

反应磁控溅射法直接制备光催化纳米 TiO_2 薄膜

朱四美¹, 张贵锋¹, 侯晓多¹, 瞧朝晖²

(1. 大连理工大学 材料科学与工程学院 三束材料改性教育部重点实验室, 辽宁 大连 116024; 2. 上海宝钢集团 钢铁研究院, 上海 200050)

摘 要: 通过优化直流反应磁控溅射沉积工艺, 在氩气和氧气气氛中溅射高纯钛靶, 在玻璃和不锈钢衬底上直接低温沉积出具有锐钛矿结构的 TiO_2 薄膜。通过 X 射线衍射仪(XRD)、原子力显微镜(AFM)和表面轮廓仪分析发现, 当氧的体积分数在 5%~20% 之间变化时, 制得的 TiO_2 薄膜是致密的锐钛矿结构, 具有典型的锐钛矿相(101)、(004)、(112)、(211)、(220)的晶面特征峰, 薄膜的晶粒尺寸随着氧含量的增加逐渐减小, 其生长速率最快可达到 68 nm/min。在紫外光的照射下分解甲基橙实验表明, 所制备的薄膜具有良好的光催化分解有机物的能力。

关键词: TiO_2 薄膜; 反应磁控溅射; 锐钛矿; 氧浓度; 光催化效应

中图分类号: TG174.44

文献标识码: A

文章编号: 1007-9289(2012)04-0056-06

Photocatalytic TiO_2 Thin Films Directly Prepared by Reactive Magnetron Sputtering

ZHU Si-mei¹, ZHANG Gui-feng¹, HOU Xiao-duo¹, QIAO Zhao-hui²

(1. Key Laboratory of Materials Modification by Laser, Ion and Electron Beams, Ministry of Education, School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, Liaoning; 2. Research Institute of Iron & Steel, Shanghai Bao Steel Group, Shanghai 200050)

Abstract: TiO_2 films with anatase crystal structure were directly prepared by DC reactive magnetron sputtering in an Ar/O_2 gas mixture using optimizing technologic parameters. TiO_2 thin films with anatase crystal structure exhibit characteristic diffraction peaks of (101)、(004)、(112)、(211) and (220) through X-ray diffraction (XRD), atomic force microscope (AFM) and surface profilometer. The grain size of the films gradually decreases with increasing oxygen content and the maximum growth rate can be up to 68 nm/min when the concentration of oxygen was between 5% and 20%. Under UV illumination, the experiments of the decomposition of methyl orange (MO) solution show that the TiO_2 films have a good property of photocatalytic decomposition of organic matters.

Key words: TiO_2 films; reactive magnetron sputtering; anatase; oxygen concentration; photocatalytic activity

0 引 言

随着经济的不断发展, 人们对环境造成的污染越来越严重。近年来, 利用半导体材料降解环境中的污染物已越来越受到人们的关注。其中, TiO_2 是一种理想的半导体光催化剂材料, 因为它

拥有较宽的禁带宽度, 较高的光催化活性以及良好的化学稳定性^[1]。因此, 它被广泛应用于杀菌、除臭、污水处理、空气净化等方面。二氧化钛有 3 种晶型: 锐钛矿、金红石和板钛矿, 其中锐钛矿的光催化活性较高^[2]。

制备二氧化钛的方法很多, 如溶胶-凝胶

收稿日期: 2012-04-24; 修回日期: 2012-05-28

作者简介: 朱四美(1985—), 女(汉), 安徽六安市人, 硕士生; 研究方向: 半导体薄膜

网络出版日期: 2012-07-09 15:12; 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20120709.1512.001.html>

引文格式: 朱四美, 张贵锋, 侯晓多, 等. 反应磁控溅射法直接制备光催化纳米 TiO_2 薄膜 [J]. 中国表面工程, 2012, 25(4): 56-61.

