

文章编号: 1007-4627(2011)03-0326-06

快重离子辐照金红石型 TiO_2 的肿胀效应 及化学蚀刻行为研究*

罗捷^{1,2}, 孙友梅^{1, #}, 侯明东¹, 段敬来¹, 常海龙¹, 刘杰¹

(1 中国科学院近代物理研究所, 甘肃 兰州 730000;

2 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要: 二氧化钛(Titanium Dioxide, 简称 TiO_2)晶体在中能重离子辐照时表面会出现肿胀效应, 肿胀高度与入射离子的电子能损和辐照注量有关。辐照后的 TiO_2 在一定条件下能够被氢氟酸溶液化学蚀刻, 化学蚀刻的电子能损阈值为 8.2 keV/nm , 未辐照 TiO_2 呈现几乎零蚀刻率。要达到饱和蚀刻深度, 辐照离子的注量必须大于或等于 $1 \times 10^{13} \text{ ions/cm}^2$ 。采用离子辐照的潜径迹理论分析了辐照损伤及对化学蚀刻的影响, 快重离子辐照结合化学蚀刻是制备 TiO_2 微结构的有效方法。

关键词: TiO_2 ; 辐照肿胀; 化学蚀刻; 电子能损

中图分类号: O571.33 **文献标识码:** A

1 引言

二氧化钛(Titanium Dioxide, 简称 TiO_2)是一种应用极其广泛的材料, 无毒无害, 化学性质稳定。常用作白色颜料、食品和化妆品的添加剂以及工业橡胶中的填料。 TiO_2 还具有许多新奇的特殊性质。 TiO_2 光触媒在紫外光的照射下, 自身不起变化, 却可以促进水的分解反应^[1]。利用 TiO_2 光催化降解污水中的有机物^[2], 可应用于环境保护。 TiO_2 还在染料敏化太阳能电池^[3-4](DSSC)、光电转换材料^[5]和传感器材料^[6]等方面有广泛的应用。 TiO_2 有 3 种晶形结构, 分别为金红石型、锐钛矿型、板钛矿型, 其中金红石型 TiO_2 最为稳定^[7]。 TiO_2 晶体微结构的研究和制备, 在光学材料和光电子材料等领域具有非常广阔的应用前景^[8]。

快重离子辐照结合化学蚀刻是制备材料微结构的新方法。离子束辐照会引起材料的晶格损伤, 材料的辐照损伤区域在某些溶液中可经过化学腐蚀去除^[9], 由此可实现材料微结构制备。该制备方法跟现代发展较为成熟的光束蚀刻和电子束蚀刻方法相比, 具有很多自身的特点和优势。有些物质对光束

或者电子束不敏感, 经光束或电子束辐照后不能引起明显变化, 限制了光束和电子束蚀刻方法的应用范围。而快重离子辐照后会对物质造成很大的损伤, 在这些对光束或电子束不敏感的材料中亦能加以应用。另外, 光束蚀刻由于受到光波长的限制, 在制备尺寸很小的微结构时会引起很强的衍射, 在向更小尺度发展方面限制了光刻技术的应用。而中高能离子束相干波长很小, 具有很高的空间分辨率, 是正在开发中的纳米材料制备新技术之一。

2 实验

金红石型 TiO_2 单晶经过预处理, 被切成小块基片。表面抛光, 抛光面的晶面为(100)面, 抛光面的粗糙度小于 0.5 nm 。辐照实验是在兰州重离子研究装置(HIRFL)TR3 实验终端上完成的, 使用了 3 种质量数相差较大的离子: $^{40} \text{Ar}^{15+}$, $^{86} \text{Kr}^{26+}$ 和 $^{209} \text{Bi}^{31+}$, 利于得到不同的电子能损值(S_e)^[10]。辐照时, 在样品前使用了铜箔和铝箔降能片, 以改变入射离子的能量, 并选取了多个离子辐照注量点, 便于研究不同的辐照参数对材料辐照损伤和化学蚀刻

