

## PEALD 原位掺杂制备纳米 $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ 光催化剂

饶志鹏, 万 军, 冯嘉恒, 李超波, 夏 洋

(中国科学院 微电子研究所, 微电子器件与集成技术重点实验室, 北京 100029)

**摘 要:** 采用等离子体增强型原子层沉积(PEALD)系统原位掺杂制备了  $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$  光催化剂。利用光电子能谱(XPS)、高分辨率透射电镜(HRTEM)、光致发光(PL)光谱和紫外-可见光(UV-Vis)光谱对催化剂进行了表征, 并研究了  $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$  纳米薄膜在可见光照射下水接触角的变化和催化降解亚甲基橙(MO)溶液的性能。结果表明, 等离子体功率变化可以改变掺入氮原子的结构, 在功率为 50 W 时主要形成替换式氮原子, 含量约为 1.22at%, 晶体为锐钛矿(101)型。结构无明显缺陷, 且掺杂后  $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$  薄膜光生电子-空穴对复合率低, 有利于光催化效率的提高。该方法解决了传统 ALD 工艺制备  $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$  光催化剂时容易形成氧空位的问题, 实现了  $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$  纳米材料的可见光( $\lambda < 800$  nm)吸收和可见光光催化性能。

**关 键 词:** 等离子体增强原子层沉积; 原位;  $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ ; 光催化剂

中图分类号: O611; O614 文献标识码: A

## Preparation of Nano-scaled $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ Photocatalyst by PEALD *in-situ* Doping

RAO Zhi-Peng, WAN Jun, FENG Jia-Heng, LI Chao-Bo, XIA Yang

(Key Laboratory of Microelectronic Devices and Integrated Technology, Institute of Microelectronics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China)

**Abstract:**  $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$  photocatalyst was deposited by plasma-enhanced atomic layer deposition (PEALD) system using *in-situ* doping method. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), high-resolution transmission electron microscope (HRTEM), photoluminescence (PL), UV-Vis spectra were used to characterize the photocatalyst, and the variation of water contact angles and photocatalytic decomposition property of  $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$  nano films to methylene orange (MO) solution under visible light were investigated. The results show that the incorporated nitrogen structures could be adjusted by plasma powers, and substitutional atoms are mainly formed in the  $\text{TiO}_2$  films deposited at the plasma power of 50 W, which is about ~1.22at%. The crystal type is anatase (101). No defect is observed in the  $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$  films, and the recombination rate of the photo-generated electron-hole pairs is lower, which is conducive to the improvement of the photocatalytic efficiency. This method solves the problem of the formation of oxygen vacancies in the classic ALD growth process to prepare  $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$  photocatalysts and the  $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$  nano films realize visible absorption and visible light photocatalytic activity under visible light irradiation ( $\lambda < 800$  nm).

**Key words:** PEALD; *in-situ*;  $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ ; photocatalyst

$\text{TiO}_2$  是一种无毒、廉价、环境友好和化学稳定的无机半导体材料<sup>[1]</sup>。其光生电子和空穴能氧化还

原有机污染物而实现对有机物的光分解<sup>[2]</sup>, 因而  $\text{TiO}_2$  也被认为是治理环境污染最有前途的半导体光

收稿日期: 2012-08-10; 收到修改稿日期: 2012-12-10

基金项目: 国家科技重大专项(2009ZX02037-003); 中国博士后科学基金(2011M500996); 中国科学院微电子器件与集成技术重点实验室基金

National Science and Technology Major Project (2009ZX02037-003); China Postdoctoral Science Foundation (2011M500996); Opening Project of Key Laboratory of Microelectronics Devices & Integrated Technology, Institute of Microelectronics, Chinese Academy of Sciences

作者简介: 饶志鹏(1985-), 男, 博士研究生. E-mail: raozhipeng@ime.ac.cn

通讯作者: 万 军, 助理研究员. E-mail: wanjun@kemicro.com

催化剂<sup>[3]</sup>。但  $\text{TiO}_2$  的禁带宽度(3.0~3.2 eV)使其只能利用太阳光中约 3% 的紫外光,对可见光利用率较低,阻碍了  $\text{TiO}_2$  的实际运用。

