

磁控溅射制备掺银 TiO₂ 薄膜的光催化特性研究

Study on Photocatalytic Properties of Ag-doped TiO₂ Thin Film

by AC Magnetic Control Sputtering Method

邱成军¹, 曹茂盛², 张辉军¹, 刘红梅¹, 田风军¹, 刘 鑫¹

(1 黑龙江大学 集成电路重点实验室, 哈尔滨 150080;

2 北京理工大学 材料科学与工程学院, 北京 100081)

QIU Cheng-jun¹, CAO Mao-sheng², ZHANG Hu+jun¹,

LIU Hong-mei¹, TIAN Feng-jun¹, LIU Xin¹

(1 The Key Lab of Integrated Circuit of Heilongjiang

University, Harbin 150080, China; 2 School of Material Science

and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

摘要: 利用交流磁控溅射设备采用金属 Ti 靶在石英和硅衬底制备掺银 TiO₂ 薄膜, 并利用 SEM, XRD 及吸收光谱等方法分析测试 TiO₂ 薄膜的性质, 探讨了掺银对 TiO₂ 薄膜吸收光谱的影响。并通过对甲基橙溶液浓度变化研究了掺银 TiO₂ 薄膜光催化特性, 分析了掺银对 TiO₂ 薄膜增强光催化作用的工作机理, 研究结果表明掺银有利于 TiO₂ 薄膜对有机物的降解作用。

关键词: 薄膜; 锐钛矿相; 射频磁控溅射; 光催化活性

中图分类号: T Q134.17 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2005)10-0035-03

Abstract: Ag-doped TiO₂ thin film was prepared based on silicon substrate with Ti as the target by magnetic control sputtering equipment, characterized by SEM, XRD and absorption spectrum and the effect of doped Ag on absorption spectrum of TiO₂ thin film was discussed. Photocatalytic properties of Ag-doped TiO₂ thin film were investigated by the concentration change of methyl orange and the operation mechanism of photocatalytic enhancement of Ag-doped TiO₂ thin film was analyzed. The results showed that doped Ag was propitious to the organics degradation of TiO₂ thin film.

Key words: thin film; anatase; radio frequency magnetron sputtering; photo catalysis

TiO₂ 是宽禁带半导体材料, 禁带宽度在 3.2~3.41eV 左右, 在 0.35~12μm 波长区间透明, 折射率高, 并具有高力学性能、稳定的化学性能等特性。自从 1972 年 Fujishma 等发现在光辐照下 TiO₂ 表面能发生水的持续氧化还原反应以来^[1], TiO₂ 薄膜的光催化特性得到了广泛的研究, 并陆续发现了 TiO₂ 具有杀菌、除臭等功能。在紫光波段的 TiO₂ 薄膜具有光催化特性, 使 TiO₂ 薄膜在污水处理与空气净化方面有了新的应用^[2]。由此, TiO₂ 薄膜不仅在物理领域, 而且在化学、生物、环保、医学等领域展现出广泛的应用前景, 已成为材料科学领域里的一个研究热点^[3]。

1 TiO₂ 薄膜的制备

交流磁控溅射镀膜法是利用高频电场使氩气发生电离, 电离产生的正离子高速轰击靶材, 在磁场的控制下使靶材上的钛原子溅射出来, 溅射出的钛原子与反应气体 O₂ 反应, 在基板上沉积出 TiO₂ 薄膜。

在 JGP-350 磁控溅射仪中用 99.99% (质量分数) 的钛板作靶材, 直径为 60mm, 厚度为 4mm, 靶与衬底间距为 60mm, 将纯 Ag 片附着在钛靶上, 通过 Ag 片的面积调节掺杂量。反应磁控溅射的频率为 13.56MHz, 输出功率 3kW。极限本底真空为 5.5×10⁻⁴ Pa, 溅射气压为 1.5Pa; 工作气体为 Ar、反应气体为 O₂, 反应气由质量流量计控制, 两者比例 O₂: Ar= 1: 2 保持恒定。溅射电压 600V、电流 0.35A, 溅射时间为 45min, 溅射基体的温度为室温。试样基片采用石英玻璃片和单晶 Si 片, 镀膜前用丙酮超声波清洗, 再用去离子水漂洗、烘干。衬底采用水冷, 用热电偶测量其温度值。薄膜厚度用 FTM-V 膜厚监控仪控制, 膜厚范围在 200~800nm。

