

O₂ 流量对磁控溅射 N 掺杂 TiO₂ 薄膜成分及晶体结构的影响*

丁万昱^{1)2)†} 王华林¹⁾ 巨东英³⁾ 柴卫平¹⁾

1) (大连交通大学材料科学与工程学院, 辽宁省教育厅光电材料与器件工程研究中心, 大连 116028)

2) (大连理工大学三束材料改性教育部重点实验室, 大连 116028)

3) (埼玉工业大学材料科学与工程学院, 日本 埼玉 369-0293)

(2010年4月1日收到; 2010年5月24日收到修改稿)

利用直流脉冲磁控溅射方法在室温下通过改变 O₂ 流量制备具有不同晶体结构的 N 掺杂 TiO₂ 薄膜, 利用台阶仪、X 射线光电子能谱仪、X 射线衍射仪、紫外-可见分光光度计等设备对薄膜沉积速率、化学成分、晶体结构、禁带宽度等进行分析. 结果表明: 所制备的薄膜元素配比约为 TiO_{1.68±0.06}N_{0.11±0.01}, N 为替位掺杂, 所有样品退火前后均未形成 Ti-N 相结构, N 掺杂 TiO₂ 薄膜的沉积速率、晶体结构等主要依赖于 O₂ 流量. 在 O₂ 流量为 2 sccm 时, N 掺杂 TiO₂ 薄膜沉积速率相对较高, 薄膜为非晶态结构, 但薄膜内含有锐钛矿 (anatase) 和金红石 (rutile) 相晶核, 退火后薄膜呈 anatase 和 rutile 相混合结构, 禁带宽度仅为 2.86 eV. 随着 O₂ 流量的增加, 薄膜沉积速率单调下降, 退火后样品禁带宽度逐渐增加. 当 O₂ 流量为 12 sccm 时, 薄膜为 anatase 相择优生长, 退火后呈 anatase 相结构, 禁带宽度为 3.2 eV. 综合本实验的分析结果, 要在室温条件下制备晶态 N 掺杂 TiO₂ 薄膜, 需在高 O₂ 流量 (> 10 sccm) 条件下制备.

关键词: N 掺杂 TiO₂ 薄膜, 磁控溅射, 化学配比, 晶体结构

PACS: 81.15.Cd, 61.05.ep, 82.80.Pv, 81.10.Aj

1. 引言

TiO₂ 薄膜是一种很有发展前途的无机功能材料, 具有优越的光学、电学和化学等性能, 尤其是具有特殊的光催化性能^[1-5]. 自 Fujishima 和 Honda^[1] 于 1972 年发现受辐射 TiO₂ 表面能发生水的持续氧化还原反应以来, 人们对 TiO₂ 薄膜的光催化特性进行了大量研究^[1-5]. 然而, 由于 TiO₂ 的带隙较大 (金红石 (rutile) 相和锐钛矿 (anatase) 相 TiO₂ 的带隙分别为 3.0 和 3.2 eV), 纯 TiO₂ 只能在紫外光范围内被激发产生光催化效应, 这大大降低了 TiO₂ 作为光催化剂的应用范围. 在 TiO₂ 内进行掺杂可改变其禁带宽度, 这样可有效地调节 TiO₂ 结构中的电子在可见光波段吸收光子能量^[6,7], 因此, 元素掺杂 TiO₂ 的制备成为新的研究热点. 有研究者发现, 在 anatase 相 TiO₂ 中掺杂 N 能使 TiO₂ 的禁带宽度变小, 引起

红移效应, 因此 N 掺杂 TiO₂ 成为可见光光催化剂的首选^[8]. 目前, N 掺杂 TiO₂ 薄膜制备方法很多, 如溶胶-凝胶法、液相沉积法、化学气相沉积法、物理气相沉积法等^[9-12]. 这些方法或者需要高温沉积, 或者需要后期高温退火, 才能够得到晶态 N 掺杂 TiO₂ 薄膜. 这一方面增加了制备成本, 另一方面也限制了 N 掺杂 TiO₂ 的应用范围, 如无法在不耐高温的有机聚合物表面制备晶态 N 掺杂 TiO₂ 薄膜. 所以, 探讨如何在室温下直接制备晶态 N 掺杂 TiO₂ 薄膜具有重要的实际应用意义.

本文利用直流脉冲磁控溅射方法, 在室温条件下, 通过改变 O₂ 流量制备不同结构、性能的 N 掺杂 TiO₂ 薄膜, 分析 N 掺杂 TiO₂ 薄膜晶体结构随 O₂ 流量的变化关系, 并探讨了 N 掺杂 TiO₂ 薄膜的成核和生长机理, 为进一步推广 N 掺杂 TiO₂ 薄膜的应用范围提供实验基础和理论依据.

* 大连理工大学三束材料改性教育部重点实验室开放课题 (批准号: DP1050901) 资助的课题.

