

文章编号: 0258-7025(2009)Supplement 2-0360-04

射频溅射掺氮 TiO₂ 薄膜的可见光吸收特性 及亲水性能

李朝阳^{1,2} 江伟³ 王怡³ 赵俭⁴

(¹ 中国科学院理化技术研究所, 北京 100190; ² 北京印刷学院等离子体实验室, 北京 102600
³ 北京石油化工学院材料科学与工程系, 北京 102617; ⁴ 中国一航北京长城测量技术研究所, 北京 100095)

摘要 二氧化钛薄膜材料具有较好的光致催化和亲水特性,但其对可见光低的利用率极大地限制了应用。通过非金属掺杂可以有效提高其光催化性能。采用射频磁控溅射法,以 Ar/N₂ 为工作气体,在石英衬底上制备出了掺氮 TiO₂ 纳米薄膜,在氮气中经不同温度退火处理,用 X 射线衍射法(XRD)、X 射线电子能谱线(XPS)、扫描电镜(SEM)和紫外-可见(UV-vis)等方法对薄膜的结构、掺杂情况、表面特性和光吸收性能进行了分析。XRD 结果显示在退火 600 °C 下薄膜为锐钛矿结构;XPS 分析表明氮原子已成功掺入 TiO₂ 中;SEM 结果显示薄膜表面均匀平整,平均粒径约为 30 nm;UV-vis 结果发现,薄膜的光吸收边较未掺杂样品出现了显著红移,表明薄膜具有良好的可见光光催化活性。对薄膜进行了亲水性测试,可见光照射下,30 min 后薄膜的水接触角即小于 10°。

关键词 薄膜; 二氧化钛薄膜; 掺氮; 退火; 亲水性

中图分类号 O484.4 文献标识码 A doi: 10.3788/CJL200936s2.0360

Properties of Hydrophilicity and Visible Light Absorption of N-Doped TiO₂ Thin Films Prepared by RF Magnetron Sputtering

Li Chaoyang^{1,2} Jiang Wei³ Wang Yi³ Zhao Jian⁴

¹ Institute of Physics and Chemistry Technology, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

² Plasma Physics and Material Laboratory, Beijing Institute of Graphic Communication, Beijing 102600, China

³ Department of Material Science and Engineering, Beijing Institute of Petrochemical and Technology, Beijing 102617, China

⁴ Changcheng Institute of Metrology & Measurement, First Aviation Industry Group of China, Beijing 100095, China

Abstract TiO₂ film is an important photo-induced catalyzer and it also presents hyper hydrophilicity properties. However the applications of this material are greatly limited due to its low efficiency under visible light. A promising way to improve its photocatalytic effect is to dope with some nonmetal elements. The visible light absorption and hydrophilicity of N-doped TiO₂ film on quartz substrates prepared by R. F magnetron sputtering are obtained, with the working gas of Ar/N₂, the samples were post-treated by annealing under different temperatures in nitrogen atmosphere. The structure, doping, surface morphology and optical properties of undoped and N-doped TiO₂ films by means of XRD, XPS, SEM and UV-vis spectra were analyzed. The XRD results indicated that TiO₂ anatase is formed around 600 °C and N atoms are doped in TiO₂ crystal lattice as shown in XPS studies. For the UV-vis analysis of N-doped samples, it is found that a dramatic red drift occur in the absorbance spectra compared with that of TiO₂ thin films, which means a higher visible light catalysis activity. The water contact angle measurement of the annealed samples under visible light radiation for 30 min showed excellent hydrophilicity with a water contact angle less than 10°.

