

Ti-O 薄膜中 O 含量对紫外光-可见光吸收的影响

万维威,何翔,孙奉姿

(中南民族大学,武汉 430074)

[摘要] 应用射频磁控溅射技术在普通载玻片上镀制一层均匀的 Ti-O 薄膜,采用红外光谱仪对其进行红外吸收光谱分析,采用紫外光-可见光分光光度计测量其吸光度,得到了在不同 O 含量条件下制备的 Ti-O 薄膜对紫外光-可见光的吸收情况,并进行了比较。实验结果表明:随着 O 含量的逐渐减少,Ti-O 薄膜的结构从 TiO_2 逐渐转变为多种 Ti-O 结构共存,并且其吸收峰出现红移现象。

[关键词] Ti-O 薄膜;射频磁控溅射;禁带宽度;红移

[中图分类号] O484.4

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2010)01-0045-03

Absorption UV and Visible Spectrum of Ti-O Films Affected by O Content

WAN Wei-wei, HE Xiang, SUN Feng-lou

(South-central University for Nationalities, Wuhan 430074, China)

[Abstract] The Ti-O films were coated on common glasses by RF magnetron sputtering technique. The absorption infrared spectrums of the Ti-O films were analyzed by infrared spectrometer. The absorbances of the Ti-O films were measured by uv-vis spectrophotometer, so we obtained and compared the absorption UV and visible spectrum of the Ti-O films with different oxygen content. The experiment results show that while the oxygen content decreases the compositions of the films are changed from TiO_2 to different structures of Ti-O and the absorption spectrum red-shifted of the Ti-O films happens.

[Key words] Ti-O films; RF magnetron; Band gap; Red-shifted

Ti-O 系薄膜具有多种不同的类型和结构,如金红石型、锐钛矿型、金红石和锐钛矿混合型及无定形态结构,因此具有多种功能,如光催化性、亲水性、抗凝血性、光电特性和电致变色性等^[1-2],这些性质使其在污水处理、医用器材、太阳能应用和特殊材料研究等领域都有着广泛的应用前景。Ti-O 系薄膜的大多数性质都与光学性能有着密切的联系,因此对其光学性质的研究尤为重要。影响这些光学特性的关键因素之一是 Ti-O 薄膜中的 O 含量,而 O 含量的多少又影响 Ti-O 薄膜的禁带宽度。徐志元、史守华等人的研究表明^[3-4],薄膜的禁带宽度影响其吸光度,Ti-O 系薄膜的禁带宽度在 3.0~3.2 eV 之间^[5],只能吸收紫外光,故利用太阳光的比例低^[6-8]。因此,为了更有效地利用太阳光,研究 Ti-O 系薄膜中 O 含量对光吸收的影响很有必要。

紫外光-可见光分光光度法是利用物质的分子或离子对某一波长范围的光的吸收作用,对物质进行定

性分析和定量分析,所依据的光谱是分子或离子吸收入射光中特定波长的光而产生的吸收光谱。红外光谱的吸收带的波长位置与吸收谱带的强度反映了分子结构上的特点,可以用来鉴定未知物的结构组成;而吸收谱带的吸收强度与结构组成的含量有关,因此可用以进行定量分析和纯度鉴定。

由于 Ti-O 是金属陶瓷绝缘材料,所以本文采用射频磁控溅射法制备 Ti-O 系薄膜,并利用红外光谱仪分析薄膜的成分,利用紫外光-可见光分光光度计测量薄膜的紫外光-可见光吸收,分析其中 O 含量对紫外光-可见光吸收的影响。

1 样品的制备及测试方法

金属陶瓷薄膜通常采用反应磁控溅射方法进行沉积,但为了使溅射过程中靶材不受氧气流量变化的影响而出现中毒态,采用射频电源。

[收稿日期] 2009-10-28

[基金项目] 武汉市重点科技攻关计划项目(200761023420)

[作者简介] 万维威(1983-),男,湖北荆州人,硕士,主攻材料的表面改性。

采用磁控溅射技术制备 Ti-O 系薄膜。制膜设备为 FJL560 型高真空磁控溅射镀膜设备,见图 1。

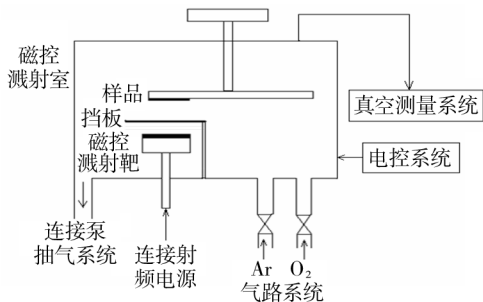


图 1 FJL560 型磁控溅射设备
Fig.1 Schematic diagram of FJL560 magnetron sputtering equipment