过渡金属掺杂可以减小  $\text{TiO}_2$  禁带宽度从而扩展吸收光谱。但过渡金属粒子热稳定性差,并且其作为复合中心会复合生成的光电子,降低光催化效率;大多数过渡金属较贵,难以实现规模化生产<sup>[4-5]</sup>,这些因素都限制了过渡金属掺杂的应用。直到 Asahi 等<sup>[6]</sup>采用非金属 N 元素掺杂的方法减小了  $\text{TiO}_2$  禁带宽度并对其形成机理进行了研究,才真正意义上制备出了具有高可见光催化活性的  $\text{TiO}_2$  光催化剂。

此后,人们采用多种方法制备 N 掺杂的  $\text{TiO}_2$  光催化材料<sup>[7-11]</sup>。间隙式和替换式<sup>[6]</sup>两种掺杂结构虽都能实现  $\text{TiO}_2$  对可见光的吸收,但间隙式掺杂在禁带中形成的杂质能级会复合部分光电子,影响  $\text{TiO}_2$  的光催化效率。目前已有的各种制备方法还未能制备出单一替换式 N 掺杂的  $\text{TiO}_2$  薄膜。

原子层沉积(Atomic Layer Deposition, ALD)技术通过饱和和自限制的交替沉积方式,能够实现纳米材料的生长和结构的控制<sup>[12]</sup>。Pore<sup>[13]</sup>和 Cheng<sup>[14]</sup>等使用  $\text{TiCl}_4$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NH}_3$  作为 Ti、O、N 前驱体源,通过 ALD 技术交替生长  $\text{TiO}_2$  和  $\text{TiN}$  结构而获得氮掺杂的  $\text{TiO}_2$  结构。由于  $\text{NH}_3$  气的还原性,在生长过程中形成的氧空位缺陷降低了材料的光催化性。ALD 技术能使用的氮源种类少,目前还没有更适合的氮源来替代氨气,这成为 ALD 技术制备氮掺杂  $\text{TiO}_2$  材料所面对的一大难题。

本研究采用等离子体增强型原子层沉积系统(Plasma-Enhanced Atomic Layer Deposition, PEALD),通过在传统 ALD 工艺交替通入 Ti 和 O 源的间隙增加等离子体放电电离  $\text{N}_2$  气过程来实现  $\text{TiO}_2$  材料的“原位氮掺杂”。PEALD 系统相对于传统 ALD 系统而言,最大特点就在于能够通过等离子体放电来活化前驱体源,提高对前驱体源特别是气态源的利用。PEALD 这一特点可以增加传统 ALD 技术中可用氮源的种类,同时 PEALD 原位掺杂作为一种掺杂方法能够用于对其它材料的掺杂改性。

## 1 实验方法

### 1.1 $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ 光催化剂的制备

实验使用自行研制的 PEALD 设备,其结构如图 1 所示。 $\text{TiO}_2$  薄膜的制备分别选用 n 型 Si (100) 衬底和玻璃衬底(仅用于光透性测试)在  $300^\circ\text{C}$  条件下生长。 $\text{TiCl}_4$  和  $\text{H}_2\text{O}$  为前驱体源。 $\text{N}_2$  (99.999%) 气

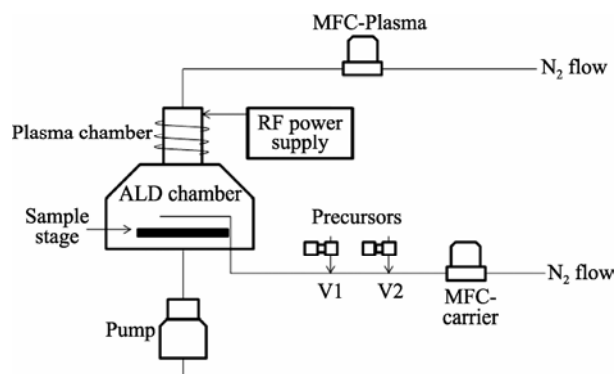


图 1 自制的 PEALD 系统结构图

Fig. 1 Structure drawing of home-made PEALD system

一方面作为载气/清洗气供设备正常运转,另一方面作为等离子体放电气体,用于实现原位氮掺杂。每个实验周期包括  $\text{TiCl}_4$  脉冲,  $\text{TiCl}_4$  反应,  $\text{N}_2$  等离子体放电脉冲,  $\text{H}_2\text{O}$  脉冲和  $\text{H}_2\text{O}$  清洗过程 5 个步骤,每个步骤的时间分别为 0.5、2、1、0.05、2 s。总的反应周期为 300 次。沉积压强为 250 Pa。载气/清洗气体和等离子体气体的流量分别为 15 和 4 sccm。