法^[3]、化学气相沉积法^[4]、电子束蒸发法^[5]、离子束辅助沉积法^[6]以及溅射法^[7]等。和其它方法相比,磁控溅射法拥有沉积温度低、无污染、高效率、重复性好等优点。而且其过程参数易控制,所制备的薄膜致密、均匀,特别适合大面积镀膜,因而有利于 TiO₂ 薄膜光催化降解技术在工业上的应用。文中采用的是反应直流磁控溅射法,其主要优点是只要控制好氩氧流量比,就能制得符合化学计量比的 TiO₂ 薄膜,不需要后序热处理,这大大降低了成本,有利于 TiO₂ 薄膜的产业化生产。由于 TiO₂ 可被应用于医院病房、手术室及生活空间中细菌密集场所的不锈钢器材上,因此文中采用直流/射频磁控溅射法在玻璃和不锈钢衬底上低温制备 TiO₂ 薄膜,研究了氩氧流量比、溅射功率、工作气压以及衬底温度对沉积速率、晶体结构、表面形貌以及光催化活性的影响规律。

1 试验方法与制备

所用设备为中国科学院沈阳科学仪器研制中心有限公司生产的 JGP-280 型单靶磁控溅射系统,基片台上的加热系统可对玻璃/不锈钢衬底进行加热,磁控管与基片台之间的挡板用于溅射前靶表面的清洗,靶材与基底间的距离为 60 mm。选用高纯钛靶(纯度为 99.995%)为溅射靶,其尺寸为 $\Phi 61.5 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$,Ar(纯度 99.999%)为溅射气体,O₂(纯度 99.995%)为反应气体,分别通过质量流量计控制它们的流量并将其导入真空室内,混合气体流量比在 5%~20%之间变化。试验之前预先将基片分别在丙酮、无水乙醇、去离子水中超声波清洗 10 min,然后用氮气吹干迅速放置于衬底支架上。溅射之前,用分子泵将真空抽至 10^{-4} Pa 以下,然后通入 Ar 气和 O₂ 气并调节至 0.8~3 Pa 的工作气压,薄膜沉积之前首先将靶预溅射 15 min 去除靶表面污染物,再进行溅射沉积,沉积时间为 180 min。

采用 SHIMADZU XRD-6000 型 X 射线衍射仪(XRD)分析 TiO₂ 薄膜的晶体结构,New-View 5022 型表面轮廓仪测量薄膜的厚度,Molecular Image PicoScan2500 型原子力显微镜观察薄膜的表面形貌、表面粗糙度以及晶粒大小,利用紫外光照射下,TiO₂ 薄膜分解甲基橙实验研究薄膜的光催化特性。将起始浓度为 10 mg/L

的甲基橙溶液滴到面积大小为 $12 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$ 的玻璃片上,然后将镀有 TiO₂ 薄膜的基片覆盖到上面,放到紫外光灯下光照直到甲基橙溶液完全分解。利用波长为 254 nm 的低压汞灯测量溶液的吸光率以确定溶液的浓度,汞灯与基片之间的距离固定为 40 mm。

2 结果与讨论

试验采用射频和直流两种磁控溅射方法在玻璃和不锈钢衬底上制备出了 TiO₂ 薄膜,结果发现用射频磁控溅射法制得的薄膜结晶性较差或为非晶结构,必须在一定的温度下进行退火才能得到具有光催化活性较高的锐钛矿结构,增加了实际应用成本。同时,射频磁控溅射法制备 TiO₂ 薄膜的生长速率偏低。因此试验选用能直接制备出锐钛矿结构的直流磁控溅射法。通过工艺优化,得出溅射 TiO₂ 薄膜的最佳溅射功率为 120 W、最佳工作气压为 0.8 Pa、最佳衬底温度为 350 ℃。其中氧含量对 TiO₂ 薄膜的性能和光催化性的影响尤为重要,重点讨论了其影响规律。

2.1 沉积速率

图 1 表示在恒定的溅射气压(0.8 Pa)和溅射温度(350 ℃)下,TiO₂ 薄膜沉积速率与 $[\text{O}_2/\text{Ar} + \text{O}_2]$ 之间的关系,其中纵坐标为沉积速率,单位为 nm/min;横坐标为溅射功率,单位为 W。

