磁控溅射制备 TiO_2 薄膜的后退火处理及光催化性能

范晓思 陈逸恒 尉乔南 王运锋*

南阳理工学院信息工程学院 河南 南阳 473000

【摘 要】：采用射频磁控溅射技术在石英衬底上室温沉积 TiO_2 薄膜，并于空气中 700 ℃退火 4 h，研究了后退火对薄膜结构、形貌、光学性质及全光谱光催化性能的影响。结果表明，室温沉积膜为无定形态，后退火转变为表面多孔的锐钛矿相纳米晶网络；膜厚由 123.23 nm 收缩至 89.51 nm，633 nm 处折射率由 2.13 增至 2.98，光学带隙由 3.33 eV 窄化至 3.24 eV，吸收边由 343.4 nm 红移至 356.4 nm。在氙灯全光谱照射下，退火薄膜降解罗丹明 B 的准一级表观速率常数达 0.0401 min-1，分别为未退火薄膜和无催化剂空白体系的 4.6 倍和 36 倍。

【关键词】：二氧化钛薄膜；磁控溅射；后退火；光催化

DOI:10.12417/3041-0630.26.13.001

1 引言

半导体光催化技术能够以太阳能为驱动力，利用光生载流子在催化剂表面引发的氧化反应来降解吸附污染物，被认为是最具应用前景的绿色环境修复技术之一。1972 年，A Fujishima 和 K Honda 发现，TiO_2 电极在紫外光照下能够分解水产生氢气和氧气，这标志着多相光催化领域的开端[1]；1977 年，S N Frank 和 A J Bard 证实，TiO_2 在紫外光下能够降解水中的氰根离子，将光催化技术的应用拓展到了环境治理领域[2]。尽管新型光催化剂不断涌现，但 TiO_2 凭借其光催化活性高、空穴氧化能力强、易于制备及成本低廉等优势，仍然是光催化领域应用最广泛的光催化剂之一。

TiO_2 光催化剂常被制备成粉末样品，分散悬浮在溶液中完成催化反应。但是，粉末光催化剂回收困难，易造成损失和对水体造成二次污染。和粉末光催化剂相比，薄膜光催化剂易于回收，避免了二次污染，能够多次循环使用，具有更好的工程化前景。磁控溅射是目前工业镀膜中最常用的方法之一，但是，利用 TiO_2 靶材在室温下利用磁控溅射法沉积的 TiO_2 薄膜通常为无定形状态，缺乏晶格连续性，存在大量空位、间隙原子等缺陷，导致了载流子无法顺利迁移到表面，存在严重的复合。对常温沉积薄膜的后退火结晶化处理，能够提升晶格完整性，减少深能级复合中心，提升光生载流子寿命，促进迁移，从而提升其光催化活性[3]。

本文采用射频磁控溅射法，在室温条件下，制备了石英衬底上的 TiO_2 薄膜，并在空气环境下后退火，以获得结晶化的 TiO_2 薄膜。采用 XRD、SEM、紫外-可见光吸收光谱和椭圆偏振光谱等表征手段对退火前后 TiO_2 薄膜的结构、形貌和光学性质变化进行了表征。并以罗丹明 B 为典型有机污染物，评测了退火前后 TiO_2 薄膜的光催化活性。

2 实验

TiO_2 薄膜采用三靶高真空磁控溅射薄膜沉积系统（TRP450，北京泰科诺）制备。TiO_2 陶瓷靶材采购自中诺新材，纯度为 4N。靶材与衬底的间距约为 9 cm。采用 8×8×0.5 mm 的双面抛光石英片作为衬底。TiO_2 薄膜沉积在室温下进行，调节氩气流量使工作气压稳定在 2.5 Pa，溅射功率为 60 W。

