

学校编码: 10384
学号: 200436014

分类号_____密级_____
UDC_____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

N-TiO₂ 和 Al/N-TiO₂ 薄膜

的磁控溅射法制备和亲水性能的研究

**Studies on Hydrophilicity Property of N-TiO₂
and Al/N-TiO₂ Films Prepared by Magnetron Sputtering**

陈 朝 凤

指导教师姓名: 曾人杰 教授

专 业 名 称: 材料物理与化学

论文提交日期: 2007 年 月

论文答辩时间: 2007 年 月

学位授予日期: 2007 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2007 年 7 月

厦门大学学位论文原创性声明

兹提交的学位论文，是本人在导师指导下独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考的其他个人或集体的研究成果，均在文中以明确方式标明。本人依法享有和承担由此论文产生的权利和责任。

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学博硕士学位论文摘要库

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人完全了解厦门大学有关保留、使用学位论文的规定。厦门大学有权保留并向国家主管部门或其指定机构送交论文的纸质版和电子版,有权将学位论文用于非赢利目的的少量复制并允许论文进入学校图书馆被查阅,有权将学位论文的内容编入有关数据库进行检索,有权将学位论文的标题和摘要汇编出版。保密的学位论文在解密后适用本规定。

本学位论文属于

1. 保密 (), 在 _____ 年解密后适用本授权书。
2. 不保密 ()

(请在以上相应括号内打“√”)

作者签名: _____ 日期: _____ 年 _____ 月 _____ 日

导师签名: _____ 日期: _____ 年 _____ 月 _____ 日

厦门大学博硕士学位论文摘要库

目 录

中文摘要.....	I
英文摘要.....	II
第一章 绪论.....	1
1.1 TiO ₂ 的研究进展.....	1
1.2 TiO ₂ 的晶体结构.....	3
1.3 TiO ₂ 的光催化性能.....	4
1.3.1 TiO ₂ 的光催化反应原理.....	4
1.3.2 TiO ₂ 光催化技术的优势以及存在的问题.....	6
1.3.3 TiO ₂ 光催化改性.....	7
1.4 TiO ₂ 的光致亲水性能.....	7
1.4.1 TiO ₂ 的光致亲水性能机理.....	8
1.4.2 TiO ₂ 的光致亲水性与光催化性能之间的关系.....	9
1.4.3 影响 TiO ₂ 亲水性能的因素.....	10
1.4.4 改善 TiO ₂ 亲水性能的措施.....	11
1.4.5 TiO ₂ 亲水性能的应用.....	12
1.5 本课题的研究内容及意义.....	14
参考文献.....	15
第二章 溅射镀膜简介.....	20
2.1 溅射机理.....	20
2.2 基本溅射类型.....	21
2.3 溅射过程与薄膜生长.....	23
2.3.1 溅射靶材过程.....	23
2.3.2 溅射粒子迁移过程.....	23

2.3.3 溅射成膜过程.....	24
参考文献.....	25

第三章 溅射镀膜及表征方法..... 26

3.1 溅射镀膜设备及材料	26
3.2 石英玻璃基片的清洗	26
3.3 溅射制备 TiO ₂ 薄膜工艺流程.....	27
3.4 TiO ₂ 薄膜的表征方法.....	28

第四章 N-TiO₂ 薄膜的磁控溅射法制备和亲水性能的研究 30

4.1 引言	30
4.2 TiO ₂ 薄膜的制备.....	31
4.2.1 N-TiO ₂ 薄膜的制备	31
4.2.2 参比标样的制备.....	31
4.3 结果与讨论	31
4.3.1 XRD 分析	31
4.3.2 SEM 观察	33
4.3.3 XPS 分析	36
4.3.4 UV-Vis 分析	38
4.3.5 N-TiO ₂ 薄膜的亲水性能.....	39
4.4 本章小结	40
参考文献.....	40