* 收稿日期: 2010-11-22; 修改日期: 2010-12-07

* 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(10775162)

作者简介: 罗捷(1982-), 男(汉族), 湖北武汉人, 硕士, 从事材料辐照研究; E-mail: luojie@impcas.ac.cn

通讯联系人: 孙友梅, E-mail: ymsun@impcas.ac.cn

的影响。

为了让材料辐照区域和未辐照区域形成对比, 部分样品在离子辐照过程中使用了多孔金属栅网掩膜。掩膜被平放在样品表面, 离子束流垂直于样品表面入射。有的离子能够穿过掩膜中的孔洞, 对材料造成损伤, 而有的离子则会被掩膜阻挡, 材料被保护。使用的金属栅网掩膜的材质有两种, 一种是铜网, 另一种是金网。金属栅网中有不同形状的周期性规则排列的微孔, 孔径从最大的 $50 \mu\text{m}$ 到最小的 $7.5 \mu\text{m}$ 。

3 实验结果和讨论

3.1 辐照肿胀效应

图 1 所示为 AFM (Aslym Research MPF-3D) 测试的不同能量离子和不同辐照注量的样品图像, 样

品辐照时使用了金属栅网掩膜。离子辐照的区域会出现肿胀效应^[11-12], 与未辐照区域相比较呈突起台阶形状, 肿胀的台阶跟所使用的栅网掩膜的孔洞形状一致。使用 Kr 离子和 Bi 离子辐照的样品表面都有肿胀现象(图 1(a), (b)和(c)), 但使用不同能量的 Ar 离子辐照的样品均未观察到肿胀现象。图 1(d)为使用 176 MeV Ar 离子辐照, 辐照注量达到 $5 \times 10^{13} \text{ ions/cm}^2$, 同样使用了栅网掩膜, 但未观察到辐照肿胀现象。表 1 给出了不同能量离子, 不同辐照注量下的肿胀台阶高度。由表中的数据可以得到以下结论: (1)当辐照离子的能量一定时, 辐照离子注量越大, TiO_2 晶体表面肿胀的台阶越高; (2)当辐照离子的注量一定时, 离子在 TiO_2 晶体表面的电子能损越大, 辐照肿胀的台阶越高。

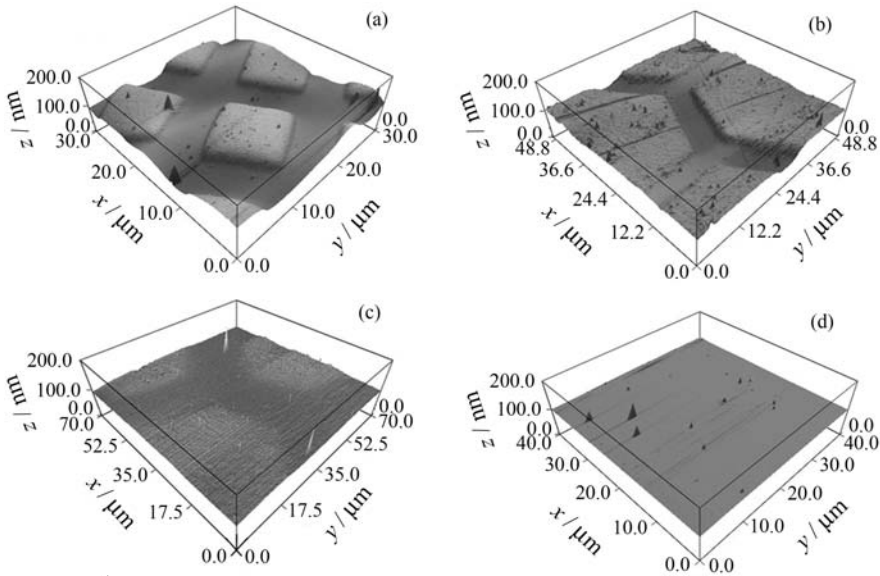


图 1 辐照肿胀台阶 AFM 图像

均使用掩膜辐照, 各样品辐照离子能量和注量分别为(a) 68 MeV Kr, $1 \times 10^{13} \text{ ions/cm}^2$; (b) 213 MeV Bi, $2.3 \times 10^{12} \text{ ions/cm}^2$; (c) 213 MeV Bi, $1 \times 10^{12} \text{ ions/cm}^2$; (d) 176 MeV Ar, $5 \times 10^{13} \text{ ions/cm}^2$ 。

