

文章编号: 1001-4322(2008)01-0143-04

氮气退火对二氧化钛薄膜光学性能的影响*

居勇峰, 祖小涛, 向霞

(电子科技大学 应用物理系, 成都 610054)

摘 要: 提出了一种利用离子注入和后续退火制备氮掺杂 TiO₂ 薄膜的方法。首先在室温下向石英玻璃中注入 Ti 离子, 随后在氮气中退火到 900 °C, 从而制备了氮掺杂的玻璃基 TiO₂ 薄膜。SRIM2006 程序模拟和卢瑟福背散射谱(RBS)研究表明注入离子从样品表面开始呈高斯分布, 实验结果和模拟结果吻合很好。X 射线光电子能谱(XPS)研究结果表明注入态样品中形成了金属 Ti 和 TiO₂, 900 °C 退火后金属 Ti 转变成 TiO₂, 同时 N 原子替代少量的晶格 O 原子形成了 O—Ti—N 化合物。紫外-可见吸收光谱(UV-Vis)结果显示, 当退火温度至 500 °C 时, 在吸收光谱中开始出现 TiO₂ 的吸收边, 随退火温度升高到 900 °C, 由于 O—Ti—N 化合物形成, TiO₂ 的吸收边从 3.98 eV 红移到 3.30 eV, TiO₂ 吸收边末端延伸到可见光区, 在可见光区的吸收强度明显增加。

关键词: 离子注入; 氮掺杂 TiO₂ 薄膜; 光学带隙; 退火

中图分类号: TQ174.4; O433.4 **文献标识码:** A

玻璃基 TiO₂ 薄膜具有自洁功能, 在紫外线的的作用下, 它可以降解有机污染物。1972 年 A. Fujishima 和 K. Honda 在 *Nature* 杂志上发表了在 TiO₂ 电极上光分解水的论文^[1], 标志着光催化自清洁时代的开始。1997 年 Wang 等人^[2]首次发现了 TiO₂ 薄膜的一种新特性——光诱导超亲水性, 并对其机理进行了解释。此后, 很多学者用多种方法研究了 TiO₂ 薄膜的自清洁功能, 如制备了多孔纳米薄膜^[3]、过渡金属离子掺杂的 TiO₂ 纳米粒子^[4]、TiO₂ 与 SiO₂ 复合薄膜^[5]等。

TiO₂ 是 N 型半导体, 当受到能量大于禁带宽度(3.2 eV)的光子照射时, 将产生强还原性的导带电子和强氧化性的价带空穴。由于 TiO₂ 半导体具有较大的禁带宽度, 以致使小于 387.5 nm 的光才能诱发光催化反应, 因此紫外光吸收特性对其光催化性能影响很大, 如何减小 TiO₂ 禁带宽度一直是研究的热点。2001 年 R. Asahi^[6]在 *Science* 上报导了氮替代少量的晶格氧可以使 TiO₂ 的带隙变窄, 在不降低紫外光下活性的同时, 使 TiO₂ 具有可见光活性。因此, 掺氮 TiO₂ 大大提高了其光催化效率, 有望实现可见光活性 TiO₂ 催化剂的工业化。

到目前为止, 制备掺氮 TiO₂ 薄膜所用的方法主要有加热法^[6]、溅射法^[7]、脉冲激光沉积法^[8]、胺盐与 TiO₂ 胶体反应法^[9]、机械化学法^[10], 这些方法均在制备 TiO₂ 薄膜的过程中进行掺氮。此外, 也有研究报道了先制备 TiO₂ 薄膜然后再掺氮, 例如采用 N₂-H₂ 等离子体处理法^[11]、N 离子辐照法^[12]等。本文提出了一种利用离子注入和后续退火制备氮掺杂 TiO₂ 薄膜的方法, 首先在石英玻璃基体中注入 Ti 离子得到 TiO₂ 薄膜, 然后在氮气中退火, 最终得到玻璃基掺氮 TiO₂ 薄膜。通过 X 射线光电子能谱(XPS), 卢瑟福背散射谱(RBS)以及紫外-可见吸收光谱(UV-Vis)研究了样品的化学价态和退火过程中光学性能变化规律。

