

文章编号: 1007-4627(2015)02-0242-07

Ti⁺离子注入结合热退火法制备TiO₂纳米薄膜研究

周小东

(周口师范学院物理与机电工程学院, 河南 周口 466001)

摘要: 利用金属蒸发真空多弧离子源 (MEVVA 源) 注入机将 Ti⁺ 离子注入到高纯石英玻璃衬底中, 离子注入的加速电压为 20 kV, 注入剂量为 1.5×10^{17} 和 3×10^{17} ions/cm², 将注入样品在氧气气氛下进行热退火处理, 制备了 TiO₂ 纳米薄膜。采用光吸收谱、拉曼光谱、X 射线光电子能谱、扫描电子显微镜和透射电子显微镜对注入样品进行了测试和表征, 分析了 TiO₂ 薄膜的形成机理。在热退火过程中衬底中离子注入的 Ti 原子向外扩散到衬底表面被氧化形成了 TiO₂。TiO₂ 的形成、晶粒尺寸和晶体结构依赖于热退火温度, 而形成 TiO₂ 薄膜的厚度主要受离子注入剂量和热退火时间的影响。实验结果表明, 该方法制备的 TiO₂ 纳米薄膜将有望应用于制备具有光催化、自清洁等特殊性能的自清洁玻璃。

关键词: 离子注入; 热退火; TiO₂

中图分类号: O484 **文献标志码:** A **DOI:** 10.11804/NuclPhysRev.32.02.242

1 引言

随着现代科技的发展, 人类对能源的需求日趋增长, 因而对新能源的开发和研究成为关注的焦点。自 1972 年, Fujishima 等^[1]报道了 TiO₂ 单晶电极光分解水的研究, 众多科研工作者开展了 TiO₂ 光催化材料的研究工作。TiO₂ 因其具有高的透光率、高折射率和优良的化学稳定性等众多优点, 使得它在光催化降解有机物、燃料敏化太阳能电池以及防雾自清洁玻璃等方面有广阔的应用前景^[2-5]。

目前制备 TiO₂ 薄膜的方法有很多, 如溶胶-凝胶法^[6]、化学气相沉积法^[7]、溅射法^[8-9]等。尽管以上方法所制备的 TiO₂ 薄膜具有优异的光催化性能, 但这些方法制备的 TiO₂ 薄膜其力学稳定性以及薄膜的均匀度较差, 导致了其长期以来在实际的应用中受到了限制。

离子注入技术作为一种重要的掺杂方法, 被广泛应用于当今的半导体工艺中。此外, 离子注入技术也是制备纳米薄膜的有效方法之一, 如有文献^[10-12]报道将 Zn⁺ 离子注入到 SiO₂ 衬底和 Al₂O₃ 晶体衬底中并在氧气气氛下退火可以形成 ZnO 纳米薄膜。本文中, 利用离子注入技术在 SiO₂ 玻璃衬底中注入 Ti⁺ 离子并在氧气气氛中退火制备 TiO₂ 纳米薄膜, 并系统地研究离子注入和后期热退火处理对 TiO₂ 纳米薄膜的表面形

貌、晶体结构和光学性质的影响。该离子注入方法为制备高质量的 TiO₂ 薄膜开辟了一种新的途径, 为后期制备具有光催化和自清洁玻璃开辟了新的领域。

2 实验部分

利用金属蒸发真空多弧 (MEVVA) 离子源将能量为 20 kV, 剂量分别为 1.5×10^{17} 和 3×10^{17} ions/cm² 的 Ti⁺ 离子注入到高纯 SiO₂ 石英片中。在注入过程中, 样品在一个水平面上自转以保证注入的均匀性, 同时采用循环水冷却系统使样品保持在室温下, 以避免注入过程中产生过高的热效应。为研究退火温度对注入样品的晶体结构和光学性能的影响, 将注入后的样品在传统的管式退火炉中, 氧气氛围下退火 2 h, 退火温度为 500 ~ 1000 °C, 间隔 100 °C。此外, 还将注入样品在 800 °C, 氧气氛围下退火 4 h 来研究退火时间对其晶体结构和光学性能的影响。

样品光吸收谱测试用的是紫外-可见-近红外双光束分光光度计 (Varian Cary5000), 扫描范围从 200 到 800 nm。拉曼 (Raman) 光谱测试采用的是 Jobin-Yvon 公司生产的激光显微拉曼光谱仪, 激发光源为波长 488 nm 的 Ar⁺ 激光器, 数据采集用的是 CCD 探测器, 激光功率为 10 mW, 扫描范围为 200 ~ 2000 cm⁻¹。X 射线光电子能谱 (XPS) 分析用的是 Kratos XSAM800