为了对辐照肿胀效应作进一步分析, 样品还做了 XRD (Rigaku D/Max-2400) 测试。图 2 给出了表面晶面为(100)面的金红石型 TiO_2 的 XRD 测试图。图 2(e)为未辐照样品 XRD 测试图。从图中可以看到 39.2° 与 84.3° 处的两个衍射峰, 它们分别代表(200)晶面和(400)晶面。由 Bi 离子和 Kr 离子辐照的样品的衍射图上, 在主峰的较小角度处均出现很多的衍射小峰。根据 X 射线衍射布拉格公式, 对于波长一定的 X 射线, 如果衍射峰的角度变小, 意

味着晶面间距变大, 说明表面晶格发生了膨胀。如果辐照的注量加大, 那么主峰旁的衍射小峰越往小角度处移动(图 2(a)和(b)), 这一现象说明晶格间距愈发变大, 也即肿胀的台阶变得更高。但在使用 Ar 离子辐照的各样品衍射谱中未出现小峰情况(图 2(d))。实验中 Bi 离子和 Kr 离子在 TiO_2 晶体表面的电子能损值都大于 8.2 keV/nm , 而使用 Ar 离子辐照的电子能损都小于这一值。通过 AFM 与 XRD 测试可得出以下结论: 当辐照离子的电子能损大于

表 1 AFM 测试肿胀台阶高度*

离子种类	离子能量 / (MeV/amu)	电子能损 S_e / (keV/nm)	辐照注量 / (ions/cm ²)	肿胀台阶高度 / nm
²⁰⁹ Bi ³¹⁺	1.8	35.9	2.3×10^{12}	28
²⁰⁹ Bi ³¹⁺	1.0	19.1	1×10^{12}	7
²⁰⁹ Bi ³¹⁺	1.8	35.9	1×10^{12}	17
²⁰⁹ Bi ³¹⁺	4.7	40.0	1×10^{12}	26
²⁰⁹ Bi ³¹⁺	1.8	35.9	5×10^{11}	7
⁸⁶ Kr ²⁶⁺	0.8	15.4	1×10^{13}	42
⁴⁰ Ar ¹⁵⁺	1.9	7.2	5×10^{13}	Null ^{a)}

* 离子的电子能损值为使用 SRIM2008^[13] 程序计算得到, 其中, a) 未观察到表面台阶。

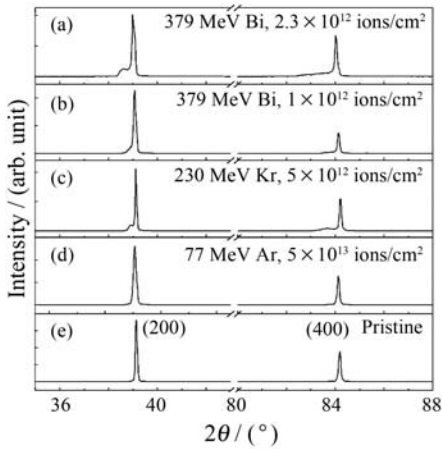


图 2 (100) 晶面样品测试的 XRD 谱图
 右上角参数分别为辐照离子种类和辐照注量。

8.2 keV/nm 时, TiO₂ 单晶表面出现肿胀现象, 而且电子能损越大, 肿胀台阶高度越高。肿胀的台阶高度还跟辐照离子的注量有关, 辐照注量越大, 肿胀台阶高度越高。