从图中可以看出,当氧分压从 5% 增加到 20% 时,薄膜生长速率从 3.59 nm/min 减小到 1.30 nm/min。

导致这个变化趋势的原因可能是:①氩气和氧气的分离能不同,氩的分离能为 15.76 eV,氧的分离能为 48.76 eV,即氩比氧更容易分离。在氧和氩的总气压保持不变的情况下,当氧分压增加时,氩分压相对会降低,从而使真空室内轰击靶材原子的 Ar⁺ 减少,进而使溅射产额减小。②在反应溅射过程中,随着氧加入量的增加会使溅射模式发生变化,由转变模式跳跃过渡到反应模式,在转变模式下靶表面的溅射产额较大,沉积速率较快;而达到反应模式后,靶的表面被高度氧化,溅射产额降低^[8],沉积速率随之降低。同时,磁控管的放电电压也会随着氧含量的增加而减小,使滞后效应^[9]增加,进一步降低沉积速率。如果继续增加氧的含量,可能会引起靶中毒而使溅射过程终止。

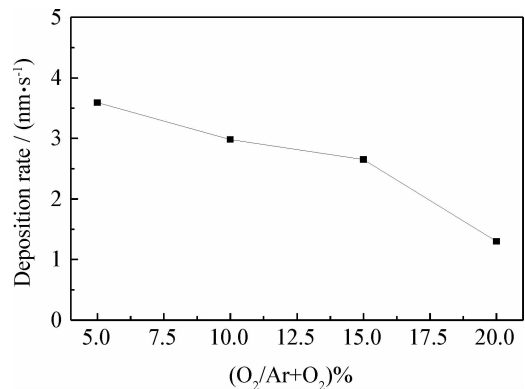


图 1 恒定气压 0.8 Pa 下沉积速率随 $[O_2/Ar+O_2]$ 的变化关系

Fig. 1 Deposition rate of TiO_2 films as a function of the $[O_2/Ar+O_2]$ at a constant sputtering pressure of 0.8 Pa

2.2 晶体结构

图 2 表示不同氧流量和衬底温度时薄膜的 XRD 衍射图谱,从图中可以明显看出,氧流量和衬底温度对薄膜的晶体结构和结晶程度有很大影响。

所有制备的薄膜在 2θ 为 25.3° 、 37.8° 、 38.6° 、 55.1° 、 70.4° 均出现衍射峰,它们分别对应于 TiO_2 薄膜锐钛矿相的(101)、(004)、(112)、(211)和(220)晶面特征峰,表明制得的薄膜为催化活性较高的锐钛矿。由图 2(a)可以看出随着氧含量的增加, TiO_2 薄膜呈明显的(101)择优取向,而(004)晶面的衍射峰在氧含量为 20%时基本消失。这是因为在高的氧流量下,衬底表面会存在更多的 O 、 O_2 和氧离子,这样使被溅射出来的 Ti 原子有更多的机会被氧化,形成符合化学计量比的二氧化钛。XRD 衍射图谱中并没有观察到其它相的衍射峰,说明所沉积的薄膜具有一定纯度。进一步增加氧分压,开始在靶表面形成 TiO_x 污染物,这将使溅射过程由纯的钛靶溅射变成钛和 TiO_x 的混合物溅射。氧分压的增加也会导致等离子体中氧离子数的增加,它们会轰击生长的薄膜表面引起薄膜结晶度的降低。

由图 2(b)可以看出在其它条件保持不变的情况下,基底温度越高,XRD 衍射峰的强度越高。这主要是因为晶体的形成与基底温度和到达基底的粒子能量有关,在直流磁控溅射过程中,到达基底的粒子能量一般为 $1\sim 10\text{ eV}$ ^[10],这个能量范围有利于锐钛矿或金红石相 TiO_2 薄膜的形成。衬底表面吸附原子的迁移率和结晶状况与

基底温度直接相关,因此基底温度对薄膜的结构和特性起重要作用。当基底的温度较低时,衬底表面吸附的原子迁移率就较低,即使溅射到衬底上的粒子带有很高的能量也容易被衬底迅速“冷却”,使制得的薄膜多为表面比较粗糙的非晶结构;而当基底的温度较高时,吸附在衬底表面的原子迁移率较大,带有较高能量的原子易于在衬底上成核结晶。有试验证明温度越高,晶粒的尺寸将越大^[11]。

