

反应溅射 $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ 膜的可见光吸收性能*

赵 明 方 玲 张 弓 庄 大 明

(清华大学)

摘 要 用中频交流反应磁控溅射方法制备了 N 掺杂的 TiO_2 薄膜. 利用光电子能谱 (XPS) 对薄膜的成分进行了分析, 并研究了薄膜的可见光吸收性能. 结果表明: 反应气体中 N_2 的质量分数是影响薄膜中 Ti-N 键的主要因素; 在 N_2 气氛中 380 °C 退火有利于提高 N 掺杂的含量; 厚度的增加使薄膜的吸收性能在紫外到可见光区都有提高; 含 N 量为 1.5% 的 $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ 薄膜吸收限由 TiO_2 薄膜的 387 nm 红移至 441 nm.

关键词 无机非金属材料, TiO_2 薄膜, N 掺杂, 中频交流反应磁控溅射, 可见光吸收

分类号 O484

文章编号 1005-3093(2004)01-0108-05

Absorption property in visible region of $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ films prepared by reactive sputtering

ZHAO Ming** FANG Ling ZHANG Gong ZHUANG Daming

(Department of Mechanical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084)

* Supported by Fundamental Research Fund of Tsinghua University No.JC2003014.

Manuscript received February 18, 2003; in revised form September 4, 2003.

** To whom correspondence should be addressed, Tel:(010)62789338,

E-mail:laoming97@mails.tsinghua.edu.cn

ABSTRACT N-doped TiO_2 films were prepared by mid-frequency alternative reactive magnetron sputtering. The N concentration of the $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ films was analyzed by XPS. And the absorption properties of the films in visible region were investigated. The results show that the mass fraction of N_2 in reactive gases is a key variable in influencing the concentration of Ti-N bond in $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ films. Annealing $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ film in nitrogen atmosphere at 380 °C is favorable for increasing its atomic concentration of nitrogen. The increase of thickness of $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ films can enhance the absorbability of $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ films. The wavelength of the absorption edge for $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ film with 1.5% nitrogen has a obvious redshift from 387 nm to 441 nm.

KEY WORDS inorganic non-metallic materials, TiO_2 films, nitrogen-doping, mid-frequency alternative reactive magnetron sputtering, absorption in visible region

由于具有特殊的光学、电子学和化学等性能, TiO_2 薄膜作为减反膜、气敏传感器和光催化触媒应用于诸多领域^[1~6]. TiO_2 薄膜的吸收限处于紫外光区域, 限制了其作为光触媒的应用范围^[7]. 因此, 研究掺杂的 TiO_2 薄膜在可见光波段的光吸收性能和光催化降解性能, 具有重要的学术意义和实际的应用价值. R.Asahi 等^[8]的计算结果表明, 在 N 掺杂的 TiO_2 薄膜中, N 的存在方式有化合态、间隙态以及两种的混合. 化合态的 N 可以提高 TiO_2 薄膜在可见光区域

* 清华大学九八五基础研究基金 JC2003014 资助项目. 2003 年 2 月 18 日收到初稿; 2003 年 9 月 4 日收到修改稿.

本文联系人: 赵 明, 北京市 100084, 清华大学机械工程系

的光催化性能. 采用的制备方法是在 N_2/Ar 混合气氛中溅射 TiO_2 靶材, 得到薄膜, 随后在 N_2 气氛中退火得到 N 掺杂的 TiO_2 薄膜. 作为光触媒的 TiO_2 薄膜, 有许多制备方法^[9~15]. 反应磁控溅射方法在 TiO_2 薄膜的原子比和相结构的控制等方面都具有技术上的优势. 本文采用中频反应磁控溅射工艺制备 $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ 薄膜, 研究薄膜在可见光波段的吸收特性, 以及 N 含量和厚度对薄膜吸收特性的影响.