2 TiO₂ 薄膜表征与测试

制得的样品在富氧、不同的温度条件下热处理 1h, 自然冷却至室温, 处理过的样品采用扫描电镜 (SEM) 观察 TiO₂ 薄膜的厚度及表面状况, 采用 UV-

12-02 型紫外分光光度计测量其紫外透射谱, 紫外-可见光谱仪测量其紫外-可见光吸收率, 应用 X 射线衍射仪(XRD) 测量 XRD 谱线。将 TiO_2 薄膜的样片水平放于盛有 20mL 的甲基橙溶液的培养皿中, 样片与灯管的距离约为 20cm, 紫外线灯功率 30W, 功率密度约为 $70\mu\text{W}/\text{cm}^2$ 。利用光栅分度计测定光照 60min 后甲基橙溶液的吸光度及浓度。

3 实验结果与讨论

3.1 扫描电镜

3.1.1 断面扫描电镜

图 1 是 TiO_2 薄膜(未经热处理)样品横断面的 SEM 照片。从图 1 中可以看到 TiO_2 薄膜厚度在 250 ~ 300nm 范围内, 与 FTM-V 膜厚监控仪测量结果相符。溅射生成的薄膜均匀, 薄膜表面平整, 几乎没有起伏, 薄膜与硅衬底材料之间无孔洞, 无斜痕与断痕, 具有良好的结合特性, 力学性能好, 解决了材料表面的粘附性问题。

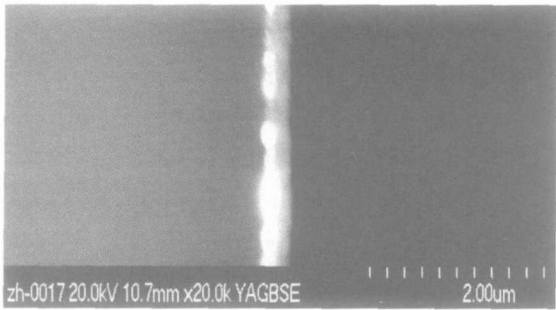


图 1 TiO_2 薄膜断面的 SEM 形貌图

Fig. 1 The SEM cross-section photograph of TiO_2 film

3.1.2 表面扫描电镜

图 2 为 550℃ 时未掺 Ag 的 TiO_2 薄膜的表面形貌, 与掺 Ag 的 TiO_2 晶粒组成差别很大, 图 3 为 550℃ 时掺 Ag 的 TiO_2 薄膜的表面形貌, 未掺 Ag 的 TiO_2 晶粒均匀颗粒较小, 晶粒直径在 50nm 左右, TiO_2 薄膜呈现锐钛矿相。掺 Ag 的 TiO_2 晶粒直径在 60nm 左右, 同未掺 Ag 的 TiO_2 晶粒比较发现, 由于掺 Ag 的作用使得 TiO_2 晶粒间的晶界不明显, 同时晶粒成网状纵向生长, 表面晶粒生长的起伏使其与内层晶粒间有较大的空隙, 因此薄膜的表面有效面积增大。

3.1.3 XRD 谱线

对掺 Ag 与未掺 Ag 的 TiO_2 纳米薄膜 XRD 谱线对比分析, 掺 Ag 的 TiO_2 已全部转化为锐钛矿晶体, 纳米 TiO_2 薄膜具有理想的锐钛矿相。图 4 为热处理温度为 550℃ 时掺 Ag 纳米 TiO_2 薄膜的 XRD 谱线。