Key words films; TiO₂ thin films; nitrogen doped; annealing; hydrophilicity

基金项目: 航空科学基金项目(2008ZD44007)和北京市教委科技面上发展项目(KM200710015002)资助课题。

作者简介: 李朝阳(1973—),男,博士后,讲师,主要从事光学薄膜制备和损伤等方面的研究。

E-mail: zhaoyang2050@163.com

1 引言

随着全球环境的日益恶化,对半导体光催化应用方面的研究正与日俱增。TiO₂ 薄膜材料由于其具有较好的光致催化和亲水特性,已经成为人们研究光催化材料的主要对象,关于 TiO₂ 催化性能的研究也成为催化领域的主流。一般来说, TiO₂ 的光催化效应因其较宽的光学带隙(3.0~3.2 eV)只在紫外区域较为敏感,而对可见光的响应却很差^[1,2],因而极大地制约了其实际应用与推广。为实现 TiO₂ 的激发吸收光谱从紫外光区拓宽到可见光区,许多研究工作者进行了有关 TiO₂ 修饰与改性的尝试。有关 TiO₂ 光催化剂的修饰与改性主要集中在阴离子掺杂技术,其中氮掺杂技术可以在不降低催化效率的情况下获得较好的可见光响应^[3~6]。TiO₂ 的光催化性能和其亲水性有着很大的关系,把 TiO₂ 的这两个性能联系起来,尤其适合做自清洁材料、防雾化涂层和表面杀菌材料等。TiO₂ 材料在光照条件下具有亲水性^[7~9],有机物等脏物就无法直接附着在材料的表面,而是附着在吸附水的上面,当有雨水冲刷的时候,有机物很容易被冲掉,即使有脏物附着在了材料表面, TiO₂ 在光照的条件下也会把它降解为溶于水的物质。但是由于纳米 TiO₂ 薄膜在紫外光照射下才具有超亲水性,改进 TiO₂ 薄膜的光催化起效条件和如何使 TiO₂ 薄膜在更长时间内保持超亲水性能是实现应用的关键。因而,研究氮掺杂 TiO₂ 薄膜的亲水特性具有重要意义。

目前,掺氮纳米 TiO₂ 薄膜制备方法主要有溅射法^[10,11]、化学气相沉积法^[12,13]、离子注入法^[14]、湿化学法^[15]等,各种不同的制备方法所制备的薄膜特性也有所不同,溅射法因所制备薄膜致密、膜基附着好、沉积速率高、薄膜组分可控等优点,有利于催化薄膜以及自清洁材料的制备。本文采用射频磁控溅射法制备氮掺杂 TiO₂ 薄膜,研究了不同制备条件下的薄膜结构、光吸收及亲水特性的变化规律。研究发现通过掺氮使得薄膜光吸收边显著红移,并且在可见光照射下,薄膜能够保持良好的亲水性能,30 min后薄膜的水接触角即小于 10°。

2 实验

本实验样品在一台沈阳科仪公司生产的多功能三靶射频共溅射薄膜系统上完成,背景真空优于 2×10^{-4} Pa。TiO₂ 靶材购自北京有色金属研究总

院,直径 60 mm,厚度 3 mm,纯度大于 99.99%,靶基距离为 80 mm。溅射过程中以 Ar+N₂ 为工作气体,实验中控制 Ar 流量 24 sccm, N₂ 流量为 6 sccm,工作气压控制在 0.8 Pa,射频功率 60 W。样品台由 FP21 温控器精确控制,实验中保持衬底温度 300 °C。衬底采用石英玻璃和单晶硅片,溅射前衬底经丙酮、去离子水、乙醇溶液各超声清洗 15 min,然后氮气吹干。为制备均匀膜层,溅射时样品台旋转,旋转速率 6 r/min。薄膜沉积后,在退火炉中氮气气氛下 600 °C 退火 90 min。

薄膜晶体结构用理学 D/Max2000PC 型 X 射线衍射仪(XRD)检测,采用 Cu K α 线, $\lambda=1.54178$ nm,管压 40 kV,管流 20 mA,扫描速度 4(°)/min;采用 JSM-6330E 场发射扫描电子显微镜(SEM)对样品表面形貌进行观察;薄膜吸收和透射光谱由一台 GBC-Cintra303 型紫外可见分光光度计测量;用光电子能谱仪(英国 Kratos 公司 AXIS-Ultra 表面电子及离子能谱分析仪)分析薄膜成分及含氮量;薄膜亲水性测试在德国 Kruss 公司生产的 DSA100 型视频接触角测试仪上完成。

3 结果与讨论

3.1 掺氮 TiO₂ 薄膜的 XPS 分析

图 1 所示为掺氮 TiO₂ 薄膜 600 °C 退火后的 X 射线电子能谱(XPS)图谱,可以看到在 399.7 eV 和 402.5 eV 处出现了两个明显的特征峰,而位于 396.9 eV 的典型 Ti-N 键的特征峰则未出现,在 399.7 eV 和 402.5 eV 出现的衍射峰可以归属于形成了 O-N 键和 O-Ti-N 键, N 原子周围的电子云密度由于氧原子的存在而降低,使得该 N1s 结合能高于 TiN 中 N1s 的值,这两个峰的出现说明氮原子进入了 Ti-O 的间隙或是取代了晶格中氧的位置。图 1 中 N1s 峰中 Ti-N 键型未出现,可能是由