1 实 验 方 法

采用 GDM-450BN 型真空镀膜设备制备 N 掺杂的 TiO_2 薄膜, 溅射参数列于表 1. 中频交流磁控溅射电源的频率为 20 kHz, 输出功率为 3 kW, 极限本底真空度为 2.0×10^{-3} Pa. 靶的有效面积为 $120 \text{ mm} \times 250 \text{ mm}$. 所用钛靶材的纯度为 99.99%, 反应气体氧和氮的纯度为 99.99%, 工作气体氩的纯度为 99.999%. 反应气体 O_2 和 N_2 分别通过质量流量计控制, 总量为 50 mL/min, 反应气体中 N_2 的百分率定义为 $\text{N}_2\% = \frac{P_{\text{N}}}{P_{\text{N}} + P_{\text{O}}} \times 100\%$, 其中 P_{N} 和 P_{O} 分别为氮气和氧气的分压. 混合气体 (N_2 、 O_2 、 Ar) 总压强由压强自动控制仪确定为 1.0 Pa.

表 1 N 掺杂的 TiO_2 薄膜的溅射参数

Table 1 Technological parameters for $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ film deposition

Sample No.	Background vacuum	Pressure	Sputter current	Substrate temperature	$\frac{P_{\text{N}}}{P_{\text{N}} + P_{\text{O}}}$	Annealing
1#					90%	No
2#					80%	No
3#	3.5×10^{-3} Pa	1.0 Pa	1.5 A	300 °C	70%	No
4#					90%	Yes
5#					80%	Yes
6#					70%	Yes

镀膜前用丙酮超声清洗基体石英玻璃片, 用去离子水漂洗后再用无水乙醇脱水, 最后用高纯氮气吹干. 将 4#、5# 和 6# 样品在真空炉内经过 N_2 气氛中的退火处理, 退火温度为 380 °C, N_2 气压力为 500 Pa, 保温时间 1 h, 在真空条件下随炉冷却. 为了考察薄膜厚度对吸收特性的影响, 制备了 a、b、c、d 四种样品: a、b 样品的溅射参数与表 1 中 4# 样品的相同, 溅射时间分别为 20 min 和 60 min, 厚度分别为 115 nm 和 338 nm; c、d 样品的溅射参数与表 1 中 6# 样品的相同, 溅射时间分别为 20 min 和 60 min, 厚度分别为 112 nm 和 342 nm.

用 PHI5300 型 X 射线光电子能谱仪 (XPS) 测量溅射态和退火后 $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ 薄膜的 N 含量. 用 UV-2100S 型紫外分光光度计测量 $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ 薄膜和 TiO_2 薄膜的紫外和可见光区域的光学吸收能力. 用 L116B 型自动椭圆偏仪测量薄膜的厚度.

2 结 果 与 讨 论

2.1 工作气体中 N_2 含量对薄膜中 N 含量的影响

由图 1 可见, 溅射态薄膜中 N 含量随着反应气体中的 N_2 百分率的提高而提高, 在 N_2 气氛中退火有利于提高薄膜中的 N 含量.

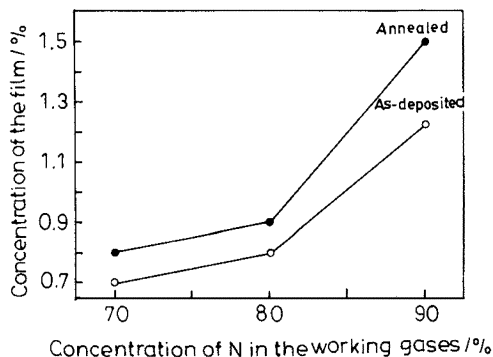


图 1 反应气体中 N_2 百分率对薄膜中 N 含量的影响

Fig.1 Influence of the N_2 concentration in reactive gases on N concentration in films

图 2 为不同 $TiO_{2-x}N_x$ 薄膜中 N 元素的 XPS 图谱. 在 1#、4# 和 5# 薄膜的图谱中 396.9 eV 处出现了结合能峰, 表明薄膜中含有 Ti-N 键 [8]. 根据各峰的强度对比, 1# 和 4# 样品中 Ti-N 键的含量较高, 2#、3# 和 6# 中几乎不含 Ti-N 键. 可见, 反应气体中 N_2 的百分率越高, 薄膜中 Ti-N 键的含量越高, 在 N_2 气氛中退火处理也有利于 Ti-N 键的形成. 因为在工作气体中同时存在 N_2 和 O_2 两种反应气体, 在等离子体中存在氧离子和氮离子, 但是钛原子与氧离子的化合反应倾向比钛原子与氮原子的化合反应倾向大得多. 因此即使在工作气体中 O_2 分压很低的情况下, 仍然优先发生 Ti 与 O_2 的反应, 形成 Ti-O 键, 只有当 N_2 的百分率达到 90% 时, 才出现极少量的 Ti-N 键.

