材料、结构及工艺

DOI：10.16818/j.issn1001－5868.2022101403

Al/N 共掺杂 TiO_2 薄膜的制备及光学性能

王泽文，赵　莉，蔺冬雪，王玉新*

（辽宁师范大学 物理与电子技术学院，辽宁 大连 116029）

摘　要： 采用溶胶-凝胶旋涂法（Sol-Gel Spin-Coating Method）制备了Al掺杂量为3.00at%，N掺杂量分别为6.00at%，7.00at%，8.00at%和9.00at%的Al/N共掺杂 TiO_2 薄膜样品。对样品测试的结果表明，共掺杂样品依旧保留了 TiO_2 的基本结构，并且Al/N共掺杂样品的晶粒尺寸有不同程度的减小，使样品表面得以修饰，变得更加均匀、平整。共掺杂样品吸收边都出现了不同程度的红移，在紫外光区以及可见光区的吸光性都有所增强。N掺杂量为7.00at%时，(101)衍射峰值最大，峰型最尖锐，所得到的 TiO_2 薄膜的光学性能最好。共掺杂后的样品与本征 TiO_2 相比带隙值都有所减小，且最小值为2.873 eV。以上结果表明Al/N共掺杂 TiO_2 薄膜使其光学性能得到了改善。

关键词： Al/N共掺杂；TiO_2 薄膜；光学性能；溶胶-凝胶法

中图分类号： TB383.2；TQ134.1$^+$1　**文章编号：** 1001－5868(2023)01－0087－05

Preparation and Optical Properties of Aluminum and Nitrogen Co-doped TiO_2 Thin Film

WANG Zewen, ZHAO Li, LIN Dongxue, WANG Yuxin

(School of Physics and Electronic Technology, Liaoning Normal University, Dalian 116029, CHN)

Abstract: In this study, based on the sol-gel spin coating method, aluminum and nitrogen co-doped TiO_2 film samples were prepared with aluminum doping amount of 3.00at%, and nitrogen doping amount of 6.00at%, 7.00at%, 8.00at%, and 9.00at%, respectively. The test results of the samples show that the basic structure of TiO_2 is still retained in the co-doped samples, and the grain size of aluminum and nitrogen co-doped samples is reduced to different degrees, which makes the surface of the samples modified to become more uniform and flat compared with that of the undoped. The co-doped samples showed different degrees of red shift and enhanced absorbance in both UV and visible regions. When the doping amount of nitrogen is 7.00at%, the diffraction peak of (101) is the largest, the peak type is the sharpiest, and the obtained TiO_2 film has the best optical performance. Compared with the eigenstate TiO_2, the band gap values of the co-doped samples are decreased, and the minimum value is 2.873 eV. The above results indicate that Al/N co-doped TiO_2 film can improve its optical properties.

Key words: Al/N co-doping; TiO_2 thin film; optical properties; sol-gel method

0　引言

二氧化钛（TiO_2）是目前最具应用前景的宽禁带n型半导体材料之一，在自然界中有3种晶相，分别为锐钛矿相（Anatase）、金红石相（Rutile）和板钛矿相（Brookite），且在一定的条件下3种晶相会相互转换[1-2]，其对应的带隙值分别为3.20，3.03和2.96 eV[3-4]，其中板钛矿相的带隙最小，金红石相由于其有相对较高的折射率而比锐钛矿相具有更高的散射性。TiO_2 的这三种晶相的折射率都相对比较高，且有较高的光催化活性。TiO_2 在可见光区域的

收稿日期：2022－10－14.

基金项目：辽宁省教育厅面上项目(LJKMZ20221429).

* 通信作者：王玉新 E-mail：yuxinwang178@sina.com

响应度较低，而对紫外光却有较高的光敏感度。众所周知，在整个光谱中可见光占比约为40%，要远远大于紫外光的4%左右[1]，因此通过各种手段对TiO_2改性，提高其光学特性，加强其对可见光的响应度，这将在实际生产生活中有重大的意义[5-6]。