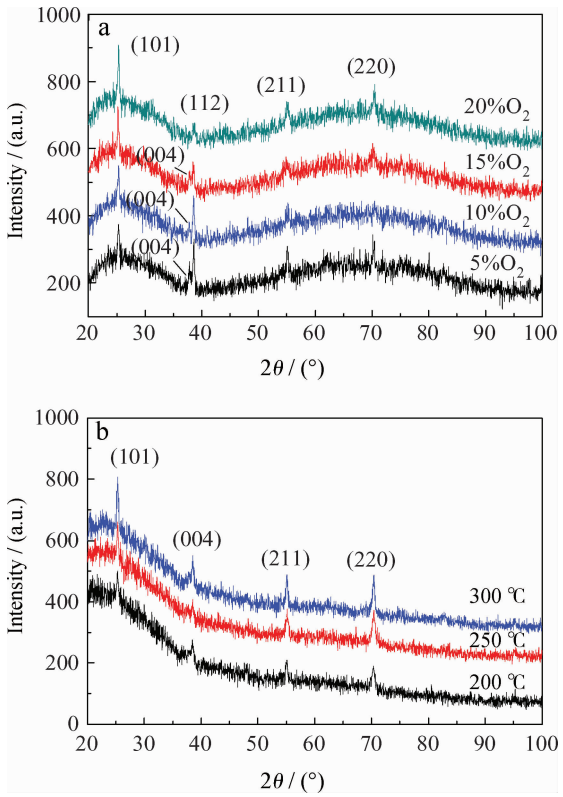


图 2 不同氧浓度(a)和不同衬底温度(b)时的 TiO_2 薄膜的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of TiO_2 thin films prepared at various oxygen concentrations (a) and substrate temperatures (b)

2.3 表面形貌

图 3 表示不同氧含量时,所制得 TiO_2 薄膜的原子力图,很明显不同氧含量下制得的薄膜表面形貌有差异。从图中可以看出, TiO_2 粒子均为球形,结晶完好,颗粒边缘清晰,排列整齐,在薄膜中分布比较均匀、致密。随着氧含量的增加,薄膜的表面形貌由大的颗粒状晶粒变成了细小的晶粒。当氧含量由 5%增加到 20%时,晶粒尺寸也由 76.9 nm 减小到了 50 nm 。这个结果与

Toku^[12]等人的相同。由图 3(d)还可以清楚的看到,当氧浓度为 20%时,TiO₂ 薄膜呈现出菜花状结构(因为其形状类似于蔬菜花的形状),一个大的菜花状颗粒是由许多小晶粒组成的。传统理论认为,菜花状结构的出现是由于在生长表面有非常高的三维形核速率。Singh 等^[13]认为这种结

构的产生也可能与比较低的等离子体密度有关,随着氧分压的增加,溅射电压减小,将导致等离子体密度减小,使控制团簇的库伦斥力不足以去控制团簇,带电晶核在范德华引力的作用下相互吸引凝聚成大颗粒,因而在薄膜表面形成了类似菜花状的形貌。