收稿日期: 2014-10-14; 修改日期: 2014-12-02

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(11405280); 河南省教育厅科学技术研究重点项目(14B140021); 周口师范学院博士科研启动经费资助项目(zksybscx201210)

作者简介: 周小东(1982-), 男, 河南周口人, 讲师, 博士, 从事离子注入及离子束材料改性研究; E-mail: zhouxid516@163.com。

<http://www.npr.ac.cn>

装置,测试真空度为 6×10^{-7} Pa。利用扫描电子显微镜(SEM, FEI Sirion)和透射电子显微镜(TEM, JEOL 2010)对注入样品退火前后的表面形貌和样品内部微观结构进行表征。

3 实验结果与讨论

3.1 注入样品的光吸收谱

图1(a)和(b)分别是剂量为 1.5×10^{17} 和 3×10^{17} ions/cm²的Ti⁺离子注入样品和样品经不同温度退火后的光吸收谱,退火温度为500~1000 °C,退火时间为2 h。此外,为了便于对比,图1中还给出了SiO₂衬底的光吸收谱。可以看出SiO₂衬底本身的光吸收很弱,没有观测到任何吸收峰。在Ti⁺刚注入样品中,在紫外和可见光谱区域,光吸收较强,这是离子注入过程中引起的缺陷吸收,或在衬底中已形成的Ti纳米颗粒的光吸收。且随着注入剂量的增大,刚注入样品的光吸收是越来越强的。当样品经过500 °C退火后,样品中的缺陷吸收迅速降低,原因是由于热退火过程使缺陷得到了修复。同时,出现了一个突变的吸收边,该光吸收边来自于样品中形成的锐钛矿TiO₂纳米相。表明Ti纳米颗粒在500 °C退火下被氧化为TiO₂的纳米晶体。比较图1(a)和(b)可见,光吸收谱呈现出类似的结果,且TiO₂

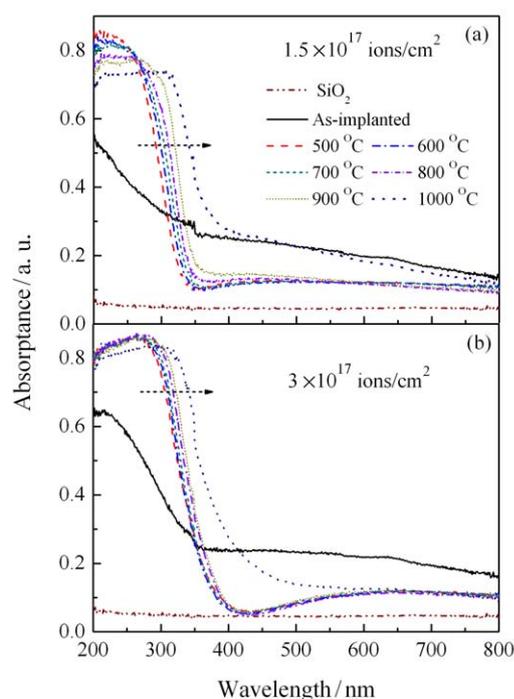


图1 (在线彩图) Ti⁺离子剂量为 1.5×10^{17} 和 3×10^{17} ions/cm²的注入样品经不同温度退火2 h后的光吸收谱

吸收边的位置随退火温度的升高向长波长方向移动,这是由于TiO₂纳米颗粒的尺寸随退火温度升高而长大。此外,在同样的退火条件下,当注入剂量增大时,TiO₂吸收边也是向长波长方向移动的,这是因为高的注入剂量导致纳米颗粒尺寸的增大和数量的增多。光吸收谱结果表明,TiO₂的吸收边随离子注入条件和热退火条件的不同而发生改变。然而,需要指出的是当样品在1000 °C退火时,光吸收谱发生了明显的改变,光吸收最大值的位置和吸收边均向长波长方向发生了大幅度的移动,如图1(b)中光吸收最大值和吸收边分别从270和400 nm移动到300和450 nm。该吸收谱的突变暗示着样品在1000 °C退火时,TiO₂的晶体结构发生了从锐钛矿相向金红石相的转变,这种由于相变导致的光吸收最大值和吸收边的突变现象与Bickley^[13]和Zhang^[14]研究小组报道的实验结果一致。