3.2 蚀刻参数

TiO₂ 的辐照损伤区域可经过化学蚀刻去除掉^[14], 使用的蚀刻液是氢氟酸(HF)溶液。选择了不同浓度氢氟酸溶液(质量百分数 20% 和 40%), 在不同温度(20, 50 和 80 °C)条件下进行蚀刻, 以找到最适合的蚀刻参数。对金红石型 TiO₂ 的蚀刻是有选择性的, 只有被辐照的区域才能被蚀刻。未被辐照的 TiO₂ 单晶样品, 放入 40% HF 溶液中, 在 80 °C 温度的条件下蚀刻 4 h, 样品取出来后, 观测表面没有任何变化。蚀刻的难易程度有差别, 在辐照注量越高的情况下, 样品越容易蚀刻。

得到的样品蚀刻条件为 40% HF 和 80 °C, 刚开始时的蚀刻深度随时间线性增加, 持续 20 min 后, 蚀刻深度达到最大值, 即使继续进行蚀刻, 蚀刻深度也不会增加。图 3 给出了采用不同测试方法观测到的蚀刻样品的图像。其中图 3(a) 和 (b) 所示为使用掩膜辐照样品的蚀刻 SEM 图像, 可观测到非常清晰的孔洞形貌, 形貌结构跟所使用的掩膜一致, 而图 3(d) 为蚀刻样品的截面图。如果辐照注量

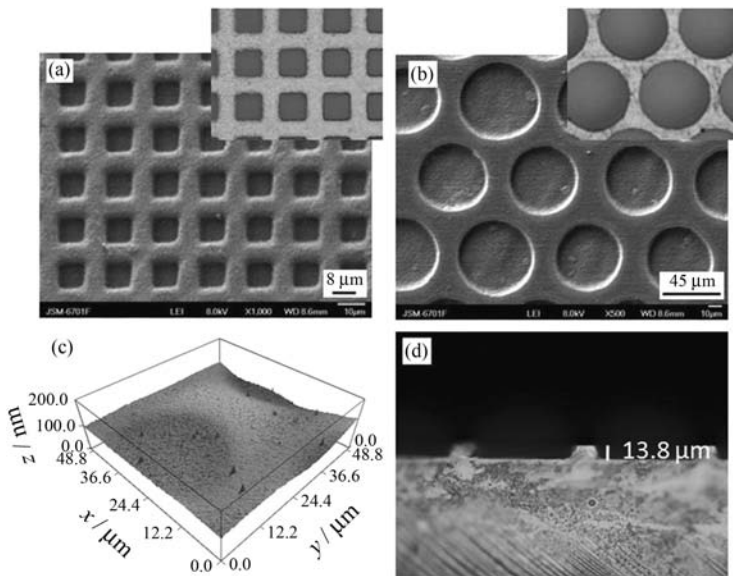


图 3 蚀刻样品的形貌观测图像

(a) 蚀刻样品的 SEM 图像, 辐照参数为 230 MeV Kr, 5×10^{12} ions/cm², 右上角小图为所使用的金属栅网掩膜; (b) 蚀刻样品的 SEM 图像, 辐照参数为 145 MeV Kr, 1×10^{13} ions/cm², 右上角小图为所使用的金属栅网掩膜; (c) 蚀刻样品的 AFM 图像, 辐照参数为 213 MeV Bi, 5×10^{11} ions/cm²; (d) 蚀刻样品截面的显微镜图像, 辐照参数为 774 MeV Bi, 2.3×10^{12} ions/cm², 样品蚀刻深度为 13.8 μm。

低于 1×10^{12} ions/cm², 样品蚀刻得非常浅, 只有几十 nm 量级, 做了 AFM 观测分析, 如图 3(c) 所示。

3.3 辐照参数

实验中被 Bi 离子和 Kr 离子辐照的样品都能被蚀刻, 而被 Ar 离子辐照的样品在相同的蚀刻条件下不能被蚀刻。图 4 为不同离子在 TiO₂ 表面的电子能损值与离子能量的关系图。图 5 给出了不同能量 Kr 离子的 Se 与在 TiO₂ 里的入射深度的关系。Kr 离子的辐照注量大于 1×10^{13} ions/cm², 每条曲线上的小黑点横轴对应该能量 Kr 离子辐照下样品的最大蚀刻深度。不同能量的离子辐照的样品的蚀刻深度不一样, 但都停止在了电子能损值约 8.2 keV/nm 处^[15-16], 即只有当入射离子的电子能损值大于 8.2 keV/nm 时, 辐照区域才能被蚀刻。

