

钴离子注入对二氧化钛晶体的结构和光学性能的影响*

李天晶¹⁾ 李公平^{1)2)†} 马俊平¹⁾ 高行新¹⁾

1) (兰州大学核科学与技术学院, 兰州大学磁学与磁性材料教育部重点实验室, 兰州 730000)

2) (山东大学晶体材料国家重点实验室, 济南 250001)

(2010年8月28日收到; 2011年2月18日收到修改稿)

采用离子注入法制备了钴离子掺杂的金红石相 TiO₂ 样品; 离子注入能量、注量分别为 40 keV ($1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$), 80 keV (5×10^{15} , 1×10^{16} , 5×10^{16} , $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$), 120 keV ($1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$). 通过 XRD, XPS 和 UV-Vis 等手段对掺杂前后样品的结构和光学性能进行了表征, 分析了掺杂元素在金红石 TiO₂ 中的存在形式. XRD 测试表明随着注入能量的增加晶体的损伤程度增加. UV-Vis 测试表明掺杂后所有样品在可见光区的吸收增强; 并且随着注量的增加, 注量为 $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 到 $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ 范围内注入样品的光学带隙逐渐变小.

关键词: 钴, 二氧化钛, 离子注入, 掺杂

PACS: 61.72.-y

1. 引言

TiO₂ 在自然界中有 3 种晶型, 分别为金红石, 锐钛矿和板钛矿. 在其晶胞结构中每个氧离子相邻 3 个钛离子, 而钛离子位于相邻的 6 个氧离子所形成的八面体中心. 这 3 种晶型的主要差别是八面体内部扭曲和相互连接方式不同. 自从 1972 年 Fujishima 等报道了 TiO₂ 的电极催化实验^[1] 以来, TiO₂ 以其独特的物理和化学特性引起广大科研工作者的重视. 金红石 TiO₂ 的能带间隙为 3.02 eV, 在紫外光照射下将其电子由价带激发到导带而形成电子-空穴对, 进而分别与环境中的氧分子及水分子产生反应, 形成氢氧自由基, 并将表面的吸附物质进行氧化或还原, 可分解环境中的有害有机化合物转化成无害物质, 对于许多反应均有很好的催化效果; 为了扩展 TiO₂ 的光吸收范围和提高光催化活性, 常用的改性手段有过渡金属掺杂、非金属离子掺杂、贵金属沉积、染料敏化、复合半导体等几种形式^[2-14]. 虽然现在针对 TiO₂ 的掺杂以扩展光吸收

范围和提高光催化性能的报道比较多, 但大部分的掺杂主要是在纳米 TiO₂ 薄膜或锐钛矿 TiO₂ 基体中进行的掺杂, 而不同的研究小组由于制备方法、掺杂的手段及实验设备的不同, 所得的实验结果有较大差异. 鉴于以上情况, 我们利用不同能量、不同注量的钴离子 (Co⁺) 注入金红石 TiO₂ (001) 单晶片. 用 TRIM (the transport of ions in matter) 程序进行了损伤模拟, 以及注入后钴离子在金红石 TiO₂ 基体中的分布. 实验上研究了不同注入能量、注量对 TiO₂ 的晶体结构和紫外-可见光吸收的影响.

2. 实验

本实验是以厚 0.5 mm 和大小为 10 mm × 10 mm 单面抛光的高质量单晶 TiO₂ (001) 作为衬底 (由 Germany MaTeck 提供). 选用 Co 离子作为离子源, 在室温下用离子注入法将 Co 离子注入 TiO₂ 晶体的抛光面. 注入是在中国科学院半导体研究所的离子注入机上完成的. 离子注入能量 40—120 keV, 注入剂量为 5×10^{15} — $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$. 我们采用 SRIM2008

* 兰州大学磁学与磁性材料教育部重点实验室开放课题 (批准号: LZUMMM201012)、山东大学晶体材料国家重点实验室基金 (批准号: KF0901)、教育部春晖计划 (批准号: Z2008-1-62023)、教育部留学回国人员科研启动基金和兰州大学中央高校基本科研业务费专项基金 (批准号: 860452) 资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: ligp@lzu.edu.cn