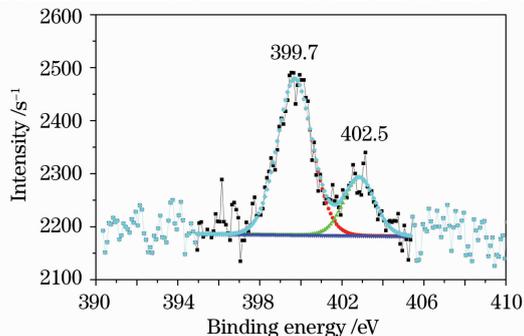


图 1 掺氮 TiO₂ 薄膜的 XPS 谱图

Fig. 1 XPS spectra of N-doped TiO₂ thin film

于溅射过程中氮的掺入量较少所致,在下述对样品的 XRD 分析中也未观测到 Ti-N 的特征峰,进一步说明微量氮的掺入是取代了 TiO_2 晶格中的氧原子,随之形成的 N-O 结构更有利于薄膜的可见光吸收。XPS 测试结果说明氮原子以某种形式掺入了 TiO_2 薄膜。

3.2 掺氮 TiO_2 薄膜的晶体结构和表面形貌

对衬底温度 $300\text{ }^\circ\text{C}$, 氩氮比 26/4 的样品进行了退火和未经退火处理对样品的 XRD 测试,相应的 X 射线衍射谱图见图 2 所示。可以看出,未做退火处理的薄膜为非晶结构,而高温退火处理有助于薄膜的晶化,并且图 2 中 b 谱线各峰均为锐钛矿相结构的特征衍射峰,分别对应于锐钛矿结构的 (101), (004), (200) 和 (105) 晶面,由于锐钛矿型 TiO_2 的能带间隙较金红石型大,光生电子和空穴的氧化性和还原性更强,具有更高的催化活性,因此一定温度的退火有利于掺氮 TiO_2 薄膜的光催化行为。在 b 谱线中未发现 TiN 的各级衍射峰,说明氮原子只是进入了 TiO 的间隙或部分取代了氧原子的位置,而没有形成独立的 TiN 相。参考磁控法制备的 TiO_2 薄膜 XRD 结果^[16],掺氮 TiO_2 薄膜的各衍射峰形状及位置均与 TiO_2 薄膜相吻合,说明掺入一定量的氮原子不会对薄膜的锐钛矿型结构产生影响,这也有利于掺氮 TiO_2 薄膜光催化性能及亲水性能的提高。

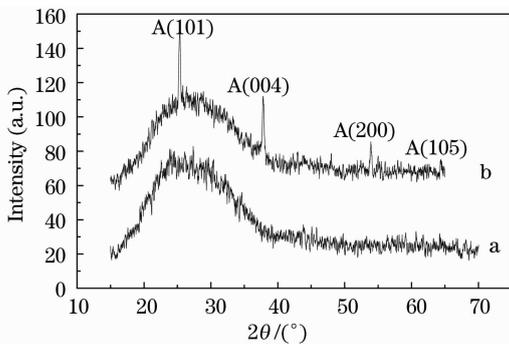


图 2 N: TiO_2 薄膜 XRD 衍射图(a)未退火; (b) $600\text{ }^\circ\text{C}$

Fig. 2 XRD patterns of N-doped TiO_2 thin films
(a) non annealing; (b) annealing around $600\text{ }^\circ\text{C}$

为进一步了解薄膜的结构,用扫描电镜测试了薄膜的表面形貌,结果如图 3 所示。可以看出薄膜为纳米结构,表面光滑致密,由大量粒径约为 30 nm 的颗粒组成,颗粒分布均匀平整,没有明显孔洞或凸台等缺陷。薄膜的这种纳米结构将增大样品的比表面积,使样品的表面吸附性能提高,同样可以提高薄膜的光催化性能和亲水性能。

