

# 二氧化钛薄膜的制备及退火对其形貌、结构的影响<sup>①</sup>

卫会云<sup>②</sup> 邢杰 张笑妍 巩毛毛 李伟民

[中国地质大学(北京)材料科学与工程学院 北京市海淀区学院路 29 号 100083]

**摘要** 利用磁控溅射技术,在石英基片上沉积 Ti 膜,分别在 400、600、700、900℃ 的大气中退火获得 TiO<sub>2</sub> 薄膜。采用这种制备方式获得的 TiO<sub>2</sub> 薄膜呈现不同的颜色,退火温度为 400℃ 的样品为暗紫红色,600℃ 时为黑色,而在 700℃ 和 900℃ 时均为黄色。采用 X 射线衍射、扫描电子显微镜(SEM)以及 Raman 光谱等手段研究了退火温度对 TiO<sub>2</sub> 薄膜的结构和形貌的影响。结果表明:退火温度为 400℃ 时,TiO<sub>2</sub> 薄膜为锐钛矿相,温度升高至 600℃ 时,几乎转变为金红石晶相,但仍存在微量锐钛矿相,温度升高至 700℃ 以上,则完全转变为金红石晶相。由 XRD 衍射图可知退火温度为 700℃ 和 900℃ 时,薄膜的金红石相沿(101)晶面择优取向。

**关键词** 二氧化钛薄膜;退火温度;锐钛矿;金红石

**中图分类号**: O657.37; O434.13

**文献标识码**: A

**文章编号**: 1004-8138(2011)06-2961-04

## 1 引言

自 1972 年 Fujishima 和 Honda 以 TiO<sub>2</sub> 电极成功地进行了水的光电解实验以来,有关 TiO<sub>2</sub> 材料光催化性能的研究引起人们广泛关注。TiO<sub>2</sub> 在光催化、染料敏化太阳能电池、自清洁、光解水等领域有广泛的应用。TiO<sub>2</sub> 薄膜的制备方法有多种,如喷雾热分解法、化学气相沉积等<sup>[1,2]</sup>。其中,射频磁控溅射具有沉积速率高、成膜牢固、成膜条件和厚度易于控制等优点。人们针对薄膜的掺杂改性做了大量的研究工作<sup>[3,4]</sup>,取得了不少成果。基于磁控溅射技术,研究者多采用 TiO<sub>2</sub> 靶,在不同的沉积时间、氧氮比例等条件下制备透明的 TiO<sub>2</sub> 薄膜<sup>[5]</sup>。本文采用了一种新的 TiO<sub>2</sub> 薄膜的制备方式,即采用磁控溅射法在石英基片上制备 Ti 膜,然后在大气中退火处理后制得 TiO<sub>2</sub> 薄膜,这种制备方式获得的 TiO<sub>2</sub> 薄膜并不是透明的。本文利用 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、拉曼光谱等多种表征手段,对比研究了不同退火温度对 TiO<sub>2</sub> 薄膜的形貌及结构的影响情况。

## 2 实验部分

### 2.1 仪器与试剂

JPGF-400 磁控溅射仪(北京科学仪器厂);PW 1820X 射线衍射仪(荷兰 Philips 公司);S-4300 扫描电子显微镜(日本日立公司);Lab RAM 激光拉曼光谱仪(法国 HJY 公司);KQ 118 超声波清洗器(昆山市超声有限公司);飞利浦牌 HP 8200 吹风机(荷兰飞利浦公司,最大功率 2000W);Ti 靶(纯度为 99.99%,直径为 60mm,厚度为 5mm);双抛熔融石英基片(合肥科晶材料技术有限公司,

① 中国地质大学(北京)大学生创新性实验计划项目(51900265029);中国地质大学(北京)矿物岩石材料开发应用国家专业实验室开放课题(09A004)

② 联系人,手机:(0)15120076953;E-mail:wei\_huiyun@126.com

作者简介:卫会云(1989—),女,山西省沁县人,主要从事功能性无机薄膜的物性研究工作。

收稿日期:2011-03-01;接受日期:2011-03-28

规格为  $10\text{mm} \times 10\text{mm} \times 1\text{mm}$ 。

丙酮(含量 > 99.5%)、酒精(含量 > 99.5%); 氩气(含量 > 99.999%)。实验用水为去离子水。

## 2.2 实验方法

### 2.2.1 Ti 膜的制备

将基片放入超声波清洗器中依次用丙酮、酒精、去离子水各超声处理 10min, 以充分除去衬底表面可能的污染物, 然后用吹风机吹干备用。在沉积之前, 通入 Ar 气清洗管道 10min。用分子泵将溅射腔内的背底真空抽到  $4.0 \times 10^{-3}\text{Pa}$ , 随后通入 Ar 气, 流量可通过质量流量计来控制。在每次溅射前, 要进行 10min 的预溅射以除去 Ti 靶表面的污染物。实验所制得的薄膜样品的制备条件均为: 室温下溅射, 射频功率是 80W, 溅射气压保持在 2Pa, 溅射时间为 2h。