每个样品的能谱中均在 400 eV 和 402 eV 处出现了结合能峰值, 表明样品中有 N-O 和 N-N 键 [8]. 也表明薄膜中含有间隙态 N 元素, 没有与 Ti 化合生成 TiN. 退火处理虽然提高了样品中的 N 含量, 但这些 N 都是以间隙态的形式存在. 因为退火处理过程中, 高温和较高的 N_2 含量, 有利于 N 元素向薄膜中渗透. 但是 N_2 具有良好的稳定性, 渗透进入薄膜的 N_2 仍然不会在 300 °C 分解与薄膜中的 Ti 发生反应.

2.2 N 含量对薄膜吸收特性的影响

图 3 给出了 4#、5#、6# 薄膜的紫外-可见光吸收光谱. 可以看出, 3 种薄膜在紫外区域 ($\lambda \leq 380$ nm) 的吸收能力非常接近, 但是三种薄膜的吸收限却不同, 其中 5# 薄膜比 6# 薄膜的吸收限波长提高, 而 4# 样品的吸收位置向长波方向有更明显的移动. 若以吸收率为 10% 时的波长作为吸收限, 4#、5#、6# 的吸收限分别为 441 nm、385 nm 和 373 nm. 用积分方法计算得出, 在 387 nm~500 nm 波长范围内, 4#、5#、6# 的吸收率分别为 14%、2%、0.01%. 考虑 4#、5#、6# 样品对应的含氮量分别为 1.5%、0.9%、0.7%. 结果表明, 随着 $TiO_{2-x}N_x$ 薄膜 N 含量的增加, 薄膜的带隙 (E_g) 相应变小. Ti-N 键含量较高的 4# 吸收限红移明显, 而 5# 由于化合态的 Ti-N 键含量比 6# 增加不多, 其吸收限的红移量增加较少. 薄膜中化合态的 N 掺杂可以提高 TiO_2 薄膜在可见光区域的吸收, 并且红移量随着化合态 N 含量的增加而增加. 原因是化合态的 N 元素 p 层电子与 O 元素的 2p 层电子混合, 导致 TiO_2 的禁带宽度缩小 [8].

2.3 厚度对薄膜吸收特性的影响

图 4 是 a、b、c、d 薄膜样品的紫外-可见光吸收谱. a、b 膜的吸收谱线形状差别很大, b 的谱线上出现很多波峰波谷, 而 a 的谱线相对比较平滑; a、b 膜的吸收限分别为 441 nm 和 461 nm; 在 190 nm~500 nm 范围内, a、b 膜的吸收率分别为 47% 和 58%. 这表明薄膜厚度的增加不但提高薄膜的吸收限位置, 更有利于薄膜在紫外-可见光区的吸收性能的提高. 薄膜 b 的吸收曲线上的多个波峰是薄膜厚度引起的衍射所致. 薄膜 c 和 d 的情况与 a、b 类似, d 膜的谱线上有很多波峰波谷, c 膜的相对比较平滑; c、d 膜的吸收限分别为 373 nm