TiO_2改性的手段有很多，例如金属、稀土元素掺杂(Fe，Zn，Cu，Ag，Tb，Er等)、非金属掺杂(N，S等)、复合半导体薄膜和染料敏化等方法都可以使TiO_2的各方面性能发生改变[7]。研究表明，金属与非金属共掺杂比单掺杂更能减小禁带宽度，减小晶粒尺寸，提升其光学性能[8-10]。Gupta等[11]曾经采用溶胶-凝胶法制备了Cu/S共掺杂的TiO_2，扩展TiO_2在可见光区的吸收、减小带隙、增大比表面积等，改变了TiO_2的光学性质。Sraw等[12]通过湿浸渍法制备硫掺杂TiO_2(S-TiO_2)使其在可见光下活性增强。结果发现，掺杂后的样品带隙显著降低，从3.20 eV降低到2.90 eV。

实验分析表明，有两种或者两种以上的元素共掺杂相较于单掺杂更能改善TiO_2的光学性能，如减小晶粒尺寸、增大比表面积、减小TiO_2薄膜的带隙值，从而提高TiO_2在可见光范围内的光响应强度，进而提高其光学性能[13-16]。本实验采用溶胶-凝胶旋涂法分别制备了N掺杂量为6.00at%，7.00at%，8.00at%，9.00at%，Al掺杂量为3.00at%的Al/N共掺杂的TiO_2薄膜，并对实验所得的未掺杂的TiO_2本征样品以及各个掺杂样品的光学性能进行测试分析。

1 实验

1.1 制备本征TiO_2凝胶

本实验采用的衬底为25 mm×25 mm的硅片、玻璃片，在实验开始之前需要对衬底进行清洗并干燥，以保证实验所制备的薄膜样品尽量少的受外界条件的干扰。

首先制备a溶液：将2 mL的去离子水和10 mL的无水乙醇(C_2H_5OH)混合，a溶液制备完成。然后制备b溶液：将5 mL的钛酸丁酯($C_{16}H_{36}O_4Ti$)作为钛源，1.5 mL的乙酰丙酮($C_5H_8O_2$)作为稳定剂混合，最后加入20 mL的无水乙醇，b溶液制备完成。在常温条件下将a，b两溶液放置于恒温磁力搅拌器(常州越新仪器制造有限公司85-2A)，将搅拌器搅拌速度调至1 500 r/min的转速搅拌20 min后，a溶液先停止搅拌，然后取下a溶液并缓慢倒入依旧在搅拌的b溶液中，待搅拌均匀后，向搅拌好的a，b混合溶液中加入浓盐酸(HCl)用于调节pH值，同时用pH测试笔测量溶液的pH值变化，将其pH值调节到2～3之间即可，等10 min后，再加入适量的聚乙二醇-800($HO(CH_2CH_2O)_nH$)作为表面改性剂，并持续在常温条件下搅拌1 h，即可得到本征TiO_2凝胶。

1.2 制备薄膜

接下来通过旋涂法镀膜获得样品薄膜。首先把衬底放置在匀胶机(上海凯美特有限公司KW-4A)上，并通过真空泵抽至真空的方法来固定衬底；然后将制备好的凝胶均匀、多次滴覆于衬底上，先以1 000 r/min的低速旋涂6 s，再以3 000 r/min的高速旋涂30 s，即可得到Al/N共掺杂的TiO_2湿膜，再将其转移到烤胶机(上海凯美特有限公司KW-4AH)上进行10 min、70 ℃低温预退火处理，取下样品冷却至室温，重复该操作3次；最后将样品放置管式电阻炉(沈阳通用电炉制造有限公司SK2-2-4-12)里，同时以氮气作为保护气通入管式电阻炉中，再以600 ℃的温度对该共掺杂薄膜样品进行退火处理，待冷却至室温，即可得到本征TiO_2薄膜。

1.3 Al/N元素共掺杂

掺杂的薄膜样品制备过程与本征TiO_2薄膜制备基本相同，只需要在配置a溶液时在溶液中加入3.00at%的硝酸铝($Al(NO_3)_3\cdot 9H_2O$)作为Al源，再分别加入6.00at%，7.00at%，8.00at%，9.00at%的尿素(H_2NCONH_2)作为N源即可。将制备的不同N掺杂浓度的Al/N共掺杂TiO_2薄膜样品样品分别记为N1，N2，N3，N4。

得到Al/N共掺杂的TiO_2薄膜样品后，使用X射线衍射仪(XRD Empyrean锐影)来探测分析样品的晶格结构和特征；用扫描电子显微镜(SEM SU8010)测量Al/N共掺杂的TiO_2薄膜样品的表面形貌；薄膜测厚仪来测量共掺杂样品薄膜的厚度、消光系数以及折射率；用紫外-可见分光光度计(UV-Vis UV4501S)测量样品薄膜对光的透过率和吸光度，再与本征TiO_2样品薄膜进行对比分析。