1 TiO₂ 薄膜的制备

光学抛光、无色透明的石英玻璃尺寸为 10 mm×10 mm×0.5 mm, 室温下注入能量为 80 keV、注量为 1×10¹⁷ cm⁻² 的 Ti 离子。注入过程中靶室真空度保持为 1.8×10⁻³ Pa, 采用循环水冷却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 μA/cm²。离子注入后透明单晶变为灰色, 透明度急剧下降。注入 Ti 离子的样品采用石英管式炉在氮气气氛中退火至 900 °C, 保温 1 h。注入离子的数密度分布和基体损伤程度用 SRIM2006 程序进行计算; 采用串列加速器进行卢瑟福背散射分析, 2 MeV 的 ⁴He⁺ 离子束用于测量,

* 收稿日期: 2007-10-17; 修订日期: 2007-12-26

基金项目: 教育部博士点基金资助课题(20050614013)

作者简介: 居勇峰(1982—), 男, 江苏江阴人, 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; yfju2007@yahoo.com.cn。

联系作者: 祖小涛(1965—), 男, 教授, 博导, xtzu@uestc.edu.cn。

探测器为硅面垒半导体探测器,探测散射角为 165° ,背散射图谱采用 SIMNRA 软件进行拟合;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,采用 $\text{Al K}_\alpha (h\nu = 1486 \text{ eV})$ 作为光源, Ar^+ 刻蚀速率为 1 nm/min ;退火前后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 $200 \sim 1000 \text{ nm}$ 。

2 结果与讨论

2.1 SRIM2006 程序模拟

采用 SRIM2006 程序模拟 Ti 离子注入石英玻璃中的数密度和损伤分布,移位阈能为 20 eV ,根据计算,能量为 80 keV 、注量为 $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ 的 Ti 离子注入石英玻璃(密度为 2.32 g/cm^3)后,Ti 离子在基体中呈高斯分布,在深度约 74 nm 处达到数密度最大值 $1.43 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ (原子分数为 17.06%),损伤最大值 188 dpa (displacement per atom) 发生在约 50 nm 位置。

2.2 卢瑟福背散射谱

卢瑟福背散射谱测量是分析离子注入晶体中杂质浓度及分布的重要手段。图 1 为 Ti 离子注入 SiO_2 样品的 RBS 图谱,图中包括 RBS 测量曲线和 SIMNRA 软件拟合曲线。结果表明,注入的 Ti 离子分布从表面到约 80 nm 位置,Ti 离子数密度最大值深度约为 40 nm ,这个值与 SRIM2006 程序模拟结果相比,分布深度几乎减小一半,这说明在离子注入过程中 SiO_2 基体表面溅射比较严重。

2.3 X 射线光电子能谱

为获得离子注入和退火后石英玻璃样品中 Ti 元素的化学价态,对样品进行了 XPS 图谱分析。图 2(a) 为注入态样品表面刻蚀 40 nm 后 Ti_{2p} 能级的 XPS 图谱,对 Ti_{2p} 能级进行高斯拟合后得到 4 个峰,位于 $454.06, 458.73, 459.60$ 和 464.37 eV 。其中 454.06 和 459.60 eV 分别对应金属 Ti 的 $\text{Ti}_{2p_{3/2}}$ 和 $\text{Ti}_{2p_{1/2}}$ 能级, 458.73 和 464.37 eV 分别对应 TiO_2 的 $\text{Ti}_{2p_{3/2}}$ 和 $\text{Ti}_{2p_{1/2}}$ 能级。结果表明,注入态样品中 Ti 以金属态和 TiO_2 的形式共存。图 2(b) 为 900°C 退火后样品表面刻蚀 40 nm 后 Ti_{2p} 能级的 XPS 图谱,高斯拟合后得到两个峰: 458.78 和 464.19 eV ,分别对应 TiO_2 的 $\text{Ti}_{2p_{3/2}}$ 和 $\text{Ti}_{2p_{1/2}}$ 能级,表明 900°C 退火后 Ti 主要以 TiO_2 的形式存在。需要说明的是,注入态样品表面刻蚀 10 nm 之后, Ti_{2p} 能级的 XPS 图谱(图未给出)类似于 900°C 退火样品,只有 TiO_2 ,并无金属 Ti 出现,这可能是由于离子注入过程中真空度不够高导致表面的 Ti 离子被氧化,也可能是由于注入的 Ti 离子与 SiO_2 基体表面的 O 原子结合生成。