### 1.2 测试方法

采用 X 射线光电子能谱仪测定样品中元素的结合能(XPS, KRATOS AXIS ULTRA DLD), X 射线源为 Al 靶  $\text{K}\alpha$  辐射源,以污染碳峰的  $\text{C}1s(284.8 \text{ eV})$  为定标标准;采用高分辨率透射电子显微镜(HRTEM, TECNAI G2 S-TWIN F20)研究薄膜的结构特征;采用荧光光谱仪(PL, He-Cd 为激发源,波长为 325 nm)研究样品的缺陷特征;采用紫外-可见分光光度计(UV-Vis, Cary 5000)测定样品的光吸收性能。

光催化性能采用如下方法测试:把样品放入到浓度为 10 mg/L, 20 mL 的亚甲基橙溶液(MO)中。实验中采用 100W 的荧光灯作为光源,灯与液面的距离保持 5 cm。每 30 min 取一次样,经离心分离后,上层清液用 Cary 5000 分光光度计测定 MO 溶液吸光度随时间的变化,  $C/C_0$  表示降解过程中 MO 的浓度与光照起始时间的浓度比值。

## 2 结果及讨论

### 2.1 XPS 分析

图 2 是 N 掺杂及纯  $\text{TiO}_2$  薄膜经过  $450^\circ\text{C}$  快速退火 5 min 后的 XPS 图谱,表 1 为对应结构中各主要元素的含量分布。从图中可知,  $\text{N}1s$  峰主要形成三种结构: 402 eV 峰对应于结构表面的吸附性氮结构,对光催化性能没有影响<sup>[6]</sup>; 400 和 395.9 eV 峰则分别对应于进入到晶格中以间隙式和替换式存在的

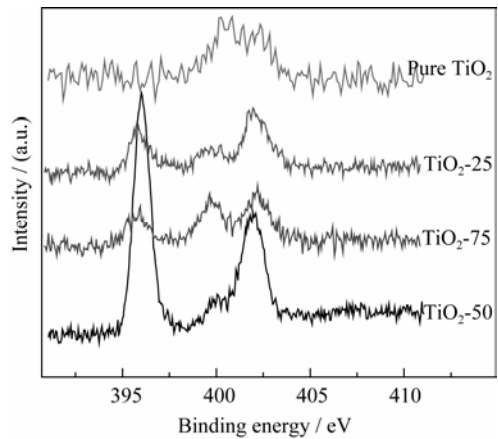


图 2 N 掺杂及纯  $\text{TiO}_2$  薄膜 N1s 光电子能谱  
Fig. 2 XPS spectra of the N1s for N-doped and bare  $\text{TiO}_2$  films

N 原子<sup>[6]</sup>。在加入等离子体放电过程后, 结构表面吸附性氮含量急剧下降, 替换式和间隙式掺杂氮原子含量明显增加, 这表明在反应中通过等离子体放电电离氮气, 可以减少结构表面吸附性氮结构含量, 实现 N 原子的原位掺杂。其原因在于:  $\text{N}_2$  分子电离后形成的高能 N 离子通过轰击结构表面, 能够实现 N 元素的强行注入掺杂。在功率从 25 W 升至 75 W 的过程中, 替换式 N 原子在掺杂氮原子总量中的比例先增加再减少, 在功率为 50 W 时达到最高值, 说明高能 N 离子在功率低于 50 W 时较容易形成替换式氮掺杂。在功率为 50 W 时替换式氮成为主要掺杂方式, 随着功率的增大, 则更容易形成间隙式 N 结构, 其原因可归于: 在功率不高于 50 W 时, 高能 N 离子一方面能轰击掉结构表面已有的 Cl 原子, 另一方面又有足够的能量使 N 原子和表面 Ti 原子形成 Ti-N 键; 当能量高于 50 W 时, 高能 N 粒子能克服 Ti 原子的吸引, 直接插入到表面 Ti 原子之间, 形成间隙式 N 掺杂。这表明通过调节等离子体功率, 可以实现对 N 掺杂结构的调控。