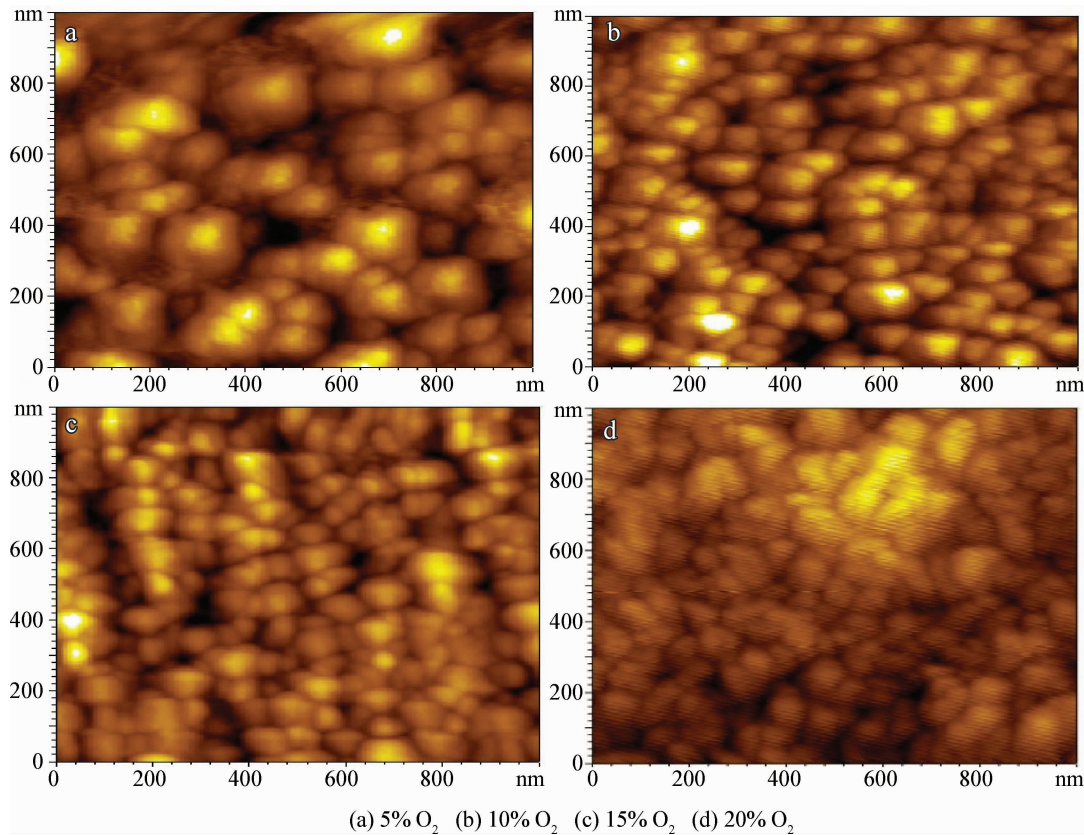


图 3 不同 $[O_2 / (O_2 + Ar)]$ 流量比时薄膜的原子力图像

Fig. 3 AFM images of the films deposited at various $[O_2 / (O_2 + Ar)]$ flow rate ratios

2.4 光催化活性

不同氩氧流量比和不同衬底温度下甲基橙水溶液浓度随紫外光照射时间的变化关系如图 4 所示,曲线的斜率反应了 TiO₂ 薄膜的光催化降解率^[14],用它来估算其对有机物的分解能力。

从图中可以看出,甲基橙溶液的浓度随着光照时间的增加连续减小,这表明 TiO₂ 薄膜具有良好的光催化作用。当氧浓度在 10%到 15%之间时,曲线的斜率比较小,说明此时 TiO₂ 薄膜的光催化降解率比较小。而过高或过低的氧浓度均会引起 TiO₂ 薄膜的降解率增大。产生这种现象可能的原因有:①TiO₂ 薄膜的降解能力随着薄膜厚度的增加而增加^[15],因为 TiO₂ 薄膜厚度较小时,在紫外光照射下不能产生大量参与光催化

反应的电子-空穴对;同时薄膜厚度较小时载流子的扩散长度也受到限制^[16]。②结晶程度也是影响 TiO₂ 薄膜光催化活性的一个重要因素,这是因为结晶性好,产生的光生电子-空穴对就多,电流值大^[17],最终产生的羟基就多,氧化性强,这样光催化降解率也就高。③另外,晶粒尺寸也在薄膜光催化活性中发挥着重要的作用,晶粒粒径越小,比表面积越大,薄膜吸附水的能力越强,紫外光照射下产生的电子-空穴对迁移到薄膜表面后,有足够的水分子及时与空穴发生反应,这就减小了电子-空穴对的复合几率,同时还产生了大量的强活性羟基,都使得 TiO₂ 薄膜光催化活性增强。这 3 个方面共同决定了薄膜的光催化活性。