将沉积完成的薄膜置于带盖刚玉坩埚中，放入管式炉，在空气气氛下 700℃退火 4 h，升、降温速率均为 4℃/min。

室温沉积、未经退火的样品记为 TiO_2-RT，经空气退火的样品记为 TiO_2-PA。

3 结果与讨论

3.1 晶体结构

TiO_2-RT 和 TiO_2-PA 薄膜的 XRD 图如图 1 所示。22°处的宽峰来自于非晶石英衬底的漫散射信号。TiO_2-RT 的 XRD 曲线中除了衬底的峰之外未出现任何其它衍射峰，表明室温沉积的 TiO_2 薄膜处于无定形态。经 700℃下空气环境中退火后，TiO_2-PA 样品在 2θ≈25.3°处和 37.8°处出现了清晰可辨的衍射峰，分别对应了锐钛矿晶相 TiO_2 的(004)和(101)晶面（JCPDS No.21-1272），表明退火促使薄膜由无定形转变为较纯的锐钛矿相。

作者简介：范晓思（2006 -），女，汉族，山西长治人，南阳理工学院本科在读，研究方向为光电功能材料及光催化。

通讯作者：王运锋（1987-），男，汉族，许昌人，博士，副教授，研究方向：光电材料。

基金项目：南阳理工学院交叉科学研究项目，主持人：王运锋；南阳理工学院 2026 年实验室开放基金项目，N-TiO_2/g-C_3N_4 复合薄膜的制备及其光催化活性研究，主持人：范晓思。

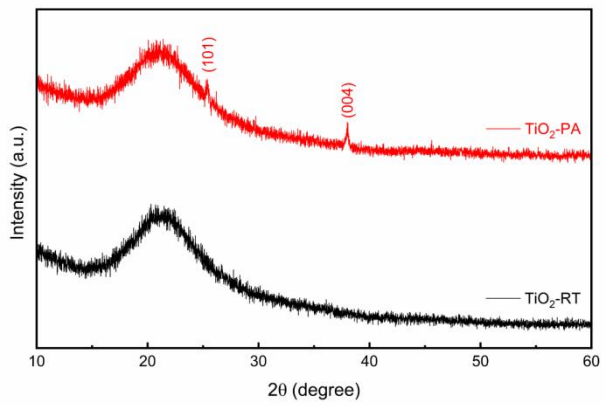


图 1 TiO_2-RT 和 TiO_2-PA 薄膜的 XRD 图谱

3.2 表面与截面形貌

图 2 给出了 TiO_2-RT 和 TiO_2-PA 薄膜的 SEM 表面形貌图。其中，TiO_2-RT 样品（图 2(a)和(b)）表面平整、致密且均匀，未见明显的晶粒轮廓和孔隙，说明沉积态薄膜保持着非晶材料特有的无特征表面。退火后，TiO_2-PA 薄膜的表面形貌相对于 TiO_2-RT 样品发生了显著变化，由大量彼此连接、尺寸约 30~80 nm 的纳米晶构成，晶粒之间分布着纳米尺度的晶间孔隙，整体呈现凹凸起伏的粗糙多孔网络。

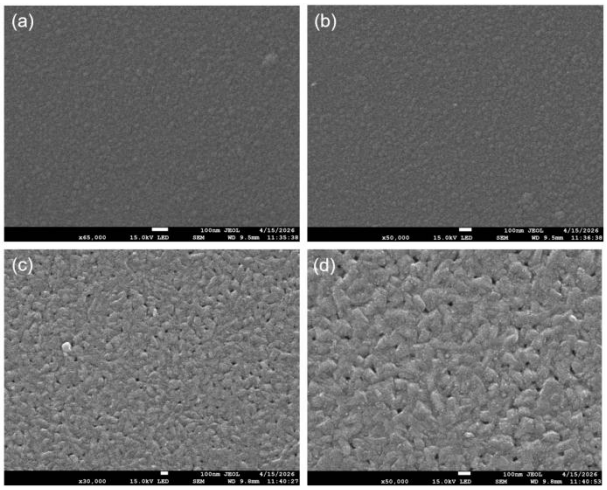


图 2 TiO_2-RT[(a)、(b)]和 TiO_2-PA[(c)、(d)]薄膜的表面 SEM 形貌，四个图的放大倍数分别为 65000、5000、1000 和 5000 倍