2 实验结果与分析

2.1 XRD分析

如图1所示为各样品的XRD图谱，图中，T为

本征 TiO_2，A 是 Al 掺杂量为 3.00at%的 TiO_2 薄膜样品。通过图 1 可知，本征 TiO_2 薄膜样品在 2θ 为 25.2°，37°，48°左右出现的衍射峰均为锐钛矿相衍射峰，分别对应(101)、(004)、(200)晶面，因此对应的是锐钛矿相。Al 掺杂的样品除了(200)衍射峰外，与本征样品的衍射峰一致，(101)衍射峰发生了小角度偏移并且低于本征样品，说明 Al 掺杂抑制了晶体结构生长。不同 N 浓度的掺杂样品均沿(101)晶面择优取向生长，即共掺杂后 TiO_2 的纳米晶结构没有发生改变。共掺杂导致样品(101)衍射峰的再次降低，这说明 Al/N 共掺进一步抑制了晶粒的生长。随着 N 掺杂量的不断增加，Al/N 共掺样品中的(101)衍射峰呈现先增强后减弱的趋势，当 N 掺杂量大于 7.00at%的时候，峰值开始减弱，衍射峰变宽，这一现象也表明了晶粒尺寸的减小。TiO_2 的晶格之所以发生畸变、键长变小，是因为铝离子(半径为 0.053 5 nm)和钛离子(半径为 0.060 5 nm)的半径相差不大，这样一来 Al 离子进入 TiO_2 晶格中并取代 Ti 离子位置相对比较容易；同时氮离子的离子半径为 0.130 nm，氧离子的离子半径为 0.140 nm，两种离子半径也比较接近，氮离子进入 TiO_2 晶格中取代氧离子的位置也相对比较容易，并形成 Ti—N 键。掺杂元素 N 和 Al 的半径与基体的半径不同，致使 TiO_2 晶体结构参数以及峰强度发生变化。

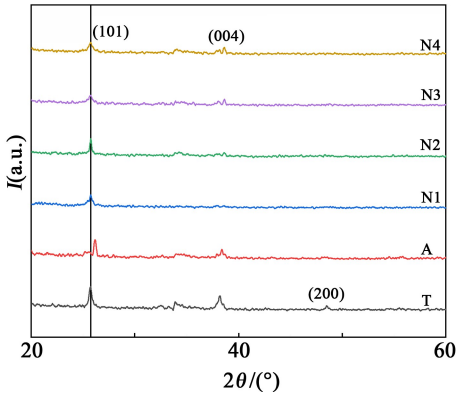


图 1　本征、Al 单掺和 Al/N 共掺杂 TiO_2 的 X 射线衍射图谱

2.2　SEM 与晶粒大小分析

如图 2 所示，为各个样品的 SEM 图片。根据 Scherrer 公式计算可以得到晶体晶粒的大小：$D=\frac{k\lambda}{\beta_{hkl}\cos\theta_{hkl}}$，式中常数 k 为 0.89，λ 是 X 射线的波长，β_{hkl} 是衍射峰的半高宽，θ_{hkl} 为布拉格角，所得样品的平均晶粒尺寸大小如表 1 所示。通过 SEM 图像不难发现，共掺杂使 TiO_2 的晶粒尺寸进一步减小，这与之前的 XRD 分析得到的结果一致，并且 N2 样品薄膜的晶粒尺寸最小，为 18.800 9 nm。N 元素的掺杂提供了稳定性更高的比表面积和电荷载流子的延迟复合。在所有掺杂样品中，N2 样品的晶粒尺寸最小，晶粒的排布最为致密，晶粒的大小也均匀，团簇现象较少，印证了 XRD 的分析结果。研究表明，掺杂的 Al^{3+} 和 N^{3-} 在 TiO_2 的带隙中引入了额外的能级，通过增加 TiO_2 薄膜的密度和减小晶粒尺寸来改变 TiO_2 薄膜的质量。

