

Cu/TiO_x 复合薄膜的电子态分析 及其对亲水性的影响*

徐 蕙 王顺利 刘爱萍 陈本永 唐为华[†]

(浙江理工大学物理系, 光电材料与器件中心, 杭州 310018)

(2009 年 8 月 7 日收到; 2009 年 9 月 1 日收到修改稿)

在室温下, 采用射频磁控溅射法制备了 Cu/TiO_x 纳米晶复合薄膜. 利用 X 射线粉末衍射(XRD)、X 射线光电子能谱(XPS)对其结构进行表征, 并研究了 Cu/TiO_x 复合薄膜的 UV-vis 吸收谱和亲水性. 结果表明, 退火前后薄膜中钛元素皆以 Ti³⁺ 形式存在. 薄膜在可见区有吸收, 吸收限为 600 nm 左右. Cu/TiO_x 复合薄膜具有良好的亲水性. 这主要是由于 Cu 的掺杂, 使得薄膜的性能的亲水性变好.

关键词: Cu/TiO_x 复合薄膜, 射频磁控溅射, XPS, 亲水性

PACC: 8160H, 8115, 8280P, 7820

1. 引 言

在众多的半导体催化剂中, TiO₂ 由于其化学稳定性好、反应活性高、成本低而受到青睐^[1-3]. 目前光催化 TiO₂ 材料可用于降解有机物、杀菌消毒、污水处理、防结雾以及自清洁等^[2, 4-8], 已成为环保纳米材料研究的热点. 然而, 由于 TiO₂ 存在一些缺陷, 且禁带宽度较大, 只能由紫外光激发, 因此限制了其在自然光范围的应用. 为了提高 TiO₂ 的光催化性能, 金属离子的掺杂是一种有效方法^[9, 10]. Paramasivam^[11] 和 Kontapakdee^[12] 等发现在半导体中掺杂贵金属后, 半导体的光催化性能被显著加强. Patil 等^[13] 制备了 Ag 修饰的 TiO₂ 薄膜, 发现经改性后的 TiO₂ 薄膜其亲水性能明显增强. 光催化效率取决于光生电子-空穴对的复合, 在半导体表面沉积贵金属构成肖特基势垒, 通过俘获激发电子可以抑制电子-空穴对的复合^[14]. 在半导体内掺杂金属离子, 可以有效地抑制电子-空穴对的复合, 从而提高其光催化性能.

TiO₂ 薄膜制备工艺通常有溶胶-凝胶方法^[15]、等离子体注入法^[16] 和化学气相沉积法^[17-18] 等, 这

些方法不易制备大面积均匀的 TiO₂ 薄膜, 且制备工艺较复杂. 射频磁控溅射法可以直接利用二氧化钛靶制备薄膜, 而且溅射气体只需使用单一的氩气, 从而可将复杂的反应控制过程转化为较简单的制靶过程. 磁控溅射镀膜作为一种物理镀膜工艺已经成功地应用于制备大面积玻璃薄膜^[19, 20]. 因此, 利用磁控溅射制备具有光催化活性的 TiO₂ 薄膜的研究具有重要实用价值和社会经济效益.

本文采用多靶射频磁控溅射制备 Cu/TiO_x 复合薄膜. Cu 是一种常见的导电性优良的金属, 且相对于贵金属和稀土金属价钱要便宜很多. 其氧化物 CuO 也是常见的 p 型半导体材料, 若将 Cu²⁺ 掺杂进入 TiO₂ 晶格, 则可提供较多的电子-空穴对, 提高 TiO₂ 薄膜的光学利用率. 因此, 本实验在射频磁控溅射制备光催化 TiO₂ 薄膜的基础上采用 Cu 靶与 TiO₂ 靶双靶共溅射, 通过控制两者的比例, 获得性能最优化的薄膜. 采用 X 射线粉末衍射(XRD)、X 射线光电子能谱(XPS)等技术手段对不同条件下制备的薄膜进行表征, 并研究其光学性能和亲水性.