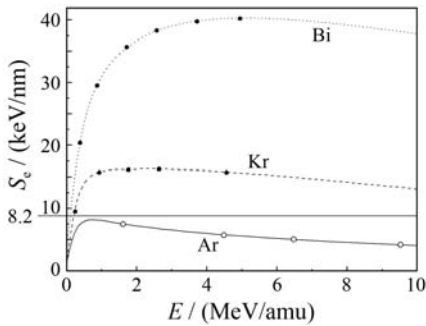


图 4 不同离子的电子能损值与能量关系
曲线上的点表示实验所选取的能量点, 实心点表示样品能够被蚀刻, 而空心点表示样品不能够蚀刻。

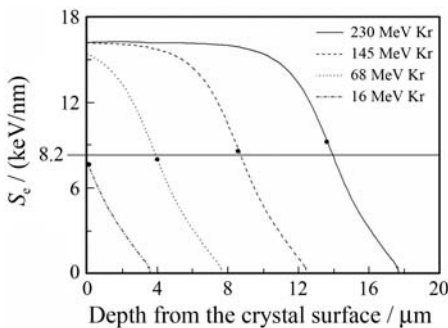


图 5 不同能量 Kr 离子辐照样品的电子能损值与入射深度的关系

根据潜径迹形成的热峰模型理论^[17-18], 离子入射时在短暂的时间内引起沿离子路径带的高温, 如果温度升高于固体的熔点或沸点, 固体中沿离子路径区域出现融化或升华。这一短暂的时间后, 温度迅速下降, 液态或者气态的径迹带迅速凝固,

导致出现了沿离子路径的非晶区域, 形成了潜径迹^[19]。在非晶区域内, 原子发生位移偏离原来的晶格位置, 产生了许多缺陷, 因而更易于被蚀刻。热峰模型也是解释固体表面的辐照肿胀的途径之一。表面肿胀的产生和辐照区域能否被化学蚀刻存在相同的电子能损阈值, 与潜径迹的形成存在电子能损阈值有关。

离子辐照的注量也能影响所制备微结构的化学蚀刻深度。图 6 给出了不同辐照注量下的相对蚀刻深度。当辐照注量大于或等于 1×10^{13} ions/cm² 时, 样品蚀刻深度均停止在电子能损 8.2 keV/nm 处, 蚀刻深度达到饱和。当注量小于 1×10^{13} ions/cm² 时, TiO₂ 辐照区域微结构的蚀刻深度变小, 微结构的蚀刻深度未停在电子能损 8.2 keV/nm 处。

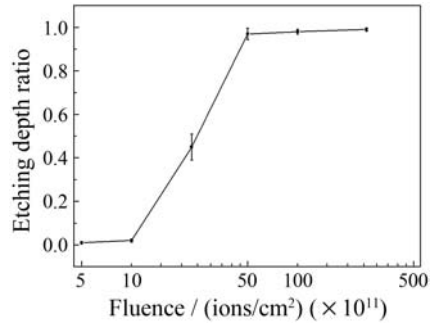


图 6 不同辐照注量样品的相对蚀刻深度
x 轴为离子辐照注量, x、y 轴为实际蚀刻深度与饱和蚀刻深度的比值, TiO₂ 辐照区域的饱和蚀刻深度在离子电子能损值为 8.2 keV/nm 处。