### 2.2.2 Ti 膜的退火处理及表征

从制备的 Ti 膜中取 4 个样品, 分别在  $400^\circ\text{C}$  退火 12h,  $600^\circ\text{C}$  退火 12h,  $700^\circ\text{C}$  退火 12h,  $900^\circ\text{C}$  退火 1h, 退火氛围均为大气。以上 4 个样品经退火处理后制得  $\text{TiO}_2$  薄膜。 $\text{TiO}_2$  薄膜的晶体结构、物相组成由 XRD 和 Raman 谱仪测试, 薄膜的表面形貌由 SEM 测试表征。Ti 膜的后退火条件及基本特征参数见表 1。

表 1 Ti 膜的后退火条件及基本特征参数

样品	退火条件( $^\circ\text{C}$ , h)	R(101) 峰位( $^\circ$ )	R(101) 峰半高全宽( $^\circ$ )	晶粒尺寸(nm)
A1	900, 1	36.082	0.176	47
A2	700, 12	36.065	0.172	48
A3	600, 12	36.218	0.184	45
A4	400, 12	—	—	—

## 3 结果与讨论

### 3.1 $\text{TiO}_2$ 薄膜的微观形貌

如图 1 所示, 可以直观地看出退火温度对  $\text{TiO}_2$  薄膜的微观形貌的影响。在  $400^\circ\text{C}$  退火的 A4, 晶粒边角圆滑, 颗粒大小均匀, 为锐钛矿相。A3 中圆形颗粒基本不存在, 颗粒开始出现棱角, 晶粒尺度有所增加, 但其大小不一, 为金红石相。样品 A2 与 A3 相比, 金红石相的特征更加明显, 完全发育为棱角分明的金红石颗粒, 但颗粒尺度不均匀。退火温度升高到  $900^\circ\text{C}$  的 A1, 金红石晶粒大小逐渐趋于均匀, 金红石相已经发育的相当成熟了, 粗略估计其晶粒直径在  $50\text{nm}$  左右。说明退火温度对  $\text{TiO}_2$  薄膜的晶粒发育和生长起着重要作用, 温度升高有利于结晶性的改善以及晶粒由锐钛矿相向金红石相的转变。

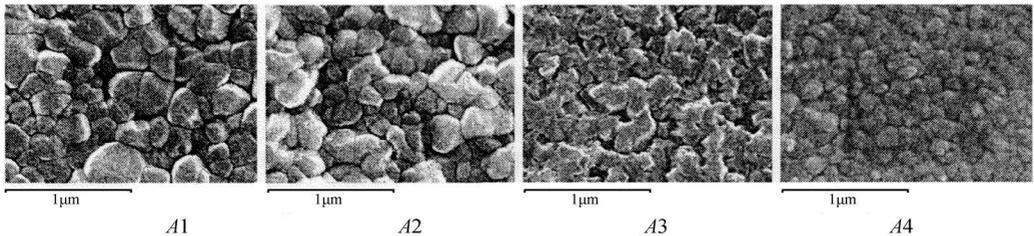


图 1 样品 A1—A4 的 SEM 图

A1—— $900^\circ\text{C}$ , 1h; A2—— $700^\circ\text{C}$ , 12h; A3—— $600^\circ\text{C}$ , 12h; A4—— $400^\circ\text{C}$ , 12h。

### 3.2 $\text{TiO}_2$ 薄膜的晶体结构

如图 2 所示, 在  $400^\circ\text{C}$  退火的 A4 呈现锐钛矿相, 出现了锐钛矿的特征峰(004)。此外, A4 中有两个 Ti 的特征衍射峰(100)和(101), 表明在退火过程中, 仍有部分 Ti 没有与氧结合, 薄膜还是比