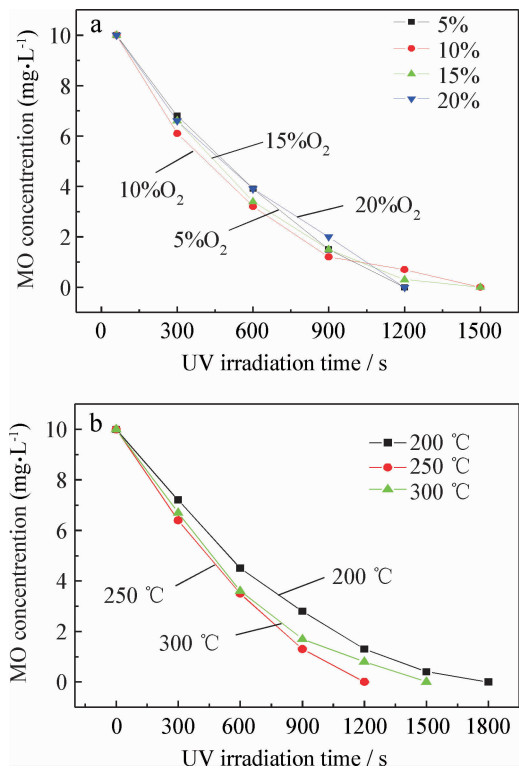


图 4 不同氧浓度(a)和不同衬底温度(b)时甲基橙水溶液浓度随紫外光照射时间的变化关系

Fig. 4 The methyl orange aqueous solution concentration as a function of the UV illumination time under different oxygen concentration (a) and substrate temperature (b)

从图 4(b)中可以看出,薄膜的光催化活性随基底温度的升高先升高后降低。薄膜的光催化活性与薄膜的厚度、薄膜的晶型和薄膜的晶粒尺寸有关。当衬底温度升高时,薄膜的沉积速率基本不受影响,对光催化活性影响也不大。薄膜的结晶程度随着衬底温度的升高而增强,且从 XRD 图谱分析可知,所沉积的薄膜为锐钛矿相,拥有最强的光催化活性,薄膜的结晶程度越高薄膜的光催化活性越高,因此使薄膜的光催化活性增强。另一方面,薄膜的粒径随着衬底的温度升高而增大,比表面积减小,紫外光照射下产生的电子-空穴对也减小,使得薄膜的光催化活性降低。因此在 250℃之前影响薄膜光催化活性的主要因素是薄膜的结晶程度,而在 250℃之后影响薄膜光催化活性的主要因素是薄膜的晶粒尺寸。

3 结 论

采用直流反应磁控溅射法在玻璃/不锈钢基底上制备出了 TiO₂ 薄膜,在溅射气压为 0.8 Pa、

溅射功率为 120W、衬底温度在 200~350℃、氧含量在 5%~20%之间变化时:

(1) TiO₂ 薄膜的沉积速率随着氧浓度的增加而逐渐减小。

(2) 薄膜中均出现锐钛矿相(101)、(004)、(112)、(211)和(220)的晶面特征峰,结晶程度随着氧含量的增大而增大,且呈锐钛矿(101)方向上的择优取向。当氧含量达到 20%时,(004)方向的衍射峰基本消失;另外,薄膜的结晶性与衬底温度关系密切,衬底温度越高,薄膜的结晶性越好。

(3) 薄膜的晶粒尺寸随着氧含量的增加逐渐减小,在氧含量为 20%时出现菜花状的团簇结构。

(4) 氧含量为 10%和 15%时,薄膜的光催化活性较高,过高或过低的氧浓度都会使薄膜的光催化活性降低;薄膜的光催化活性随着基底温度的升高先升高后降低,主要是因为 250℃之前影响薄膜光催化活性的主要因素是薄膜的结晶程度,而在 250℃之后影响薄膜光催化活性的主要因素是薄膜的晶粒尺寸。

参考文献

- [1] 黄佳木,蔡小平,赵培,等.磁控溅射制备非晶态 TiO₂-V 薄膜的光催化性能研究[J].真空科学与技术学报,2009,29(2):209.
- [2] 林志东,刘黎明. AFM 分析磁控溅射法制备的 TiO₂ 纳米薄膜[J].武汉化工学院学报,2005,27(1):52-55.
- [3] Yu J C, Yu J G, Zhao J C. Enhanced photocatalytic activity of mesoporous and ordinary TiO₂ thin films by sulfuric acid treatment[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2002, 36: 31-43.
- [4] Lu J P, Wang J, Raj R. Solution precursor chemical vapor deposition of titanium oxide thin films[J]. Thin Solid Films, 1991, 204(1): 13-17.
- [5] Yang C, Fan H Q, Xi Y X, et al. Effects of depositing temperatures on structure and optical properties of TiO₂ film deposited by ion beam assisted electron beam evaporation[J]. Applied Surface Science, 2008, 254(9): 2685-9.
- [6] Woo S H, Hwangbo C K. Influence of plasma ion-beam assistance on TiO₂ and MgF₂ thin films deposited by plasma ion-assisted deposition[J]. Surface and Coatings Technology, 2007, 201(19/20): 8250-7.
- [7] He X, Zhao X J, Liu B S. The synthesis and kinetic growth of anisotropic silver particles loaded on TiO₂ surface by photoelectrochemical reduction method[J]. Applied Surface Science, 2008, 254(6): 1705-9.