† E-mail: dwysd@djtu.edu.cn

2. 实验

本实验利用自行研发的直流脉冲磁控溅射系统制备 N 掺杂 TiO₂ 薄膜,关于该系统的详细描述请参阅文献[13,14]. 在实验中采用载波片为基片,依次经过丙酮、酒精、去离子水超声清洗,各 10 min,然后经 N₂ 吹干,最后固定在载物台上. 溅射靶材选取纯度为 99.99% 的金属 Ti 靶,工作气体为高纯 O₂ (99.999%), 高纯 Ar (99.999%), 高纯 N₂ (99.999%). 在实验过程中,真空室的本底真空固定为 2.0×10^{-3} Pa; Ar 和 N₂ 流量分别固定为气体标准状态下 20 sccm 和 30 sccm (1 sccm = 1 mL/min); 溅射气压为 0.6 Pa. 具体实验参数为 O₂ 流量为 2—12 sccm; 沉积时间为 120 min; Ti 靶溅射功率为 400 W; 直流脉冲电源频率为 100 kHz; 翻转时间为 1.0 μ s.

在对薄膜进行表征时,利用 Dektak 6M 型台阶仪对薄膜厚度进行测试. 利用 Quatum 2000 型 X 射线光电子能谱仪 (XPS) 对样品进行成分分析. 测试条件为: 系统本底真空 2.0×10^{-7} Pa; X 射线源为 Al K α 射线 ($h\nu = 1486.6$ eV); 入射角度 45°; 全谱测试步长 1 eV; 高分辨谱测试步长 0.2 eV; 离子枪加速电压 2 keV, 入射角度 45°, 溅射速率 1—2 nm/min; 利用表面污染 C1s 峰位为 284.6 eV 进行谱线校正. 利用 Rint 2500 VHF + PC 型 X 射线衍射 (XRD) 系统对 N 掺杂 TiO₂ 薄膜晶体结构进行测试,测试参数为加速电压 40 kV, 电流 300 mA, 测试速度 2°/min, 步长 0.2°. 利用 U3310 型紫外-可见分光光度计对 N 掺杂 TiO₂ 薄膜透光性能进行测试,测试范围 320—800 nm, 步长 2 nm.

3. 结果与讨论

3.1. 生长速率

利用 Dektak 6M 台阶仪对 N 掺杂 TiO₂ 薄膜厚度进行测试,通过薄膜厚度对沉积时间的计算可得出薄膜的生长速率. 图 1 给出了薄膜生长速率与 O₂ 流量关系曲线. 由图 1 可知,在 O₂ 流量 2 sccm 时,薄膜生长速率为 3.02 nm/min; 随着 O₂ 流量的增加,薄膜的生长速率单调降低,当 O₂ 流量增加至 12 sccm 时,薄膜的生长速率降低至 0.82 nm/min. 产生

这种现象的主要原因为,在 O₂/Ar/N₂ 混合等离子体中,等离子体空间中的 Ti 主要来源于 Ar⁺ 对 Ti 靶的溅射^[15-17]. 由于 O 原子活性较高,很容易与溅射出的 Ti 原子结合形成 TiO 化合物. 随着 O₂ 流量的增加,在 Ti 靶表面,越来越多的 Ti 原子与 O 原子结合形成 TiO 化合物,并重新沉积到 Ti 靶表面. 我们知道, TiO 陶瓷的溅射率远低于金属 Ti 的溅射率. 因此,随着 O₂ 流量的增加, Ti 靶表面沉积的 TiO 化合物逐渐增加,这将导致 Ti 靶的溅射率逐渐降低,进而导致薄膜的生长速率逐渐降低. 由生长速率测试结果可知, O₂ 流量是影响 N 掺杂 TiO₂ 薄膜生长的重要因素.

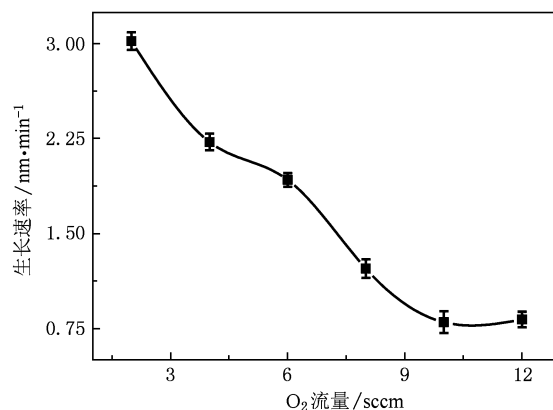


图 1 N 掺杂 TiO₂ 薄膜生长速率随 O₂ 流量变化曲线

3.2. 成分分析

为分析 N 掺杂 TiO₂ 薄膜的成分,我们对样品进行了 XPS 测试. 图 2 为 O₂ 流量 2 sccm 时样品的表面 XPS 全谱. 从图 2 中可以看出,薄膜表面主要含有 Ti, O, C, 及微量 N, 其中 Ti, O, N 主要来自溅射靶材和反应气体. 由于薄膜沉积过程中没有引入 C, 所以我们认为 C 主要来自样品暴露于大气后吸附的有机污染,或在进行 XPS 测试过程中吸附的有机污染. 为进一步了解样品所含元素的具体信息,我们对样品所含元素进行了高分辨 XPS 测试,同时对各元素沿深度分布进行测试. 图 2 内插图给出了 C1s, N1s 在不同深度处的高分辨 XPS 谱,从图 2 内插图可以看出, C 元素主要集中在样品表面,在样品内部, C 含量几乎为零,这也验证了我们前面关于 C 元素来源的推测, C 元素主要来自样品暴露于大气后吸附的有机污染,或在进行 XPS 测试过程中吸附的有机污染,并非样品本身所含有. 同时,从图 2 内插