较缺氧的。在  $600^{\circ}\text{C}$  退火的 A3, 出现金红石衍射峰: (110)、(101)、(111)、(211)、(002)、(112), 其中 (101) 衍射峰强度最高。A3 中还出现了锐钛矿的峰 (004), 说明除了大量的金红石晶相外, 还混有微量的锐钛矿晶相。 $700^{\circ}\text{C}$  退火的 A2, 金红石衍射峰强度进一步增加, 而且在 A3 中存在的锐钛矿峰 (004) 也消失了, A2 已经完全发育为金红石。在  $900^{\circ}\text{C}$  下进行退火处理 1h 的样品 A1, 衍射峰 (101) 的强度明显增强, 并且峰形锐化, 而衍射峰 (110) 和 (111) 的强度均降低, 薄膜开始沿 (101) 方向择优生长, 表明在  $900^{\circ}\text{C}$  下退火处理的  $\text{TiO}_2$  薄膜已经发育为很成熟的金红石相。据周明飞等人报道<sup>[6]</sup>,  $\text{TiO}_2$  薄膜的金红石相多沿 (110) 方向择优生长, 而样品 A1 沿 (101) 方向择优生长, 分析认为之前的研究者是将  $\text{TiO}_2$  薄膜进行大气退火, 而本实验是将 Ti 膜直接在大气中退火, 这是两种完全不同的机制。利用 Scherrer 公式  $D = \lambda / (k B \cos \theta)$  可以计算晶粒尺寸, 式中:  $D$ ——晶粒尺寸;  $\lambda$ ——X 射线波长 ( $0.15405\text{nm}$ );  $B$ ——衍射峰的半高全宽;  $\theta$ ——衍射角;  $k$ ——常数, 对于大多数晶体来说  $k$  近似取 0.9。由 (101) 衍射峰的特征参数 (见表 1), 利用 Scherrer 公式粗略估计样品 A1—A3 的晶粒尺度分别是: 47、48、45nm, 3 个样品的晶粒尺寸相近。

### 3.3 $\text{TiO}_2$ 薄膜的 Raman 光谱分析

锐钛矿相和金红石相有明显不同的 Raman 光谱, 利用 Raman 光谱可以确定薄膜的物相组成。金红石结构有 4 个模式是拉曼活性的, 分别为  $A_{1g}$  ( $612\text{cm}^{-1}$ ),  $B_{1g}$  ( $143\text{cm}^{-1}$ ),  $B_{2g}$  ( $826\text{cm}^{-1}$ ) 和  $E_g$  ( $447\text{cm}^{-1}$ )。锐钛矿有 6 个模式是拉曼活性的, 分别是  $A_{1g}$  ( $519\text{cm}^{-1}$ ),  $2B_{1g}$  ( $399\text{cm}^{-1}$  和  $519\text{cm}^{-1}$ ),  $3E_g$  ( $144\text{cm}^{-1}$ ,  $197\text{cm}^{-1}$  和  $639\text{cm}^{-1}$ )。如图 3 所示: 样品 A1 出现了  $E_g$  ( $445\text{cm}^{-1}$ ) 和  $A_{1g}$  ( $608\text{cm}^{-1}$ ) 两个活性振动模式, 以及与二级 Raman 散射相关的一个振动模式 ( $237\text{cm}^{-1}$ ), 说明在  $900^{\circ}\text{C}$  下退火的样品 A1 已经发育为金红石相。相比于单晶体材, 高频峰峰位有不同程度的红移, 这是量子尺寸效应造成的, 是晶粒生长的反映。A2 与 A1 相比, 尽管同样出现了  $E_g$  和  $A_{1g}$  两个金红石的活性振动模式, 但拉曼峰的强度远小于 A1, 而且峰形宽化, 说明样品 A1 比 A2 的金红石相发育更成熟。样品 A3 同样出现了  $E_g$  ( $444\text{cm}^{-1}$ ) 和  $A_{1g}$  ( $610\text{cm}^{-1}$ ) 两个振动模式, 但其峰的强度很低, 峰形与 A1、A2 相比进一步宽化, 说明结晶性较差。在  $240\text{--}400\text{cm}^{-1}$  之间, A3 的振动方式与 A1、A2 明显不同, 呈现锐钛矿的振动模式, 表明样品 A3 中仍有少量的锐钛矿相存在, 这与前面 XRD 的分析结果相一致。样品 A4 已经晶化为锐钛矿结构, 它在  $398$ 、 $515\text{cm}^{-1}$  和  $635\text{cm}^{-1}$  处出现锐钛矿峰, 但强度很弱。

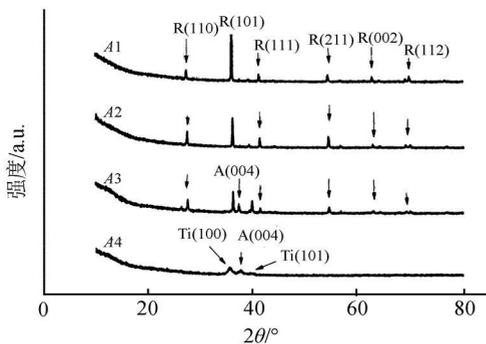


图 2 样品 A1—A4 的 XRD 图

A1—— $900^{\circ}\text{C}$ , 1h; A2—— $700^{\circ}\text{C}$ , 12h;  
A3—— $600^{\circ}\text{C}$ , 12h; A4—— $400^{\circ}\text{C}$ , 12h。