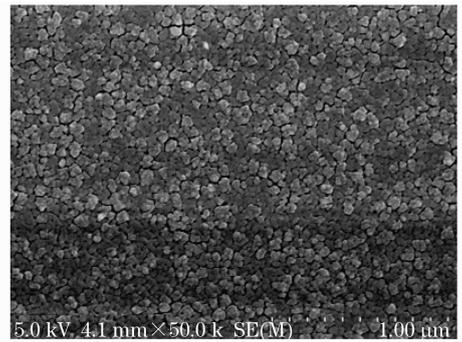


图 3 氮掺杂 TiO_2 薄膜的表面形貌

Fig. 3 SEM images of the N-doped TiO_2 thin films

3.3 掺氮 TiO_2 薄膜的紫外可见光吸收特性

图 4 所示为氮掺杂前后 TiO_2 薄膜样品的 UV-vis 光谱对比结果,由图可以看出,未经氮掺杂的 TiO_2 薄膜对于 370 nm 以上的光是完全透明的,而氮掺杂后的薄膜吸收边则红移到了 490 nm ,即未经氮掺杂处理的样品仅对紫外光有吸收,而氮掺杂 TiO_2 薄膜则具有较好的可见光吸收特性。这可以用氮掺杂后薄膜中引起的氧空位来解释^[17],氮的掺杂结果可能取代了氧晶格的部分氧原子位,在价带上方形成一个独立的窄氮 2p 能带。在紫外光照射下,由于光子能量较高,电子可以直接从价带跃迁到导带,而对于 $370\sim 490\text{ nm}$ 的可见光波段,电子则从氮 2p 能带跃迁到氧空位状态,氧空位作为电子的施主,引起临近晶格处的 Ti^{3+} 缺陷态, Ti^{3+} 对电子的强烈吸引更加速了氧空位的形成,从而使薄膜具备可见光吸收特性。由图 4 同时可以看出,与未掺杂 TiO_2 相比,掺氮 TiO_2 的吸收边相对红移 24 nm ,根据 Asahi 的理论分析^[10],由于氮原子的引入改变了 TiO_2 的能带结构,氮原子的 2p 轨道与氧原子的 2p 轨道杂化,减小了 TiO_2 的带隙宽度,吸收边发生红移。显然,氧空位导致的薄膜可见光吸收效应可以更有效地产生光生电子和空穴,电子较强的还

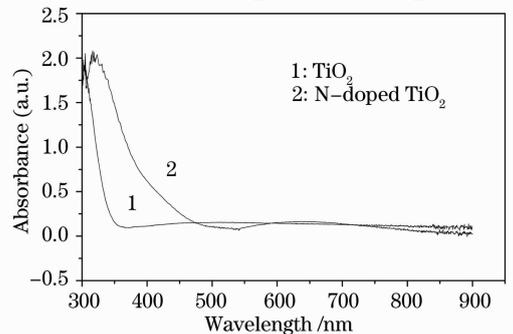


图 4 氮掺杂前后 TiO_2 薄膜的可见光吸收特性

Fig. 4 UV-vis spectra for N-doped and no N-doped TiO_2 films

原性及空穴较强的氧化性使掺氮 TiO₂ 薄膜具有较好的可见光催化性能。

3.4 掺氮对 TiO₂ 光致亲水性的影响

改善 TiO₂ 薄膜的可见光催化条件和提高光致亲水性是 TiO₂ 薄膜实用化的关键,亲水能力可以通过水与样品表面的接触角来进行衡量,掺氮 TiO₂ 薄膜的光致亲水性由在可见光下样品的水接触角随光照时间的长短变化给出。用透镜将阳光聚焦,在近焦点区域放置样品,以提高入射光强度,经不同光照时间后测量水接触角,结果如图 5 所示。可以看出随着辐照时间的增加,接触角迅速减小,30 min 后薄膜的水接触角即小于 10°,表明薄膜具有良好的光诱导亲水性能。这是由于掺氮 TiO₂ 薄膜的可见光吸收特性引起的,在可见光照射下,二氧化钛价带电子被激发到导带,电子和空穴向薄膜表面迁移,电子与 Ti⁴⁺ 反应,空穴则与氧离子反应,分别生成正三价的钛离子和氧空位,氧空位同水中的羧基形成化学吸附,最终在三价钛缺陷周围形成亲水区。因此,随着光照时间增大,光生电子空穴对大量增加,薄膜的水接触角迅速减小,薄膜表现出超亲水特性。

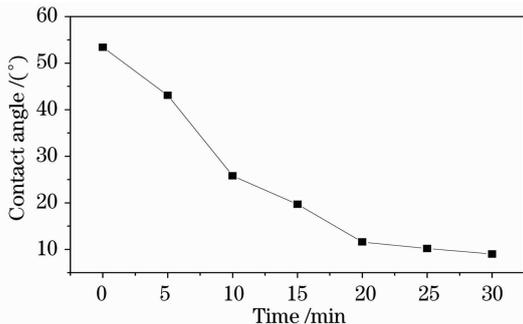


图 5 氮掺杂 TiO₂ 薄膜的亲水性随光照时间的关系

Fig. 5 Water contact angle results of N-doped TiO₂ films under visible light

4 结 论

采用射频磁控溅射方法成功地在石英衬底上制备出了掺氮 TiO₂ 纳米薄膜,XPS 分析表明氮原子已成功掺入 TiO₂ 中;XRD 结果显示在退火 600 °C 下薄膜为锐钛矿结构,对薄膜的光吸收特性测试结果表明掺氮可以有效改善 TiO₂ 的可见光催化活性,吸收边红移至 490 nm。在 TiO₂ 掺氮过程中,N 取代氧空位,引起 TiO₂ 的禁带宽度减小,从而能够在可见光照射下产生电子空穴对,进而引发可见光

