TiO₂ (B, C, D) thin film electrodes under UV-Vis illumination

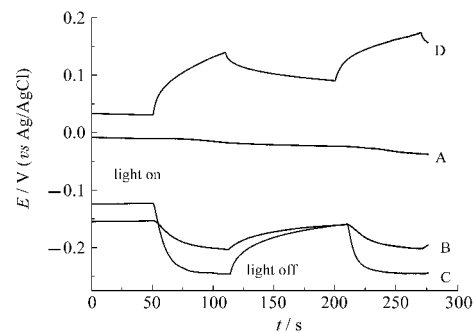


图 7 可见光下纯 TiO₂ (A)和碳掺杂的 TiO₂ (B, C, D) 薄膜电极的开路电位
Fig.7 Open circuit potentials for pure TiO₂ (A) and carbon-doped TiO₂ (B, C, D) thin film electrodes under visible light illumination

表 1 纯 TiO₂ (A)和碳掺杂的 TiO₂ (B, C, D)
薄膜电极开路电位

Table 1 Open circuit potentials (OCP) of pure TiO₂
(A) and carbon doped TiO₂ (B, C, D) thin film
electrodes prepared with different ratios of area of
C/Ti in the target

Sample	Ratio of area of C/Ti	OCP (V) (under UV-Vis)	OCP (V) (under Vis)	ΔOCP (V) (under UV-Vis)
A	0.00	-0.220	0.000	-
B	0.05	-0.224	-0.050	0.004
C	0.10	-0.356	-0.124	0.136
D	0.16	-0.148	0.109	-0.072

Vis 光下掺碳的样品的开路电位与纯 TiO₂ 样品的开路电位的差值)可以看出, 碳的掺杂引起了TiO₂薄膜电极对可见光的响应, 且在一定范围内随靶中碳面积的增加光电位值也随之增加, 但当碳面积过量时, 开路电位出现了反常情况, 可见光下该值为正值, 薄膜呈现的不再是n型半导体的光电特征. 因此靶中碳面积适量时所得TiO₂薄膜的光电转换效率才会有所提高. 应当指出, 本文通过控制靶中碳的面积来调节薄膜中的碳含量, 得到的TiO₂薄膜中碳的形态和实际含量需要XPS方法进一步测试确定.

3 结论

室温下利用钛/碳镶嵌靶通过直流磁控反应溅射的方法制备了具有可见光活性的碳掺杂的 TiO₂ 薄膜, 分别对薄膜进行了 XRD、透射光谱、光电流测试, 研究了 TiO₂ 薄膜结晶情况、禁带宽度及其光电性能. 结果表明, 溅射靶中的碳和钛的面积比小于 0.10 时, 碳的引入有助于改善薄膜的结晶度, 得到的碳掺杂的 TiO₂ 薄膜电极在可见光下表现出光电响应. 但碳和钛的面积比为 0.16 时, 得到的薄膜的光电特性异常. 有关 TiO₂ 薄膜中的碳的形态和实际含量的确定需要 XPS 实验研究, 碳的最佳掺杂量的确定需要进一步的实验.