2.2 HRTEM 分析

图 3 是功率为 50 W 时沉积并经过 450℃ 快速退火 5 min 后的  $\text{TiO}_2$  薄膜所获得的高分辨率透射电镜

结构图。从图 3 可以测量出薄膜厚度为 17.5 nm, 生长速率为 0.058 nm/cycle, 符合 ALD 0.02~0.15 nm/cycle 的典型生长速率值<sup>[13]</sup>, 也和大多数文献报道的  $\text{TiO}_2$  的生长速率相同<sup>[5]</sup>。从图中及其对应的傅里叶变化图(插图)中可以看到,  $\text{TiO}_2$  的晶格条纹间距  $d=0.352$  nm, 对应于锐钛矿(101)晶面面间距。锐钛矿结构本身易于分离电子空穴对, 因此锐钛矿型 N 掺杂  $\text{TiO}_2$  薄膜的光催化性能最好<sup>[15]</sup>。这说明 PEALD 工艺生长的非晶薄膜还可通过合适温度退火形成适当的晶体结构来提高材料性能。图 3 所示的薄膜晶体中没有明显缺陷存在, 说明采用  $\text{N}_2$  气为氮源的 PEALD 原位掺杂方法可以有效改善 ALD 工艺由于  $\text{NH}_3$  气的还原作用而产生大量氧空位的弊端。

2.3 PL 光谱结果分析

图 4 为 N 掺杂及纯  $\text{TiO}_2$  的 PL 光谱。仅有的 385 nm 峰是由本征激发的电子空穴对复合发光产生, 掺杂后 PL 光谱强度减弱说明光生电子和空穴复合率低, 这将有利于光催化效率的提高。而在其它波段无明显发光峰, 说明在各种功率掺杂条件下, 结构中均无缺陷形成, 这和 TEM 结果相符。

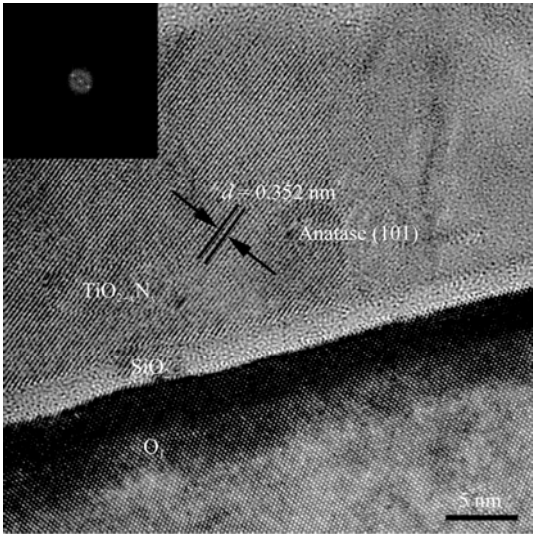
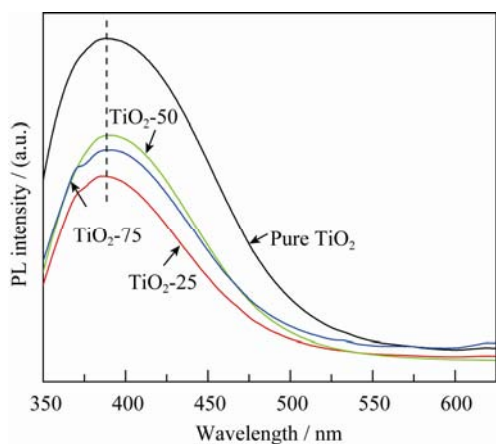


图 3  $\text{TiO}_2$ -50 样品的 HRTEM 照片  
Fig. 3 HRTEM image of  $\text{TiO}_2$ -50 sample

表 1 根据 XPS 图谱计算  $\text{Ti}2p_{3/2}$ ,  $\text{O}1s$  和  $\text{N}1s$  在纯  $\text{TiO}_2$  和  $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$  样品中的峰位和含量  
Table 1 Peak position and contents of  $\text{Ti}2p_{3/2}$ ,  $\text{O}1s$  and  $\text{N}1s$  on bare  $\text{TiO}_2$  and  $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$  samples from XPS spectra