衬底材料为普通载玻片,溅射靶材为直径 $\phi 50$ mm、纯度 $\geq 99.6\%$ 的 Ti 靶。溅射过程中,工作气体为 99.99%的高纯氩气,反应气体为 99.99%的高纯氧气,氧气和氩气均通过质量流量计引入。玻璃片放入真空室前,先依次用丙酮、乙醇超声清洗 15 min,之后用热风吹干。镀膜前,先通入氩气对 Ti 靶材进行预溅射清洗,待辉光由红色变为蓝紫色时,即可认为预溅射清洗完毕,此时可通入氧气进行 Ti-O 薄膜的制备。在镀膜过程中,溅射室内的本底真空为 5×10^{-4} Pa,溅射气压为 0.5 Pa。

通过改变氧气流量可使所得 Ti-O 膜中氧含量和钛含量的比例发生变化。本实验中固定其他工艺参数:射频电源功率为 200 W,镀膜时间为 1 h,靶基距离为 70 mm,氩气流量为 6.12×10^{-4} m³/h,选择不同的氧气流量制备了 6 个 Ti-O 薄膜样品,氧气流量参数见表 1。

表 1 各样品对应的氧气流量

Tab.1 Oxygen flow of samples by different preparation

样品编号	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]
氧气流量 ($\times 10^{-4}$ m ³ ·h ⁻¹)	18	11.9	9.0	6.12	2.99	1.19

利用 NEXUS 470 智能型傅立叶红外光谱仪分析薄膜的成分,利用 UV-2450 紫外光-可见光分光光度计测量薄膜的吸光度。

2 实验结果及分析

2.1 Ti-O 薄膜的红外光谱分析

图 2 是 1[#] 和 6[#] 样品的红外光谱图。2 个样品在 3 000~2 800 cm⁻¹附近均有 2 个吸收峰,均为 H₂O 的吸收峰^[9],这是由于在清洗玻璃衬体时有水分子残留在上面的缘故。TiO₂ 的主要吸收带在 722 cm⁻¹附近,因此,2 个样品在 721 cm⁻¹附近的峰即为 TiO₂ 粒

子的晶格振动吸收峰,1[#] 样品的峰值大于 6[#] 样品的峰值,说明 1[#] 样品 TiO₂ 的结构更为稳定且纯度更高。6[#] 样品在 970 cm⁻¹附近处出现了 1 个小的特征峰,说明 6[#] 样品存在多种 Ti-O 结构,而 1[#] 样品在 900 cm⁻¹附近没有出现特征峰。由此可以判断,当氧气流量为 1.8×10^{-3} m³/h 时,沉积的 Ti-O 薄膜以 TiO₂ 为主;而当氧气流量为 1.19×10^{-4} m³/h 时,沉积的 Ti-O 薄膜含多种 Ti-O 结构。

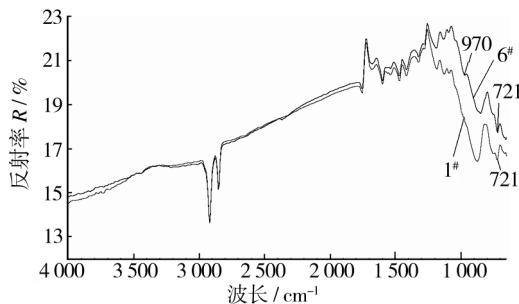


图 2 1[#] 和 6[#] 样品的红外光谱分析
Fig.2 Infrared spectrum for samples 1[#] and sample 6[#]

2.2 氧含量对紫外-可见光吸收的影响

使用紫外光-可见光分光光度计测量了 6 个 Ti-O 薄膜样品的光吸收度,测量的波长范围是 200~800 nm,结果见图 3。从图 3 可以看出,6 个样品在波长 300 nm 附近均有 1 个很强的吸收峰,这是由于使用玻璃基片所导致的^[10]。3[#],4[#],5[#] 和 6[#] 样品均有 1 个强度较小的吸收峰,其峰值范围在 0.15~0.2 L/(g·cm) 之间,这个吸收峰就是 Ti-O 系薄膜对光的吸收而造成的;值得注意的是,1[#] 和 2[#] 样品 Ti-O 薄膜的吸收峰与玻璃衬体的吸收峰位置相近,因此被玻璃的强吸收掩盖了。结合表 1 和图 3 还可知,当制备薄膜时的氧气流量分别为 1.8×10^{-3} , 1.19×10^{-3} , 9.0×10^{-4} , 6.12×10^{-4} , 2.99×10^{-4} , 1.19×10^{-4} m³/h 时,其吸收峰分别位于 335,350,380,400,435,480 nm 附近,即吸收峰是逐渐向长波方向移动的,并且所有曲线在波长 350 nm 之后呈现有规律的排列,也就是说,随着 Ti-O 薄膜中 O 含量的减少,出现了红移现象。

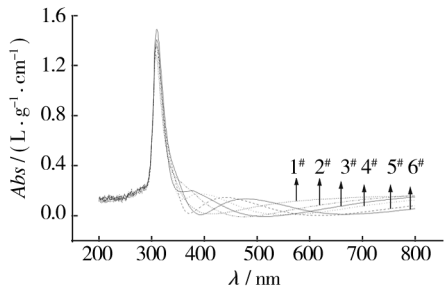


图 3 Ti-O 薄膜对紫外-可见光的吸光度曲线
Fig.3 Absorption UV and visible spectrum of the Ti-O films
发生红移现象的原因在于:当氧气流量为 $1.8\times$