图也可看出,在样品表面和内部,N1s峰具有不同的峰位,N1s峰位的变化,表明N在样品表面和内部具有不同的化学态.在样品内部,N1s峰位为396.2 eV,由XPS手册可知^[18],此时N以Ti—N键形式存在于薄膜中,即在薄膜生长过程中,沉积到薄膜生长表面的N直接与Ti结合,替位掺杂形成Ti—N键.然而在样品表面,N1s峰位为401.8 eV,通过XPS手册可知^[18],此时N元素主要形成N—O键结构.这是因为样品表面暴露于大气条件下,由于O元素具有较高的活性,表面部分N垂悬键在室温下即可与O元素结合形成N—O键.同时,样品表面部分Ti—N键也可以在室温下被氧化,形成Ti—N—O或Ti—O—N结构.这两种因素综合导致样品表面N元素的化学态由Ti—N键变化为N—O键.但是,由于N掺杂TiO₂薄膜结构致密,空气中的O难以渗透到薄膜内部,所以氧化现象仅发生在样品表面,薄膜内部的N始终保持Ti—N键化合态.

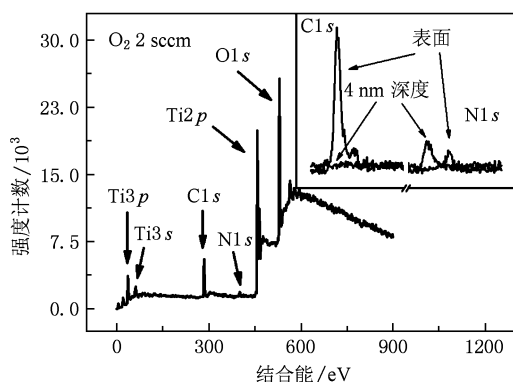


图2 N掺杂TiO₂薄膜表面XPS全谱 内插图为不同深度处C1s,N1s高分辨XPS谱 (O₂流量为2 sccm)

为了解样品中Ti,O各自的化合态,我们对样品的Ti2p,O1s进行了高分辨XPS测试.图3给出了Ti2p,O1s在不同深度处的高分辨XPS谱,从图3可以看出,在样品表面和内部,Ti2p高分辨XPS谱线峰位、峰形都发生明显变化.在样品表面,Ti2p_{3/2}和Ti2p_{1/2}的峰形左右对称且半高宽较小,表明样品表面Ti元素的化学键结构单一.同时,在样品表面,Ti2p_{3/2}和Ti2p_{1/2}的峰位分别为458.4和464.1 eV,强度比约为2:1,通过XPS手册对比可知^[18],样品表面Ti为Ti⁴⁺,形成TiO₂结构.而样品内部,Ti2p_{3/2}和Ti2p_{1/2}峰强度明显降低且峰位向低结合能方向偏移,Ti2p_{3/2}和Ti2p_{1/2}的峰形严重展宽,半高宽增大,峰形变得不对称,这表明样品内部Ti并非单一化学

键结构,而是多化学键混合结构.Ti2p的峰形、峰位在样品表面处发生变化,可以解释为如下原因:首先,在TiO₂沉积过程中,会有部分Ti元素未充分氧化,因此在样品内部Ti以TiO₂,Ti₂O₃,TiO等混合形式存在,即Ti为多化学键混合结构;其次,在样品表面,由于空气中的O元素活泼性较高,因此样品表面未被完全氧化的Ti在空气中可自发发生氧化现象,形成完全氧化的TiO₂结构;再次,在进行XPS测试时,为测得样品内部信息,需用Ar离子枪对样品进行溅射,以剥离表面原子层,在对样品表面进行Ar离子溅射过程中,由于Ar离子的溅射作用,将导致Ti元素化学态向低价态方向偏移.综合这三种因素,导致Ti2p的峰形、峰位在样品表面和内部有区别,但由于TiO₂薄膜结构致密,因此这种氧化现象只发生在样品表面,而样品内部Ti元素仍保持原始的多化学键混合结构.同时,通过比较O1s高分辨XPS谱可知,在样品表面和内部,O1s峰形没有发生明显变化,但是通过比较O1s峰位可发现,样品表面O1s峰位为528.7 eV,而样品内部O1s峰位为529.8 eV.O1s峰位的变化,表明O的化学键结构发生变化.由图2内插图可知,样品表面吸附大量的C元素,这些C一般以C,H,O有机化合物的形式存在,同时表面有一部分Ti与O结合成TiO₂结构,由于样品表面O元素存在两种化合态,因此峰位向低结合能方向偏移.而在样品内部,由于没有C污染,O只与Ti形成TiO化合物,所以O1s峰位为标准的Ti—O键的峰位,即529.8 eV.为准确标定样品中各元素的化学键结构,以后皆以样品内部XPS测试结果为准.