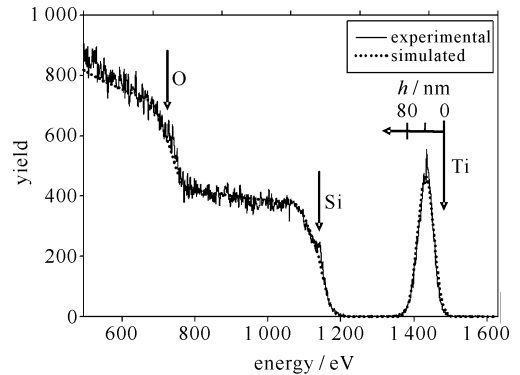


Fig. 1 RBS spectra of Ti^+ -implanted SiO_2 matrix

图 1 Ti 离子注入 SiO_2 的卢瑟福背散射图谱

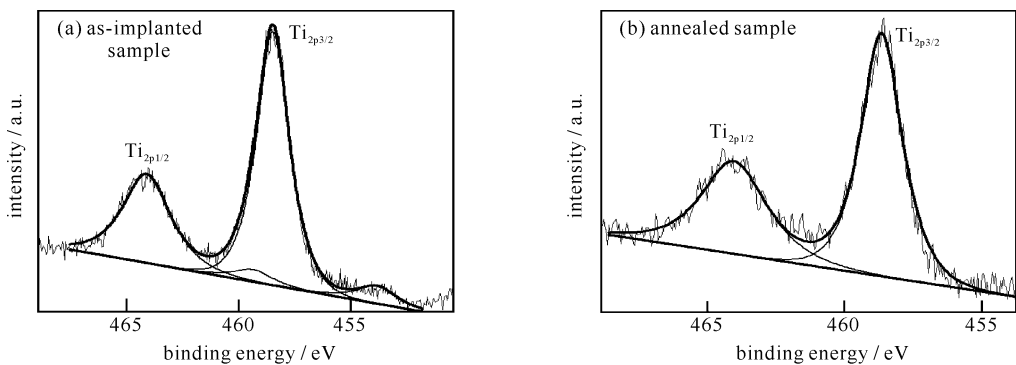


Fig. 2 X-ray photoelectron spectra of $\text{Ti}_{2p_{1/2}}$ and $\text{Ti}_{2p_{3/2}}$ energy level of as-implanted and annealed samples at 900°C

图 2 注入态和 900°C 退火后样品的 $\text{Ti}_{2p_{1/2}}$ 和 $\text{Ti}_{2p_{3/2}}$ 能级 XPS 图谱

图 3 为 Ti 离子注入样品 900°C 退火后 N_{1s} 能级的 XPS 图谱,该图谱只有一个位于 400.05 eV 的高斯峰。根据以前的研究结果^[13-14],此峰是由 O-Ti-N 共价键引起,进一步说,在氮气退火过程中,N 原子替代了 TiO_2 中少量的晶格 O 从而形成了 O-Ti-N 化合物。

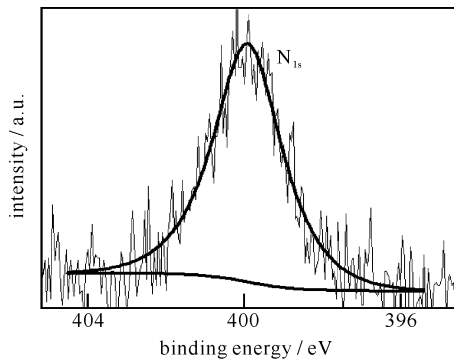


Fig. 3 XPS of N_{1s} energy level of annealed samples at $900\text{ }^{\circ}\text{C}$

图 3 $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 退火样品的 N_{1s} 能级 XPS 图谱

2.4 吸收光谱

图 4 为 Ti 离子注入前后及不同温度退火后样品的紫外-可见吸收光谱。由于 SiO_2 是宽禁带绝缘体, 其本征激发能约为 8 eV (155 nm), 因而在紫外-可见光区没有吸收。离子注入后, 样品并没有吸收峰出现, 只是在紫外-可见光区的吸收明显增强, 这是由于离子注入产生的点缺陷引起的背底吸收增大。 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 退火后, 可见光区的吸收快速降低并恢复到未处理样品的吸收强度, 表明辐照产生的点缺陷在此温度下已经消失。同时, 在该温度下退火之后, 样品的吸收光谱中开始出现了个陡峭的吸收边, 根据 XPS 测试结果, 这是由 TiO_2 所产生。 TiO_2 属直接带隙半导体, 由实验所得透射光谱数据 (图未给出), 根据公式 $\alpha E = A(E - E_g)^{1/2}$, 并结合外推法可计算各退火温度 TiO_2 的光学带隙 E_g , 其中光子能量 $E = h\nu$, 吸收系数 $\alpha = (1/d) \ln(1/T)$, 其中 T 为样品的光谱透过率, d 为光程。退火温度从 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 增加到 $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 所对应的样品光学带隙分别为 $3.98, 3.97, 3.96, 3.73, 3.30\text{ eV}$, 光学带隙随温度的变化趋势如图 5 所示。退火温度低于 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 光学带隙并无明显变化。 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以后, 光学带隙明显减小。从图 4 的吸收光谱来看, $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 样品的吸收边末端已红移到可见光区, 在可见光区的吸收强度明显增加。这与加热法、溅射法、脉冲激光沉积等方法制备的氮掺杂 TiO_2 薄膜结果类似^[6-12]。