(The Stopping and Range of Ions in Matter) 程序中的 TRIM 子程序进行了注入过程的模拟. 得到不同能量不同注量的 Co 离子注入 TiO₂ 后, 注入离子在其中的分布. 计算时取金红石 TiO₂ 的密度 $\rho = 4.25 \text{ g/cm}^3$, Ti 和 O 的移位阈能 E_d 分别为 130 eV, 65 eV^[15]. 从图 1 中可知, 注入能量相同时, Co 离子的分布大致相同, 均在深度约 40 nm 处达到数密度最大值, 而浓度随注量的增加而增加. 在注量相同的情况下, 随着注入能量的增加, Co 离子的平均射程在增大(见图 2).

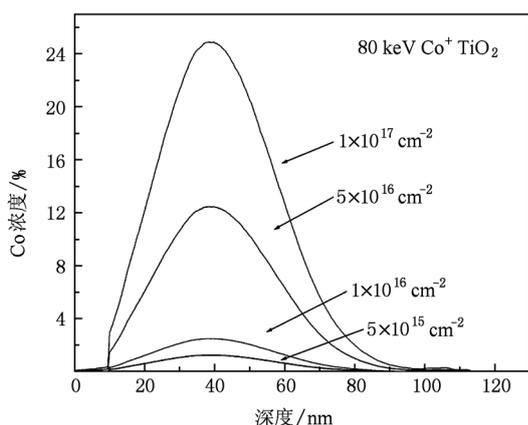


图 1 不同注量注入后 Co 离子在 TiO₂ 的浓度分布

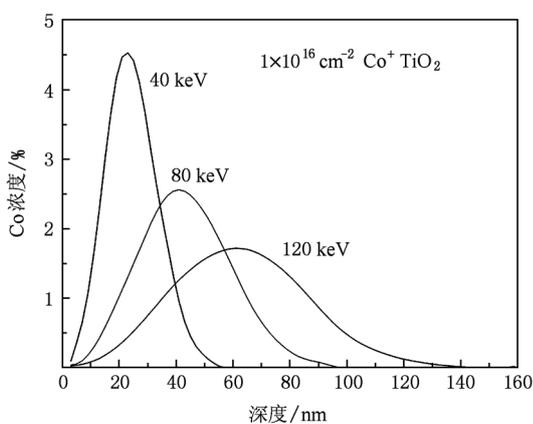


图 2 不同能量注入后 Co 离子在 TiO₂ 的浓度分布

样品制备完成后通过 X 射线光电子能谱 (XPS)、X 射线衍射 (XRD)、紫外-可见漫反射光谱 (UV-Vis) 等手段对掺杂前后样品的结构和光学性能进行了表征. XPS 测试中采用 Mg ($K_{\alpha 1}$) X 射线作为激发源, 由于表面污染, 用氩离子枪对样品表面进行了刻蚀, 刻蚀时间约为 5 s. XRD 谱测定时选用的 X 射线辐射源为 Cu $K\alpha$ ($\lambda = 0.15406 \text{ nm}$), 工作

电压和电流分别为 40 kV 和 60 mA, 步长为 0.02° , 扫描速度 $20^\circ/\text{min}$, 扫描范围为 $20^\circ-80^\circ$. 光学性能表征采用的是 Shimadzu UV2550 型紫外-可见分光光度计. 由于我们制备的样品是半透明至不透明固体样品, 因此我们通过积分球附件利用反射谱法测量光吸收. 紫外-可见光分别用氙灯和卤钨灯作为光源, 测量波长范围 200—800 nm.