2. 实 验

实验采用两面抛光的石英玻璃片作为衬底, 依

* 国家自然科学基金(批准号:60571029, 50672088), 浙江省教育厅科研项目(批准号:Y200806012)和浙江省自然科学基金杰出青年团队项目(批准号:R4090058)资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: whtang@zstu.edu.cn

次在丙酮、无水乙醇中超声清洗,干燥后采用超高真空多靶磁控溅射镀膜仪(沈阳市科友真空技术研究所,MS500B型)在其表面溅射沉积薄膜.铜靶(99.99%)和二氧化钛靶(99.99%)同时溅射,溅射沉积条件:腔体本征真空度为 1.0×10^{-4} Pa,靶基距65 mm,Ar(99.99%)气流量30 sccm, TiO_2 溅射功率200 W,Cu溅射功率为21 W,溅射气压0.3—1 Pa,溅射时间0.5—1.5 h.通过改变薄膜溅射时间,以及溅射气压等实验条件获得不同的样品,并将实验制得的1[#],2[#],3[#]和4[#]薄膜样品(实验参数见表1),在空气中500 °C下退火1 h,分别标记为1[#],2[#],3[#]和4[#].

表1 各薄膜样品的制备参数与组成比

样品号	溅射气压/Pa	溅射时间/h
1	0.8	0.5
2	1.0	0.5
3	1.0	1.0
4	1.0	1.5

采用德国Bruker公司生产的D8 Discover XRD($\text{Cu K}\alpha$, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$)表征薄膜的物相;采用英国VG公司生产的MK II型XPS分析薄膜中元素的化

学价态,进一步确定其结构;采用德国Krüss公司的液滴形状分析仪(DSA10-Mk2)测试薄膜的接触角,研究其亲水性;采用上海尤尼科仪器有限公司生产的Uv-4802H型紫外—可见光(UV-vis)光谱仪对薄膜进行光学性能的测定.

3. 结果与讨论

3.1. 晶体结构表征

图1为各薄膜样品退火前后的XRD图谱.由图1(a)可知,随着溅射气压的增大和溅射时间的延长,XRD图谱中金属Cu的特征峰逐渐明显,而TiO的结晶峰逐渐减弱,说明增大溅射压力和延长溅射时间有利于Cu在石英上沉积,并且在一定程度上抑制了TiO的结晶.此外,在4[#]样的XRD谱中,除了TiO和金属Cu的特征峰外还发现有 TiO_x 的峰.图1(b)为空气中退火后所得薄膜样品的XRD图谱.由图1(b)可知,1[#],2[#],3[#]和4[#]样都出现了明显的CuO衍射峰,但是在退火后4[#]样中 TiO_x 特征峰消失.薄膜中Ti存在的具体形态无法通过XRD进一步确定.