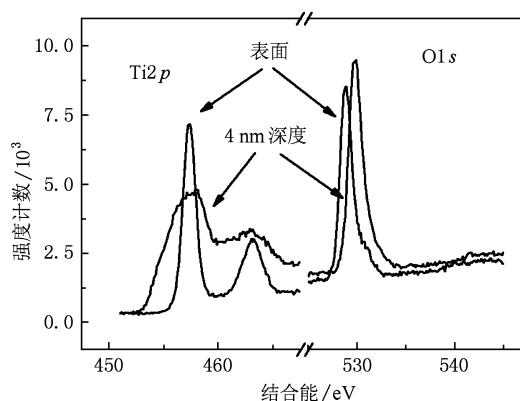


图3 Ti2p,O1s高分辨XPS谱 (O₂流量为2 sccm)

通过对不同样品的XPS全谱及各元素高分辨XPS谱的比较可知,在不同O₂流量条件下制备的薄膜样品,薄膜内部都只含Ti,O,N三种元素.为研究

O₂ 流量对样品元素配比的影响,我们对不同 O₂ 流量条件下制备的样品的 N1s, O1s, Ti2p 高分辨 XPS 谱峰面积进行计算,通过 XPS 手册^[18],利用各元素灵敏度因子对计算结果进行校正,最终得出样品的元素配比. 通过计算可知,在不同 O₂ 流量条件下制备的薄膜样品,薄膜内部元素配比略有变化,但比较可知,样品元素配比均在 TiO_{1.68±0.06}N_{0.11±0.01} 范围内,表明元素配比并不随 O₂ 流量的增加而变化,这种现象可以通过下述原因解释. 首先,由薄膜沉积理论可知^[15-17],假设 Ti 和 TiO₂ 都是纯物质,其反应活度值都为 1,同时, O₂ 的反应活度值为其分压 p ,在 Ti + O₂ → TiO₂ 过程中,自由能变化为 ΔG ,则在反应过程中有 $\Delta G = RT \ln p$,其中 R 为摩尔气体常量, T 为反应温度. 由文献^[15]可知,在 Ti + O₂ → TiO₂ 过程中,反应温度为室温时, ΔG 为 -800 kJ/mol 左右,通过计算可知,此时 O₂ 分压 p 仅为 1.0×10^{-100} Pa 左右. 而在本实验所有反应过程中, O 的平衡分压都大于 2.3×10^{-2} Pa. 因此,在室温条件下,利用 O₂/Ar/N₂ 混合气体反应溅射 Ti 靶时, Ti 具有明显的氧化倾向,在薄膜沉积速率较低的情况下,可以得到 TiO₂. 在本实验中, N 掺杂 TiO₂ 薄膜的沉积速率都低于 3.02 nm/min,即每 3 s 沉积一个原子层,在这种沉积速率下, Ti 具有明显的氧化倾向. 综合上述原因,样品中 O/Ti 比例为 1.7 左右,接近于 TiO₂ 的标准配比,并且 O/Ti 比例不随 O₂ 流量的增加而产生明显变化. 样品中 O/Ti 比例较标准值(2)有稍许偏差,这主要是由于在薄膜沉积过程中形成大量非晶结构,同时不可避免地会在薄膜中形成缺陷等结构,因此 O/Ti 比例较标准值有稍许偏差. 其次,由于我们在实验中通过向真空室内引入 N₂ 的方法,在薄膜中引入 N 原子,由于 N 原子的反应活性较低,只有 N⁺ 离子能与 Ti 原子结合形成 Ti—N 键,而其他粒子,如 N₂, N₂⁺, N 等,则较难与 Ti 发生化学反应. 通过文献^{[19]—[21]}可知,在 Ar/N₂ 混合等离子体中,如果 Ar/N₂ 流量比较高(>5),则等离子体中 N 主要以 N⁺ 形式存在;如果 Ar/N₂ 流量比较低(<3),则等离子体中 N 主要以 N₂⁺ 形式存在. 本实验中 Ar/N₂ = 0.67,因此等离子体中 N 主要以 N₂⁺ 形式存在,只含有少量的 N⁺ 离子. 由于 Ti 只能与 N⁺ 反应生成稳定的 Ti—N 键,加之 O 元素的活性远高于 N 元素,从靶材溅射出的 Ti 粒子优先与 O 元素结合形成 Ti—O 键,因此在本实验参数范围内,薄膜中 N 含量较低,仅为总原子数的 4% 左右. 本实

验的目的是制备 N 掺杂 TiO₂ 薄膜,通过 XPS 结果可知,在不同 O₂ 流量下制备的 N 掺杂 TiO₂ 薄膜,主要成分皆为 Ti, O, 而 N 仅为微量的替位掺杂元素.