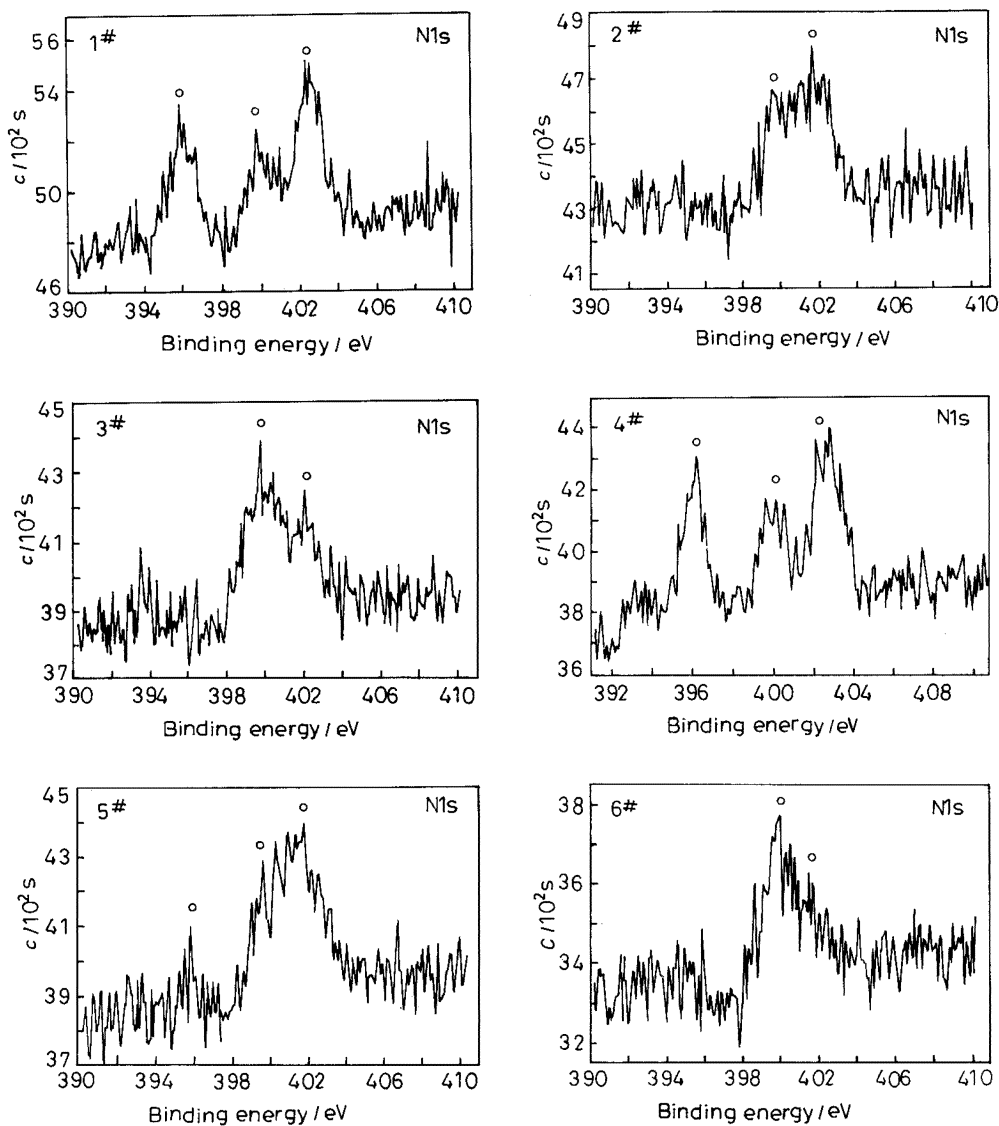


图 2 反应气体中 N_2 百分率对薄膜中 N 元素状态的影响

Fig.2 Influence of the N_2 concentration in reactive gases on N valence in films

和 381 nm, 在 190~500 nm 范围内, c、d 膜的吸收率分别为 36% 和 47%. 这些结果均说明 N 掺杂有利于 TiO_2 薄膜吸收限的红移, 薄膜厚度的增加有利于提高薄膜在紫外-可见光区域的吸收.