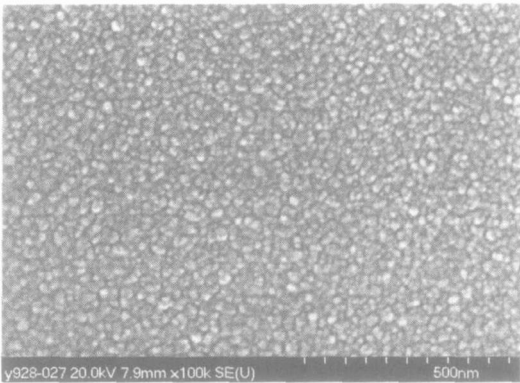


图 2 TiO_2 薄膜的表面 SEM 形貌图

Fig. 2 The SEM surface photograph of TiO_2 films

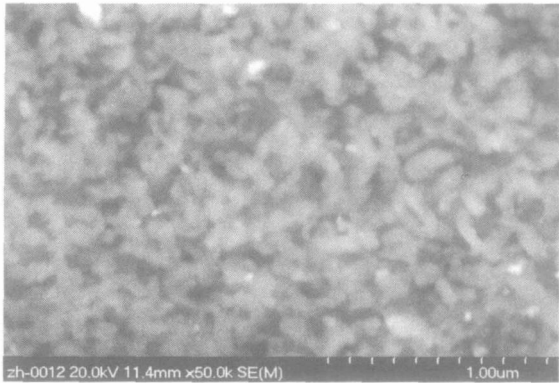


图 3 掺银 TiO_2 薄膜的表面 SEM 形貌图

Fig. 3 The SEM surface photograph of TiO_2 films doping with silver

由图 4 可以看出最强的两个衍射峰出现在锐钛矿相 (101) 晶面 ($2\theta=25.24^\circ$) 和 (004) 晶面 ($2\theta=37.82^\circ$), 特别是 (101) 晶面择优趋向明显, 结晶度增大, 并且整个纳米 TiO_2 薄膜表面结晶相仅为锐钛矿相。

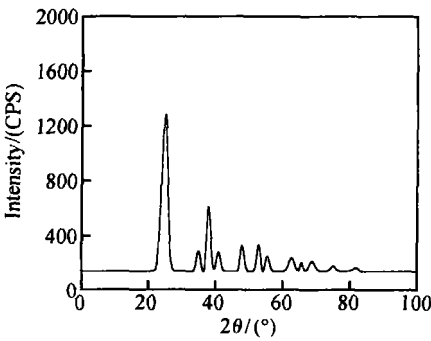


图 4 TiO_2 薄膜的 XRD 谱

Fig. 4 The XRD spectrum of TiO_2 films

3.1.4 透射光谱

图 5 为处理温度在 550℃ 时, 掺 Ag 与未掺 Ag 的 TiO_2 薄膜样品在波长 200~ 1000nm 范围的透过率曲线。从图 5 可见, 经过掺 Ag 纳米 TiO_2 薄膜透过率的

吸收阈值发生右移,吸收阈值向可见光波长方向移动最为显著。对掺 Ag 的 TiO₂ 薄膜对光谱的吸收发生“红移”的解释可以从两个方面进行,一方面认为是因为纳米 TiO₂ 晶粒的表面有效面造成的^[4],因为掺 Ag 使得 TiO₂ 晶粒成网状纵向生长,晶粒表面空间立体结构变化增强了有效面积的作用,提高了光吸收系数,有助于光催化效果改善。另一方面,因为掺 Ag 对于锐钛矿相 TiO₂ 晶体结构会产生较大的影响,即晶体会产生大量的缺陷,缺陷电离在 TiO₂ 的禁带中产生能级。受到低能量的光子激发即可产生跃迁,从而使掺 Ag 的 TiO₂ 吸收光谱发生“红移”,对光的吸收效率高于未掺杂的结构。

3.1.5 TiO₂ 薄膜的光催化特性及理论探讨

图6为经过掺 Ag 与未掺 Ag 的 TiO₂ 薄膜光催化降解甲基橙的结果。由图6可知,在同样的热处理温度下,掺 Ag 的 TiO₂ 薄膜优于未掺 Ag 的 TiO₂ 薄膜的催化效果。

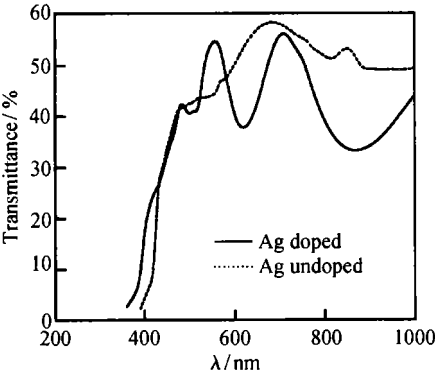


图5 不同掺杂纳米 TiO₂ 薄膜的透过率

Fig. 5 The transmittance of TiO₂ films with different doping

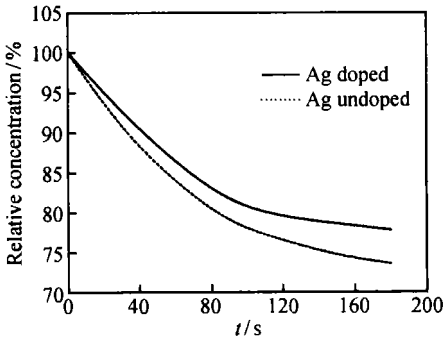


图6 甲基橙的相对含量随光照时间的变化

Fig. 6 Change of relative concentration of methyl orange with illumination time

由于 TiO₂ 是一种半导体,基于半导体的能带理论,对 TiO₂ 光催化氧化机理的解释。稳态时 TiO₂ 的电子充满于价带之中,导带是一系列空能级轨道的集

合体,之间为禁带。有研究证明,锐态矿型 TiO₂ 的禁带宽度为 3. 2eV,半导体的光吸收阈值 λ_g 与禁带宽度 E_g 的关系为:

λ_g = 1240/E_g (nm)

当 λ< 387 nm 的光(紫外光)照射在 TiO₂ 表面时,价带上的电子即获得光子的能量而跃迁至导带,形成光生电子(e⁻);同时在价带中则相应地产生光生空穴(h⁺),即产生了本征激发的光电效应。

掺 Ag 的 TiO₂ 薄膜材料中,因为溅射时 Ag 的性质比较稳定不容易氧化,Ag 是以单质形式分散在 TiO₂ 晶体粒子中的,这样在 Ag 与 TiO₂ 的晶界就可以形成金属与半导体的接触结构。由于金属 Ag 的功函数比 n 型 TiO₂ 半导体的大,即半导体的费米能级比金属的高,如图7所示。半导体中的电子将会流

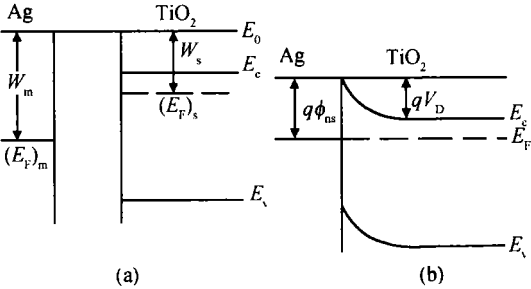


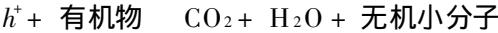
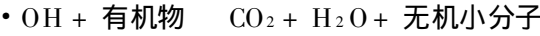
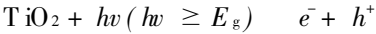
图7 金属 Ag 与半导体 TiO₂ 表面的接触

(a) 金属 Ag 与半导体 TiO₂ 功函数; (b) 表面的接触电势

Fig. 7 Surface contact for the metal Ag and semiconductor TiO₂

(a) the work function of metal Ag and semiconductor TiO₂;
(b) potential of surface contact

向金属,在 Ag 与 TiO₂ 的界面上的半导体一侧产生电子耗尽层,形成带正电的空间电荷区,而金属 Ag 中则产生电子积累,这样就产生了一个由半导体指向金属的电场,即形成肖特基势垒,使半导体的能带上翘。在表面势垒的作用下,光电效应产生的光生电子及空穴分别向 Ag 和 TiO₂ 移动,结果空穴迁移到 TiO₂ 粒子的不同位置^[5],而光生电子富集在 Ag 的表面。空穴具有强氧化性,电子具有强还原性,电子易被水中溶解氧等氧化性物质所捕获,而空穴则可氧化吸附于 TiO₂ 表面的有机物或先氧化 H₂O 分子形成·OH 自由基,而后·OH 自由基去除氧化水中绝大部分的有机物,亦即发生直接氧化或间接氧化反应。根据光催化具体情况,其主要反应机理如下^[6]:



(下转第 46 页)

组织的影响:奥氏体不锈钢的塑性变形会导致有部分奥氏体转变成马氏体^[9]。Truman 对通过冷加工易于转变成马氏体的 301 不锈钢进行的研究结果指出^[6],在类似的外加应力下,经冷加工的和产生了部分组织转变的材料,其至断裂时间比未发生组织转变的材料要长得多。另外,大量的冷变形可延长不锈钢在氯化物环境中的至断裂时间^[6]。316L 表面纳米化后产生形变诱发马氏体^[7],同时材料表面冷变形量是很大的。因此至断裂时间比原始样品有很大提高。晶粒尺寸的影响:一般来说,具有小晶粒尺寸的任何一种金属比具有大尺寸的同种金属更抗应力腐蚀开裂。这种关系无论裂纹是沿晶型扩展还是穿晶型扩展都适用^[8]。表面纳米化后的晶粒尺寸比原始样品的晶粒细的多,这就使表面纳米化的材料具有较好的抗应力腐蚀性。