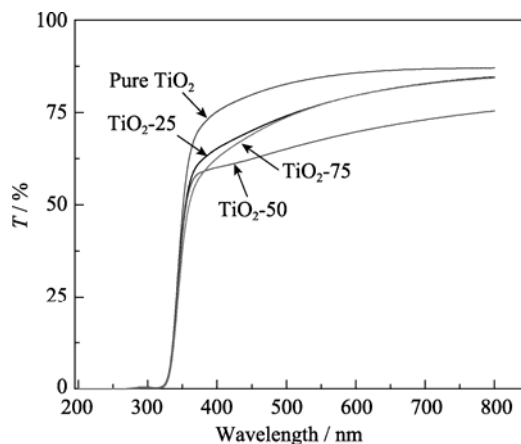
| Entry               | Binding energy of $\text{Ti}2p_{3/2}$ |             | Binding energy of $\text{O}1s$ |             | Binding energy of $\text{N}1s$ |          |             |
|---------------------|---------------------------------------|-------------|--------------------------------|-------------|--------------------------------|----------|-------------|
|                     | Peak/eV                               | Content/at% | Peak/eV                        | Content/at% | Peak1/eV                       | Peak2/eV | Content/at% |
| Pure $\text{TiO}_2$ | 458.70                                | 19.39       | 530.00                         | 40.56       | —                              | —        | —           |
| $\text{TiO}_2$ -25  | 458.52                                | 20.52       | 529.90                         | 41.40       | 395.86                         | 399.49   | 0.59        |
| $\text{TiO}_2$ -50  | 458.47                                | 20.88       | 530.04                         | 42.12       | 396.01                         | 399.80   | 1.22        |
| $\text{TiO}_2$ -75  | 458.44                                | 20.70       | 529.80                         | 41.91       | 395.75                         | 399.68   | 0.61        |

Note: (1) The oxygen content in the natural oxide layer is excluded when calculating the oxygen content of N doped and bare  $\text{TiO}_2$  films  
(2) Only substitutional and interstitial nitrogen contents are shown in the sheet

图 4 N 掺杂及纯  $\text{TiO}_2$  薄膜 PL 光谱图Fig. 4 PL spectra of N-doped and pure  $\text{TiO}_2$  films

## 2.4 UV-Vis 图谱分析

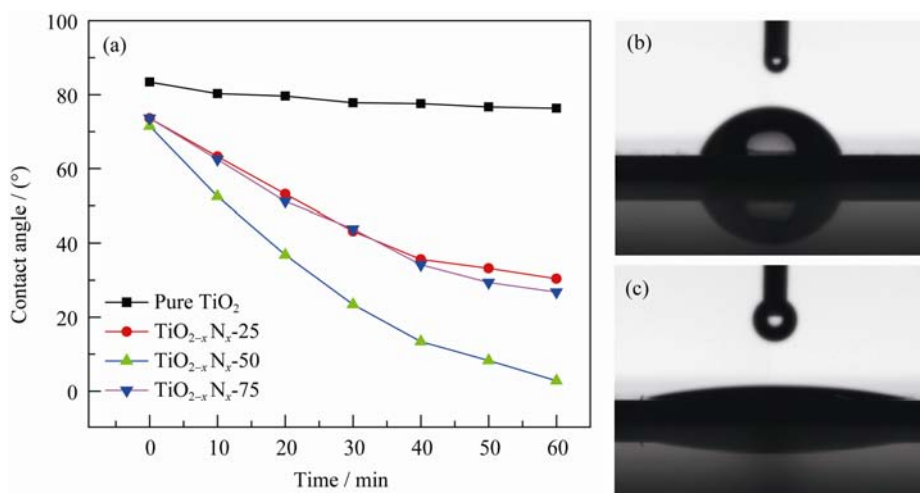
图 5 为在玻璃衬底上生长, 经过  $450^\circ\text{C}$  快速退火 5 min 后的 N 掺杂及纯  $\text{TiO}_2$  薄膜的 UV-Vis 谱图。该谱图和用氮化  $\text{TiO}_2$  方法获得  $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$  的结果相似<sup>[16]</sup>, 其吸收带边为 380 nm, 延伸至 800 nm。 $\text{TiO}_2$  带宽没有明显减小, 这是因为氮掺杂含量较低, 远低于理论计算值 20at% 的掺杂量<sup>[6]</sup>。但少量的原位掺杂氮原子已足以提高  $\text{TiO}_2$  薄膜对可见光的吸收, 这是因为原位掺杂能够实现掺杂氮原子的均匀分布, 有利于减少非均匀分布对光生电子-空穴对的复合作用。在功率为 25 和 75 W 时, 具有近似 N 掺杂含量的薄膜具有相近的透光率, 说明两种 N 掺杂结构都能够实现对可见光的吸收。在功率为 50 W 时, 薄膜具有最低透射率, 此时薄膜对可见光的吸收最强 ( $\lambda < 800 \text{ nm}$ ), 这说明通过增加掺杂含量有利于提高对可见光的吸收率。功率为 50 W 时制备的薄膜透