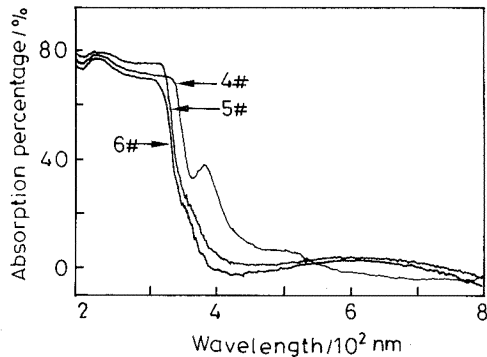


图 3 薄膜中含 N 量对薄膜紫外吸收限的影响
Fig.3 Influence of N concentration in films (sputtering time 20 min) on the absorption edge

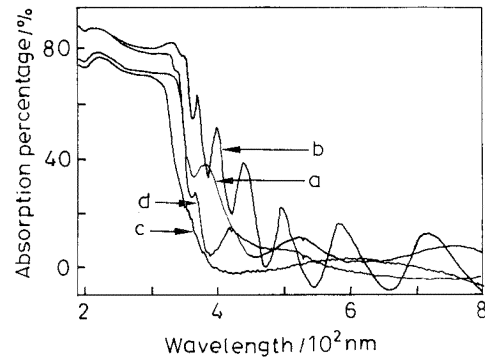


图 4 具有不同厚度的 N 掺杂的 TiO_{2-x}N_x 薄膜的吸收特性
Fig.4 Absorption edge of films with different thickness of films: a 115 nm, b 338 nm, c 112 nm, d 342nm

3 结 论

对于用磁控溅射法制备的 TiO_{2-x}N_x 薄膜, 增加反应气体的 N₂ 含量可以提高薄膜中化合态 N 的含量. 随着薄膜中化合态 N 掺杂量的提高, TiO_{2-x}N_x 薄膜的吸收限红移量增大. TiO_{2-x}N_x 薄膜在 N 气氛中退火能提高薄膜中化学吸附态 N 掺杂量, 不能提高化合态的 N 掺杂量. 增加薄膜厚度可提高 TiO_{2-x}N_x 薄膜在紫外-可见光区域的吸收能力.

参 考 文 献

- 1 K.Bange, C.R.Ottermann, O.Anderson, U.Jeschkowski, U.Laube, R.Feile, Thin Solid Films, **197**, 279(1991)
- 2 T.Watanabe, A.Nakajima, R.Wang, M.Minabe, S.Koizumi, A.Fujishima, K.Hashimoto, Thin Solid Films, **351**, 260(1999)
- 3 H.Tang, K.Prasad, R.Sanjinés, F.Lévy, Sensors Actuators, **B26**, 71(1995)
- 4 K.M.Glassford, J.R.Chelikowsky, Phys.Rev., **B46**(3), 1284(1992)
- 5 P.Alexandrov, J.Koprinarova, D.Todorov, Vacuum, **47**(11), 1333(1996)
- 6 J.Szczyrbowski, G.Brauer, M.Ruske, G.Teschner, A.Zmely, Non-Crystalline Solids, **218**, 262(1997)
- 7 R.Asahi, T.Morikawa, T.Ohwaki, K.Aoki, Y.Tagu, Science, **293**(13July), 269(2001)
- 8 N.Negishi, K.Takeuchi, T.Ibusuki, Applied Surface Science, **121/122**, 417(1997)
- 9 Tuan Allan, Yoon Meeyoung, Medvedev Valentin, Ono Yoshi, Ma Yanjun, Jr. Rogers J.W., Thin Solid Films, **377~378**, 766(2000)
- 10 MA Ying, Yao Jiannian, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, **116**, 167(1998)
- 11 Y.Masuda, T.Sugiyama, H.Lin, W.S.Seo, K.Koumoto, Thin Solid Films, **382**, 153(2001)
- 12 Deng Huihua, Zhang Hong, Lu Zuhong, Chemical Physics Letters, **363**, 509(2002)
- 13 M.J.Alam, D.C.Cameron, Thin Solid Films, **420~421**, 76(2002)
- 14 Kaliwoh Never, Zhang Junying, Boyd W. Ian, Surface and Coatings Technology, **125**, 424(2000)
- 15 WANG Guozhong(汪国忠), WANG Chunchang(汪春昌), ZHANG Lide(张立德), MOU Jimei(牟季美), Chinese Journal of Materials Research(材料研究学报), **11**(5), 527(1997)