References

- Tian, B. Z.; Tong, T. Z.; Chen, F.; Zhang, J. L. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2007**, *23*(7): 978 [田宝柱, 童天中, 陈峰, 张金龙. 物理化学学报, **2007**, *23*(7): 978]
- Ren, D. S.; Cui, X. L.; Zhang, Q.; Wo, S. T.; Yang, X. L.; Zhang, Z. J.; Lu, M. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2003**, *19*(9): 829 [任达森, 崔晓莉, 张群, 沃松涛, 杨锡良, 章壮健, 陆明. 物理化学学报, **2003**, *19*(9): 829]
- Li, Y. X.; Peng, S. Q.; Jiang, F. Y.; Lu, G. X.; Li, S. B. *J. Serb. Chem. Soc.*, **2007**, *72*(4): 393
- Arpac, E.; Sayilkan, F.; Asilturk, M.; Tatar, P.; Kiraz, N.; Sayilkan, H. *J. Hazard. Mater.*, **2007**, *140*(1-2): 69
- Lettman, C.; Hidenbrand, K.; Kisch, H.; Macyk, W. F. *Appl. Catal. B*, **2001**, *32*: 215
- Sakthivel, S.; Kisch, H. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, *42*: 4908
- Cui, X. L.; Gu, H. J.; Lu, J.; Shen, J.; Zhang, Z. J. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **2007**, *7*: 3140
- Asashi, R.; Morikawa, T.; Ohwakl, T. Aoki, K.; Taga, Y. *Science*, **2001**, *293*: 269
- Gandhe, A. R.; Fernandes, J. B. *J. Solid State Chem.*, **2005**, *178*: 2953
- Chen, X. Y.; Liu, S. X. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2007**, *23*(5): 701 [陈孝云, 刘守新. 物理化学学报, **2007**, *23*(5): 701]
- Chen, D. M.; Jiang, Z. Y.; Geng, J. Q.; Wang, Q.; Yang, D. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2007**, *46*(9): 2741
- Beranek, R.; Tsuchiya, H.; Sugishima, T.; Macak, J. M.; Taveira, L.; Fujimoto, S.; Kisch, H.; Schmuki, P. *Appl. Phys. Lett.*, **2005**, *87*: 243114
- Cui, X. L.; Jiang, Z. Y. *Prog. Chem.*, **2002**, *14*: 325 [崔晓莉, 江志裕. 化学进展, **2002**, *14*: 325]
- Shen, J.; Wo, S. T.; Cui, X. L.; Cai, Z. W.; Yang, X. L.; Zhang, Z. J. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2004**, *20*(10): 1191 [沈杰, 沃松涛, 崔晓莉, 蔡臻炜, 杨锡良, 章壮健. 物理化学学报, **2004**, *20*(10): 1191]
- Yu, J. G.; Zhao, X. J.; Zhao, Q. N. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2000**, *16*(9): 792 [余家国, 赵修建, 赵青南. 物理化学学报, **2000**, *16*(9): 792]
- Luo, J.; Zhou, J.; Zu, Y. B.; Lin, Z. H. *Chem. J. Chin. Univ.*, **1998**, *19*(9): 1484 [罗瑾, 周静, 祖延兵, 林仲华. 高等学校化学学报, **1998**, *19*(9): 1484]
- Wo, S. T.; Shen, J.; Cai, Z. W.; Cui, X. L.; Zhang, Q.; Yang, X. L.; Zhang, Z. J. *Vac. Sci. Technol. (China)*, **2004**, *24*(3): 182 [沃松涛, 沈杰, 蔡臻炜, 崔晓莉, 张群, 杨锡良, 章壮健. 真空科学与技术学报, **2004**, *24*(3): 182]
- Khan, S. U. M.; Al-Shahry, M.; Ingler, W. B. *Science*, **2002**, *297*: 2243
- Xu, C. K.; Richard, K.; Gray, M. L.; Khan, S. U. M. *Electrochem. Commun.*, **2006**, *8*: 1650
- Park, J. H.; Kim, S.; Bard, A. J. *Nano. Lett.*, **2006**, *6*(1): 24
- Manificier, J. C.; Gasiot, J.; Fillard, J. P. *J. Phys. E*, **1976**, *9*: 1002
- Swanepoel, R. *J. Phys. E*, **1983**, *16*: 1214
- Tang, H. J.; Shen, J.; Chen, H. X.; Yang, X. L.; Gu, Y. Z.; Zhang, Z. J. *Vac. Sci. Technol. (China)*, **1997**, *17*(6): 417 [唐沪军, 沈杰, 陈华仙, 杨锡良, 顾元壮, 章壮健. 真空科学与技术, **1997**, *17*(6): 417]
- Shen, J.; Wo, S. T.; Cui, X. L.; Yang, X. L.; Zhang, Z. J. *Vac. Sci. Technol. (China)*, **2004**, *24*(2): 81 [沈杰, 沃松涛, 崔晓莉, 杨锡良, 章壮健. 真空科学与技术学报, **2004**, *24*(2): 81]
- Zhao, L.; Qiu, J. W.; He, Y. C.; Wang, J. B.; Xu, H.; Zhao, Y. Z. *Vacuum & Cryogenics*, **2005**, *11*(2): 78 [赵琳, 邱家稳, 何延春, 王洁冰, 许昊, 赵印中. 真空与低温, **2005**, *11*(2): 78]