图 5 N 掺杂及纯  $\text{TiO}_2$  薄膜的 UV-Vis 透射光谱图Fig. 5 UV-Vis transmittance spectra of N-doped and bare  $\text{TiO}_2$  films

射率约为 ~60%, 可以通过继续增大氮流量来提高掺杂含量而实现对可见光更好的吸收。

## 2.5 水接触角分析

图 6 显示了 N 掺杂及纯  $\text{TiO}_2$  薄膜在可见光照射下接触角的变化。从图 6(a)可以看出, 在可见光未照射前, 掺杂薄膜接触角较小, 这是由于掺杂的薄膜表面吸附有更多的羟基结构, 减小了最初的接触角值。在可见光照射下, 未掺杂薄膜的接触角几乎没有变化, 而在 50 W 功率掺杂下的  $\text{TiO}_2$  薄膜, 接触角减小最快。根据光亲水性形成的原因可知, 在该条件下薄膜对可见光的吸收和利用率最高, 这和上述薄膜对光吸收性的结果一致。掺杂功率为 50 W 时生长的薄膜其光照前后接触角如图 6(b、c)所示。在掺杂功率为 25 和 75 W 时接触角变化相似, 说明此时掺杂结构对光的吸收利用情况相同。

图 6 (a) N 掺杂及纯  $\text{TiO}_2$  薄膜在可见光照射下水接触角随时间的变化; (b、c) 掺杂功率为 50 W 时  $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$  薄膜在可见光照射前后的水接触角Fig. 6 (a) Variation of water contact angles on N-doped and pure  $\text{TiO}_2$  films irradiated by visible light as a function of time. (b, c) Water contact angles of  $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$  films deposited at plasma power of 50 W before and after visible light irradiation

## 2.6 光催化分解 MO 溶液分析

可见光光催化实验结果如图 7 所示。氮掺杂  $\text{TiO}_2$  显示了较高的可见光光催化活性。在相同的时间内, 未掺杂样品在可见光下几乎没有明显的光催化分解活性。而不同功率掺杂后的样品, 经过 3 h 照射后, MO 分子均有所分解。功率为 25 W 时, 样品的分解率大于 75 W 时样品的分解率, 说明在近似 N 掺杂含量条件下, 较高的替换式掺杂结构具有更好的光催化性。这是因为间隙式掺杂形成的杂质能级会复合掉部分光生电子而降低光催化率; 掺杂功率为 50 W 时, MO 分子几乎完全被分解, 说明替换式 N 掺杂量相对较高时( $\sim 1.22\text{at}\%$ )具有更好的光催化性。

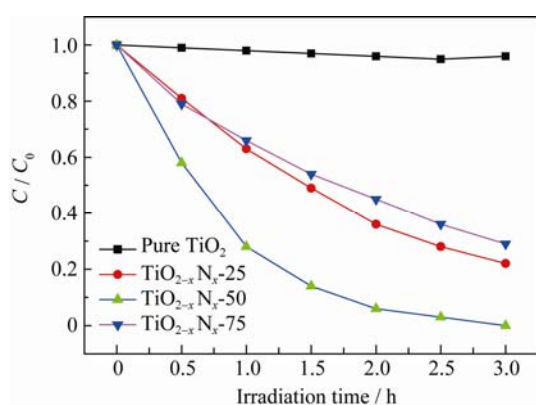


图 7 N 掺杂及纯  $\text{TiO}_2$  薄膜可见光光照下催化降解亚甲基橙曲线

Fig. 7 Photocatalytic degradation of MO by N-doped and pure  $\text{TiO}_2$  films under visible light irradiation

## 3 结论

1)在 PEALD 系统中通过等离子体辅助放电电离载气氮气, 能够实现对  $\text{TiO}_2$  薄膜的原位 N 掺杂, 且通过改变功率大小能够有效实现对掺杂结构的控制。功率为 50W 时能有效减少间隙式氮原子的生成, 形成以替换式掺杂为主的结构, 且掺杂量最高。

