

钒掺杂纳米 TiO₂ 薄膜的结构和光吸收性能

张晓勇, 晁明举, 梁二军, 胡帆, 袁斌

(郑州大学物理工程学院材料物理教育部重点实验室, 郑州 450052)

摘要: 采用磁控溅射法制备了不同 V 含量的纳米 TiO₂ 薄膜, 利用 SEM、XRD、Raman 光谱和 UV-vis 吸收光谱对 V 掺杂 TiO₂ 薄膜的表面形貌、结晶特性、晶格应力和光吸收性能进行了分析. 结果表明, V 掺杂可促进 TiO₂ 薄膜晶粒的定向生长, 得到尺寸分布较均匀的哑铃状晶粒, 且可抑制薄膜的晶格膨胀和金红石型晶粒的生成. V 掺杂 TiO₂ 薄膜处于压应力状态, 且应力随 V 含量增加而增大. V 掺杂使导带底向带隙延伸, TiO₂ 薄膜光学带隙变窄, 光响应范围从紫外区红移到可见光区域, 提高了薄膜对可见光的吸收率.

关键词: 二氧化钛薄膜; 钒掺杂; 微观结构; 光吸收性能

中图分类号: O643

文献标识码: A

Microstructure and Photo-absorption Property of V-doped Nano-TiO₂ Thin Films

ZHANG Xiao-Yong, CHAO Ming-Ju, LIANG Er-Jun, HU Fan, YUAN Bin

(Department of Physics & Key Lab. of Material Physics of Ministry of Education, Zhengzhou University, Zhengzhou, 450052, China)

Abstract: V-doped nano-TiO₂ thin films with different V-dopings were prepared by magnetron sputtering method. The microstructure observation and crystallization mechanism of the films were performed by scanning electron microscope (SEM) and X-ray diffractometer (XRD). Raman spectrum and UV-vis transmittance spectrum of the films were also accomplished by Raman spectrometer and ultraviolet-visible spectrometer. The stress in crystal lattice and photo-absorption property of the films were studied. The results indicate that vanadium dopant in nano-TiO₂ thin films can induce the oriented crystallization of TiO₂ and form sizable dumbbell-state crystal grains. The addition of vanadium to TiO₂ thin films suppresses the expanding of crystal lattice and the generation of rutile. The stress in the V-doped nano-TiO₂ films increases with the increase of vanadium content. With the addition of vanadium, the energy level of conduction band of the nano-TiO₂ lowers and stretches to bandgap. Thus the bandgap of nano-TiO₂ is narrowed down. As a result, the optical absorption edge of the V-doped nano-TiO₂ thin films shifts from ultraviolet zone to visible one, enhancing the absorptivity of the films on visible light.

Key words: TiO₂ thin film; V-doping; microstructure; photo-absorption property

纳米 TiO₂ 因其特有的物理、化学性质, 在电子^[1]、冶金、陶瓷^[2]、化工^[3]等领域具有广阔的应用前景. TiO₂ 有三种晶型^[4]: 锐钛矿型、金红石型和板钛矿型. 锐钛矿型具有较高的光催化氧化活性, 是高效的半导体光催化剂. 但锐钛矿的带隙为 3.21 eV, 光响应范围主要在紫外区, 因而难以有效利用太阳光进行有机物降解, 限制了它的应用. 为制备对可见光利用率高、分散性好、比表面积大、尺寸分布均匀的锐钛矿型

纳米粒子, 人们采用了不同方法对纳米 TiO₂ 的改性进行了研究. 与现代生产工艺相容的、最为突出的方法是过渡金属离子掺杂改性^[5]. Wang 等^[6]用局域密度近似法 (LDA + U) 计算了 V 掺杂 TiO₂ 薄膜的电子结构, 结果表明 V 掺杂在导带底引入若干杂质能级. 通过控制掺杂量, 调控光响应范围, 可提高薄膜对可见光的利用率^[7-9]. 然而, V 对晶型转变的作用, 以及晶型、粒度控制技术等方面目前还存在较大争议.