3. 实验结果和讨论

图 3 中, 样品 1[#], 2[#], 3[#] 和 4[#] 分别对应注入能量为 80 keV, 注量为 $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$, $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$, $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ 的掺杂样品; 谱图中 $2\theta = 62.5^\circ$ 的衍射峰是金红石相 TiO₂ 的 (002) 特征峰. 样品 1 和样品 2 的 XRD 谱中出现 $2\theta = 65.2^\circ$ 的衍射峰, 经过与标准卡片对比可知该峰与 Co(413) 晶相匹配, 表明注入样品中可能存在 Co 金属的纳米颗粒. 而对离子注入量更高的 3[#], 4[#] 样品, 却没有观察到这一现象, 这可能与衬底温度过高有关. 在离子注入过程中, 随着注量增加基片温度不断升高, 使形成的颗粒分解扩散到了晶格间隙中. 图 4 为 TiO₂ 晶体和相同注量不同能量的 Co 离子注入 TiO₂ 晶体后的 XRD 谱. 注入能量为 40 keV 时其 XRD 图谱与纯的 TiO₂ 的 XRD 图谱基本相同, 说明在该能量点的注入对晶体结构影响很小. 在注入能量为 80 keV 和 120 keV 时, 金红石相 TiO₂ 的 (002) 衍射峰均出现了展宽, 说明在这两个能量点注入对晶体造成了一定程度的损伤. 我们用 SRIM 程序的全损伤级联计算模拟了注入引起的损伤, 计算时程序跟踪每一个反冲核直到它们的能量低于靶原子的位移阈能, 图 5 所示为注入后二氧化钛损伤分布. 从图中可以看出 0—10 nm 范围内 TiO₂ 的损伤较小, 这是由于 Co 离子在刚进入 TiO₂ 的时候速度比较大, 与靶原子的作用主要是与电子的非弹性碰撞为主, 因此在表面 10 nm 范围内主要表现为离化或振动热效应, 产生很少的移位原子. 在深度大于 10 nm 损伤近似呈高斯分布, 当离子在靶内逐渐慢化后, 离子与靶原子的作用主要是核间的弹性碰撞, 入射离子将靶原子敲出晶格形成空位-间隙原子对即弗兰克尔对 (Frenkel-Pair), 同时部分 Co 离子占据 Ti 原子位置形成取代缺陷. 在 TiO₂ 中产生的损伤计为

$$\text{移位数 (DISP)} = \text{空位 (VAC)}$$

$$+ \text{取代}(\text{REPLA}) \\ \text{空位数}(\text{VAC}) = \text{间隙}(\text{INTER}) - \\ + \text{透射}(\text{T}).$$

因为我们的样品厚度均是 0.5 mm 的, 在 40—120 keV 的 Co 离子是不能够穿透的, 透射几乎为 0; 同时溅射而离开基体的原子是极少的, 可以不予以考虑, 因此离子注入产生的缺陷主要以间隙和取代为主。