3.2 注入样品的拉曼(Raman)光谱

为了证实和分析热退火后样品中TiO₂的形成和发生的相变,对样品进行了拉曼光谱测试。图2分别给出了空白SiO₂玻璃片、不同Ti离子剂量((a) 1.5×10^{17} , (b) 3×10^{17} ions/cm²)注入的样品在热退火前后的拉曼光谱。在未注入玻璃片的拉曼光谱中可以看到一些SiO₂的拉曼峰,当Ti离子注入后,SiO₂的拉曼峰强度变弱,表明Ti离子注入造成了SiO₂结构的破坏。当注入剂量增加时,由于离子注入过程造成SiO₂结构破坏严重,一些SiO₂的拉曼峰甚至消失了,如图2(a)和(b)所示。离子注入导致的结构破坏可以通过后期的热退火处理来修复,因此退火后SiO₂的拉曼峰重新被观测到。此外图2(a)中可以看到,当退火温度升高到700 °C时,在140 cm⁻¹处出现了一个新的拉曼峰。根据文献[15-16]报道该140 cm⁻¹处的拉曼峰是锐钛矿型TiO₂的E_g mode,这就表明了样品中形成了锐钛矿相的TiO₂。且该TiO₂拉曼峰的强度随退火温度升高到900 °C时迅速增强,说明锐钛矿相的TiO₂晶体质量得到了提高。然而,样品经过1000 °C退火后,拉曼光谱的形状发生了明显的改变,在230, 440和605 cm⁻¹处又出现了3个拉曼峰,而这3个峰分别对应于金红石相TiO₂的two-phonon散射、E_g和A_{1g} mode^[17]。这些结果表明热退火条件决定着注入样品中锐钛矿相的形成和演变,这与光吸收谱中给出的结果是一致的。光吸收谱和拉曼光谱给出的结果中存在的细微差别是,光吸收谱中样品在500 °C和600 °C退火时就观测到TiO₂的吸收边,而在同样样品的拉曼光谱中并未探测到TiO₂的拉曼峰。这是由于光吸收谱给出的是样品的平均结

构信息，而拉曼光谱是一个局部探测，对材料的结晶度和微结构很敏感。因此，在样品退火温度较低时没有探测到 TiO₂ 的相，表明热氧化形成的 TiO₂ 纳米颗粒的数量较少，或和这些 TiO₂ 纳米颗粒的晶体质量不高有关。

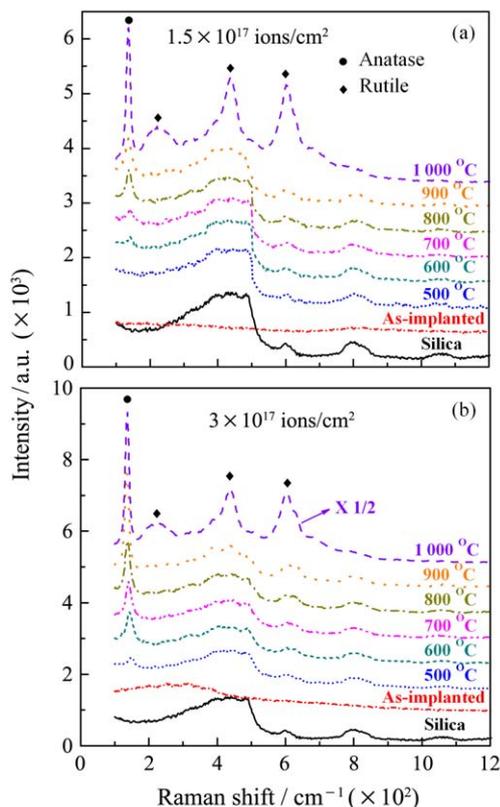


图 2 (在线彩图) Ti⁺离子注入样品经不同温度退火 2 h 后的拉曼光谱

在离子注入剂量较高时，注入样品的拉曼光谱随退火温度的变化如图 2(b) 所示，当注入剂量增大到 3×10^{17} ions/cm² 时，样品在 500 °C 退火时就观测到了 TiO₂ 的拉曼峰，此外图 2(a) 和 (b) 中拉曼光谱随退火温度的变化趋势是类似的。只不过 140 cm⁻¹ 的拉曼峰在高注入剂量时强度较大，且随退火温度升高时强度变化较大，这是因为：(1) 热退火过程中 Ti 纳米颗粒被氧化形成 TiO₂ 的数量较多；(2) TiO₂ 纳米颗粒的尺寸增大了；(3) 锐钛矿相 TiO₂ 晶体质量提升了。另一方面，对于注入剂量为 3×10^{17} ions/cm² 的样品而言，拉曼光谱显示的 TiO₂ 的形成和相变与光吸收谱中 TiO₂ 吸收边的变化关系较一致。

图 3 给出了 Ti 离子注入剂量为 3×10^{17} ions/cm² 样品拉曼光谱 (图 2(b)) 中 E_g 拉曼峰随退火温度的变化关系。拉曼峰的强度、位移、峰宽随退火温度的变化关系如图 3(a) 所示。随着退火温度的升高，拉曼峰的强度