Kaczmarek^[7]和 Alessandri^[8]等分别用磁控溅射法制备了 V 掺杂的纳米 TiO₂ 薄膜. Kaczmarek 等^[7]的研究结果表明,样品中晶粒尺寸约为 5.5 ~ 10.0 nm, V 以固溶体形式均匀分布于晶格中. 而 Alessandri 等^[8]的结果表明 V 含量增大导致非晶相的增加. Gracia 等^[9]用等离子体增强化学气相沉积法(PECVD)制备了 V 掺杂的纳米 TiO₂ 薄膜,结果表明, V 均匀地分布在非晶的 Ti-O 结构中,但一定温度下退火可引起 V 的偏析. 潘海波^[10]、孙晓君^[11]等分别用溶胶-凝胶法制备了 V 掺杂的纳米 TiO₂ 薄膜. 潘海波等认为, V⁵⁺ 在 TiO₂ 中形成替位式杂质,使锐钛矿相结构产生微应力,使大晶粒扭曲畸变成小晶粒. 孙晓君等认为,部分 V 元素可能以 V⁴⁺ 形式替代了 Ti⁴⁺,并且 V 在表面有偏析现象,掺杂促进了金红石相的生成. 本工作采用磁控溅射法制备出 V 掺杂纳米 TiO₂ 薄膜,并用 SEM、XRD、Raman、UV-vis 吸收光谱等分析方法对制备样品的晶型、微结构、内应力和光吸收性能进行了表征和分析.

1 实验

1.1 材料及设备

实验用钛靶和钒靶的尺寸均为 $\phi 59\text{mm} \times 5\text{mm}$, 纯度 99.99%, 衬底为载波片 ($75\text{mm} \times 25\text{mm} \times 1\text{mm}$). 实验用设备为 CS-300 型磁控溅射仪,该设备配备有一套连续可调直流电源和一套连续可调射频电源,可分别对钛靶和钒靶供电,实现双靶共溅射.

1.2 薄膜制备

薄膜制备在 CS-300 型磁控溅射仪上进行. 制备过程中,钛靶的电压 530V、电流 450mA、功率 283.5 W. 为得到不同 V 掺杂的 TiO₂ 薄膜,实验中对钒靶采用不同的溅射功率: 0、22.7、38.2、103.5、140.0、178.5 和 228.0 W,对应的样品分别记为 A、B、C、D、E、F 和 G. 具体参数见表 1.

实验中,Ar 为溅射气体, O₂ 为反应气体,纯度均为 99.999%. Ar 和 O₂ 流量分别为 5 和 15 mL/min,腔室气压为 1.3 Pa,衬底温度 250°C. 每次沉积镀膜前先用隔板挡住衬底,用氩气预溅射 5 min 以除去金属靶表面的氧化层,然后移开隔板开始沉积镀膜. 薄膜制

备过程中,样品台保持 60r/min 的旋转速率,以保证沉积薄膜的均匀性. 制备样品的厚度约为 800 nm.

1.3 测试方法

用 JSM-6700F 型扫描电子显微镜观察 V 掺杂纳米 TiO₂ 薄膜的表面形貌. 用 D/MAX-2400 型 X 射线衍射仪(辐射源 Cu, K α 线,波长 0.15418 nm)探测 V 掺杂纳米 TiO₂ 薄膜的结晶特性,用 X'Pert PRO X 射线衍射仪对测试结果进行分析. 采用 UV-3101 型 UV-vis 分光光度计(日本岛津公司)测量膜厚和透射率(入射光波长范围为 200 ~ 3200 nm,最小采样间隔 0.1 nm). 用 Renishaw MR-2000 拉曼光谱仪探测薄膜的光散射特性(激发光波长 532 nm,激发功率 3 mW,分辨率 1.51 cm⁻¹).

2 结果与讨论

2.1 形貌

图 1(a)、1(b)和 1(c)分别是样品 A、B、C 的表面形貌. 由图 1(a)可知,样品 A 晶粒呈颗粒状或条状,粒径差异也较大. 与 A 相比,样品 B(图 1(b))晶粒的形状和尺寸均无明显变化,而样品 C(图 1(c))晶粒则主要呈哑铃状,且粒度分布也比较均匀. 分析认为,样品晶粒形状和大小的变化归因于 V 的掺杂可促进晶粒的定向生长.