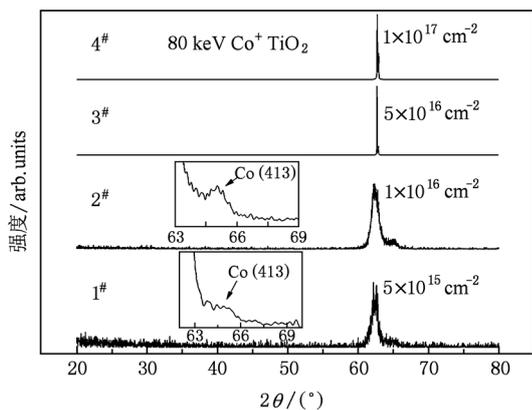


图 3 不同注量样品的 XRD 谱

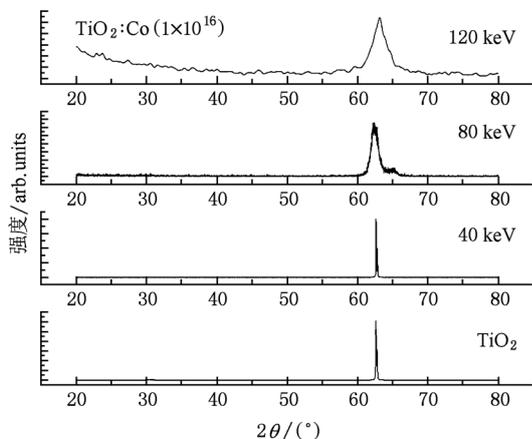


图 4 不同注入能量样品的 XRD 谱

由于在 2# 样品的 XRD 谱中出现 $2\theta = 65.2^\circ$ 的衍射峰, 这可能是由注入的 Co 离子在晶体中形成金属团簇而引起的, 为了确定 Co 离子在 TiO_2 晶体中的存在形式, 我们对 2# 样品作了 XPS 分析. 图 6 所示为注入样品的 Co-2p 的芯能级谱. Co-2p_{3/2} 峰和 Co-2p_{1/2} 峰位置分别在 778.39 eV 和 793.48 eV, 两峰位的能量差为 15.09 eV. 与 XPS 手册上的标准图谱比较可知, 注入样品中的 Co 呈零价态. XPS 测试表明注入样品中有 Co 金属纳米颗粒存在, 进一步

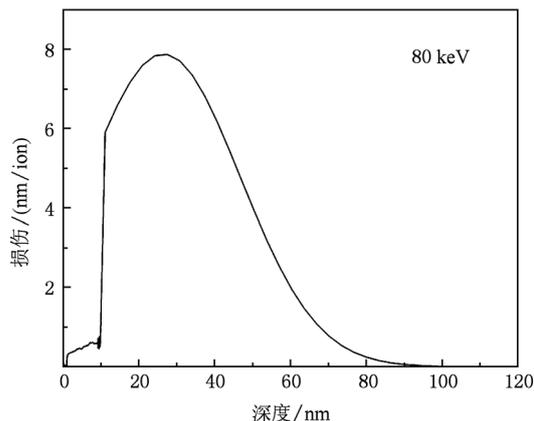


图 5 SRIM 模拟 80 keV Co 离子注入 TiO_2 后的损伤分布

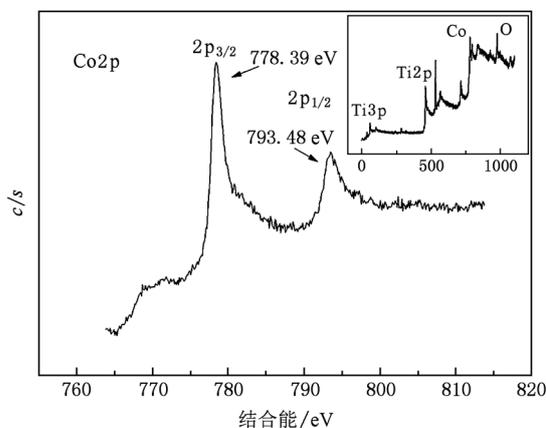


图 6 2# 样品的 XPS 谱 (注入剂量为 $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$, 注入能量为 80 keV)

验证了 XRD 的测试结果. Co 金属纳米团簇的形成与离子注入过程有关. 在离子注入过程中, 钴离子和靶核及其束缚电子发生库仑散射, 与远离靶核的自由电子发生碰撞, 使入射 Co 离子得到电子而呈电中性, 逐渐损失能量后, 多个钴原子聚集在一起形成钴团簇, 随着原子数的增多, 进一步形成微晶.

图 7 为 TiO_2 晶体和注入样品的 UV-Vis 谱, 我们发现随着注量增加, 1#—4# 样品在可见光区的吸收逐渐加强, 此外注量为 $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ 样品的 UV-Vis 谱中吸收边几乎不能辨认, 说明这个注量点样品的能带结构可能被破坏. 从 TiO_2 晶体的吸收谱中可以看出它在紫外光区的吸收要比可见光区的吸收强; 吸收边在 410 nm (3.02 eV) 附近, 与其带隙一致, 这是由价带电子激发到导带形成的. 430—600 nm 范围的吸收与注入后晶体中出现了 $[\text{Ti}^{3+} - \text{O}_v]$ 缺陷有关; 600—800 nm 间的吸收带, 可能是由