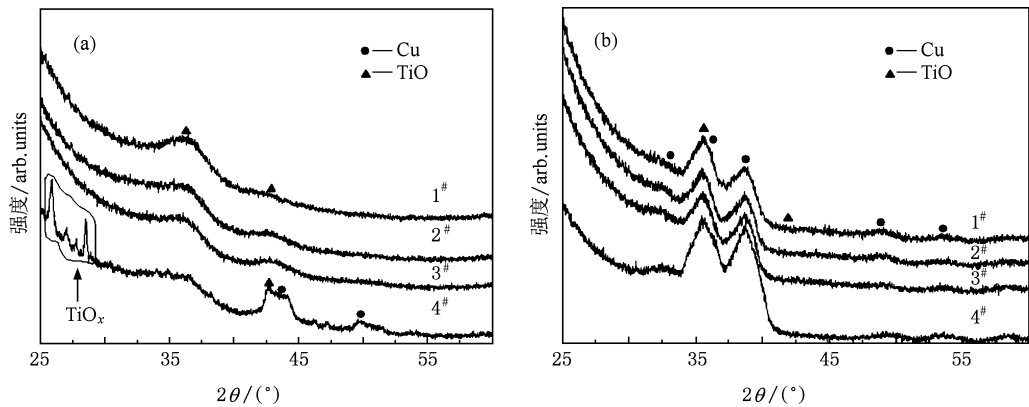


图1 各样品退火前后的XRD谱 (a) 薄膜退火前;(b) 薄膜经过500 °C退火

因此,为了确定薄膜中Ti和Cu的存在形态,我们进行了XPS分析.图2为3[#]薄膜的XPS谱.通过数据拟合,由图2(a)和(b)可知,在未退火前Cu $2p_{3/2}$ 的峰可以分解为931.9 eV和933.8 eV,而在退火后仅有一个峰,为933.7 eV.XPS结果表明薄膜未处理前,Cu在薄膜中有两种存在形态,分别为 Cu^{2+} 和 Cu^+ ,退火后薄膜只有 Cu^{2+} 存在^[21,22].另外,Cu

$2p$ 峰的相对强度增强表明薄膜中 Cu^{2+} 的增多.

对于O1s谱,通过拟合图2(c)可以分为3个峰,分别为529.5 eV,530.6 eV和531.5 eV,图2(d)中两峰分别为529.5 eV和531.2 eV,可以明显看出退火后薄膜中氧化物的价态发生了变化,其中529.5 eV为与钛结合的O1s峰,531.5 eV和531.2 eV为CuO中O1s峰,530.6 eV为Ti—O—Cu中

O1s 峰^[23]. 由此说明, 薄膜样品在退火处理后 Cu 全部转变为稳定的 CuO, 而薄膜中氧化钛的价态则未发生变化. 经过处理后氧化钛峰强变强, 可能是由于薄膜中 Ti—O—Cu 转变为氧化钛和 CuO. 由图 2 (e) 可知, Ti 2p 的两个峰分别为 463.5 eV 和 457.7

eV, 其间距为 5.8 eV, 为 3 价 Ti³⁺^[24]. 退火前后薄膜中 Ti 2p 的峰位非常接近, 表明 Ti 元素没有发生价态变化, 可能是由于 Cu 的存在抑制了 Ti³⁺ 向 Ti⁴⁺ 的转变.