[8] Tomaszewska H, Poelman H, Depla D, et al. TiO₂ films prepared by DC magnetron sputtering from ceramic targets [J]. Vacuum, 2002, 68: 31-38.

[9] Musil J, Baroch P, Vlček J, et al. Reactive magnetron sputtering of thin films: present status and trends[J]. Thin Solid Films, 2005, 475: 208-218.

[10] Lbl P, Huppertz M, Mergel D. Structural, optical and electrical characterization of spray-deposited TiO₂ thin films [J]. Thin Solid Films, 1994, 251: 72-79.

[11] 张丽伟, 郭云德, 任时朝, 等. 直流反应磁控溅射法制备锐钛矿 TiO₂ 薄膜 [J]. 半导体光电, 2006, 27(2): 174-176.

[12] Toku H, Pessoa R S, Maciel H S, et al. The effect of oxygen concentration on the low temperature deposition of TiO₂ thin films [J]. Surface and Coatings Technology, 2008, 202(10): 2126-31.

[13] Singh P, Kaur D. Room temperature growth of nano-crystalline anatase TiO₂ thin films by dc magnetron sputtering [J]. Physica B, 2010, 405: 1258-66.

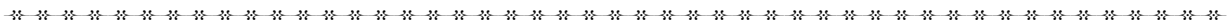
[14] Sakai T, Kuniyoshi Y, Aoki W, et al. High-rate deposition of photocatalytic TiO₂ films by oxygen plasma assisted reactive evaporation method [J]. Thin Solid Films, 2008, 516: 5860-3.

[15] Zeman P, Takabayashi S. Nano-scaled photocatalytic TiO₂ thin films prepared by magnetron sputtering [J]. Thin Solid Films, 2003, 433: 57-62.

[16] Tada H, Tanaka M. Dependence of TiO₂ photocatalytic activity upon its film thickness[J]. Langmuir, 1997, 13: 360-364.

[17] Meng L J, Santos M P. Investigation of titanium oxide films deposited by d. c. reactive magnetron sputtering in different sputtering pressures[J]. Thin Solid Films, 1993, 226: 22-29.

作者地址: 辽宁省大连市甘井子区凌工路 2 号 116024
大连理工大学三束材料改性教育部重点实验室
Tel: (0411) 8470 6661-103 (张贵锋)
E-mail: gfzhangde@yahoo.com.cn



• 本刊讯 •

波兰《哥白尼索引》(IC)收录《中国表面工程》

《哥白尼索引》(IC, Index of Copernicus)是由“国际医学”组织(Medical Science International)创办的国际检索系统,以收集生物学、医药学内容为主。近年来逐步扩大收录的学科范围,同时收集数学、物理、化学、地学等科学信息,成为世界性门户。每年,《哥白尼索引》根据期刊“科学质量”、“编辑质量”、“国际影响力”、“按时发行”和“印刷质量”等评价标准对其收录期刊进行多参数的质量评价。日前,本刊编辑部获悉被波兰《哥白尼索引》(Index Copernicus, IC)收录为来源期刊,现评估值 ICV 为 4.38。

据此,收录本刊的检索系统有:中国期刊全文数据库、中国学术期刊综合评价数据库、中国科学引文数据库、《中国学术期刊文摘》、美国《化学文摘》(CA)、美国《剑桥科学文摘(工程技术)》(CSA (Tech.)),《剑桥科学文摘(自然科学)》(CSA (NS))、波兰《哥白尼索引》(IC)、俄罗斯《文摘杂志》(AJ)和美国《乌利希期刊指南》(UPD)。