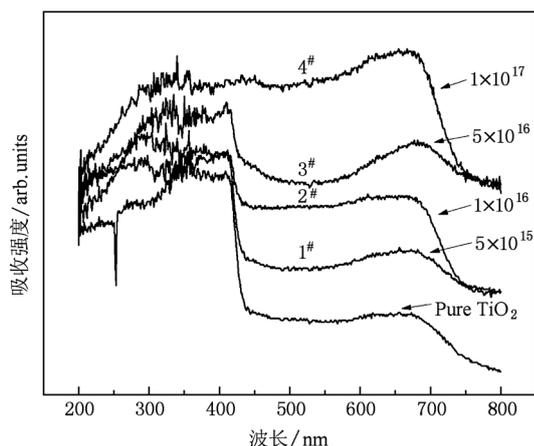


图7 80 keV Co⁺注入金红石 TiO₂ 的 UV-Vis 谱

于低自旋 Ti³⁺ 处于八面体配位场中,从而使其 3d 轨道能级分裂,在光照射下出现 ¹A_{1g} → ¹T_{2g} 的跃迁有关. 二氧化钛的光学带隙 E_g 值可以根据线性区的关系式进行计算:

$$[F(R) \times h\nu]^n = K(h\nu - E_g), \quad (3)$$

其中 Kublka-Munk 函数

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R}. \quad (4)$$

吸光度 A 与反射率 R 有如下关系:

$$A = \lg \frac{1}{R}. \quad (5)$$

K 是与半导体材料性质有关的常数, hν 是光子的能量,对于直接带隙半导体, n = 1/2; 对于间接带隙半导体, n = 2. 对于金红石 TiO₂ 来说,大量的研究表明 n = 1/2 时的计算结果与实验得到的曲线吻合得更好,因此,本文采用 n = 1/2 (直接带隙半导体) 进行计算. 根据(3) 式我们计算得到吸收谱中 [F(R) × hν]^{1/2} 与光子能量 hν 的关系 (见图 8). 由于注量为 1 × 10¹⁷ cm⁻² 样品的 UV-Vis 谱的吸收边的线性区几

乎没有,所以无法计算其光学带隙. 通过对线性区延长与横坐标相交,交点的能量值即为样品的光学带隙. 从计算结果中可以看出随着注量的增加,二氧化钛的光学带隙逐渐变小. 由于在离子注入过程中,会产生晶体缺陷和 Co 原子对晶格中 Ti 原子的替代,因此光学带隙的变化可能与注入产生的缺陷和部分晶格原子被注入离子替代有关.

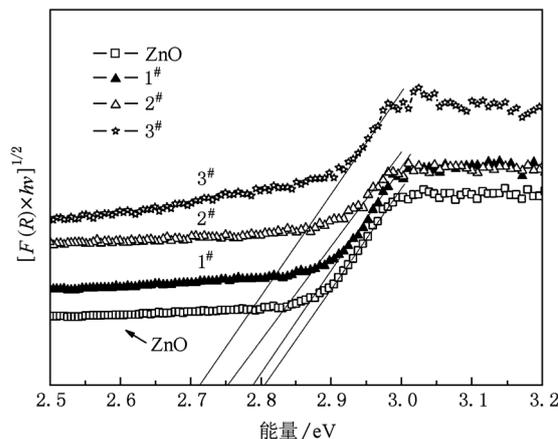


图8 [F(R) × hν]^{1/2} 与光子能量 hν 的关系

4. 结 论

我们采用离子注入法制备了 Co 离子掺杂的金红石相 TiO₂ 单晶样品. XRD 和 XPS 测试表明随着注入能量增加晶体的损伤程度增加,并且在注量为 5 × 10¹⁵ cm⁻², 1 × 10¹⁶ cm⁻² 的样品中有 Co 金属纳米颗粒存在. UV-Vis 测试发现注量为 1 × 10¹⁷ cm⁻² 样品的能带结构被破坏;并且随着注量的增加,所有样品在可见光区的吸收逐渐增强;注量为 5 × 10¹⁵ cm⁻² 到 5 × 10¹⁶ cm⁻² 范围内注入样品的光学带隙逐渐变小.