第五章 Al/N-TiO₂ 薄膜的直流反应磁控溅射法制备和亲水性能的研究..... 44

5.1 引言	44
5.2 TiO ₂ 薄膜样品的制备工艺参数.....	45

5.3 结果与讨论	45
5.3.1 掺杂对 TiO ₂ 薄膜晶体结构的影响	45
5.3.2 掺杂对 TiO ₂ 薄膜表面形貌的影响	47
5.3.3 掺杂对 TiO ₂ 薄膜表面元素化学状态的影响	49
5.3.4 掺杂对 TiO ₂ 薄膜发光性能的影响	52
5.3.5 掺杂对 TiO ₂ 薄膜紫外-可见光吸收性能的影响	53
5.3.6 掺杂对 TiO ₂ 薄膜的亲水性能的影响	56
5.4 本章小结	57
参考文献.....	58
第六章 结论.....	62
硕士期间发表的论文.....	63
致谢.....	64

厦门大学博硕

Contents

Abstract in Chinese	I
Abstract in English.....	II
Chapter 1 Instration.....	1
1.1 Recent research progress on TiO₂	1
1.2 Crystal structure of TiO₂.....	3
1.3 Photocatalytic property of TiO₂.....	4
1.3.1 Photocatalytic reaction mechanisam of TiO ₂	4
1.3.2 The advantages and disadvantages of photocatalytic technique for TiO ₂	6
1.3.3 Modification of TiO ₂	7
1.4 Photo-induced hydrophilic property of TiO₂	7
1.4.1 Photoinduced hydrophilic mechanisam of TiO ₂	8
1.4.2 Relationship of hydrophilic property and photocatalytic behaviour of TiO ₂	9
1.4.3 The impact factors of the hydrophilicity of TiO ₂	10
1.4.4 Modification measure of the hydrophilicity of TiO ₂	11
1.4.5 The application of the hydrophilicity of TiO ₂	12
1.5 Contents and meaning of this investigation.....	14
References.....	15
Chapter 2 The brief introduction to sputtering	20
2.1 Mechanisam of sputtering	20
2.2 The fundamental types of sputtering	21
2.3 Supperring process and film growing.....	23
2.3.1 process of Supperring target.....	23

2.3.2 Transfer process of sputtering particles	23
2.3.3 Process of film growing	24
References.....	25

Chapter 3 Sputter coating and characterization method 26

3.1 Equipments and materials of sputtering.....	26
3.2 Cleaning of silica glass substrate	26
3.3 Methodology flow of preparing TiO ₂ films by sputtering technique	27
3.4 Characterization method for TiO ₂ films.....	28

Chapter 4 Studies on hydrophilic property of N-TiO₂ film prepared by magnetron sputtering 30

4.1 Introduction.....	30
4.2 The preparation parameters of N-TiO ₂ film samples	31
4.2.1 Preparation of N-TiO ₂ film	31
4.2.2 Preparation of standard samples	31
4.3 Results and discussion	31
4.3.1 XRD analysis	31
4.3.2 SEM analysis	33
4.3.3 XPS analysis	36
4.3.4 UV-Vis absorption spectrum analysis	38
4.3.5 Hydrophilic property of N-TiO ₂ film.....	39
4.4 Summary.....	40
References.....	40

Chapter 5 Studies on hydrophilicity of Al/N-TiO₂ film prepared by DC reaction magnetron sputtering 44

5.1 Introduction	44
5.2 The preparation parameters of TiO₂ film samples	45
5.3 Results and discussion	45
5.3.1 The effect of dopant on crystal structure of TiO ₂ film	45
5.3.2 The effect of dopant on surface morphologies of TiO ₂ film	47
5.3.3 The effect of dopant on chemical states of surface elements of TiO ₂ film	49
5.3.4 The effect of dopant on luminescence of TiO ₂ film	52
5.3.5 The effect of dopant on UV-Vis absorption of TiO ₂ film.....	53
5.3.6 The effect of dopant on hydrophilic property of TiO ₂ film.....	55
5.4 Summary	57
References.....	58

Chapter 6 Conclusions	62
------------------------------------	-----------

Published papers	63
-------------------------------	-----------

Acknowledgements	64
-------------------------------	-----------

廈門大學博碩

中文摘要

TiO₂ 具有光致亲水性能, 即在紫外光照下, 水滴与 TiO₂ 薄膜的接触角很快变为零。这一特性使 TiO₂ 具有自洁去污、防水雾等功能, 具有广阔的应用前景, 因而受到广泛关注。如何改善 TiO₂ 薄膜的亲水性能, 使其具有可见光活性, 并使亲水性保持较长的时间, 成为近年来的研究热点。本研究的目的在于探索采用磁控溅射法制备 N 掺杂 TiO₂ 薄膜(N-TiO₂)和 Al、N 双掺杂 TiO₂ 薄膜(Al/N-TiO₂), 改善 TiO₂ 的亲水性能。主要工作包括:

(1) 用 TiN 陶瓷靶, 以 O₂、Ar 为工作气体, 采用射频反应磁控溅射法制备 N-TiO₂ 薄膜。用 XRD、SEM、XPS、UV-Vis、CA (contact angle 接触角) 等分析测试手段研究其结构和性能。

研究结果表明: 部分 N 进入了 TiO₂ 晶格, 取代 O, 形成 Ti—N 键, 产生了额外的氧空位; N 掺杂使 TiO₂ 薄膜的吸收边发生了红移; N 掺杂对 TiO₂ 薄膜光诱导亲水性能起了促进作用。

(2) 用 Al/Ti 金属镶嵌靶, 以 O₂、N₂ 和 Ar 为工作气体, 采用直流反应磁控溅射法制备 Al-TiO₂、N-TiO₂ 和 Al/N-TiO₂ 薄膜。用 XRD 表征掺杂对薄膜晶体结构的影响; 用 SEM 观察掺杂对薄膜表面形貌的影响; 通过 XPS 测试分析掺杂对薄膜表面元素状态的影响; 用 PL (photoluminescence 荧光发光光谱) 研究薄膜的氧缺陷情况; 用紫外—可见吸收光谱研究掺杂对薄膜光吸收的影响; 用接触角测试评价薄膜的亲水性能。

得出以下结论: Al 掺杂使 TiO₂ 晶胞体积变小, N 掺杂使之变大; Al、N 双掺杂 TiO₂ 的晶胞体积大小介于 Al-TiO₂ 和 N-TiO₂ 之间; 掺杂影响了 TiO₂ 薄膜的表面形貌: Al 掺杂和 N 掺杂都起到了抑制晶粒长大的作用; Al 掺杂使薄膜表面更光滑致密; N 掺杂使之更粗糙疏松; 与纯 TiO₂ 薄膜相比, Al、N 双掺杂 TiO₂ 薄膜具有更粗糙疏松的表面; 部分 Al 和 N 进入了 TiO₂ 的晶格, 分别取代了 Ti 和 O, 使之产生了额外的氧空位; 掺杂后 TiO₂ 薄膜的吸收边发生了红移, 吸收边大小依次为: Al/N-TiO₂ > N-TiO₂ > Al-TiO₂ > TiO₂。Al/N-TiO₂ 薄膜的亲水性能优于纯 TiO₂、Al-TiO₂ 和 N-TiO₂ 薄膜。Al、N 双掺使 TiO₂ 产生了额外的氧空位, 缩小了带隙宽度, 增加了对可见光的吸收, 改善了 TiO₂ 薄膜的亲水性能;

关键词: 二氧化钛; Al/N-TiO₂ 薄膜; N-TiO₂ 薄膜; 亲水; 氧空位

Abstract

TiO₂ involves a unique aspect of photo-induced hydrophilicity with a water contact angle of 0°. This phenomenon has been applied to various items, such as self-cleaning tiles and anti-fogging mirror. Recent investigations have focussed on the improvement of hydrophilic property of TiO₂ under visible light. The aim of this investigation is to explore N-TiO₂ and Al/N-TiO₂ films with excellent hydrophilic property prepared by magnetron sputtering. The followings are included in this work:

(1) N-TiO₂ film was prepared by RF reaction magnetron sputtering, using TiN target, with O₂ and Ar as sputtering gas. XRD, SEM, XPS, UV-Vis absorption, CA test(contact angle) measurements were used to analysis structure and properties of the N-TiO₂ film.

The results indicate that: the N-TiO₂ film exhibits excellent optical and hydrophilic property; the improvement of optical property and hydrophilic property should be enhanced by nitrogen substitution at oxygen sites, forming Ti-N bond and leading to more oxygen vacancies.

(2) Al/N-TiO₂ film was prepared by DC reaction magnetron sputtering, using Al/Ti target, with O₂, N₂ and Ar as sputtering gas. The effect of Al and N dopant on the structure and properties of TiO₂ film were studied by means of XRD, SEM, XPS, PL(photoluminescence), UV-Vis absorption and CA test.