TiO₂ 辐照区域蚀刻深度变小是因辐照注量不够大引起的。根据热峰模型理论, 潜径迹的半径是随电子能损变小而变小^[20]。在本论文实验情况里, 入射离子的电子能损随入射深度的增加而变小, 潜径迹的半径也是随入射深度的增加而变小。当辐照注量偏小时, 辐照离子的潜径迹未完全互相连接, 没有覆盖在一起。离子潜径迹的损伤区域与未辐照损伤的区域互相交叉, 损伤区域能被蚀刻, 而未损伤的区域不能被蚀刻。如图 7(a) 为 379 MeV Bi 离子辐照, 注量为 2.3×10^{12} ions/cm² 的蚀刻样品底部 SEM 图像。底部蚀刻区域不平整, 出现了一层海绵状的沟壑形貌, 部分区域蚀刻深, 部分蚀刻浅。图 7(b) 为 2.6×10^{13} ions/cm² 注量, 236 MeV Kr 离子辐照样底部蚀刻形貌图, 这一辐照注量为图 7(a) 样品的 11.3 倍, 蚀刻区域的底部平坦, 没有沟壑孔洞出现, 样品蚀刻深度达到饱和。

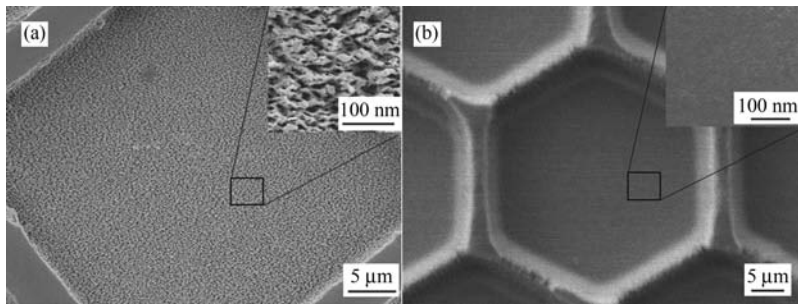


图 7 不同辐照离子注量的蚀刻样品的底部 SEM 形貌

(a)辐照注量为 2.3×10^{12} ions/cm², 右上角小图为局部放大图像;(b)辐照注量为 2.6×10^{13} ions/cm², 右上角小图为局部放大图像。

4 结论和展望

中能重离子辐照后, TiO₂ 晶体表面会出现肿胀现象。该效应的产生存在辐照离子的电子能损阈值, 其值为 8.2 keV/nm。而且入射离子在晶体表面的电子能损值越高, 肿胀的台阶越高; 辐照离子注量越大, 肿胀的台阶越高。辐照后的 TiO₂ 区域可以在 HF 溶液中被蚀刻, 能否被蚀刻拥有与产生肿胀效应相同的电子能损阈值, 该阈值的存在与潜径迹的形成有关。离子辐照注量也能影响微结构的蚀刻深度, 当辐照注量小于 1×10^{13} ions/cm² 时, 辐照区域的蚀刻深度不能达到饱和。

快重离子辐照结合化学蚀刻是制备单晶 TiO₂ 微结构的成功方法, 在样品表面使用掩膜能有效地控制微结构的形状和排列方式。如果使用孔洞为纳米量级的掩膜, 制备的 TiO₂ 微结构亦为纳米量级, 可应用于材料的纳米结构制备领域。第二种应用方式是使用离子微束^[21], 离子微束是指辐照范围在微米或纳米量级的离子束斑, 可以精确地定位离子束斑, 在材料的局部区域造成损伤再进行蚀刻, 实现材料微结构的可控制备。

参考文献 (References):

[1] Dholam R, Patel N, Adami M, *et al.* Int J Hydrogen Energ, 2009, **34**(13): 5337.
 [2] Gelover S, Gómez L A, Reyes K, *et al.* Water Res, 2006, **40**(17): 3274.
 [3] Lee Y, Kang M. Mater Chem Phys, 2010, **122**(1): 284.
 [4] Zeng T W, Lo H H, Chang C H, *et al.* Sol Energy Mat Sol, 2009, **C93**(6-7): 952.
 [5] Zakrzewska K, Radecka M, Kruk A, *et al.* Solid State Ionics,