逐渐增强，同时伴随着拉曼位移向低频方向移动和峰宽逐渐变窄。拉曼峰位移和峰宽随退火温度的变化关系如图 3(b) 所示，900 °C 退火样品呈现出一个较大的拉曼峰红移和明显的峰宽变窄现象，如位移和峰宽分别为 136 和 15 cm⁻¹。此外，注入剂量为 1.5×10^{17} ions/cm² 注入样品的拉曼峰的峰强、位移和峰宽随退火温度也表现出类似的变化趋势，这里不再赘述。

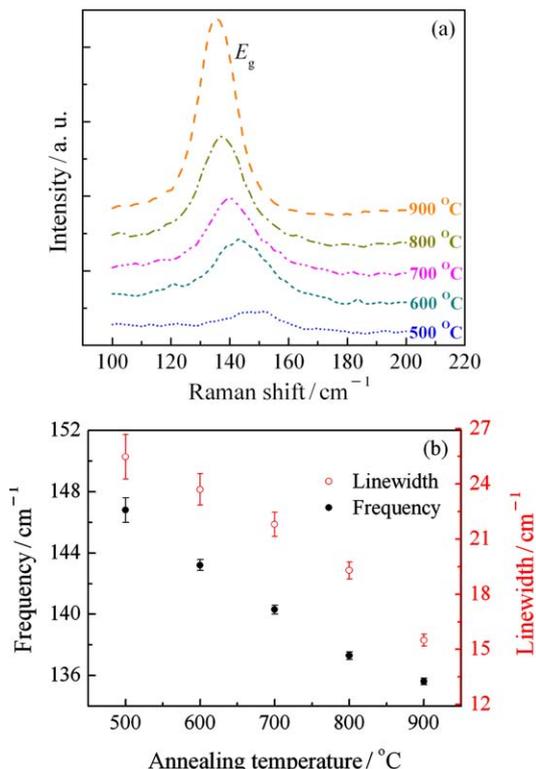


图 3 (在线彩图) Ti⁺离子注入剂量 3×10^{17} ions/cm² 的样品的 E_g 拉曼峰强度 (a) 和位移、峰宽 (b) 随退火温度的变化关系

如文献[17-21]中报道利用别的方法制备的 TiO₂ 纳米颗粒的 E_g 拉曼峰的位移和峰宽也有类似的变化关系，且对 E_g 拉曼峰变化的解释主要有三种不同的机理：氧不足导致的非化学计量平衡或杂质相导致的失衡、应力和声子限制效应。其一，应力效应通常引起较大的拉曼峰位移，且拉曼峰随应力的增大而向低频方向移动^[20]。其二，相邻颗粒或界面处应力产生的应力效应已经被用来解释 TiO₂ 和 PbTiO₃ 纳米颗粒的拉曼峰位移现象^[22]。此外，尺寸效应产生的应力也能对拉曼峰产生影响，如纳米颗粒尺寸较大时产生的压力效应较大，从而使拉曼峰向低频方向移动^[21]。在我们的实验中，TiO₂ 纳米颗粒的尺寸随退火温度升高而逐渐增大的，且退火过程中样品中的应力会逐渐得到释放，因此

根据尺寸导致的应力效应机理, TiO_2 的 E_g 拉曼峰将会发生向高频方向移动。然而实验中实际的拉曼光谱中, E_g 拉曼峰随退火温度升高是向低频方向移动的, 因此在我们的实验中应力效应不是引起拉曼峰位置变化的原因。根据文献[20–22]报道采用别的方法形成的 TiO_2 纳米颗粒中出现的非化学计量平衡同样对拉曼峰的变化起着重要作用, 随着氧不足缺陷被逐渐修复拉曼峰的位置是向低频方向移动的。尽管本实验中 TiO_2 的形成是利用 Ti 离子注入并在氧气氛围中退火实现的, 氧不足缺陷的存在也不能排除, 且 E_g 拉曼峰的位移随退火温度的升高而逐渐向低频方向移动的(氧不足缺陷逐渐被修复), 这些结果是与文献[17–19]中报道的结果是一致的。

其三, 根据声子限制模型, TiO_2 的 E_g 拉曼峰随纳米晶尺寸的增大是向低频方向移动的^[23]。因此, 非化学计量平衡和声子限制模型可以用来解释本实验中 TiO_2 的 E_g 拉曼峰的位置变化。