The results show that:

(a) The lattice bulk of TiO₂ increases with Al dopant, while decreases with N dopant; lattice bulk of Al/N-TiO₂ is between Al-TiO₂ and N-TiO₂;

(b) The surface morphologies of TiO₂ film were effected by Al and N dopant: both Al and N suppress particle growth; the surface of TiO₂ film becomes smoother and compacter with Al dopant, while becomes looser and rougher with N dopant. Al/N- TiO₂ film exhibits looser and rougher surface compared to pure TiO₂ film;

(c) In the crystal lattice of TiO₂, Al is at Ti site, N is at O site, which generate additional oxygen vacancies;

(d) The absorption edges of TiO₂ films show a red shift with Al and N dopant.

The absorption edges decrease in the order of Al/N-TiO₂ > N-TiO₂ > Al-TiO₂ > TiO₂.

(e) The hydrophilicity of the Al/N-TiO₂ is superior to the pure TiO₂, Al-TiO₂ and N-TiO₂. This may be ascribed to more oxygen vacancies produced by Al, N codoping.

Key Words: titania; Al/N-TiO₂ film; N-TiO₂ film; hydrophilicity; oxygen vacancies

廈門大學博碩

第一章 绪论

1.1 TiO₂ 的研究进展

1972 年, Fujishima 和 Honda^[1]在 TiO₂ 电极上发现了水的光电催化分解作用, 立即引起了科学界的广泛关注, 随后各国的研究学者开展了大量的光催化研究工作。1997 年 Wang^[2]等报道了 TiO₂ 薄膜在紫外光照射下, 表面具有亲水亲油双亲特性。这一发现扩展了 TiO₂ 薄膜的应用范围。经过 30 多年的发展, TiO₂ 的研究逐渐形成三大主要方向: 光电解水、光催化和光致亲水。

光电解水这一过程的优点在于能够利用具有高热值、无污染、可再生的氢能源取代日益减少、不可再生且具有污染的石油能源。将改变世界资源配置布局和能源利用方式, 给人类带来重大的经济效益和社会效益。但是, 由于光解水的实验大多是以紫外光作为激发光源, 太阳能的利用率低。所以如何利用可见光活化 TiO₂, 是光电解水面临的一大难题。到目前为止 TiO₂ 光电解水还未取得实用性的研究成果, 这使得 TiO₂ 光电解水的研究逐渐转入低潮。

光催化是最近 20 年发展起来的另一重要分支。随着全球性环境恶化日益突出, 对环境污染的有效控制与治理已成为世界各国政府所面临和亟待解决的重大问题。光催化的优点在于其室温下具有深度反应能力, 能够成功应用于有机污染物和部分无机重金属离子。光催化氧化技术在水和空气的净化尤其是饮用水和室内空气的深度净化处理方面具有巨大的应用潜力。最近几年, TiO₂ 功能薄膜材料的研究已成为光催化的研究新方向。

玻璃陶瓷等建筑材料表面会吸附空气中的有机和无机污染物, 因有机物不易溶解于水, 较长时间积累便形成污垢。由于污垢本身较低的水溶性, 用水很难将其擦洗掉。研究发现, 如在这些建材表面涂覆一层 TiO₂ 薄膜, 利用其光催化氧化性能可将建材表面吸附的有机物降解, 分解为二氧化碳和水, 与剩余的无机物一起最终被雨水冲掉。另外, 因为 TiO₂ 薄膜的光致亲水性能, 使有机物很难在其表面附着, 从而使其表面具有长期的防污自清洁效应。

TiO₂ 薄膜的制备方法有多种, 基本上可分为化学方法和物理方法两种。化学方法有气相和液相沉积法、喷镀热解法等, 但得到广泛研究的是溶胶-凝胶法。

溶胶-凝胶法制备的 TiO_2 薄膜都有较好的光催化活性，但缺点是很难应用于工业化大规模生产大面积均匀的 TiO_2 薄膜，因此在实际应用上受到限制；物理方法主要有电子束蒸发、活化反应蒸发、离子束溅射、磁控溅射等。其中磁控溅射能制备出具有较高折射率的高质量的薄膜，其制备工艺稳定，制备条件易于控制，膜厚、晶体结构、表面形貌可控，已成功地应用于制备大面积玻璃薄膜。因此用磁控溅射制备具有光催化活性的 TiO_2 薄膜研究具有重要的实用价值和社会经济效益。