3.3. XRD

为研究 O₂ 流量对 N 掺杂 TiO₂ 薄膜晶体结构的影响,我们对所制备的样品进行了 XRD 测试,结果如图 4 所示. 从图 4 中可以看出,当 O₂ 流量低于 6 sccm 时,所制备的 N 掺杂 TiO₂ 薄膜 XRD 图谱未显示出任何衍射峰,表明此时薄膜为非晶态结构. 当 O₂ 流量超过 10 sccm 时,所制备的 N 掺杂 TiO₂ 薄膜 XRD 图谱在 25.2°, 48.0°, 53.8°, 55.0° 处分别出现衍射峰,且衍射峰强度随 O₂ 流量的增加而增强. 通过与标准 TiO₂ 的 XRD 数据进行比较可知^[22], 这 4 个衍射峰分别对应 anatase 相(101), (200), (105), (211) 衍射峰. XRD 图谱表明,当 O₂ 流量超过 10 sccm 时, N 掺杂 TiO₂ 薄膜出现 anatase 相择优生长,薄膜呈现纳米晶结构. 我们分析,在低 O₂ 流量条件下,薄膜生长速率相对较高,因此薄膜生长表面成核速率高但是晶核难以长大,薄膜显示为非晶态结构. 随着 O₂ 流量的增加,薄膜生长速率逐渐降低,这将有利于沉积原子在薄膜生长表面迁移,释放自身能量,导致薄膜生长表面成核密度降低而晶核逐渐长大,因此薄膜逐渐由非晶态转变为晶态^[15]. 由于 anatase 相是 TiO₂ 的低温相,而 rutile 相为 TiO₂ 的高温稳定相,相比较而言, Ti, O 原子在薄膜生长表面较容易形成 anatase 相,而较难形成 rutile 相,因此随着 O₂ 流量的增加, N 掺杂 TiO₂ 薄膜逐渐形成 anatase 相择优生长. 通过对所有样品 XRD 谱线的比较可知,所制备的 N 掺杂 TiO₂ 薄膜并未显示出 TiN 化合物的衍射峰,表明所制备的薄膜中 N 并未

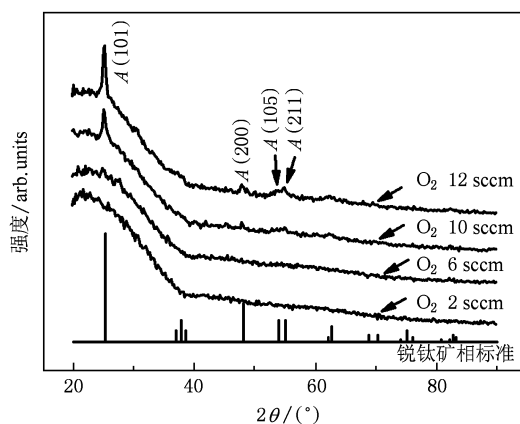


图 4 不同 O₂ 流量下制备的 N 掺杂 TiO₂ 薄膜 XRD 图谱

形成 TiN 等杂相, N 主要以替位掺杂方式进入 TiO₂ 晶格结构中. XRD 结果与前文中生长速率和薄膜成分分析结果相一致, 表明利用直流脉冲磁控溅射方法, 在高 O₂ 流量时可以在室温条件下直接沉积形成晶态 N 掺杂 TiO₂ 薄膜.

为进一步研究 N 掺杂 TiO₂ 薄膜的晶体结构, 我们对样品进行了退火处理, 退火条件为大气下 500 °C 退火 60 min. 图 5 为不同 O₂ 流量下制备的 N 掺杂 TiO₂ 薄膜退火后 XRD 图谱. 从图 5 中可以看出, 退火后的 N 掺杂 TiO₂ 薄膜, 在 O₂ 流量为 2 sccm 时, XRD 图显示有多个衍射峰, 经与标准 TiO₂ XRD 数据进行比较可知^[22,23], 此时薄膜为 anatase 相和 rutile 相混合生长, 其中 anatase 相为主要晶相. 随着 O₂ 流量的增加, XRD 图谱中 rutile 相衍射峰相对强度逐渐减弱, 表明薄膜中 rutile 相结构逐渐减少, 薄膜逐渐向 anatase 相转变. 样品退火后的 XRD 谱线中未显示出任何 TiN 相衍射峰, 表明所制备的薄膜中 N 并未形成 TiN 化合物, N 主要以替位掺杂的方式进入 TiO₂ 晶格结构中. 前文已分析, 在低 O₂ 流量条件下, 薄膜生长表面成核速率高, 因此成核随机性较大, 这导致 anatase 相晶核与 rutile 相晶核都将形成, 因此在退火过程中两种晶核同时长大, 退火后形成两种晶相的混合结构. 随着 O₂ 流量的增加, 薄膜逐渐由非晶态转变为 anatase 相择优生长, 因此薄膜中 anatase 相晶核含量增加, 退火后 anatase 相成为薄膜主要晶体结构. 退火结果进一步验证了 O₂ 流量对 N 掺杂 TiO₂ 薄膜生长模式及晶体结构的影响.

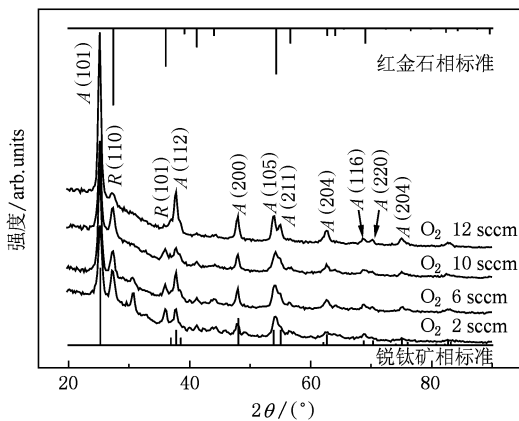


图 5 不同 O₂ 流量下制备的 N 掺杂 TiO₂ 薄膜退火后 XRD 图谱

通过 XRD 分析可知, 本实验在室温条件下可制备出结晶性能较好的 N 掺杂 TiO₂ 薄膜, 对于 N 掺杂

TiO₂ 薄膜, N 主要以替位掺杂方式进入 TiO₂ 晶格结构, 而并未形成 TiN 化合物的晶核. 在低 O₂ 流量条件下, 薄膜显示为非晶态结构. 随着 O₂ 流量的增加, 薄膜逐渐由非晶态转变为 anatase 相择优生长.