从上述样品 XRD 图谱的对比及 XPS 的数据分

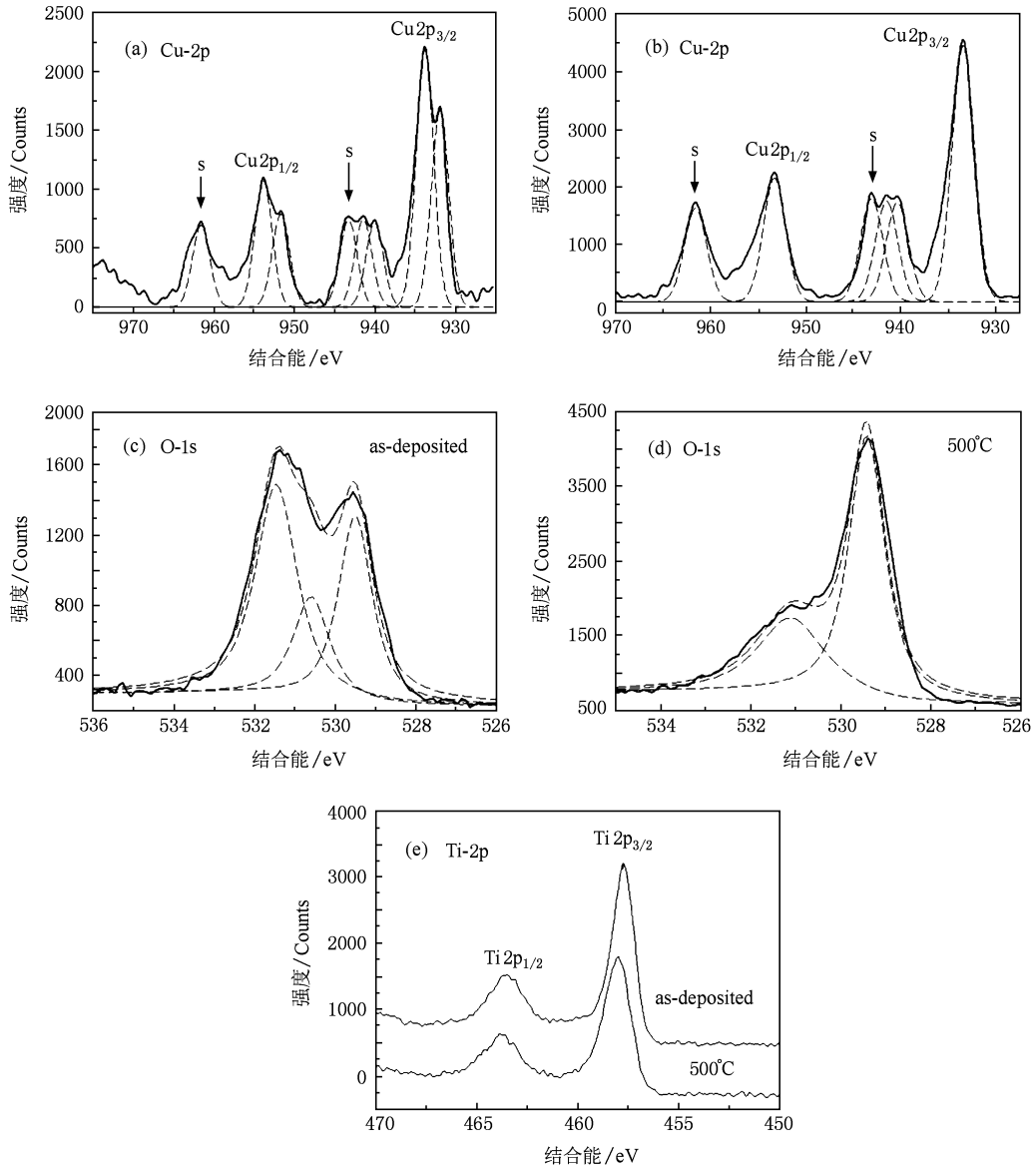


图 2 3# 薄膜样 XPS 谱 (a) 和 (b) 为薄膜退火前后 Cu 2p 的 XPS 谱; (c) 和 (d) 分别为薄膜退火前后 O 1s 的 XPS 谱; (e) 为薄膜退火处理前后 Ti 2p 峰. 其中 s 表示卫星峰

析表明, 在常温低压且无氧的环境下, 从靶材中溅射出来的 Ti, O 原子比 Cu 原子更容易在石英表面沉积结合. 由于本实验是在常温下进行, 因此薄膜的溅射过程可以看作各种原子分子的物理吸附、扩散以及转移, 而没有化学上的转变. 在高温退火

时, 空气中富含氧气, 薄膜中 Cu 转变为 CuO, 但是并没有锐钛矿相生成. 原因可能是 CuO 的形成能比 TiO₂ (见表 2^[25]) 的要低一些, 从而生成大量 CuO, 而 CuO 的增加使得 TiO 粒子间的长大接触被阻碍, 因此这个过程阻碍了 TiO 的聚集形成锐钛矿相^[26].

表2 CuO 和 TiO 热力学数据

物质(分子式)	标准摩尔生成焓 /kJ·mol ⁻¹	标准摩尔生成吉布斯能 /kJ·mol ⁻¹	标准摩尔熵 /J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹	$C_{p,m}^{\ominus}$ /J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹
CuO(s)	-130.48	-203.61	91.42	56.32
Cu ₂ O(s)	-133.83	-264.60	163.64	80.00
TiO	-560.27	-494.90	81.71	55.06
TiO ₂ (金红石)	-912.00	-1002.77	113.25	70.39