3 结论

(1) 316L 不锈钢表面纳米化后抗点蚀性能降低。纳米化时间越长,该材料的抗点蚀性能下降越多。

(2) 316L 不锈钢表面纳米化后抗应力腐蚀性能提高。纳米化时间越长,该材料的抗应力腐蚀性能提高越多。

(3) 表面纳米化后,316L 不锈钢应力腐蚀断口分叉现象明显,裂纹扩展既有穿晶型也有沿晶型。

(上接第 37 页)

由此可见,掺 Ag 的 TiO₂ 薄膜材料光催化性增强主要是肖特基势垒减少了空穴电子的复合作用,从而增加了光催化效果。

4 结论

(1) 在室温下采用射频磁控溅射法制备了掺 Ag 晶粒大小为 60nm 的 TiO₂ 薄膜,掺 Ag 的 TiO₂ 薄膜表面有效面积增大。

(2) 掺 Ag 的 TiO₂ 吸收光谱发生“红移”,对光的吸收效率高于未掺 Ag 的结构。

(3) 掺 Ag 的 TiO₂ 薄膜对有机物的降解作用增强。并得出了掺 Ag 对 TiO₂ 薄膜增强光催化作用的机理。

参考文献

- [1] FUJISHIMA A, HONDA K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. *Nature*, 1972, 238(5358): 37-38.

参考文献

- [1] 王振波,雍兴平,陶乃溶,等. 低碳钢表面纳米化处理及结构特征[J]. *金属学报*, 2002, 38(2): 157-160
- [2] LIU G, WANG S C, LOU X F, et al. Low carbon steel with nanostructured surface layer induced by high-energy shot peening[J]. *Scr Mater*, 2001, (44): 1791-1795
- [3] 张洪旺,刘刚,黑祖昆,等. 机械研磨诱导 AISI304 不锈钢表层纳米化[J]. *金属学报*. 2003, 39(4): 342-346.
- [4] 李东,陈怀宁,刘刚,等. SS 钢对接接头表面纳米化及其对疲劳强度的影响[J]. *焊接学报*, 2002, 23(2): 18-23
- [5] 张德康. 不锈钢局部腐蚀[M]. 北京:科学出版社, 1982. 285
- [6] JOHN, SEDRIKS A. Corrosion of stainless steel[M]. New York: John Wiley and Sons, 1979. 293-336.
- [7] 吕爱强,刘刚,刘春明. 机械研磨诱导 316L 不锈钢表层组织的演变[J]. *金属学报*, 2004, 40(9), 943-949
- [8] HOWARD, BOYOR E. Metals handbook 8th edition vol 10 failure analysis and prevention[M]. Ohio: American Society for Metals, 1975. 986

基金项目:辽宁省自然科学基金项目(2001102004);国家自然科学基金项目(50071016)

收稿日期:2004-12-29;修订日期:2005-04-13

作者简介:石继红(1956-),女,副教授,主要从事金属的腐蚀与防护,金属的组织结构和性能等方面的研究,联系地址:沈阳航空工业学院材料系(110034)。

- [2] ICHIKAWA SHINICHI, DOI RYOTA. Hydrogen production from water and conversion of carbon dioxide to useful chemicals by room temperature photoelectrocatalysis[J]. *Catalysis Today*, 1996, 27: 271-277.

- [3] JIANLI Y, PHIKLLIP E S. Kinetics of catalytic supercritical water oxidation of phenol over TiO₂[J]. *Environ Sci Technol*, 2000, 34(12): 3191-3194.

- [4] KORMANN C, BAHNEMANN D W, HOFFMANN M R. Preparation and characterization of quantum size titanium dioxide[J]. *Phys Chem*, 1988, 92: 5196-5201.

- [5] 席北斗,孔欣,刘纯新,等. 加铂修饰型催化剂光催化氧化五氯酚[J]. *环境化学*, 2001, 20: 27-30.

- [6] GEORGE P, FOTOU, SOTIRISE, et al. Photocatalytic destruction of phenol and salicylic acid with aerosol made and commercial titania powders[J]. *Chem Eng Comm*, 1996, 151: 251-255.

基金项目:黑龙江省教育厅计划资助项目(10531129)

收稿日期:2005-01-26;修订日期:2005-03-26

作者简介:邱成军(1965-),男,硕士,副教授,主要从事半导体材料及固体电子学方面研究,联系地址:黑龙江大学 130 信箱(150080)。