掺氮二氧化钛(TiO₂)薄膜的 SIMS 剖析

方培源¹, 糜 岚², 曹永明¹

(1.复旦大学材料科学系,上海 200433;2.复旦大学光学科学系,上海 200433)

The Doping Profile Analysis for N-doped TiO₂ Thin Films by SIMS

FANG Pei-yuan¹, MI Lan², CAO Yong-ming¹

Department of Materials Science, Fudan University, Shanghai 200433, China;
Department of Optical Science, Fudan University, Shanghai 200433, China)

Abstract: TiO_2 as one of the photocatalysis functional materials provides high catalysis activities. The organic contamination can be degraded into CO_2 and H_2 . However, the band gap of TiO_2 materials make its photocatalysis function only in the limitation of UV range of the solar energy, which significantly reduce the usage efficiency of the solar energy. The band gap of TiO_2 is narrowed after doping and its optical response spectrum extend to the visual range of the spectrum, so that the usage efficiency of the solar energy is enhanced. The results from experiments show that the N-doping has the best results among the dopings. The SIMS analysis is able to provide the doping profile of the Nitrogen in the TiO_2 thin films.

Key words: photocatalysis; N-doped TiO₂; SIMS

中图分类号: O657.63 文献标识码: A 文章编号: 1004-2997 (2007) 增刊-106-02

环境污染是全世界关注的焦点问题。世界上每年会产生无数有毒固体、气体和液体废物,污染 了空气和水源。如何利用太阳光这一绿色能源来消除这些有害物质,是目前很受关注的研究课题。

近年来,在广泛应用于降解空气和水污染物的各种氧化物半导体光催化材料中,纳米结构的二 氧化钛(TiO₂)最具发展前途。承载在玻璃片等合适基底上的TiO₂薄膜材料可以在太阳光的照射下进 行光催化反应。光波能量的吸收使TiO₂价带上的电子被激发跃迁至导带,成为光生电子(e-),同时, 在价带上产生相应的光生空穴(h+),最终形成光生电子空穴对。光生电子空穴对的寿命约为几个毫 秒,然后将复合,同时释放热量。

在电场力的作用下,TiO₂中的这些光生电子空穴对被分离,并迁移到半导体TiO₂颗粒表面。迁移到二氧化钛颗粒表面的光生空穴(h+)在被复合前,具有很强的氧化性,夺取颗粒表面吸附物或溶剂中的电子,使原本对光照不敏感的物质活化而被氧化。同时,吸附在二氧化钛颗粒表面的污染物或溶剂中的电子受体,将被迁移到颗粒表面的光生电子(e-)所俘获而成为化学活性较强的自由基。这样,光生电子空穴对降解或杀灭了空气和水中的有害有机物、微生物和病毒,其降解反应产物大部分是没有毒害性的CO₂和H₂O。由于TiO₂光催化剂费用低且可重复利用,因此有比较大的工业应用价值。

TiO₂的导带与价带之间的禁带宽度为 3.2 eV, 能吸收的光波波长范围仅局限于太阳光光谱 8% 左右的紫外光波段(波长小于 380 nm)。如何使 TiO₂的光学吸收边从紫外范围移到可见光范围, 是提高该材料使用太阳光进行光催化反应效率的最终目的。理论和实验的研究表明掺氮可以使 TiO₂ 的禁带变窄,显著提高可见光下的光学活性效果^[1-2]。本实验利用二次离子质谱方法(SIMS)对在 温度为 550 的 NH₃ 气氛中,激光烧蚀淀积于硅片上的 TiO₂ 薄膜进行掺杂杂质氮的深度剖析。

1 实验部分

1.1 样品制备

在真空系统中,充入NH₃和O₂的混合气,以激光束轰击靶材Ti的激光烧蚀技术,在硅基片上淀积生长掺杂(N)的TiO₂薄膜,薄膜厚度约1 μm左右。

1.2 仪器与分析

IMS-6F型SIMS:法国CAMECA公司产品;一次束 O_2^+ 加速电压12.5 kV;束流170 nA;扫描面 积 250 μ m × 250 μ m;二次离子萃取电压4.5 kV;离子信号取样面积直径60 μ m;质量分辨率500。 检测分析 H⁺, N⁺, C⁺, ¹⁶O₂⁺, (²⁸Si²⁹Si)⁺, (⁴⁸Ti⁴⁹Ti)⁺等二次正离子在薄膜中随深度的分布。

2 实验结果分析

2.1 在掺杂TiO₂薄膜中检测到N^{*}的分布信息,证实了杂质氮掺杂工艺的实现。

2.2 氮的一价正离子N⁺荷质比值(M/e)为14.003 07,接近硅的二价正离子²⁸Si⁺⁺荷质比值13.988 47。 因此,当深度进入硅基片时,O₂和Ti信号开始下降,但氮信号N⁺却因受²⁸Si⁺⁺的干扰^[3]而上升。由于 试样是激光烧蚀淀积生长的薄膜,因此界面并不陡峭,示于图 1。



图 1 掺杂TiO2薄膜深度剖析

2.3 在TiO₂薄膜中检测到了(²⁸Si²⁹Si)^{*}。这可能是由于烧蚀技术生长的薄膜并不致密,或者基片硅在 TiO₂薄膜中的扩散。实际应用的TiO₂薄膜可以生长在玻璃基体上,但仍有可能检测到(²⁸Si²⁹Si)^{*}。而 且,玻璃是绝缘体,会增加SIMS分析的难度。

2.4 掺杂TiO₂薄膜中杂质氮可以有三种模式:填隙型、置换型和填隙/置换混合型。其中置换型掺氮的光学活性效果最好。受限于SIMS的工作机理,不能区分TiO₂薄膜中杂质氮的掺杂模式。

参考文献:

- XU P, MI L,WANG P N. Improved optical response for N-doped anatase TiO₂ films prepared by pulsed laser deposition in N₂/NH₃/O₂ mixture [J]. Journal of Crystal Growth, 2006, 289 (2): 433–439.
- [2] ASAHI R, MORIKAWA T, OHWAKI T, et al. Visible-light photocatalysis innitrogen-doped titanium oxides[J]. Science, 2001, 293(5528): 269-271.

[3] 赵墨田, 曹永明, 陈 刚,等. 无机质谱概论[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.