为了进一步证实 TiO_2 的形成和对样品中 Ti 和 O 的原子比例进行测量, 对样品进行了 XPS 光谱测试。图 4 给出了 3×10^{17} ions/cm² 的 Ti 离子注入样品经 800 °C 退火 2 h 后的 XPS 谱图, 图 4 (a) 和 (b) 图分别是 Ti 2p 和 O 1s 的谱图, (a) 图中位于 458.7 eV 和 464.5 eV 的峰对应于 Ti^{4+} 的 $2p_{3/2}$ 和 $2p_{1/2}$ ^[24]。通过计算 Ti 和 O 的原子比例约为 1:1.82, 表明形成的 TiO_2 中存在一定的氧空位缺陷。

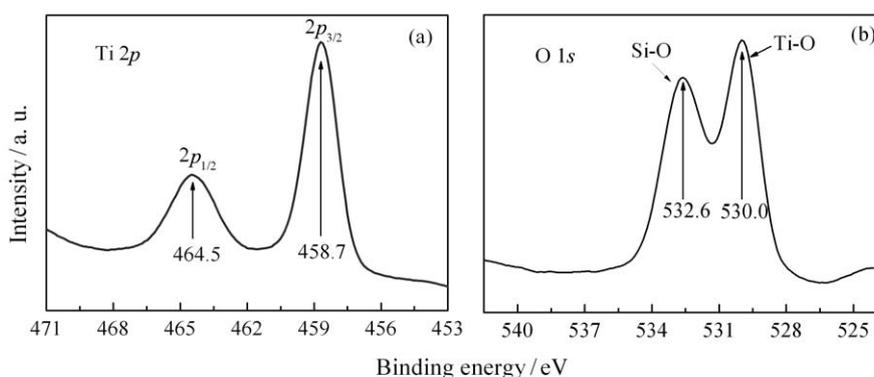


图 4 3×10^{17} ions/cm² Ti^+ 注入样品 800 °C 退火 2 h 的 XPS 图

3.3 注入样品的 SEM 表征

为了证实 E_g 拉曼峰的变化与 TiO_2 的颗粒尺寸, 形态结构有关, 以及获得热退火处理过程中 TiO_2 的形成和演变的更多信息, 我们对样品的表面形貌进行

了 SEM 表征。图 5 给出了 Ti 离子注入剂量为 1.5×10^{17} ions/cm² 时, 样品在不同温度下退火的 SEM 图像。图 5(a)、(b)、(c)、(d)、(e) 和 (f) 分别对应于样品在 500, 600, 700, 800, 900 和 1000 °C 的退火温度。随着退火温度的升高, 表面形成了一层 TiO_2 纳米颗粒,

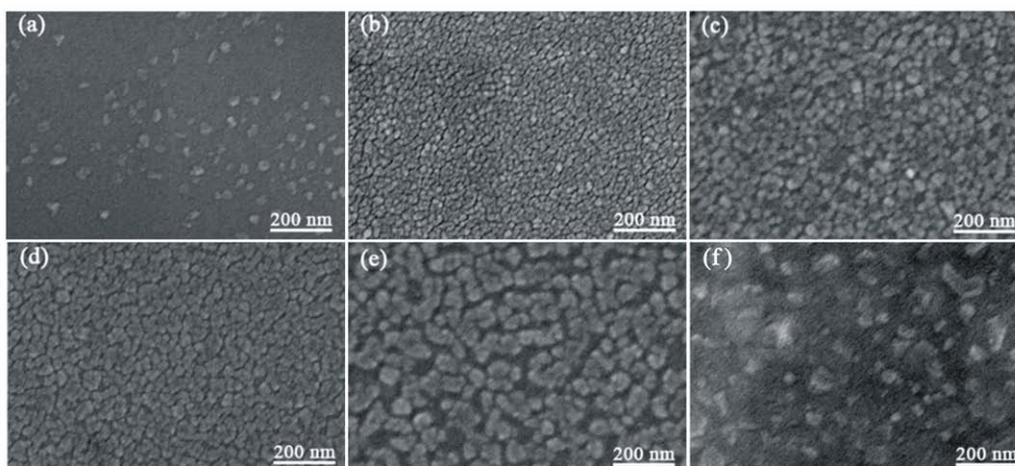


图 5 离子注入剂量为 1.5×10^{17} ions/cm² 样品经不同温度退火后的 SEM 图像
(a)、(b)、(c)、(d)、(e) 和 (f) 分别对应于退火温度为 500, 600, 700, 800, 900 和 1000 °C, 退火时间 2 h。

这些纳米颗粒的形成是由于在氧气氛围下退火，衬底内部 Ti 原子逐渐扩散到衬底表面而在表面被氧化形成了 TiO₂ 纳米颗粒。当退火温度高于 900 °C 时，样品的表面形貌发生了变化，TiO₂ 纳米颗粒尺寸较大且随退火温度的升高，纳米颗粒的团聚现象越来越突出。然而值得指出的是，样品在 1000 °C 退火时表面形貌发生了突变。结合光吸收谱和拉曼光谱，不难发现是由于 TiO₂ 发生了从锐钛矿相到金红石相的转变。