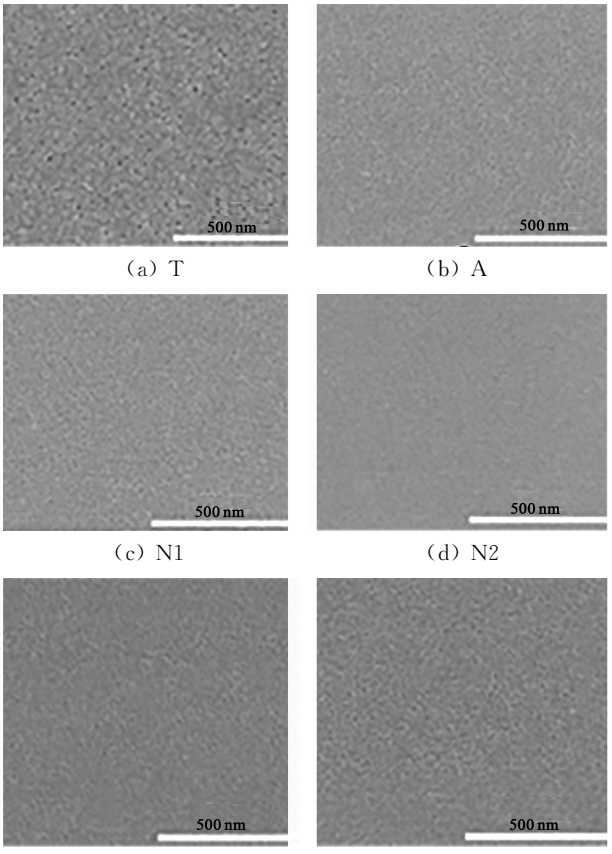


图 2　本征、Al 单掺和 Al/N 共掺杂 TiO_2 的扫描电镜图

表 1　样品平均晶粒尺寸

样品编号	T	A	N1	N2	N3	N4
平均晶粒大小/nm	33.663 8	22.669	22.321 9	18.800 9	20.318 0	21.003 5

2.3　光学性能分析

如图 3 所示为各样品的 UV-Vis 吸光度(A)图谱。由图可知，所有的共掺杂样品在紫外光范围都有较强的吸光度，并且掺杂后样品的吸收边带也都发生了不同程度的红移，这一现象说明 Al/N 共掺杂使 TiO_2 在可见光区域的吸收特性增强，同时吸收带的红移也说明了禁带宽度变小了。随着 N 离子(N^{3-})掺杂量的增大，其对可见光的吸光度呈现

出掺杂量小于 7.00at%之前增大，大于 7.00at%之后减小的趋势，N2 的吸光度最佳。这些现象产生是因为 Al 和 N 的掺杂导致了 Ti－O 键断裂，同时氧空位增加，这使平均键合能减弱，于是就产生了红移现象，而吸光度的改变可能是因为在 N 的掺杂量较少的时候，N^{3-} 被 TiO_2 完全包围，在这样的情况下可作为施主能级，但是当 N 的掺杂量过多时（超过掺杂临界值），多余出来的 N^{3-} 之间会有相互影响，正是这种 N^{3-} 间的相互作用抑制了它的施主能力，最优的 N 掺杂量为 N2（7.00at%）。

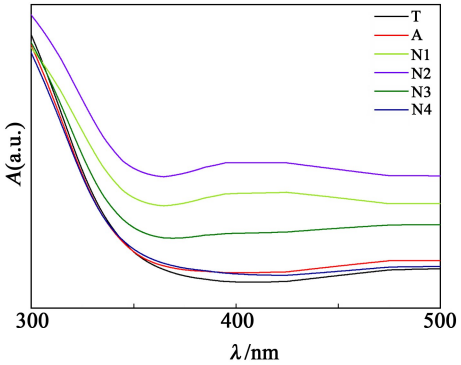


图 3 本征、Al 单掺 Al/N 共掺杂 TiO_2 薄膜吸光度图谱

如图 4 所示为各样品的禁带宽度图谱[17]。薄膜测厚仪（SGC-10，天津港东科技公司）测得掺杂样品薄膜的厚度分别为 N1：216.7 nm，N2：212.8 nm，N3：213.8 nm，N4：213.2 nm。图中 α 为吸收系数，h 为普朗克常数，ν 为频率，可由 UV-Vis 和薄膜测厚仪所测数据计算得出。如表 2 所示，得到带隙值分别为 N1：3.042 eV，N2：2.873 eV，N3：3.201 eV，N4：3.281 eV，观察可以发现 N2 的带隙值最小。与本征 TiO_2 相比，Al/N 共掺样品带隙值均比本征态样品小，并且 N2（3.00at% Al/7.00at% N-TiO_2）的带隙值最小，这是因为导带主要由过渡金属钛的 3d 电子主导，4s 和 4p 的电子贡献较小，而 N 的掺杂量过高时，将占据新的能态，从而使带隙值减小。