TiO_2-PA 薄膜的截面 SEM 形貌如图 3 所示。需要说明的是，室温下沉积的 TiO_2-RT 样品处于无定形状态，薄膜质地均匀，没有结晶造成的晶柱形貌，在常规 SEM 成像条件下难以清晰分辨膜层与衬底的分界界面，因此未在正文中展示其截面形貌。经 700℃空气环境下退火的 TiO_2-PA 薄膜样品则存在清晰的薄膜与衬底之间的界面，薄膜连续完整地铺在石英衬底表面，厚度约为 90 nm。薄膜呈现出由纳米晶颗粒堆砌而成的微弱柱状生长特征，晶粒沿膜厚方向呈现一定的取向性排列，但未形成大尺寸的柱状晶结构。

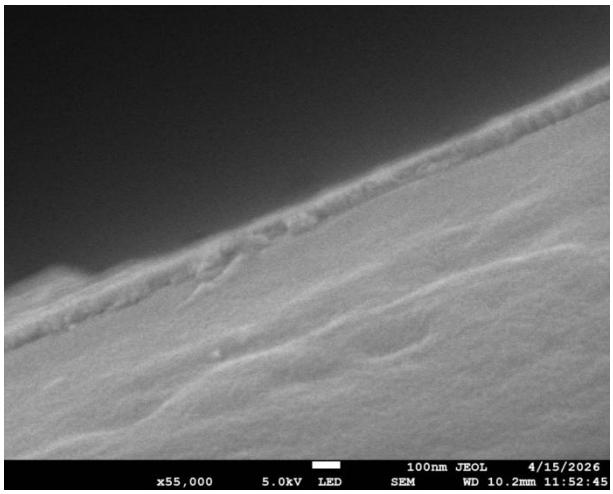


图 3 TiO_2-PA 薄膜样品的截面 SEM 形貌，放大倍数为 55000 倍

3.3 紫外-可见光吸收光谱与光学带隙

TiO_2-RT 和 TiO_2-PA 薄膜样品的 UV-Vis 吸收光谱如图 4 所示。两种薄膜在紫外区均表现出强烈的本征吸收，具有陡峭的吸收带边。其中 TiO_2-RT 样品的吸收边位于 343.4 nm，而在退火之后，TiO_2-PA 样品的带边相对于 TiO_2-RT 样品存在红移，位置在 356.4 nm 处。基于 Tauc 法[4]计算了 TiO_2-RT 和 TiO_2-PA 薄膜的光学带隙，如图 5 所示。TiO_2-RT 和 TiO_2-PA 的光学带隙分别为 3.33 eV 和 3.24 eV，说明退火使 TiO_2-PA 样品的带隙窄化了约 0.09 eV，这与吸收边的红移趋势一致，且退火后的数值更接近锐钛矿相 TiO_2 约 3.2 eV 的体相值。这是因为室温溅射的非晶膜结构疏松、孔隙率高，退火晶化后，原子的排列获得了长程周期性，致密化程度提高，因此测得的带隙回落至体相锐钛矿附近。