2003, **157**(1-4): 349.
 [6] Kumazawa N, Rafiqul Islam M, Takeuchi M. J Electroanal Chem, 1999, **472**(2): 137.
 [7] Glassford K M, Troullier N, Martins J, *et al.* Chelikowsky, Solid State Commun, 1990, **76**(5): 635.
 [8] Chen X, Mao S S. Chem Rev, 2007, **107**(7): 2891.
 [9] Fleisher R L, Price P B, Walker R M. Nuclear Tracks in Solids: Principles and Applications. Berkeley: University of California Press, 1975, 3-22.
 [10] Jin Yunfan, Wang Zhiguang. Nuclear Physics Review, 1998, **15**(2): 88(in Chinese).
 (金运范, 王志光. 原子核物理评论, 1998, **15**(2): 88.)
 [11] Trautmann C, Toulemonde M, Costantini J M, *et al.* Phys Rev, 2000, **B62**(1): 13.
 [12] Giri P K, Raineri V, Franzo G, *et al.* Phys Rev, 2001, **B65**(1): 012110.
 [13] Ziegler J F, Biersack J P, Littmark U. The Stopping and Range of Ions in Solids. New York: Pergamon, 1985, **1**: 7-33.
 [14] Nomura K, Nakanishi T, Nagasawa Y, *et al.* Phys Rev, 2003, **B68**(6): 064106.
 [15] Awazu K, Fujimaki M, Ohki Y, *et al.* Radiat Meas, 2005, **40**(2-6): 722.
 [16] Jensen J, Skupinski M, Hjort K, *et al.* Nucl Instr and Meth, 2008, **B266**(12-13): 3113.
 [17] Szenes G. Phys Rev, 1995, **B51**(13): 8026.
 [18] Toulemonde M, Trautmann C, Balanzat E, *et al.* Nucl Instr and Meth, 2004, **B216**: 1.
 [19] Hou Mingdong, Liu Jie, Li Baoquan. Nuclear Techniques, 1999, **22**(7): 385(in Chinese).
 (侯明东, 刘杰, 李保权. 核技术, 1999, **22**(7): 385.)
 [20] Szenes G. Nucl Instr and Meth, 2002, **B191**(1-4): 54.
 [21] Sheng Lina, Song Mingtao, Liu Jie, *et al.* Nuclear Physics Review, 2009, **26**(3): 215(in Chinese).
 (盛丽娜, 宋明涛, 刘杰, 等. 原子核物理评论, 2009, **26**(3): 215.)

Swelling Phenomenon and Etching Property of Rutile TiO_2 Irradiated by Swift Heavy Ions^{*}

LUO Jie^{1, 2}, SUN You-mei^{1, #}, HOU Ming-dong¹, DUAN Jing-lai¹, CHANG Hai-long¹, LIU Jie¹

(1 *Institute of Modern Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China;*

2 *Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)

Abstract: There appears volume swelling on the surface of the irradiated rutile TiO_2 crystal and the volume swelling is affected by the ion fluence and the electronic stopping power. To induce adequate irradiation damage for the chemical etching, the irradiation parameters must fulfill some requirement. There is minimum electronic stopping power for the chemical etching of the irradiated region in TiO_2 crystal, which is about 8.2 keV/nm. If the ion fluence is below 1×10^{13} ions/cm², the saturated etching depth of the irradiated region in TiO_2 crystal cannot be reached. The irradiation damage based on latent track formation frame and the theoretical linkage to the etching technique is investigated. It is hopeful to fabricate micro- and nano-scale structure in rutile TiO_2 crystal by using the ion irradiation and chemical etching technique.

Key words: TiO_2 ; swelling; chemical etching; electronic stopping power

* **Received date:** 22 Nov. 2010; **Revised date:** 7 Dec. 2010

* **Foundation item:** National Natural Science Foundation of China(10775162)

Corresponding author: Sun You-mei, E-mail: ymsun@impcas.ac.cn