3.2. 紫外—可见 (UV-vis) 吸收光谱

采用紫外可见分光光度仪分析薄膜对紫外光的吸收范围. 图 3 为不同溅射时间的 Cu/TiO_x 薄膜的 UV-vis 吸收谱. 由图可知, 薄膜对紫外光有明显的吸收, 并且吸收部分的可见光; 随着溅射时间的延长, 薄膜对紫外光的最大吸收发生红移, 且光吸收范围扩大. 这可能是由于薄膜中 Cu 的增加引起的. CuO 在可见光区有明显吸收, 其最大吸收在 550 nm 左右^[27], 但是薄膜在紫外光区却没有明显吸收. 另外, TiO₂ 在紫外区的吸收限范围是 380nm 左右^[28], 而图 3 所示, 从 600 nm 开始, 薄膜对光的吸收开始明显增加, 这主要是由于此时薄膜中存在大量的铜元素. 薄膜在紫外区最大吸收峰发生红移并且峰宽变大的现象, 则可能是由于随着溅射时间的延长, 薄膜表面能减小, 薄膜中 Cu/TiO_x 颗粒增大^[29].

3.3. 薄膜亲水性测试

图 4 为 4[#] 薄膜退火前后亲水角的示意图, 表 3 中列出了各薄膜样品退火前后的亲水角, 其中, 5[#] 为纯 TiO₂ 薄膜(溅射时间为 5 h, 溅射气压为 0.6 Pa, 溅射功率为 200 W, 其他条件不变). 从图 4 和表 3

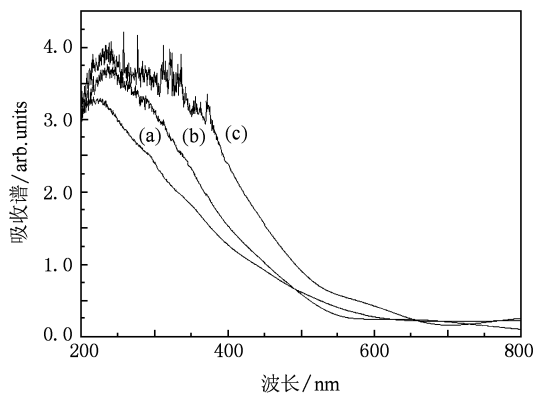


图 3 溅射时间不同的 Cu/TiO₂ 复合薄膜的 UV-vis 吸收谱
(a) $t = 0.5$ h; (b) $t = 1.0$ h; (c) $t = 1.5$ h

可知, Cu/TiO_x 复合薄膜随着溅射时间的延长, 薄膜在为退火前亲水角的减小幅度不大, 表明薄膜亲水性变化不明显. 表 3 中 5[#] 薄膜说明氧化钛本身具有一定的亲水性, 在自然光照下亲水性不明显, 只有在紫外光的照射下才会表现出超亲水的特性, 而一旦脱离紫外光照射, 薄膜超亲水性就会消失^[30]. 而 CuO 是没有亲水性的. 本实验制备的薄膜是在室内自然光的照射下进行的亲水性测试, 退火前表现出的亲水性主要是由于聚集氧化钛的存在. 由图 1(b) 的 XRD 图谱看出, 退火后薄膜中 TiO 结晶性变好, TiO_x 相消失, 但是从薄膜的亲水性测试中可知, 薄

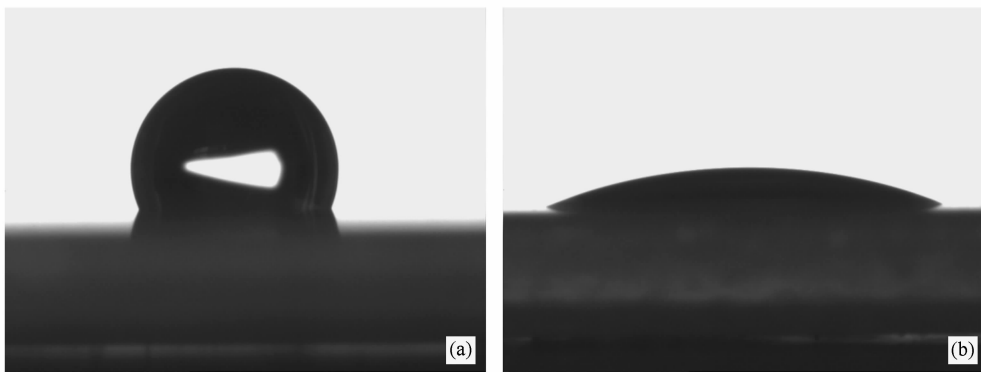


图 4 退火前后 4[#] Cu/TiO_x 薄膜样品亲水角示意图 (a) 退火前; (b) 500°C 退火后

膜退火后其亲水性反而变得更好(表 3),这可能是由于 Cu 的掺杂,使薄膜的表面得到修饰,从而改善其亲水性.