2.2 XRD 分析

图 2 是不同 V 含量的纳米 TiO₂ 薄膜的 XRD 图谱. 图中 R(110)是金红石相的特征峰,其余均为锐钛矿相的特征峰^[12]. 从图 2 可以看出,随着 V 含量的增大:①(200)、(211)和(220)特征峰强度逐渐增强,其原因是 V 掺杂引起 TiO₂ 晶粒的定向生长;②(004)和(112)峰的相对强度先增大后减弱,表明适量 V 掺杂可促进薄膜沿 $\langle 004 \rangle$ 和 $\langle 112 \rangle$ 方向的生长,而过掺杂则抑制了薄膜沿这两个方向的生长;③ R(110)特征峰逐渐减弱直至消失,表明 V 掺杂能够抑制金红石型相的生成. V 原子的电子壳层结构为 (Ar)3d³4s², Ti 原子的电子壳层结构为 (Ar)3d²4s², V 可能以 V⁴⁺ 或 V⁵⁺ 形式进入晶格,取代半径较大的 Ti⁴⁺,形成替位杂质,在一定程度上抑制了晶格膨胀,降低了体系能,使

表 1 钒靶的溅射类型和实验参数

Table 1 Sputtering style and experimental parameter of vanadium target

Sample	A	B	C	D	E	F	G
Sputtering style				Radio frequency			
Voltage / V	0	350	425	690	780	850	950
Current / A	0	0.065	0.090	0.150	0.180	0.210	0.240
Self-partial voltage / V	0	80	95	195	225	270	310
Power / W	0	22.75	38.25	103.50	140.00	178.50	228.00

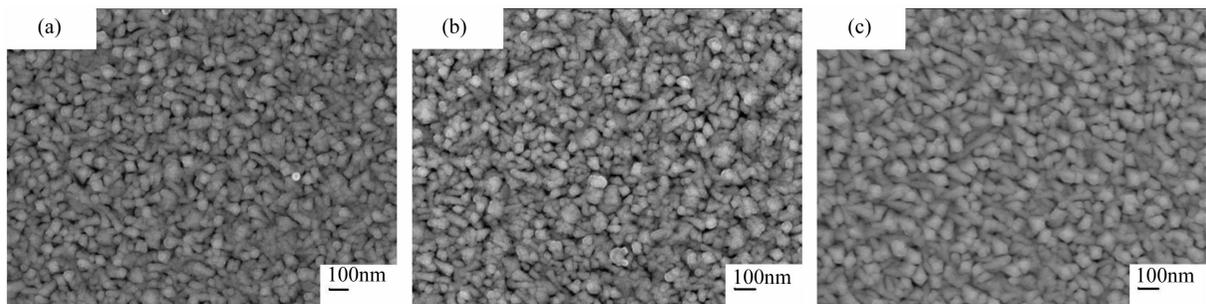
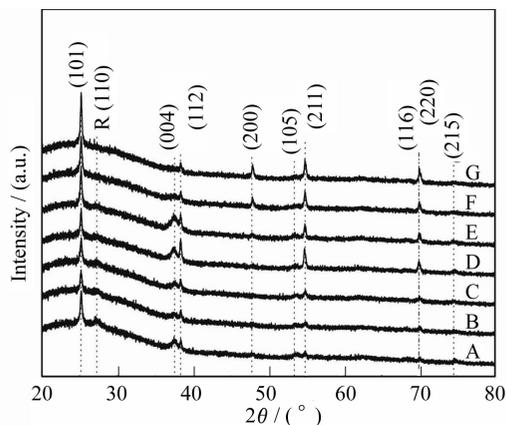


图1 样品 A(a)、B(b)、C(c) 的表面形貌

Fig. 1 Surface morphologies of sample A(a), B(b) and C(c), respectively

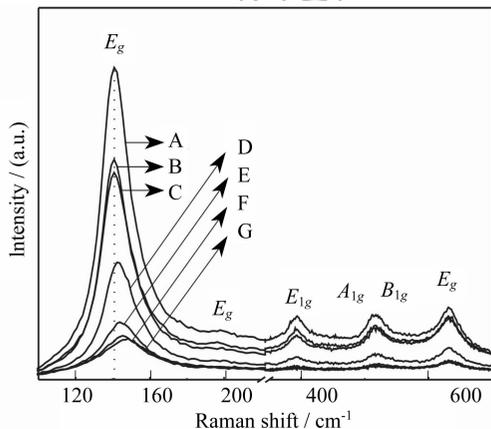
图2 未掺杂(样品 A)和 V 掺杂(样品 B~G) TiO₂ 薄膜的 XRD 图谱Fig. 2 XRD patterns of TiO₂ thin films without (sample A) and with different V-dopings (samples B-G)