对于注入剂量为 3×10^{17} ions/cm² 样品的 SEM 图像 (图 6) 来说，样品表面形貌明显不同于图 5 中的 SEM

图像。可以看到，当 Ti⁺ 离子注入剂量较高时，在退火温度为 500 °C 时，样品的表面就出现了大量的小尺寸纳米晶粒。随着退火温度的逐渐升高，Ti 原子逐渐向表面扩散使得表面的纳米颗粒逐渐长大、团聚而形成一层致密的 TiO₂ 纳米薄膜。如图 6(c)、(d) 和 (e) 所示，在表面已经形成致密的 TiO₂ 纳米层薄膜，从拉曼光谱上也同时证明了 TiO₂ 薄膜的晶体质量越来越好。同样，样品在 1000 °C 退火时，样品表面形貌发生突变，表面形成一些尺寸较大的颗粒，有些纳米颗粒的尺寸已经达到几百纳米，如图 6(f) 所示。

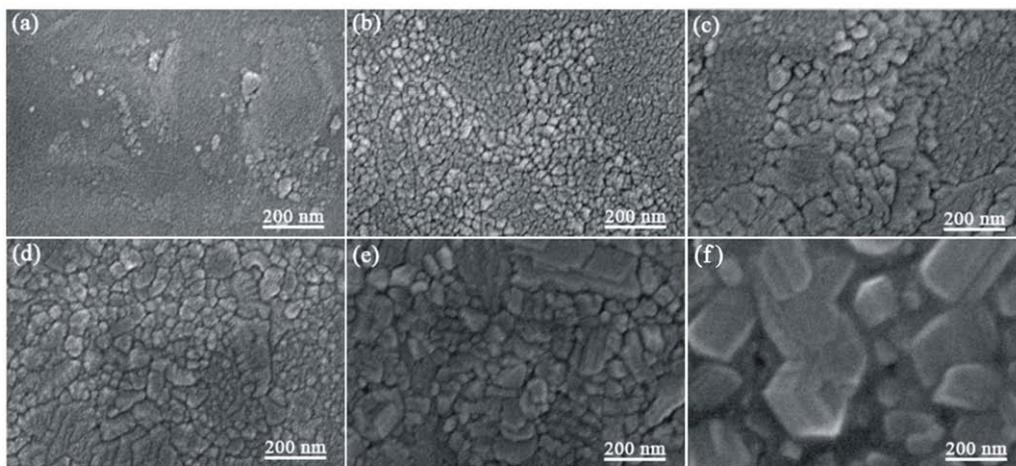


图 6 Ti 离子注入剂量为 3×10^{17} ions/cm² 样品经不同温度退火后的 SEM 图像

(a)、(b)、(c)、(d)、(e) 和 (f) 分别对应于退火温度为 500, 600, 700, 800, 900 和 1000 °C, 退火时间 2 h。

值得指出的是，两组样品中样品表面形貌随退火温度的变化与光吸收和拉曼光谱中的结果有一定的关系。一方面，随着热退火温度的升高，TiO₂ 纳米颗粒尺寸逐渐增大和晶体质量逐渐提高，导致光吸收谱中 TiO₂ 的吸收边向长波长位置移动。另一方面，随退火温度升高拉曼光谱中 E_g 拉曼峰的强度增强、峰宽变窄以及拉曼峰位置向低频方向移动。这是由于随着退火温度的升高，TiO₂ 逐渐从锐钛矿相向金红石相转变，样品中可能存在着锐钛矿相和金红石相的混合相。而由于金红石相 TiO₂ 的带隙宽度比锐钛矿相 TiO₂ 的小，故样品的光吸收边逐渐向长波位置移动。当样品经 1000 °C 退火后，吸收边向长波长方向发生大幅度的移动正是由于样品中 TiO₂ 的晶体结构基本全部转化为金红石相。此外，随退火温度的升高， E_g 拉曼峰发生了向低频方向的移动和峰宽变窄正是基于声子限制效应下 TiO₂ 纳米颗粒尺寸的增大。