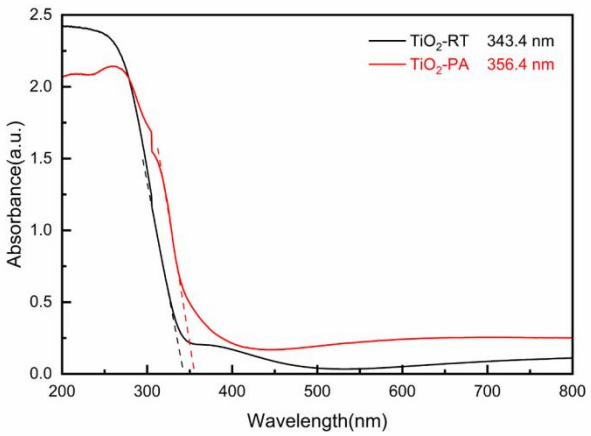


图 4 TiO_2-RT 和 TiO_2-PA 薄膜的紫外-可见吸收光谱

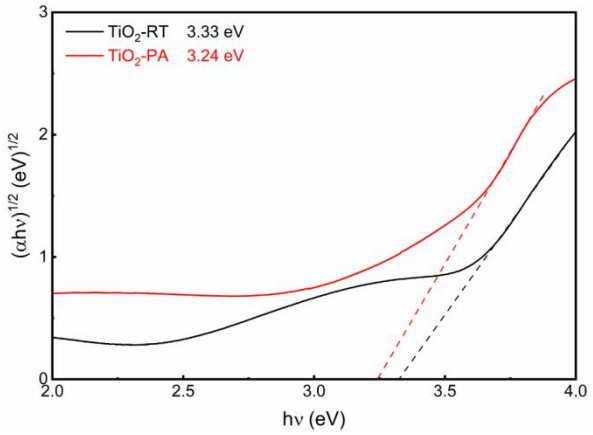


图 5 TiO_2-RT 和 TiO_2-PA 薄膜的 Tauc 图

3.4 椭圆偏振光谱分析

我们在 400~800 nm 波长范围内采集了 TiO_2-RT 和 TiO_2-PA 薄膜样品的椭圆偏振光谱数据，并采用 Tauc-Lorentz 振子模型，对膜厚和光学参数进行了拟合。TiO_2-RT 样品的拟合均方误差为 2.03，而 TiO_2-PA 样品为 1.51，两种样品的拟合优度均达到 0.9948，表明该模型能够可靠地描述两种薄膜的光学响应。

两种薄膜在 633 nm 处的光学常数拟合结果，以及膜厚、表面粗糙度层厚度参数如表 1 所示。TiO_2-RT 的拟合膜厚为 123.23 nm，表面粗糙度层仅 4.18 nm；退火后 TiO_2-PA 的膜厚减小至 89.51 nm，减幅约 27%，而粗糙度层增大至 17.21 nm。膜厚的减小说明退火过程中薄膜出现了致密化收缩，这与 SEM 图中观察到的结晶化和粗糙化的结果一致。薄膜结构的堆积密度直接影响薄膜的折射率。在 633 nm 处，TiO_2 薄膜的折射率由退火前的 2.13 增大至退火后的 2.98，说明晶化与致密化显著提高了薄膜的体积密度和电子极化率。

TiO_2-RT 和 TiO_2-PA 薄膜样品的消光系数 k 在可见区均不为零，而且在退火后从 0.66 增大至 0.76。其原因在于 Tauc-Lorentz 模型会把粗糙表面引起的光散射损失以及缺陷相关的吸收效果一并等效为消光系数，导致 k 值的增大。因此 k 值应被视为等效模型参数，而非严格的物理意义上的消光系数。

表 1 TiO_2-RT 与 TiO_2-PA 薄膜的椭偏拟合结果（n、k 取 633 nm 处）

样品	膜厚 /nm	粗糙度 /nm	折射率 n	消光系数 k	拟合优度
TiO_2-RT	123.23	4.18	2.1256	0.6629	0.9948
TiO_2-PA	89.51	17.21	2.9761	0.7600	0.9948

3.5 光催化降解 RhB 的性能

图 6 给出了全光谱照射下 TiO_2-RT 和 TiO_2-PA 薄膜样品降解典型污染物 RhB 的降解曲线，未沉积 TiO_2 薄膜的空白石英衬底作为对比样品（blank）。暗吸附 30 min 达到吸附平衡后开启氙灯照射。三种样品在光照前都没有明显的 RhB 吸附效果，是因为抛光衬底和薄膜样品的比表面积都很小，对 RhB 分子的吸附有限，这是薄膜样品和粉末样品的明显区别。