从 XPS 结果来看, 在注入态样品中已经观察到 TiO_2 出现, 然而从吸收光谱显示, 在氮气中退火至 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时才观察到 TiO_2 的吸收边, 这是由于在低温下, TiO_2 仍然为非晶态, 随退火温度升高逐渐晶化。采用不同方法制备的 TiO_2 具有不同的最低结晶化温度, 例如, 采用溶胶-凝胶法制备的 TiO_2 颗粒的最低结晶化温度为 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ ^[15]; 与相同方法制备相同热处理温度的纳米 TiO_2 粉晶相比, 纳米 TiO_2 薄膜的起始晶化温度要高^[16]。本研究中 TiO_2 的结晶化温度约为 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。当退火温度高于最低结晶化温度, 吸收边逐渐红移, 光学带隙逐渐减小。当退火温度从 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 增到 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 光学带隙值减小了 0.2 eV , 这说明在该温度退火之后, TiO_2 由锐钛矿相转化成为金红石相。 TiO_2 光学带隙的迅速减小发生在 $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 退火之后, 结合 XPS 分析, 这是由于掺氮 TiO_2 的形成, 在氮气气氛中高温退火使 TiO_2 中部分晶格 O 原子被 N 原子取代, 形成了 O-Ti-N 化合物, 从而引起了光学带隙的减小。总的来说, 锐钛矿向金红石相的转变, 以及 N 原子取代晶格 O 原子都能使 TiO_2 的带隙变窄, 这两种因素在退火过程中是同时存在的, 但是 N 离子掺杂对于带隙的降低更加明显。

3 结 论

室温下利用离子注入方法和后续氮气中退火在石英玻璃表面形成了掺氮 TiO_2 薄膜。退火温度 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 非晶 TiO_2 开始结晶, 样品吸收光谱中观察到 TiO_2 的吸收边, 光学带隙为 3.98 eV 。随退火温度升高, 吸收边逐渐红移, 光学带隙逐渐减小, 当退火温度升高到 $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, N 原子替代了 TiO_2 晶格中少量的 O 原子, 从

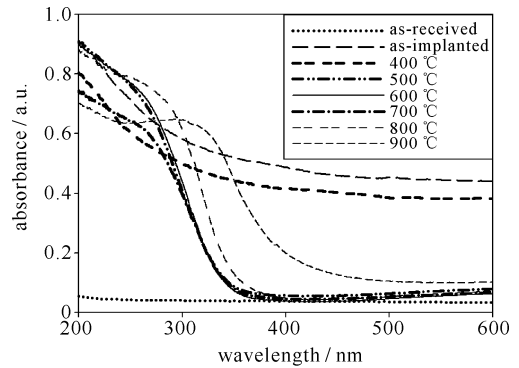


Fig. 4 Optical absorption spectra of as-received, as-implanted and annealed samples

图 4 未处理、注入态及退火后样品的吸收光谱

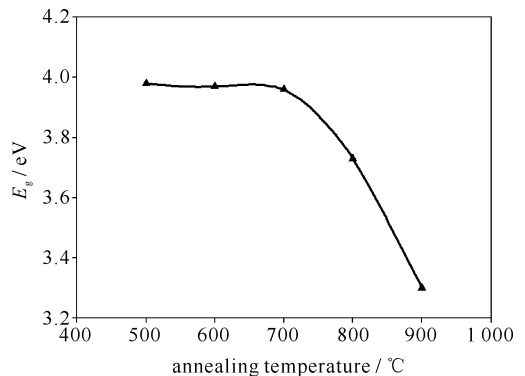


Fig. 5 Correlation between energy gap of TiO_2 and annealing temperature

图 5 光学带隙随退火温度变化曲线

而形成了 O—Ti—N 化合物,光学带隙减小到 3.30 eV, TiO₂ 吸收边末端延伸到可见光区,在可见光区的吸收强度明显增加。

参考文献:

- [1] Honda K, Fujishima A. Electrochemical photocatalysis of water at a semiconductor electrode[J]. *Nature*, 1972, **238**:37-38.
- [2] Wang R, Hashimoto K, Fujishima A, et al. Light-induced amphiphilic surfaces[J]. *Nature*, 1997, **388**:431-432.
- [3] Kato K, Tsuzuki A, Torii Y, et al. Morphology of thin anatase coatings prepared from alkoxide solutions containing organic polymer, affecting the photocatalytic decomposition of aqueous acetic acid[J]. *J Mater Sci*, 1995, **30**:837-841.
- [4] Gratzel M, Russell F H. Electron paramagnetic resonance studies of doped TiO₂ colloids[J]. *J Phys Chem*, 1990, **94**(6):2566-2572.
- [5] Feng A, Benjamin J M, Zuhair A M, et al. Wettability of transition metal oxide surfaces[J]. *Mater Sci Eng A*, 1998, **242**:50-56.
- [6] Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T, et al. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides[J]. *Science*, 2001, **293**:269-271.
- [7] Kazemini 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.
- [8] 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.
- [9] 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.
- [10] 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.
- [11] Miao L, Tanemura S, Watanabe H, et al. The improvement of optical reactivity for TiO₂ thin films by N₂-H₂ plasma surface-treatment [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2004, **260**:118-124.
- [12] Okada M, Yamada Y, Jin P, et al. Fabrication of multifunctional coating which combines low-e property and visible-light-responsive photocatalytic activity[J]. *Thin Solid Films*, 2003, **442**:217-221.
- [13] Sakthivel S, Janczarek M, Kisch H. Visible light activity and photoelectrochemical properties of nitrogen-doped TiO₂[J]. *J Phys Chem B*, 2004, **108**:19384-19387.
- [14] Chen X, Burda C. Photoelectron spectroscopic investigation of nitrogen-doped titania nanoparticles[J]. *J Phys Chem B*, 2004, **108**:15446-15449.
- [15] 张德恺,胡晓云,李婷,等. TiO₂纳米薄膜微观结构及光学性能研究[J]. 光子学报, 2004, **33**(8):982-985. (Zhang D K, Hu X Y, Li T, et al. Study on the microstructure and the optical capability of the nano-TiO₂ film. *Acta Photonica Sinica*, 2004, **33**(8):982-985)
- [16] 尹荔松,周歧发,危韧勇,等. 纳米 TiO₂ 薄膜的制备及其光学特性研究[J]. 中山大学学报(自然科学版), 2000, **39**(4):52-56. (Yin L S, Zhou Q F, Wei R Y, et al. Preparation and optical characteristics of nanocrystalline TiO₂ thin film. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Sunyatseni*, 2000, **39**(4):52-56)

Optical properties of TiO₂ film after annealing in nitrogen

JU Yong-feng, ZU Xiao-tao, XIANG Xia

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

Abstract: In order to prepare nitrogen-doped TiO₂ film in the surface of SiO₂ glass, Ti ion implantation was performed at room temperature in fused silica and then the as-implanted samples were annealed in nitrogen ambient up to 900 °C. SRIM code and Rutherford backscattering spectrometry(RBS) showed a Gauss distribution of Ti ions in the surface of as-implanted samples. The experimental profile of Ti ions is consistent with the simulated one. X-ray photoelectron spectroscopy(XPS) indicated that metallic Ti and TiO₂ coexisted in the as-implanted samples. After annealing at 900 °C, metallic Ti was oxidized into TiO₂, and a new compound of O—Ti—N formed because a small amount of oxygen atoms were substituted by nitrogen atoms in the lattice of TiO₂. UV-Vis spectra indicated that the optical absorption edge of TiO₂ appeared after annealing at 500 °C. After annealing at 900 °C, red shift of the optical absorption edge of TiO₂ was observed from 3.98 eV (500 °C) to 3.30 eV due to the formation of O—Ti—N compound. The tail of the absorption edge extended to the visible waveband and the absorbance of TiO₂ increased in the visible waveband.

Key words: Ion implantation; Nitrogen-doped TiO₂ film; Energy gap; Annealing