表 3 不同溅射时间下制备的 Cu/TiO 薄膜亲水角在退火前后的变化

样品号	溅射时间/h	接触角(退火前)/(°)	接触角(退火后)/(°)
2	0.5	104.7	45.9
3	1.0	103.6	42.9
4	1.5	101.4	20.1
5	5.0	71.4	65.7

4. 结 论

采用双靶射频磁控溅射制备技术,获得了结构

均匀的 Cu/TiO_x 复合薄膜. 薄膜中钛元素在退火前后都以 Ti³⁺ 形式存在,这可能是由于薄膜中 Cu 的存在阻碍了 Ti³⁺ 向 Ti⁴⁺ 的转变. 制备的复合薄膜在 Cu 的作用下对可见光也有吸收,并且随着溅射时间的延长,薄膜的吸收峰发生红移,这是因为复合薄膜中氧化钛聚合形成 TiO_x 相. 另外, XPS 分析结果表明,由于部分的 Cu 进入到氧化钛的晶格中,也使得薄膜的最大吸收峰变宽. 对薄膜的亲水性测试表明, Cu/TiO_x 复合薄膜具有良好的亲水性,主要是因为 Cu 的掺杂,对薄膜的表面进行修饰,使其具有更好的亲水性.

- [1] Park D R, Zhang J, Ikeue K, Yamashita H, Anpo M 1999 *J. Catal.* **185** 114
- [2] Francois M, Danglot J, Grimbert B, Mounaix P, Muller M, Vanbe-sien O, Lippens D 2002 *Microelectron. Eng.* **61** 537
- [3] Hagfeldt A, Graetzel M 1995 *Chem. Rev.* **95** 49
- [4] Li Y, Sun S, Ma M, Ouyang Y, Yan W 2008 *Chem. Eng. J.* **142** 147
- [5] Sunada K, Watanabe T, Hashimoto K 2003 *Environ. Sci. Technol.* **37** 4785
- [6] Ollis D F, Pelizzetti E, Serpone N 1991 *Environ. Sci. Technol.* **25** 1522
- [7] Lee D, Rubner M F, Cohen R E 2006 *Nano Lett.* **6** 2305
- [8] Liu Y Y, Qian L Q, Gou C, Jia X, Wang J W, Tang W H 2009 *J. Alloys Compd.* **479** 532
- [9] Jian J K, Li Q, Sun Y F, Zheng Y F, Zhou X L 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 3880 (in Chinese) [简基康、李 茜、孙言飞、郑毓峰、周向玲 2008 物理学报 **57** 3880]
- [10] Young C, Lim T M, Chiang K, Scott J, Amal R 2008 *Appl. Catal. B: Environ.* **78** 1
- [11] Paramasivam I, Macak J M, Schmuki P 2008 *Electrochem. Commun.* **10** 71
- [12] Kontapakdee K, Panpranot J, Praserttham P 2007 *Catal. Commun.* **8** 2166
- [13] Patil S R, Štangar U L, Gross S, Schubert U 2008 *J. Adv. Oxid. Technol.* **11** 327
- [14] Meng F M, Sun Z Q 2009 *Appl. Sur. Sci.* **255** 6715
- [15] Ashkaarran A A, Mohammadzadeh M R 2007 *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **40** 155
- [16] Wang D Y, Lin H C, Yen C C 2006 *Thin Solid Films* **515** 1047
- [17] Geng X H, Sun J, Sun F H, Wang G H, Wei C C, Xiong S Z, Xu S Z, Yue Q, Zhang X D, Zhao Y 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 1293 (in Chinese) [耿新华、孙 建、孙福河、王光红、魏长春、熊绍珍、许盛之、岳 强、张晓丹、赵 颖 2009 物理学报 **58** 1293]
- [18] Sirghi L, Nakamura M, Hatanaka Y, Takai O 2001 *Langmuir* **17** 8199
- [19] Shen J, Wo S T, Cui X L, Cai Z W, Yang X L, Zhang Z J 2004 *Acta Phys. -Chim. Sin.* **20** 1191 (in Chinese) [沈 杰、沃松涛、崔晓莉、蔡臻炜、杨锡良、章壮健 2004 物理化学学报 **20** 1191]
- [20] Ji F, Ma J, Ma H L, Wang Y H, Yu X H, Zhang X J 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 1731 (in Chinese) [计 峰、马 瑾、马洪磊、王玉恒、余旭浒、张锡健 2005 物理学报 **54** 1731]