[1] Fujishima A, Honda K 1972 *Nature* **238** 37
 [2] Jaewon P, Lee J Y, Cho J H 2006 *J. Appl. Phys.* **100** 113534
 [3] Asahi R, Morikawa T, Ohwa T W, Aoki K, Taga Y 2001 *Science* **293** 269
 [4] O'Regan B, Gratzel M 1991 *Nature* **353** 737
 [5] Irie H, Watanabe Y, Hashimoto K 2003 *J. Phys. Chem. B* **107** 5483
 [6] Umebayashi T, Ymaki T, Itoh H, Asai K 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 454
 [7] Nguyen H H, Joe S, Awatef H 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 2602
 [8] Shutthanandan V, Thevuthasan S, Droubay T, Heald S M, Engelhard M H, McCreedy D E, Chambers S A, Nachimuthu P, Mun B S 2006 *Nucl. Instr. and Meth. B* **242** 198
 [9] Heng T S, Chen J S, Yasui N 2006 *J. Appl. Phys.* **99** 086101
 [10] Wang Z J, Tang J, Chen Y X, Spinu L, Zhou W L, Tung L D 2004 *J. Appl. Phys.* **95** 7384
 [11] Hou Q Y, Zhang Y, Zhang T 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 1862 (in Chinese) [侯清玉, 张跃, 张涛 2008 物理学报 **57** 1862]

- [12] Lin F, Zheng F W, Quyang F P 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 193
(in Chinese) [林峰、郑法伟、欧阳方平 2009 物理学报 **58** 193]
- [13] Zhang L, Deng N, Ren M, Dong H, Chen P Y 2007 *Chin. Phys.* **16** 1440
- [14] Ding P, Liu F M, Yang X A, Li J Q 2008 *Chin. Phys. B* **17** 721
- [15] Thomas B S, Marks N A, Devanathan 2005 *Nucl. Instr. and Meth. B* **239** 191

Effect of Co^+ implantation on structural and optical properties in single-crystal TiO_2 *

Li Tian-Jing¹⁾ Li Gong-Ping^{1)2)†} Ma Jun-Ping¹⁾ Gao Xing-Xin¹⁾

1) (School of Nuclear Science and Technology, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

2) (State key Laboratory of Crystal Material, Shandong University, Jinan 250001, China)

(Received 28 August 2010; revised manuscript received 18 February 2011)

Abstract

Ion implantation technique is used for doping Co^+ to single crystal TiO_2 (001). The implanted energies and the fluences of Co^+ are 40keV and $1 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$; 80 keV and 5×10^{15} , 1×10^{16} , 5×10^{16} , $1 \times 10^{17} \text{cm}^{-2}$; 120 keV and $1 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$, respectively. And then, the structural and the optical properties of all samples are characterized by using X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), X-ray powder diffraction (XRD), UV - Vis diffuse reflectance spectroscopy (UV-Vis DRS), and these impurities in implanted samples are also analyzed. From the XRD spectra of implanted samples we observe that the greater damage is caused with the increase of the kinetic energy of incident ions. UV - Vis diffuse reflectance spectroscopy measurement shows that the absorbance of visible band is enhanced in all the implanted samples, and the optical band gap decreases with implanted ion fluence increasing from $5 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$ to $5 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$.

Keywords: Co, TiO_2 , ion implantation, doped

PACS: 61.72.-y

* Project supported by the Lanzhou University Key Laboratory for Magnetism and Magnetic Material of the Education Ministry of China (Grant No. LZUMMM201012), the Open Project of State Key laboratory of Crystal Material, Shandong University of China (Grant No. KF0901), the Project of Spring plan, Ministry of Education of China (Grant No. Z2008-1-62023), the Scientific Research Staring Foundation for the Returned Overseas Chinese Scholars, Ministry of Education of China, and the Special Fund of Lanzhou University from the Fundamental Research Funds for the Central Universities of China (Grant No. 860452).

† Corresponding author. E-mail: ligp@lzu.edu.cn