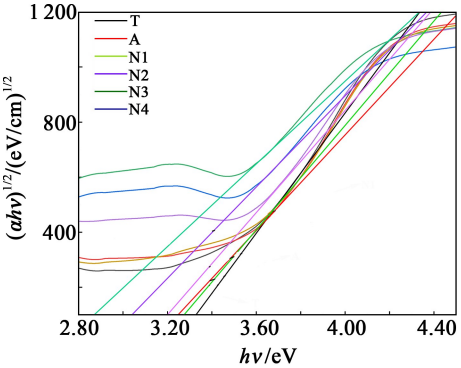


图 4 各样品的禁带宽度图谱

表 2 样品的禁带宽度

样品编号	T	A	N1	N2	N3	N4
禁带宽度/nm	3.328	3.249	3.042	2.873	3.201	3.281

TiO_2 光催化活性是其在实际生产应用中的一项重要参考量。如图 5 所示是样品 T、样品 A 和样品 N3 的 PL 谱图，在 450 nm 左右出现的峰属于 $Ti^{3+}\sim O^{2-}$ 的电荷转移跃迁。本征 TiO_2 样品展现出较高的 PL 峰强度是因为增强了载流子的复合，减弱了电子空穴。Al/N 共掺杂样品的 PL 峰与本征态 TiO_2 吻合，但是强度明显下降，这是因为 Al/N 共掺杂有效的抑制 e^- 和 h^+ 的复合，从而在一定程度上降低了光产生的电子-空穴对的复合率，使得更多的自由电子和空穴在光催化过程中发挥作用，也就是增强 TiO_2 的光催化活性。

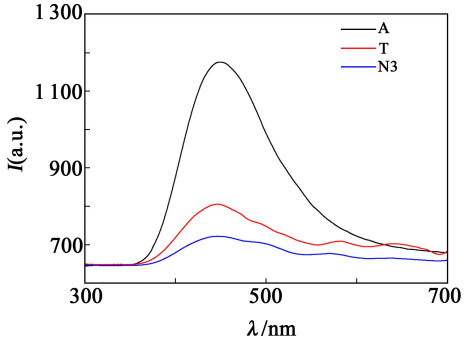


图 5 Al/N 共掺 TiO_2 薄膜的光致发光谱

3 结论

采用溶胶-凝胶旋涂法制备了 N 掺杂量分别为 6.00at%，7.00at%，8.00at%，9.00at%的 Al/N 共掺杂 TiO_2 薄膜，并且对所制备 Al/N 共掺杂 TiO_2 薄膜样品进行了表征分析，并与本征 0.50 mol/L 的 TiO_2 以及 3.00at% Al 掺杂的薄膜样品做了对比分析。实验分析表明，共掺杂样品保留了 TiO_2 的基本结构，且均沿（101）晶面择优取向生长。通过 PL 图谱发现并没有出现杂峰，N 的掺杂使发射峰下降且样品的吸收带发生进一步红移，带隙值减小，对紫外光和可见光吸收度都有提升。在共掺杂样品中 N2（3.00at% Al/7.00at% N-TiO_2）样品的（101）衍射峰强度最大，峰形最为尖锐；薄膜表面相对缺陷较少，均匀致密；对可见光和紫外光的吸光度都有明显的提高，在所有 TiO_2 样品中，N2 禁带宽度最小，为 2.873 eV。即当 N 掺杂量为 7.00at%时，共掺杂的 TiO_2 样品的吸光效果，带隙值减小，结晶质量等性能表现最好。

参考文献：

[1] Ganesh S R, Mamajiwala A Y, Durgadevi E, et al. Zn and Sr co-doped TiO_2 mesoporous nanospheres as photoanodes in dye sensitized solar cell[J]. Materials Chemistry and Physics, 2019, 234: 259-267.

[2] Nidhi S, Deepali S, Dhiraj S. Experimental and theoretical investigations of Mn-N-co-doped TiO_2 photocatalyst for visible light induced degradation of organic pollutants[J]. J. of Materials Research and Technol., 2019, 8(5): 3995-4009.