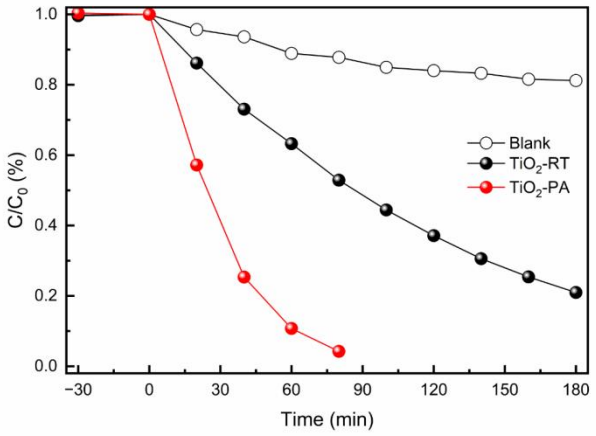


图 6 氙灯全光谱照射下 RhB 在不同体系中的降解曲线

光照开始后，RhB 浓度的下降来自于染料的自降解或者光催化降解。在放置空白石英片时，光照 180 min 后浓度比 C/C_0 仍约为 0.81，仅有约 19%的 RhB 发生脱色，说明全光谱照射下 RhB 的直接光解速率有限。放置 TiO_2-RT 薄膜样品的体系中，光照 180 min 后的脱色率约 80%，表现出一定的催化促进作用；而 TiO_2-PA 体系的降解速率最快，光照 80 min 时 C/C_0 已降至约 0.04，脱色率约 96%，RhB 已基本降解完全。

图 7 为-ln(C_0/C)与光照时间的关系曲线，三者均呈现良好的线性关系，表明该条件下 RhB 的光催化脱色符合准一级动力学。拟合得到的空白、TiO_2-RT 和 TiO_2-PA 的表观速率常数分别为 0.0011、0.0087 和 0.0401 min-1。TiO_2-PA 的表观速率常数分别为 TiO_2-RT 和空白体系的 4.6 倍和 36 倍，说明退火处理显著提升了薄膜的全光谱光催化活性。且 TiO_2-RT 薄膜的存在对 RhB 降解也具有一定的促进作用。退火后薄膜光催化活性的提升主要来自于结晶化引起的载流子输运提升和表面粗糙化导致的活性位点增加[5]。

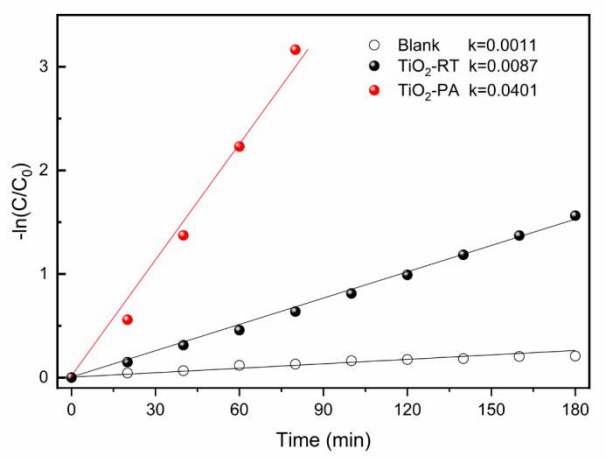


图 7 不同体系降解 RhB 的准一级动力学拟合

4 结论

本文采用射频磁控溅射法制备了无定形 TiO_2 薄膜，然后在空气环境下，700℃后退火 4 h，获得了锐钛矿相 TiO_2 薄膜。溅射获得的无定形 TiO_2 薄膜表面平整，而退火后薄膜表面形成由纳米晶粒交织构成的多孔网络结构。退火后的薄膜显著致密化，膜厚收缩约 27%，633 nm 处的折射率由 2.13 提升至 2.98。光学带隙由退火前的 3.33 eV 窄化至 3.24 eV，吸收边发生明显红移。在氙灯全光谱照射下，退火后的薄膜表现出对罗丹明 B 良好的降解活性，表观速率常数达到 0.0401 min-1，分别为未退火薄膜与无催化剂空白体系的 4.6 倍和 36 倍。

参考文献：

[1] A Fujishima,K Honda.Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode[J].Nature.1972,238,37-38.

[2] S N Frank,A J Bard.Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide ion in aqueous solutions at titanium dioxide powder[J].Journal of the American Chemical Society.1977,99,303-304.

[3] R Gago,S Prucnal,F J Palomares,et al.Photocatalytic Response of Flash-Lamp-Annealed Titanium Oxide Films Produced by Oblique-Angle Deposition[J].Nanomaterials.2025,15,662.

[4] J Tauc,R Grigorovici,A Vancu.Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium[J].Physica Status Solidi B.1966, 15,627-637.

[5] Mengna Li,Yingying Fang,Bo Liu,et al.The Effect of Vacuum Annealing on the Structural,Electric,and Optical Properties,and Photocatalytic Activities of Sputtered TiO_2 and Nb-Doped TiO_2 Films[J].Catalysts.2025,15,166.