溅射生成的锐钛矿型纳米粒子没有足够的能量越过相变势垒,因而抑制了金红石相的生成。

2.3 Raman 光谱

图3是制备样品的拉曼光谱。锐钛矿型 TiO₂ 的拉曼振动模式为 $A_{1g} + 2B_{1g} + 3E_g$ ^[13], 分别分布在 144 (E_g)、198 (E_g)、397 (B_{1g})、513 (A_{1g})、515 (B_{1g}) 和 641 (E_g) cm^{-1} 左右。其中 144 cm^{-1} 是对称类型为 O-Ti-O 的变角振动峰, 是代表四方相振动的 E_g 声子模, 强度最大, 为锐钛矿相的特征峰。从图3可以看出, 随着 V 含量增大, 各谱峰的相对强度均明显下降, 144 cm^{-1} 主峰发生了显著蓝移。这可能是由于半径较小的 V^{4+} 等价取代了 Ti^{4+} 所致^[11]。 V^{4+} 取代 Ti^{4+} 可导致晶格中的 Ti-O 键变短, 使 Ti^{4+} 离子在“TiO₆”八面体中的振幅缩小, 其振动软模数目和拉曼活性随之下降^[14], 谱峰强度减小, 峰位发生改变。

与 XRD 测试结果不同, Raman 光谱中并未发现金红石相的特征峰, 这是由于两种测试手段的差异造成的。由于 Raman 测试所用激发光(波长 532 nm)的穿透深度小, XRD 测试所用 X 射线(波长 0.15418 nm)穿透深度大, 因而拉曼光谱对样品表面更加敏感一些。这表明所制备样品的表面主要为锐钛矿相结

图3 不同 V 含量的 TiO₂ 薄膜的拉曼光谱Fig. 3 Raman spectra of TiO₂ thin films with different V-dopings

构, 内部有少量金红石相存在。

表2是锐钛矿型 TiO₂ 的 144 cm^{-1} 主峰的拉曼峰移、半高宽度、 $\Delta\omega_{ob}$ 、 $\Delta\omega_d$ 和 $\Delta\omega_s$ 数值。纳米 TiO₂ 薄膜与单晶体相 TiO₂ 的拉曼峰移的差值 $\Delta\omega_{ob}$ 主要由两个分量 $\Delta\omega_d$ 和 $\Delta\omega_s$ 构成^[15], 亦即:

$$\Delta\omega_{ob} = \Delta\omega_d + \Delta\omega_s \quad (1)$$

$\Delta\omega_d$ 由晶粒细化效应引起。 $\Delta\omega_d$ 与谱峰半高宽度 W 的关系为:

$$\Delta\omega_d = -0.3 W \quad (2)$$

$\Delta\omega_s$ 由薄膜内应力引起。 $\Delta\omega_s$ 与晶格应力 σ 的关系为:

$$\Delta\omega_s = p\sigma \quad (3)$$

其中, p 为一常数, 与格林爱森参数、泊松比和体弹模量有关。

从表2可以看出, 随着 V 含量增大, 半高宽度逐渐增大, $\Delta\omega_d$ 值逐渐减小, 这表明 V 含量增大使薄膜平均粒径减小, 这与潘海波等^[10, 16] 的实验结果一致。因为 $\Delta\omega_s$ 为正值, 因此晶格处于压应力状态。随着 V 含量增大, $\Delta\omega_s$ 值逐渐增大, 表明 V 含量增大使晶格内应力增大。陈喜明等^[16] 采用 sol-gel 法制备了 V 掺杂 TiO₂ 薄膜, 分析结果表明, 晶格应力随 V 含量增加而增大, 与本文结论一致。 V^{4+} 占据 Ti^{4+} 位置时, 必将

表 2 不同 V 含量 TiO₂ 样品的拉曼数据
Table 2 Raman data of TiO₂ samples with different V contents