[3] Manole A V, Dobromir M, Girtan M, et al. Optical properties of Nb-doped TiO_2 thin films prepared by sol-gel method[J]. Ceramics International, 2013, 39(5): 4771-4776.

[4] Ying Z, Zhang J, Zhu Z Q, et al. Preparation and properties of sliver and nitrogen co-doped TiO_2 photocatalyst[J]. Materials Research Bulletin, 2013, 48(11): 4872-4876.

[5] Hellen N, Park H, Kim K N. Characterization of ZnO/TiO_2 nanocomposites prepared via the sol-gel method[J]. J. of the Korean Ceramic Society, 2018, 55(2): 140-144.

[6] Ganapathy, Karunagaran B, Rhee S W. Improved performance of dye-sensitized solar cells with TiO_2/Al core-shell formation using atomic layer deposition[J]. J. of Power Sources, 2010, 195(15): 5138-5143.

[7] 王玉新，蔺冬雪，王　磊. Ag/Zn 共掺杂 TiO_2 薄膜的制备及其光学性能[J]. 物理实验，2021，41(5)：25-29.
Wang Yuxin, Lin Dongxue, Wang Lei. Preparation and optical properties of Ag/Zn co-doped TiO_2 films[J]. Physical Experiment, 2021, 41(5): 25-29.

[8] Mathews N R, Morales E R, Cortés-Jacome M A, et al. TiO_2 thin films-influence of annealing temperature on structural, optical and photocatalytic properties[J]. Solar Energy, 2009, 83(9): 1499-1508.

[9] Perez-Gonzalez M, Tomas S A, Morales-Luna M, et al. Optical, structural, and morphological properties of photocatalytic TiO_2-ZnO thin films synthesized by the sol-gel process[J]. Thin Solid Films, 2015, 594(Part B): 304-309.

[10] Lee Y C, Huang Y L, Lee W H, et al. Formation and transformation of $ZnTiO_2$ prepared by sputtering process[J]. Thin Solid Films, 2010, 518(24): 7366-7371.

[11] Gupta A, Sahu K, Dhonde M, et al. Novel synergistic combination of Cu/S co-doped TiO_2 nanoparticles incorporated as photoanode in dye sensitized solar cell[J]. Solar Energy, 2020, 203: 296-303.

[12] Sraw A, Kaur T, Pandey Y, et al. Photocatalytic degradation of monocrotophos and quinalphos using solar-activated S-doped TiO_2[J]. Inter. J. of Environmental Science and Technol., 2020, 17(12): 1-14.

[13] 赵江平，杨小妮，王建军. 共掺杂 Cu-Ce/TiO_2 光催化性能研究[J]. 材料导报，2012，26(4)：30-54.
Zhao Jiangping, Yang Xiaoni, Wang Jianjun. Study on photocatalytic performance of co-doped Cu-Ce/TiO_2[J]. Materials Review, 2012, 26(4): 30-54.

[14] Toubal B, Bensaha R, Yakuphanoglu F. The influence of copper-cobalt co-doping on optical and electrical properties of nanostructures TiO_2 thin films prepared by sol-gel[J]. J. of Sol-Gel Science and Technol., 2017, 82(2): 478-489.

[15] 何　飞，李　赢，张　欣，等. TiO_2/Si 复合材料的制备及其性能研究[J]. 化学研究与应用，2016，28(2)：218-221.
He Fei, Li Ying, Zhang Xin, et al. Preparation and properties of TiO_2/Si composites[J]. Chemical Research and Application, 2016, 28(2): 218-221.

[16] Tobaldi D M, Piccirillo C, Rozman N, et al. Effects of Cu, Zn and Cu-Zn addition on the microstructure and antibacterial and photocatalytic functional properties of Cu-Zn modified TiO_2 nano-heterostructures[J]. J. of Photochemistry and Photobiology A Chemistry, 2016, 330: 44-55.

[17] 王　磊. 溶胶-凝胶旋涂法制备 Ag-Zn 共掺 TiO_2 薄膜及其光学性能研究[D]. 大连：辽宁师范大学，2020.
Wang L. The optical properties of Ag-Zn co-doped TiO_2 thin films by sol-gel spin-coating method[D]. Dalian: Liaoning Normal University, 2020.

作者简介：

王泽文(1998－)，男，硕士研究生，主要研究方向为半导体氧化物薄膜；

王玉新(1974－)，女，博士，副教授，主要研究方向为光电信息材料与器件。