目前关于 TiO_2 的研究主要集中于：(1) 使其在可见光区具有活性；(2) 提高其光催化效率；(3) 改善其亲水性。研究学者采用了贵金属沉积、半导体复合、金属阳离子掺杂、阴离子掺杂、阴阳离子双掺等方法提高其光吸收及光催化性能；采用纳米离子掺杂、热致法和光致法来改善其光吸收及超亲水性能。

其中 Ag 沉积改性是贵金属沉积的重要研究方向，所获的 TiO_2 光催化活性较高；应用混晶效应，采用能隙较窄的硫化物、硒化物等半导体来修饰 TiO_2 ，是提高光催化活性重要方法之一；Chio 等^[3]研究了 21 种溶解过渡金属离子对量子化 TiO_2 粒子的掺杂效果，发现掺杂 0.1%~0.5%的 Fe^{3+} 后， TiO_2 的光催化氧化-还原性能大大提高。然而，20 多年的金属离子掺杂证明，金属/金属氧化物修饰或金属离子掺杂 TiO_2 的虽然能够显著降低带隙能级，实现可见光激发，但是除了少数研究外^[4, 5]，大部分金属离子掺杂的二氧化钛紫外光区活性降低。这是由于一方面，掺杂使二氧化钛的热稳定性变差，另一方面，掺杂离子在二氧化钛能带中形成深能级，成为电子空穴对复合的陷阱^[6]。阴离子掺杂可能是一种使二氧化钛的吸收边扩展到可见光区的合适方法。因为阴离子掺杂能级接近禁带边，相对于阳离子掺杂，减少了其作为复合中心的机率。2001 年 Asashi 等^[7]分析对比了 S、N、P、F、C 掺杂，认为只有 N 掺杂才能有效地传递载流子，是阴离子掺杂的最佳选择。随后，诸多学者进行了一系列的阴离子掺杂工作^[8-13]。

Liu 等^[14]采用水热法掺硫、气流氮化的方法首次合成了 S、N 共掺杂金红石相催化剂。这两种非金属的共掺杂使光吸收边带红移，且在可见光区有 2 个吸收峰。其可见光活性优于 S 及 N 的单独掺杂。Nukumizu 等^[15]以 MgO 、 Al_2O_3 、 GeO_2 、 SiO_2 为氧源，与 $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ 在 Ni 管中混合， NH_3 气流在 773K 下反应合成锐钛型 $\text{TiN}_x\text{O}_y\text{F}_z$ 。以 SiO_2 为氧源所制样品，具有 570nm 可见光活性，对氧化分解水活

性最高。Sakatani 等^[16]采用聚合络合法合成 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Nb^{5+} 、 Fe^{3+} 、 Zn^{2+} 、 Al^{3+} 与氮共掺杂，研究了其可见光活性。XPS 和 ESR 证明 N 位于间隙晶格内，且与晶格氧结合引起顺磁特性，而该晶格间隙位中形成的顺磁氮是引起可见光活性的原因。Gole 等^[17]对金属离子改性掺氮 TiO_2 作了初步的研究，发现金属离子的导入可以提高 TiO_2 中的 N 含量。

但至今为止，对于改性机理研究、光催化、自清洁材料开发及在各种场强（如电场、磁场、微波场、超声波场）协同作用等方面还有无限空间有待探索。非金属氮掺杂刚刚起步。目前的研究工作还停留在制备方法及机理探讨阶段。但由于制备方法五花八门而没有一个可比较的平台，机理探讨也是各抒己见，因此仍需要展开更多、更深入的研究工作。今后对于掺杂 TiO_2 最佳制备方法、掺杂剂量、分散度、降解体系条件等方面还需系统地展开研究，并进一步寻找晶体结构、能带结构、表面结构等因素与光催化性能、超亲水性能的内在联系，确定光致活性机理，以期合成有效的光催化、自清洁 TiO_2 材料。