3.4 注入样品的 TEM 表征

为了进一步证实 TiO₂ 的形成和研究微观结构，

对 Ti⁺ 离子注入剂量为 1.5×10^{17} 和 3×10^{17} ions/cm² 样品在 800 °C 下退火后的微结构进行 TEM 表征，如图 7 所示。由 TEM 图像可见，在 SiO₂ 衬底表面有一层 TiO₂ 薄膜生成，当注入剂量较低时，表面形成的 TiO₂ 是岛状膜 (图 7(a))，而当注入剂量较高时，在 SiO₂ 表面形成一层致密的 TiO₂ 薄膜，薄膜的厚度约为 50 nm (图 7(b))，TEM 结果与 SEM 结果吻合得较好。然而，在图像 7(b) 中，我们发现 SiO₂ 表面形成的 TiO₂ 薄膜和衬底中的 Ti 纳米颗粒层几乎是连在一起的，这说明表面形成的 TiO₂ 薄膜是通过衬底内部的 Ti 原子向表面扩散而在表面被氧化而形成的。这一物理现象与 Zn⁺ 离子注入到 SiO₂ 衬底和 Al₂O₃ 晶体衬底中并在氧气氛围下退火形成质量较高的 ZnO 纳米薄膜是类似的^[11-12]。为了进一步探究 TiO₂ 薄膜的生长过程和形成机理，将 Ti 离子注入剂量为 3×10^{17} ions/cm² 的样品在 800 °C 温度下的退火时间延长到 4 h，该样品的 TEM 图像如图 8 所示。从图中可见，在衬底表面形成了一层致密的 TiO₂ 薄膜，薄膜的厚度已超过了 100 nm，同时衬底内部的 Ti 纳米颗粒已基本不再存在，这说明在此退火

条件下, 衬底内部的 Ti 原子已几乎都扩散到衬底表面而在表面被氧化成 TiO_2 , 致使在衬底表面形成了一层致密的 TiO_2 薄膜。因此可以通过控制热退火条件来控制 TiO_2 薄膜的生长, 以获得高质量的 TiO_2 薄膜。

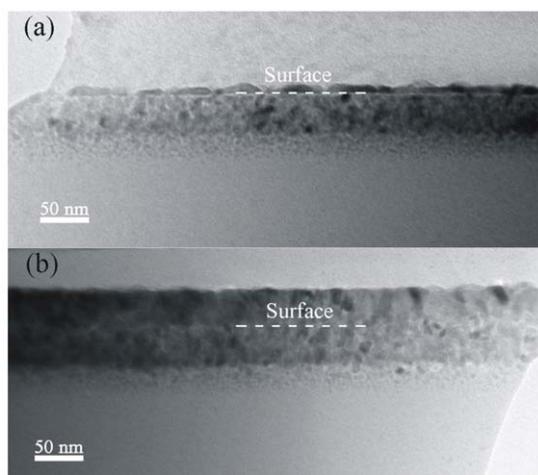


图 7 Ti 离子注入剂量为 (a) 1.5×10^{17} 和 (b) 3×10^{17} ions/ cm^2 样品在 800°C 退火 2 h 后的 TEM 图像

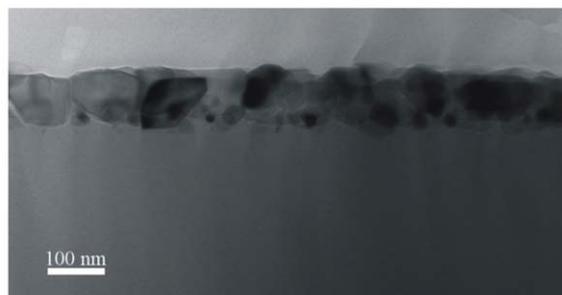


图 8 Ti 离子注入剂量为 3×10^{17} ions/ cm^2 样品在 800°C 退火 4 h 后的 TEM 图像

4 结论

利用 MEVVA 离子源将 Ti 离子在 20 kV 能量下注入到 SiO_2 石英片中并在氧气氛围下退火制备了 TiO_2 纳米薄膜, 系统研究了热退火条件对 TiO_2 纳米薄膜的形成、相变、表面形貌和微观结果的影响, 探究了 TiO_2 纳米薄膜的形成过程和生长机理。实验结果表明, 在热退火过程中, 衬底中离子注入的 Ti 原子向外扩散到衬底表面被氧化形成了 TiO_2 。 TiO_2 的形成、晶粒尺寸和晶体结构依赖于热退火温度, 当退火温度和离子注入剂量较高时, 所形成的 TiO_2 的晶粒尺寸较大, 热退火温度为 1000°C 时 TiO_2 发生了从锐钛矿相向金红石相的转变。而形成的 TiO_2 薄膜的厚度主要受离子注入剂量和

热退火时间的影响。因该方法制备的 TiO_2 纳米薄膜是在玻璃衬底上形成的, 将为制备具有光催化、抗菌等特殊性能的自清洁玻璃提供新的方法。

参考文献:

- [1] FUJISHIMA A, HONDA K. *Nature*, 1972, **238**(5358): 37.
- [2] YU B B, ZENG J B, GONG L F, *et al.* *Talanta*, 2007, **72**(5): 1667.
- [3] OREGAN B, GRATZEL M. *Nature*, 1991, **353**(6346): 737.
- [4] DING X F, ZHOU S X, GU G X, *et al.* *Journal of Materials Chemistry*, 2011, **21**(17): 6161.
- [5] QI K H, FEI B, XIN J H. *Thin Solid Films*, 2011, **519** (8): 2438.
- [6] CHOI H, STATHATOS E, DIONYSIOU D D. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2006, **63**(1-2): 60.
- [7] SUN H F, WANG C Y, PANG S H, *et al.* *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2008, **354**(12-13): 1440.
- [8] KRISHNA D S R., SUN Y, CHEN Z. *Thin Solid Films*, 2011, **519**(15): 4860.
- [9] CASU M B, BRAUN W, BAUCHSPIE K R, *et al.* *Surface Science*, 2008, **602**(8): 1599.
- [10] AMEKURA H, PAKSIN O A, YOSHITAKE M, *et al.* *Applied Physics Letters*, 2006, 89: 023115.
- [11] REN F, JIANG C Z, XIAO X H. *Nanotechnology*, 2007, **18**(28): 285609.
- [12] XIAO X H, REN F, FAN L X, *et al.* *Nanotechnology*, 2008, **19**(32): 325604.
- [13] BICKLEY R I, GONZALEZCARRENO T, LEES J S, *et al.* *Journal of Solid State Chemistry*, 1991, **92**(1): 178.
- [14] ZHANG J, LI M J, FENG Z C, *et al.* *Journal of Physical Chemistry B*, 2006, **110**(2): 927.
- [15] OHSAKA T, IZUMI F, FUJIKI Y. *Journal of Raman Spectroscopy*, 1978, **7**(6): 321.
- [16] CHAVES A, KATIYAR R S. PORTO S P S. *Physical Review B*, 1974, **10**(8): 3522.
- [17] ZHANG W F, HE Y L, ZHANG M S, *et al.* *Journal of Physics D-Applied Physics*, 2000, **33**(8): 912.
- [18] PARKER J C, SIEGEL R W. *Journal of Materials Research*, 1990, **5**(6): 1246.
- [19] PARKER J C, SIEGEL R W. *Applied Physics Letters*, 1990, **57**(9): 943.
- [20] OHSAKA T, YAMAOKA S, SHIMOMURA O. *Solid State Communications*, 1979, **30**(6): 345.
- [21] MA W, LU Z, ZHANG M. *Applied Physics A-Materials Science & Processing*, 1998, **66**(6): 621.
- [22] MENG J F, ZOU G T, CIU Q L, *et al.* *Journal of Physics: Condensed Matter*, 1994, **6**(32): 6543.
- [23] BERSANI D, LOTTICI P P, DING X Z. *Applied Physics Letters*, 1998, **72**(1): 73.
- [24] CHEN X, MAO S S. *Chemical Reviews*, 2007, **107**(7): 2891.

Fabrication of TiO₂ Nanofilms by Ti⁺ Ion Implantation and Subsequent Thermal Annealing

ZHOU Xiaodong¹⁾

(1. School of Physics and Electromechanical Engineering, Zhoukou Normal University, Zhoukou 466001, Henan, China)

Abstract: TiO₂ nanofilms on the surface of fused silica have been fabricated by Ti⁺ ion implantation and subsequent thermal annealing in oxygen ambience. The silica glasses were implanted by Ti⁺ ions at 20 kV with fluences of 1.5 and 3×10¹⁷ ions/cm² using a metal vapor vacuum arc (MEVVA) ion source implanter. The optical absorption spectroscopy, Raman scattering spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), scanning electron microscopy (SEM), and transmission electron microscopy (TEM) measurements were done to figure out formation mechanism of the TiO₂ nanofilms. The formation of TiO₂ nanofilms resulted from out-diffusion of the implanted Ti ions to the substrate surface, where they were oxidized into TiO₂. The formation, grain size and the crystallographic phase of TiO₂ are annealing temperature dependent, and TiO₂ nanofilm thickness can be well tailored by controlling the implantation fluence and annealing time. Results show that the TiO₂ nanofilms fabricated by this novel method have great potential in applications such as photocatalytic, antibacterial and self-cleaning glass.

Key words: Ion implantation; thermal annealing; TiO₂

Received date: 14 Oct. 2014; **Revised date:** 2 Dec. 2014

Foundation item: National Nature Science Foundation of China (11405280); Scientific Research Foundation of Education Department of Henan Province (14B140021); Startup Foundation for Doctors of Zhoukou Normal University (zksybcsx201210)

1) E-mail: zhoux516@163.com.

<http://www.npr.ac.cn>