2)使用氮气为氮源的 PEALD 原位掺杂方式能够降低传统 ALD 工艺使用还原性气体  $\text{NH}_3$  气而在结构中产生大量氧空位的问题, 从而减小复合作用, 提高光催化率。

3)在氮掺杂含量近似相同条件下, 具有较多替换式掺杂结构的薄膜有相似的可见光活性和较高的可见光光催化性, 验证了 Asahi 关于替换式和间隙式掺杂对可见光吸收和可见光催化性能影响的结论。

## 参考文献:

- [1] Linsebigler A L, Lu G, Yates J T. Photocatalysis on  $\text{TiO}_2$  surfaces: principles, mechanisms, and selected results. *Chem. Rev.*, 1995, **95**(3): 735–758.
- [2] Pore V, Rahtu A, Leskela M, *et al.* Atomic layer deposition of photocatalytic  $\text{TiO}_2$  thin films from titanium tetramethoxide and water. *Chem. Vap. Deposition*, 2004, **10**(3): 143–148.
- [3] Fujishima A, Rao T N, Tryk D A. Titanium dioxide photocatalysis. *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.*, 2000, **1**(1): 1–21.
- [4] Choi W, Termin A, Hoffmann M R. The role of metal Ion dopants in quantum-sized  $\text{TiO}_2$ : correlation between photoreactivity and charge carrier recombination dynamics. *J. Phys. Chem.*, 1994, **98**(51): 13669–13769.
- [5] Dvoranova D, Brezova V, Mazur M, *et al.* Investigations of metal-doped titanium dioxide photocatalysts. *Appl. Catal. B Environ.*, 2002, **37**(2): 91–105.
- [6] Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T, *et al.* Visible light photocatalysis in nitrogen doped titanium oxides. *Science*, 2001, **293**(5528): 269–271.
- [7] Li Y H, Cao W B, Wei Y, *et al.* Preparation of nitrogen-doped nano- $\text{TiO}_2$  powers. *Journal of Inorganic Material*. 2006, **21**(5): 1067–1072.
- [8] Mei L F, Liang K M, Wang H E. N-doping  $\text{TiO}_2$  thin film prepared by heat treatment in electric field. *Catal. Commun.*, 2007, **8**(8): 1187–1190.
- [9] Huang D G, Liao S J, Liu J M, *et al.* Preparation of visible-light responsive N-F-codoped  $\text{TiO}_2$  photocatalyst by a Sol-Gel-solvothermal method. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2006, **184**(3): 282–288.
- [10] Cong Y, Zhang J L, Chen F, *et al.* Synthesis and characterization of nitrogen-doped  $\text{TiO}_2$  nanophotocatalyst with high visible light activity. *J. Phys. Chem. C.*, 2007, **111**(19): 6976–6982.
- [11] Wang H Q, Yan J P, Chang W F, *et al.* Practical synthesis of aromatic amines by photocatalytic reduction of aromatic nitro compounds on nanoparticles N-doped  $\text{TiO}_2$ . *Catal. Commun.*, 2009, **10**(6): 989–994.
- [12] Pore V. Atomic Layer Deposition and Photocatalytic Properties of Titanium Dioxide Thin Films. Finland: University of Helsinki, doctoral dissertation, 2010.
- [13] Pore V, Heikkila M, Ritala M, *et al.* Atomic layer deposition of  $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$  thin films for photocatalytic applications. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2006, **177**(1): 68–75.
- [14] Cheng H E, Chen Y R, Wu W T, *et al.* Effect of nitrogen doping concentration on the properties of  $\text{TiO}_2$  films grown by atomic layer deposition. *Mater. Sci. Eng. B*, 2011, **176**(7): 596–599.
- [15] Sato J, Kobayashi H, Inoue Y. Photocatalytic activity for water decomposition of indates with octahedrally coordinated  $d^{10}$  configuration. II. roles of geometric and electronic structures. *J. Phys. Chem. B*, 2003, **107**(31): 7970–7975.
- [16] Zhang Z Z, Wang X X, Long J L, *et al.* Nitrogen-doped titanium dioxide visible light photocatalyst: Spectroscopic identification of photoactive centers. *J. Catal.*, 2010, **276**(2): 201–214.