催化效应。最后研究了掺氮薄膜的亲水性能,在可见光照射下,30 min 后薄膜的水接触角即小于 10°。

参 考 文 献

- 1 H. Tang, F. Levy, H. Berger *et al.*. Urbach tail of anatase TiO₂[J]. *Phys. Rev. B*, 1995, **52**(11): 7771~7774
- 2 Hou Qingyu, Zhang Yue, Zhang Tao. Study on first principle of optical properties of oxygen vacancy-doped anatase TiO₂[J]. *Acta Optica Sinica*, 2008, **28**(7): 1347~1352
侯清玉,张跃,张涛.含氧空位锐钛矿 TiO₂ 光学性质的第一性原理研究[J]. *光学学报*, 2008, **28**(7): 1347~1352
- 3 T. Hiromasa, M. Masahiro. N-doped TiO₂ nanotube with visible light activity [J]. *Chem. Lett.*, 2004, **33**(9): 1108~1109
- 4 J. H. Park, S. Kim, A. J. Bard. Novel carbon-doped TiO₂ nano-tube arrays with high aspect ratios for efficient solar water splitting [J]. *Nano. Lett.*, 2006, **6**(1): 24~28
- 5 T. Umebayashi, T. Yamaki, H. Itoh *et al.*. Band gap narrowing of titanium dioxide by sulfur doping [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **81**(3): 454~456
- 6 T. Yamaki, T. Umebayashi, H. Itoh *et al.*. Fluorine-doping in titanium dioxide by ion implantation technique [J]. *Nucl. Instrum. Meth. B*, 2003, **206**: 254~258
- 7 Masahiro Miyauchi, Nobuo Kieda, Shunichi Hishita *et al.*. Reversible wettability control of TiO₂ surface by light irradiation [J]. *Surf. Sci.*, 2002, **511**(1): 401~407
- 8 L. Sirghi, T. Aoki, Y. Hatanaka. Hydrophilicity of TiO₂ thin films obtained by radio frequency magnetron sputtering deposition [J]. *Thin Solid Films*, 2002, **422**(1): 55~61
- 9 S. K. Zheng, G. Xiang, T. M. Wang *et al.*. Photocatalytic activity studies of TiO₂ thin films prepared by r. f. magnetron reactive sputtering[J]. *Vacuum*, 2004, **72**(1): 79~84
- 10 R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki *et al.*. Visible light photocatalysis in nitrogen doped titanium oxides [J]. *Science*, 2001, **293**(5528): 269~271
- 11 K. Prabakar, T. Takahashi, T. Nezuka. Effect of nitrogen on the photocatalytic activity of TiO_xN_y thin films[J]. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 2006, **24**(4): 1156~1160
- 12 M. Maeda, T. Watanabe. Visible light photocatalysis of nitrogen doped titanium oxide films prepared by plasma enhanced chemical vapor deposition [J]. *J. Electro. Chem. Soc.*, 2006, **153**(3): 186~189
- 13 Y. Guo, X. W. Zhang, G. R. Han. Investigation of structure and properties of N₂ doped TiO₂ thin films grown by APCVD [J]. *Mater. Sci. Eng. B-Solid*, 2006, **135**(2): 83~87
- 14 P. G. Wu, C. H. Ma, J. K. Shang *et al.*. Effect s of nit rogen doping on optical properties of TiO₂ thin films [J]. *Appl. Phys. A-Mater.*, 2005, **81**(7): 1411
- 15 B. Clement, Y. B. Lou, X. B. Chen *et al.*. Enhanced nitrogen doping in TiO₂ nanoparticles [J]. *Nano Lett.*, 2003, **3**(8): 1049~1051
- 16 Jianke Yao, Zhengxiu Fan, Hongbo He *et al.*. Influence of coating material on laser damage threshold of TiO₂ films [J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2007, **5**(9): 556~558
- 17 H. Irie, Y. Watanabe, K. Hashimoto. Nitrogen concentration dependence on photocatalytic activity of TiO_{2-x}N_x powders [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2003, **107**(23): 5483~5486