3.4. 禁带宽度

紫外-可见光谱是探测半导体能带结构的最直接简便的方法, 根据紫外-可见吸收边可以推算半导体的禁带宽度. anatase 相 TiO₂ 属于间接能隙半导体材料, 当光子能量 $h\nu > E_g$ 时, 其本征吸收系数 α 与光子能量 $h\nu$ 有如下关系^[24,25]:

$$(\alpha h\nu)^{1/2} = A(h\nu - E_g), \quad (1)$$

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{1}{T}\right), \quad (2)$$

其中 h 为普朗克常量, ν 为光子频率, A 为间接跃迁吸收常数, E_g 为薄膜禁带宽度, T 为透射率, d 为薄膜厚度. 根据 (1), (2) 式做 $(\alpha h\nu)^{1/2} - h\nu$ 图, 用直线拟合实验数据, 将直线延长至与横轴相交, 其交点的横坐标可近似为薄膜的禁带宽度 E_g ^[26]. 为研究 O₂ 流量对 N 掺杂 TiO₂ 薄膜禁带宽度的影响, 我们对不同 O₂ 流量时制备的 N 掺杂 TiO₂ 薄膜退火后进行 $(\alpha h\nu)^{1/2} - h\nu$ 曲线及切线计算, 如图 6 所示.

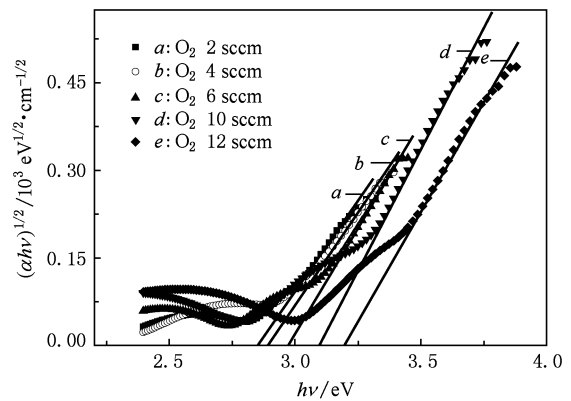


图 6 不同 N 掺杂 TiO₂ 薄膜退火后 $(\alpha h\nu)^{1/2} - h\nu$ 曲线

通过对图 6 中拟合形成的切线进行计算, 可得到不同 O₂ 流量时制备的 N 掺杂 TiO₂ 薄膜退火后禁带宽度, 结果如图 7 所示. 从图 7 中可以看出, 在 O₂ 流量为 2 sccm 时, 退火后 N 掺杂 TiO₂ 薄膜禁带宽度仅为 2.86 eV, 远低于 rutile 相 (3.0 eV) 和 anatase 相 (3.2 eV) TiO₂ 的禁带宽度. 随着 O₂ 流量的增加, 退火后 N 掺杂 TiO₂ 薄膜禁带宽度逐渐增大, 当 O₂ 流量为 12 sccm 时, N 掺杂 TiO₂ 薄膜禁带宽度增加至 3.2 eV, 与 anatase 相 TiO₂ 的禁带宽度相等. 退火