1.2 TiO_2 的晶体结构

TiO_2 是一种多晶型的化合物，在自然界中有三种结晶状态：板钛型 (brookite)，锐钛型 (anatase) 和金红石型 (rutile) 三种晶型^[18]，在一定的温度及压力下可以发生晶型转变，其中金红石型为最稳定相。有光催化性能的 TiO_2 主要是锐钛矿和金红石，其禁带宽度分别为 3.2 eV 和 3.0 eV。在物理方法制备的二氧化钛薄膜中板钛矿结构非常少见。

TiO_2 晶体中， Ti^{4+} 离子位于相邻的六个 O^{2-} 离子所形成的八面体中心；每个氧原子周围相邻三个钛原子，这三个钛原子位于三个不同的八面体中心。锐钛矿和金红石属于四方晶系，但具有不同的晶格；板钛矿属于正交晶系。三种晶型的主要区别在于 $[TiO_6]$ 八面体结构内部扭曲和结合方式不同。

金红石型结构由拉长的八面体共顶点共边组成；锐钛矿结构由畸变的八面体结构共边组成。这两种结构中有一个共同点，即钛与钛氧八面体相对的两顶点的氧原子距离相等，均大于其余四个相等钛氧键键长。板钛矿相中的钛氧原子间距离各不相同。

图 1 绘出了这三种晶相的结构，金红石相结构中，四个等长的钛氧键为平面

正四边形，而锐钛矿相结构中，四个等长的钛氧键为正四面体结构，钛原子位于四面体的中心。锐钛矿相 TiO_2 的结构更为开放，而金红石相的对称性更高，相对密度（锐钛矿为 3.84 g/cm^3 ，金红石为 4.26 g/cm^3 ）和折射率也更大。

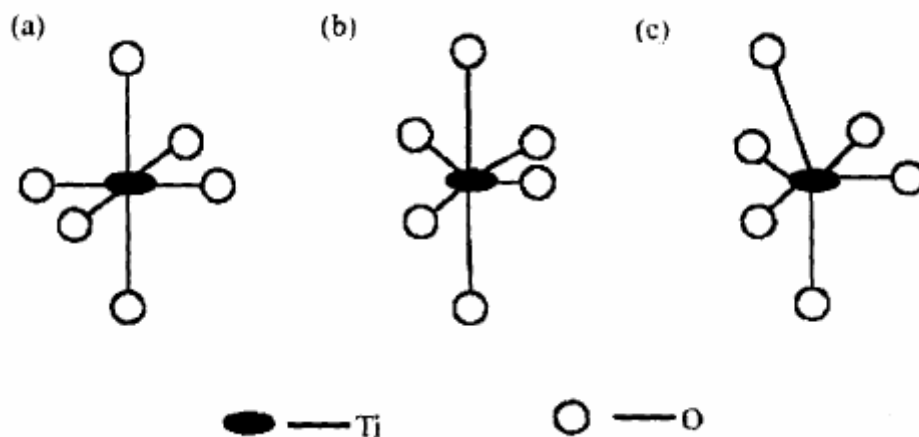


图 1.1: 二氧化钛的晶体结构 (a) 金红石; (b) 锐钛矿; (c) 板钛矿

Fig. 1.1 The crystal structure of TiO_2

1.3 TiO_2 的光催化性能

1.3.1 TiO_2 的光催化反应原理

二氧化钛是一种 n 型半导体。根据半导体的电子结构，当其吸收一个能量与其带隙能 (E_g) 匹配或超过其带隙能的光子时，电子 (e^-) 会从充满的价带跃迁到空的导带，而在价带留下带正电的空穴 (h^+)。价带空穴是一种强氧化剂，导带电子是一种强还原剂。电子和空穴能够在电场作用下或通过扩散的方式运动，与吸附在半导体催化剂粒子表面上的物质发生氧化还原反应，或者被表面晶格缺陷俘获。空穴和电子在催化剂粒子内部或表面也可能直接复合。

图 1.2 为 TiO_2 光激发和退激发的过程。光诱发的电子和空穴各有几个可进一步反应的途径。电子和空穴向半导体表面迁移，通常在表面上，半导体能够提供电子以还原一个电子受体（在含空气的溶液中常常是氧）（途径 C）；而空穴则能迁移到表面与电子给体给出的电子相结合，从而使电子给体氧化（途径 D）。

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

廈門大學博碩