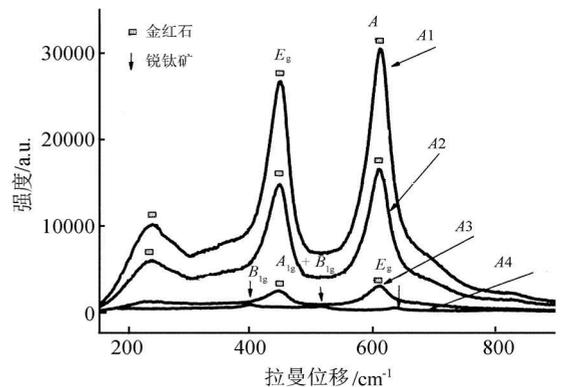


图 3 样品 A1—A4 的 Raman 谱

A1—— $900^{\circ}\text{C}$ , 1h; A2—— $700^{\circ}\text{C}$ , 12h;  
A3—— $600^{\circ}\text{C}$ , 12h; A4—— $400^{\circ}\text{C}$ , 12h。

## 4 结论

采用将 Ti 膜退火得到 TiO<sub>2</sub> 薄膜这种新的制备方式获得的 TiO<sub>2</sub> 薄膜呈现不同的颜色, 退火温度为 400℃ 时为暗紫红色, 600℃ 时为黑色, 在 700℃ 和 900℃ 时均为黄色。实验结果表明, 退火温度为 400℃ 时, TiO<sub>2</sub> 薄膜为锐钛矿相, 温度升高至 600℃ 时, 几乎转变为金红石晶相, 但仍存在微量锐钛矿相, 温度升高至 700℃ 以上, 则完全转变为金红石晶相。由 XRD 衍射图可知退火温度为 700℃ 和 900℃ 时, 薄膜的金红石相沿 (101) 晶面择优取向。说明退火温度对 TiO<sub>2</sub> 薄膜的结构起着重要作用, 随温度的升高, 逐渐由锐钛矿相向金红石相转变, 对于已经完全为金红石相的薄膜, 温度的升高将促使其发育不断完善。

## 参考文献

- [1] Wang X Y, Liu Z, Liao H *et al.* Microstructure and Electrical Properties of Plasma Sprayed Porous TiO<sub>2</sub> Coatings Containing Anatase[J]. *Thin Solid Films*, 2004, **451**—**452**(3): 37—42.
- [2] Kang M, Lee J H, Lee S H *et al.* Preparation of TiO<sub>2</sub> Film by the MOCVD Method and Analysis for Decomposition of Trichloroethylene Using in Situ FT-IR Spectroscopy[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2003, **193**(1—2): 273—283.
- [3] Li Z G, Miyake S. Characteristics of N-Doped TiO<sub>2</sub> Thin Films Grown on Unheated Glass Substrate by Inductively Coupled Plasma Assisted Dc Reactive Magnetron Sputtering[J]. *Applied Surface Science*, 2009, **255**(22): 9149—9153.
- [4] Shi J W, Zheng J T, Hu Y *et al.* Influence of Fe<sup>3+</sup> and Ho<sup>3+</sup> Co-Doping on the Photocatalytic Activity of TiO<sub>2</sub>[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2007, **106**(2—3): 247—249.
- [5] 张文杰, 朱圣龙, 李瑛等. 沉积时间对磁控反应溅射制备 TiO<sub>2</sub> 薄膜性能的影响[J]. *功能材料*, 2008, **39**(11): 1785—1787.
- [6] 周明飞, 孟凡明, 孙兆奇等. 退火温度对 TiO<sub>2</sub> 薄膜结构、组分和光学性能的影响[J]. *人工晶体学报*, 2008, **37**(2): 411—416.

## Preparation of TiO<sub>2</sub> Thin Films and Effect of Annealing on the Morphology and Structure

WEI Hui-Yun XING Jie ZHANG Xiao-Yan GONG Mao-Mao LI Wei-Min

(School of Materials Science and Technology, China University of Geosciences, Beijing 100083, P. R. China)

**Abstract** Ti thin films were deposited by magnetron sputtering on fused-quartz substrates, then they turn into TiO<sub>2</sub> films by annealing in air at 400, 600, 700, 900℃, respectively. The TiO<sub>2</sub> films prepared by this new method had different colours, the sample annealed at 400℃ was dark purple, at 600℃ was black, while at 700℃ and 900℃ were yellow. The structure and morphology of TiO<sub>2</sub> films were studied experimentally by X-ray diffraction, scanning electronic microscopy and Raman spectroscopy. TiO<sub>2</sub> film annealed at 400℃ was anatase, at 600℃, TiO<sub>2</sub> film was mainly rutile phase, in which also found trace quantities of anatase. At 700℃, the rutile phase has formed completely. At 700℃ and 900℃, the rutile phase TiO<sub>2</sub> films had an obvious (101) preferred orientation.

**Key words** TiO<sub>2</sub> Thin Film; Annealing Temperature; Anatase; Rutile