Sample	A	B	C	D	E	F	G	Bulk
Peak position/cm ⁻¹	141.74	141.61	141.86	143.78	144.81	145.57	147.81	144.15
FWHM/cm ⁻¹	18.49	18.41	19.53	21.14	25.40	29.57	32.76	-
$\Delta\omega_{ob}/\text{cm}^{-1}$	-2.41	-2.54	-2.29	-0.37	0.66	1.42	3.66	-
$\Delta\omega_d/\text{cm}^{-1}$	-5.547	-5.523	-5.859	-6.423	-7.62	-8.871	-9.828	-
$\Delta\omega_s/\text{cm}^{-1}$	3.137	2.983	3.569	6.053	8.28	10.291	13.488	-

产生微应力^[17, 18],使原有的“Ti-O₆”八面体得以进行结构上的调整,形成更稳定的结构.晶粒细化引起峰位向低波数方向移动,应力增大引起峰位向高波数方向移动.随着 V 含量增加,应力增大引起的峰移逐渐占据主导优势,因此主峰位置随 V 含量增加逐渐向高波数方向移动.

2.4 光吸收性能

图 4 是未掺杂样品 A 及 V 掺杂样品 B、C、D、E、F、G 的透射光谱.从图 4 可看出,样品 A、B、C 的吸光范围主要在紫外区.从样品 D 到 G,吸光范围逐渐过渡到可见光范围.样品 A、B、C、D、E、F、G 在 400nm 波长处的透射率分别为 53.5%、40.8%、28.8%、15.7%、6.9%、3.3%和 0.9%.V 掺杂在导带底引入若干杂质能级^[6],V 含量增大使杂质能级态密度增大,并逐渐展宽成能带,使导带底向带隙拓展,因而光学带隙变窄,吸光范围移动到可见光区.

透射率在可见光范围内的波动来源于薄膜对光的干涉效应^[19].当光垂直入射薄膜材料时,到达薄膜表面与界面处的两束光间发生干涉,产生干涉极大值与干涉极小值,导致透射率出现波动.据此,可对薄膜的厚度、折射率、吸收系数等参数进行计算^[20].

在吸收边附近,吸收系数 α 可表示为

$$\alpha(\omega) = -\ln T(\omega)/d \quad (4)$$

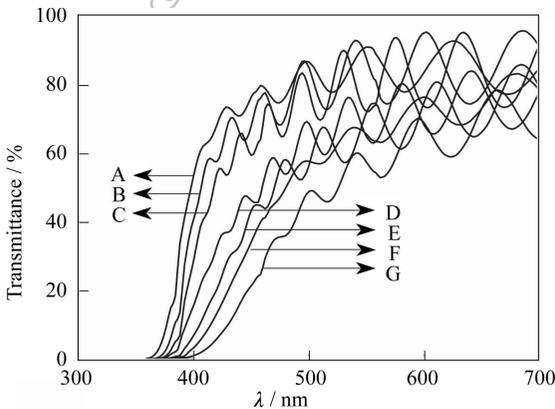


图 4 不同 V 含量的 TiO₂ 薄膜的紫外-可见透射光谱
Fig. 4 UV-vis transmittance spectra of TiO₂ thin films with different V-dopings

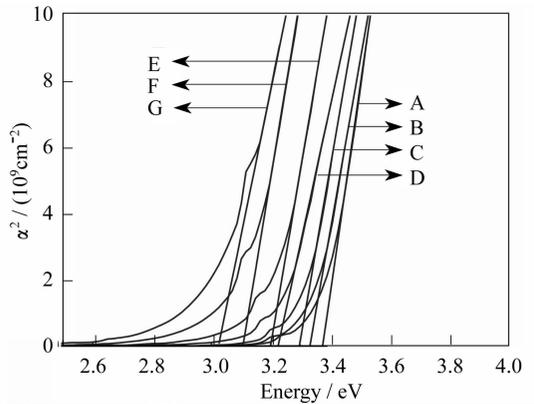


图 5 不同 V 含量的 TiO₂ 薄膜的 α^2 与 $h\nu$ 的关系曲线
Fig. 5 Plots of α^2 vs $h\nu$ for TiO₂ thin films with different V-dopings

表 3 各样品的光学带隙和吸收边波长
Table 3 Optical bandgap and absorption edge wavelength of samples