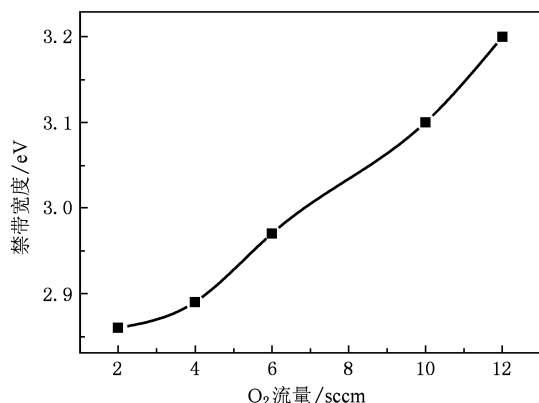


图7 退火后 N 掺杂 TiO₂ 薄膜禁带宽度随 O₂ 流量变化曲线

后 N 掺杂 TiO₂ 薄膜禁带宽度随 O₂ 流量变化趋势, 可由下述原因解释. 首先, 由 N 掺杂理论可知^[27,28], 掺杂 N 元素后, anatase 相 TiO₂ 导带主要由 N 原子 2p 轨道电子和 Ti 原子 3d 轨道电子共同构成, 同时, N 原子 2p 轨道电子与 Ti 原子 3d 轨道电子在导带区发生着强烈的相互关联作用, 导致 Ti 原子 3d 轨道上的电子向 N 原子 2p 轨道移动, 致使整个导带表现出向费米能级附近移动, 即 TiO₂ 禁带宽度变窄. 其次, 通过前面的讨论可知, 退火前样品成分均为 TiO_{1.68±0.06}N_{0.11±0.01}. 对于 O₂ 流量 2 sccm 的样品, 由于退火前样品为非晶结构, 含有 rutile 相和 anatase 相晶核, 替位掺杂的 N 均匀分布在非晶结构中. 在退火过程中, 非晶 TiO₂ 结构逐渐形成 rutile 相和 anatase 相结构, N 也同时替位掺杂进 rutile 相和 anatase 相结构, 退火后样品呈 rutile 相和 anatase 相混合结构. rutile 相禁带宽度本身较小, 加之 N 的掺杂作用使 anatase 相禁带宽度变窄, 这两种因素综合导致 O₂ 流量为 2 sccm 的样品退火后禁带宽度远小于标准值. 再次, 由前文可知, 随着 O₂ 流量的增加, 样品逐渐呈 anatase 相结构, N 逐渐由在退火过程中掺杂进 TiO₂ 晶格, 转变为在沉积过程中掺杂进 TiO₂ 晶格, 退火过程仅使 anatase 相 TiO₂ 结构逐渐长大, 退火后, 样品逐渐呈 anatase 相择优生长. 由于退火

后样品中 rutile 相结构逐渐减少, 同时退火导致 N 掺杂 anatase 相 TiO₂ 结构相对含量减少, 两种因素综合导致样品退火后禁带宽度逐渐增加, 在 O₂ 流量 12 sccm 时, 样品退火后禁带宽度增加至 3.2 eV, 与 anatase 相 TiO₂ 禁带宽度相等. 禁带宽度计算结果与 XRD 结果相符合, 共同表明, O₂ 流量是影响 N 掺杂 TiO₂ 薄膜性质的重要参数.

4. 结 论

本文采用直流脉冲磁控溅射方法在不同 O₂ 流量条件下制备 N 掺杂 TiO₂ 薄膜, 利用台阶仪、X 光子能谱、X 射线衍射仪、紫外-可见分光光度仪等设备对薄膜沉积速率、成分、晶体结构、禁带宽度等进行分析. 结果表明: 所制备的 N 掺杂 TiO₂ 薄膜成分主要为 Ti, O, N, 元素配比不随 O₂ 流量增加而变化, 薄膜内部元素配比约为 TiO_{1.68±0.06}N_{0.11±0.01}, 且样品退火前后均未形成 Ti-N 相结构. 同时, N 掺杂 TiO₂ 薄膜的沉积速率、晶体结构、禁带宽度等强烈依赖于 O₂ 流量. 在 O₂ 流量为 2 sccm 时, 薄膜沉积速率相对高, 薄膜为非晶态结构, 但薄膜内含有 anatase 相和 rutile 相晶核, 退火后薄膜呈 anatase 相和 rutile 相混合结构, 禁带宽度仅为 2.86 eV. 随着 O₂ 流量的增加, 薄膜沉积速率单调下降, 薄膜逐渐转变为 anatase 相结构, 退火后禁带宽度逐渐增加. 当 O₂ 流量为 12 sccm 时, TiO₂ 薄膜为 anatase 相择优生长, 退火后呈 anatase 相结构, 禁带宽度增加至 3.2 eV, 与 anatase 相 TiO₂ 禁带宽度相等. 综合本试验的结果分析, 要在室温条件下制备晶态 N 掺杂 TiO₂ 薄膜, 需在高 O₂ 流量 (>10 sccm) 条件下制备.

本文中部分测试表征在日本埼玉工业大学的支持下完成, 作者之一(丁万昱)在日本进行测试过程中受到日本文部科学省在埼玉工业大学设置的 Open Research Center 的研究经费支持, 在此表示衷心感谢.

- [1] Fujishima A, Honda K 1972 *Nature* **37** 238
 [2] Wasielewski R, Domaradzki J, Wojcieszak D, Kaczmarek D, Borkowska A, Prociow E L, Ciszewski A 2008 *Appl. Surf. Sci.* **254** 4396
 [3] Borrús A, Yanguas-Gil A, Barranco A, Cotrino A, González-Eliphe A R 2007 *Phys. Rev. B* **76** 235303

- [4] Tavares C J, Marques S M, Lanceros-Méndez S, Sencadas V, Teixeira V, Carneiro J O, Martins A J, Fernandes A J 2008 *Thin Solid Films* **516** 1434
 [5] Hu L H, Dai J, Liu W Q, Wang K J, Dai S Y 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 1115 (in Chinese) [胡林华、戴俊、刘伟庆、王孔嘉、戴松元 2009 物理学报 **58** 1115]