- [21] Liu S H, Wang D H, Pan C H 1988 *X-ray Photoelectron Spectroscopy* (1st ed) (Beijing: Science Press) p47 (in Chinese) [刘世宏、王当慈、潘承璜 1988 X-射线光电子能谱分析(第一版)(北京:科学出版社)第47页]
- [22] Hou D L, Zhao R B, Meng H J, Jia L Y, Ye X J, Zhou H J, Li X L 2008 *Thin Solid Films* **516** 3223
- [23] Wang D Y, Lin H C, Yen C C 2006 *Thin Solid Films* **515** 1047
- [24] Sanjines R, Tang H, Berger H, Gozzo F, Margaritondo G, Levy F 1994 *J. Appl. Phys.* **75** 2945
- [25] Liang Y J, Che M C 1993 *The Handbook of Inorganic Thermodynamics* (1st ed) (Shenyang: Northeastern University Press) p379 [梁英教、车荫昌 1993 无机物热力学数据手册(第一版)(沈阳:东北大学出版社)第379页]
- [26] Lee H J, Hahn S H, Kim E J, You Y Z 2004 *J. Mater. Sci.* **39** 3683
- [27] Zhang Y, Wang S T, Li X B, Chen L Y, Qian Y T, Zhang Z D 2006 *J. Crystal Growth* **291** 196
- [28] Xu Y Y, Chen D R, Jiao X. L 2005 *J. Phys. Chem.* **109** 13561
- [29] Zhang L L, Liu P Y, Zhong F, Zuo L, Sun W D 2005 *J. Vac. Sci. Technol.* **25** 259 (in Chinese) [张丽丽、刘彭义、仲飞、翟 琳、孙汪典 2005 真空科学与技术学报 **25** 259]
- [30] Sakai N, Wang R, Fujishima A, Watanabe T, Hashimoto K 1998 *Langmuir* **14** 5918

Electronic state and its effect on the hydrophilicity of Cu/TiO_x composite films^{*}

Xu Hui Wang Shun-Li Liu Ai-Ping Chen Ben-Yong Tang Wei-Hua[†]

(Center for Optoelectronics Materials and Devices, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

(Received 7 August 2009; revised manuscript received 1 September 2009)

Abstract

Cu/TiO_x composite films have been deposited by RF magnetron sputtering at room temperature. The chemical components and structures of the Cu/TiO_x composite films have been characterized by X-ray diffractometer (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), UV-vis spectroscopy and water contact angel measurement. It is found that the titanium presents in the form of Ti³⁺ before and after annealing. The results of UV-vis spectroscopy show the visible light absorption features of Cu/TiO_x composite films with the absorption edge at about 600 nm. Contact angle results indicate that the Cu/TiO_x films are hydrophilic, which is attributed to the added Cu.

Keywords: Cu/TiO_x composite films, RF magnetron sputtering, X-ray photoelectron spectroscopy, hydrophilicity

PACC: 8160H, 8115, 8280P, 7820

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 60571029 and 50672088), the Ministry of Education of Zhejiang Province (Grant No. Y200806012) and the Innovative Youth Team of Natural Science Foundation of Zhejiang Province (Grant No. R4090058).

[†] Corresponding author. E-mail: whtang@zstu.edu.cn