$10^{-3} \text{ m}^3/\text{h}$ 时, Ti 靶面上的钛原子与氧气生成化合物层的速率超过钛靶的溅射速率, 此时沉积到基片上的 Ti-O 薄膜中的氧含量相对其它样品是较多的, 而钛含量则是相对较少的, 其薄膜的成分通过红外光谱分析可知是以 TiO_2 为主; 而 TiO_2 的禁带宽度为 3.2 eV, 由于 TiO_2 的价带电子跃迁到费米能级以上的导带所需的能量 $h\omega \geq 3.2 \text{ eV}$, 所以 TiO_2 的光吸收波长小于 384.5 nm, 亦即此时的 Ti-O 薄膜吸收峰对应的光吸收波长小于 384.5 nm。当氧气流量逐渐减少时, 在靶表面生成 Ti-O 化合物的速率也将逐渐减小, 直至在钛靶表面生成化合物的速率远小于钛靶的溅射速率, 从而使得 Ti 靶进入金属态, 因此沉积的薄膜中氧含量也逐渐减少, 而钛含量逐渐增加, 此时的薄膜均属于无定型态。由于金属的禁带宽度较陶瓷材料要窄, 所以当薄膜氧含量逐渐减少时, 薄膜中的电子从价带被激发跃迁到导带的能量也逐渐减少, 从而使得吸收峰的对应该光吸收波长均大于 384.5 nm, 并逐渐向长波方向移动。

3 结 论

通过红外和紫外光-可见光分光光度计的光谱分析表明, 对于在氧气流量逐渐减小的环境下制备的 6 种 Ti-O 薄膜对光吸收的波长范围是逐渐增大的。讨论认为这种变化是由于在薄膜中金属 Ti 和 O 含量的比值不同造成的。当薄膜中的金属 Ti 含量较多时, 导致了 Ti-O 薄膜的禁带宽度变窄, 使得在波长 480 nm 左右的范围内就有光的吸收; 当薄膜中的金属 Ti 含量逐渐减少, O 含量逐渐增加时, Ti-O 薄膜的禁带宽度将会向 TiO_2 的禁带宽度靠近, 使得在波长 380 nm 左右的范围附近出现吸收峰, 这也就导致了本文中 6 个样品的光吸收峰出现红移现象。而太阳光选择吸收金属陶瓷薄膜的功能正是希望从紫外光到可见光范围内都有光的吸收^[11-12], 这为制备太阳光选择吸收多层复合薄膜的研究提供了参考依据。

[参 考 文 献]

- [1] 汪宇炎, 汪洋. TiO_2 薄膜在玻璃材料上的亲水性研究[J]. 表面技术, 2009, 38(2): 52-54.
- [2] 徐禄祥. Ti-O 薄膜的制备及其性能研究[D]. 成都: 西南交通大学, 2005.
- [3] 徐志元, 孙兆奇, 李爱侠, 等. Ag-MgF 复合金属陶瓷薄膜的结构与光学特性研究[J]. 材料科学与工程, 2000, 18(1): 89-91.
- [4] 史守华, 孙兆奇, 孙大明. Ag-MgF₂ 复合纳米金属陶瓷薄膜的微结构及吸收光谱特性研究[J]. 光学学报, 2002, 22(5): 622-625.
- [5] 沈君权. TiO_2 光催化剂及其应用[J]. 现代技术陶瓷, 1998, 19(1): 32-39.
- [6] 彭丽萍, 徐凌, 尹建武. N 掺杂锐钛矿 TiO_2 光学性能的第一性原理研究[J]. 物理学报, 2007, 56(3): 1 585-1 589.
- [7] 张峰, 李庆霖, 杨建军, 等. TiO_2 光催化剂的可见光敏化研究[J]. 催化学报, 1999, 20(3): 329-332.
- [8] 朱蕾, 崔晓莉, 沈杰, 等. 直流反应磁控溅射方法制备碳掺杂 TiO_2 薄膜及其可见光活性[J]. 物理化学学报, 2007, 23(11): 1 662-1 666.
- [9] 周建军, 崔海萍, 闫军. 无机阴离子掺杂 TiO_2 薄膜光催化性能及红外光谱分析[J]. 信息记录材料, 2006, 7(6): 10-12.
- [10] 李丹, 何愿华, 柳清菊. TiO_2 薄膜光学性质的研究[J]. 大学物理, 2005, 24(7): 36-39.
- [11] Nunes C, Teixeira V, Prates M L, et al. Graded selective coatings based on chromium and titanium oxynitride[J]. Thin Solid Films, 2003, 442: 173-178.
- [12] Graf W, Brucker F, KiShl M, et al. Development of large area sputtered solar absorber coatings[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 1997, 218: 380-387.

《表面技术》杂志

欢迎投稿 欢迎订阅 欢迎刊登广告