- [6] Shah I, Li W, Huang C P, Jung O, Ni C 2002 *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **99** 6482
- [7] Li W, Frenkel A I, Woicik J C, Ni C, Shah S I 2005 *Phys. Rev. B* **72** 155315
- [8] Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T, Aoki K, Taga Y 2001 *Science* **293** 269
- [9] Tavares C J, Marques S M, Viseu T, Teixeira V, Carneiro J O, Alves E, Barradas N P, Munnik F, Girardeau T, Rivière J P 2009 *J. Appl. Phys.* **106** 113535
- [10] Sui R H, Young J L, Berlinguette C P 2010 *J. Mater. Chem.* **20** 498
- [11] Yasunori T 2009 *Thin Solid Films* **517** 3167
- [12] Tomás S A, Luna-Resendis A, Cortés-Cuautli L C, Jacinto D 2009 *Thin Solid Films* **518** 1337
- [13] Ding W Y, Wang H L, Miao Z, Zhang J J, Chai W P 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 432 (in Chinese) [丁万昱、王华林、苗壮、张俊计、柴卫平 2009 物理学报 **58** 432]
- [14] Zhang C, Ding W Y, Wang H L, Chai W P, Ju D Y 2008 *J. Environ. Sci.* **21** 741
- [15] Tang W Z 2003 *The Theory and Technology of the Thin Film Production* (Beijing: Metallurgical Industry Press) (in Chinese) [唐伟忠 2003 薄膜材料制备原理、技术及应用 (北京:冶金工业出版社)]
- [16] Sugai H 2002 *Plasma Electronic Engineering* (Beijing: Science Press) p73 (in Chinese) [菅井秀郎 2002 等离子体电子工程学 (北京:科学出版社)]
- [17] Wang J Y 1993 *The Theory of Film Growth* (Wuhan: Huazhong University of Science and Technology Press) (in Chinese) [王敬义 1993 薄膜生长理论 (武汉:华中理工大学出版社)]
- [18] Moulder J F, Stickle W F, Sobol P E, Bomben K D 1995 *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy* (Minnesota: Physical Electronics Inc.)
- [19] Ding W Y 2007 *Ph. D. Dissertation* (Dalian: Dalian University of Technology) (in Chinese) [丁万昱 2007 博士学位论文 (大连:大连理工大学)]
- [20] Ding W Y, Xu J, Lu W Q, Deng X L, Dong C 2009 *Phys. Plasmas* **16** 053502
- [21] Ding W Y, Xu J, Lu W Q, Deng X L, Dong C 2010 *Thin Solid Films* **518** 2077
- [22] PCPDFWIN card number: 00-021-1272 (Version 2.1, Copyright 2000)
- [23] PCPDFWIN card number: 00-021-1276 (Version 2.1, Copyright 2000)
- [24] Meng L J, Andritschky M, Santos dos M P 1993 *Thin Solid Films* **223** 242
- [25] Hagfeldt A, Gratzel M 1995 *Chem. Rev.* **95** 49
- [26] Tauc J 1966 *Physica Status Solidi B* **15** 627
- [27] Xu L, Tang C Q, Dai L, Tang D H, Ma X G 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 1048 (in Chinese) [徐凌、唐超群、戴磊、唐代海、马新国 2007 物理学报 **56** 1048]
- [28] Peng L P, Xu L, Yin J W 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 1585 (in Chinese) [彭丽萍、徐凌、尹建武 2007 物理学报 **56** 1585]

Composition and crystal structure of N doped TiO₂ film deposited with different O₂ flow rates*

Ding Wan-Yu^{1)2)†} Wang Hua-Lin¹⁾ Ju Dong-Ying³⁾ Chai Wei-Ping¹⁾

1) (*Engineering Research Center of Optoelectronic Materials and Devices of Education Department of Liaoning Province, School of Materials Science and Engineering, Dalian Jiaotong University, Dalian 116028, China*)

2) (*Key Laboratory of Materials Modification by Laser, Ion and Electron Beams of Ministry of Education, Dalian University of Technology, Dalian 116028, China*)

3) (*Department of Material Science and Engineering, Saitama Institute of Technology, Fukay 369-0293, Japan*)

(Received 1 April 2010; revised manuscript received 24 May 2010)

Abstract

N doped TiO₂ films were deposited in direct current pulsed magnetron sputtering system at room temperature. We have studied the influence of O₂ flow rate on the crystal structure of deposited films by using stylus profilometer, X-ray photoelectron spectroscope, X-ray diffractometer, and ultraviolet-visible spectrophotometer. The results indicate that the growth behavior and crystal structure of N doped TiO₂ film is dominated by the O₂ flow rate. It was found that the chemical stoichiometry is close to TiO_{1.68 ± 0.06}N_{0.11 ± 0.01} for all film samples, in which the N mainly exists in substitutional doped state. When O₂ flow rate is 2 sccm (1 sccm = 1 mL/min), N doped TiO₂ film has amorphous structure with high growth rate, which contains both anatase phase and rutile phase crystal nucleuses. In this case, the film displays the mix-phase of anatase and rutile and the band gap is 2.86 eV after annealing treatment. The film growth rate decreases with increasing O₂ flow rate. After annealing treatment, the band gap of N doped TiO₂ films decreases with increasing O₂ flow rate. While N doped TiO₂ film is anatase phase when O₂ flow rate is 12 sccm. In this case, the band gap is 3.2 eV after annealing treatment. It should be noticed that no TiN phase appears for all samples before and after annealing treatment.

Keywords: N doped TiO₂ film, magnetron sputtering, chemical stoichiometry, crystal structure

PACS: 81.15.Cd, 61.05.cp, 82.80.Pv, 81.10.Aj

* Project supported by the Open Research Foundation of the Key Laboratory of Materials Modification of Ministry of Education, Dalian University of Technology, China (Grant No. DP1050901).

† E-mail: dwysd@djtu.edu.cn