Sample	A	B	C	D	E	F	G	Bulk
Optical bandgap/eV	3.37	3.33	3.30	3.23	3.19	3.10	3.03	3.21
Wavelength/nm	368	372	376	384	389	400	409	386

其中 T 、 d 分别是透过率和膜厚.对于直接带隙半导体,吸收系数 α 与光子能量的关系为:

$$\alpha(h\nu) = A^*(h\nu - E_g)^n \quad (5)$$

其中, A^* 为常数, E_g 为光学带隙.指数 n 由电子的跃迁类型决定, n 值可取 1/2、2/3 和 3, 分别代表了电子的直接跃迁、间接跃迁、直接禁戒跃迁和间接禁戒跃迁^[14].对不同的 n 值进行计算, 分别得出 α^2 、 $\alpha^{1/2}$ 、 $\alpha^{2/3}$ 、 $\alpha^{1/3}$ 和 $h\nu$ 的曲线关系, 通过直线外推至 X 轴即可确定不同跃迁类型的光学带隙宽度.结果表明, $n = 1/2$ 时, α^2 与 $h\nu$ 有较好的线性关系.其变化曲线如图 5 所示.表 3 是由图 5 确定的光学带隙及对应的吸收边波长.

3 结论

1) 采用磁控共溅射法制备 V 掺杂纳米 TiO₂ 薄膜, V 掺杂能抑制薄膜中金红石相的生成, 得到形状规则、尺寸分布较均匀的哑铃状锐钛矿相晶粒.

2) V 掺杂纳米 TiO_2 薄膜处于压应力状态, 压应力随 V 含量增加而增大.

3) 与未掺杂 TiO_2 薄膜相比, V 掺杂使 TiO_2 薄膜的光学带隙变窄, 其吸收光谱红移至可见光区, 提高了 TiO_2 薄膜对可见光的利用率.

参考文献:

- [1] Babelon P, Depuiedt A S, Mostefa-sba H, *et al.* *Thin Solid Films*, 1998, **322** (1-2): 63-67.
- [2] Li Y, Hagen J, Schaffrath W. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 1999, **56**(2): 167-174.
- [3] Watanabe T, Nakajima A, Wang R, *et al.* *Thin Solid Films*, 1999, **351** (1-2): 260-263.
- [4] 秦 伟, 刘建军, 左胜利, 等 (QIN Wei, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2007, **22** (5): 932-936.
- [5] 何 静, 江伟辉, 于 云, 等 (HE Jing, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2005, **20**(3): 713-719.
- [6] Wanga Y, Doren D. *Solid State Commun.*, 2005, **136** (3): 142-146.
- [7] Kaczmarek D, Domaradzki J, Borkowska A. *Thin Solid Films*, 2007, **515** (16): 6347-6349.
- [8] Alessandri I, Comini E, Bontempi E. *Sensors Actuators B*, 2005, **109** (1): 47-51.
- [9] Gracia F, Holgado J P, Contreras L, *et al.* *Thin Solid Films*, 2003, **429** (1-2): 84-90.
- [10] 潘海波, 林德娟, 刘隆兴, 等. 材料研究学报, 2001, **15** (5): 535-539.
- [11] 孙晓君, 井里强, 蔡伟民, 等. 硅酸盐学报, 2002, **30** (增刊): 26-30.
- [12] Yu J C, Yu J G, Ho W K, *et al.* *Chem. Mater.*, 2002, **14** (9): 3808-3816.
- [13] Ohsaka T, Izumi F, Fujiki Y. *J. Raman Spectrosc.*, 1978, **7** (6): 321-324.
- [14] 王智民, 李 丽, 刘静波, 等. 化学学报, 2005, **63**(1): 81-85.
- [15] 方容川. 固体光谱学, 第一版. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 2001: 320-323.
- [16] 陈喜明, 蒋 新. 浙江大学学报(工学版), 2006, **40**(1): 145-148.
- [17] Depero E. *J. Solid State Chem.*, 1993, **104**(2): 470-475.
- [18] Depero E, Paolo Bonzi, Mirella Musci, *et al.* *J. Solid State Chem.*, 1994, **111** (2): 247-252.
- [19] 赖发春, 林丽梅, 瞿 燕. 光子学报, 2006, **35**(10): 1551-1554.
- [20] 李 丹, 何愿华, 柳清菊. 大学物理, 2005, **24**(7): 36-39.