

文章编号: 0258-7025(2002)Supplement-0503-03

直流磁控溅射工艺条件对玻璃基 TiN 薄膜晶面取向及化学计量比的影响*

赵青南^{1,2} 赵修建¹

(¹ 硅酸盐材料工程教育部重点实验室, ² 材料研究与测试中心, 武汉理工大学, 武汉 430070)

摘要 用直流磁控溅射法,通过改变溅射总气压及 N₂ 与 Ar 的比例,在玻璃基片上制备了一系列 TiN 薄膜试样,利用 X 射线衍射仪(XRD)和 X 射线光电子能谱(XPS)分别对试样的晶面取向和化学计量比进行了研究。XRD 的结果显示,在其他条件不变的情况下,当 N₂ 与 Ar 的比例不变,增加溅射总气压时,R 值(TiN 膜(200)与(111)晶面强度比)逐渐减小,在溅射总气压接近 1.0 Pa 时,R 值接近 1;当固定溅射总气压,加大溅射气体中 N₂ 的比例时,R 值随 N₂ 比例的增加先增大,当 N₂ 的比例大于 10%后,R 值几乎不再随 N₂ 比例的增加而变化。XPS 的结果表明,所有试样的 N 与 Ti 的原子比均大于 1;改变溅射气体中 N₂ 的比例可明显改变 N/Ti 的比值,当 N₂ 的比例在 5%左右时,N/Ti 的比值达 1.3。

关键词 TiN 薄膜, 晶面取向, 反应磁控溅射

中图分类号 O484.4 **文献标识码** A

Influence of D. C. Reactive Magnetron Sputtering Conditions on the Preferred Orientation and N/Ti Ratio of TiN Films Coated on Glass

ZHAO Qing-nan^{1,2} ZHAO Xiu-jian¹

¹ The Key Laboratory of Silicate Materials Science and Engineering, Ministry of Education, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070
² Center for Materials Research and Analysis, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070

Abstract TiN films coated on glass by D. C. reactive magnetron sputtering of a titanium target were deposited using the variation of the deposition conditions such as total pressure and the ratio of N₂ to Ar. The preferred orientation and N/Ti ratio of TiN films were investigated by measuring the X-ray diffraction (XRD) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), respectively. The results of the XRD show that the XRD intensity ratio (*R*) of (200) to (111) gradually decreased with the increase of the total pressure. When the total pressure is approximately 1.0 Pa, the value of the *R* is approximately 1. When the total pressure is not changed, the *R* is increased with the increase of the N₂. The results of the XPS show that the atomic ratio of N to Ti is larger than 1 for all the TiN films when the ratio of N₂ to Ar is changed from 1% to 7%.

Key words TiN films, preferred orientation, D. C. reactive magnetron sputtering

1 引 言

最近的研究表明, TiN 薄膜除了具有优良的化学稳定性和力学性能外^[1,2], 如果把它与其他膜层

组合, TiN 薄膜还具有良好的减反和抗静电性能^[3]。由于 TiN 薄膜的晶面取向和化学计量比影响它的面电阻和理化性能, 从而影响它的减反和抗静电性能及耐久性^[4]。本文用直流磁控溅射工艺在玻璃基片上制备了 TiN 薄膜, 研究了不同工艺条件对 TiN 薄膜的晶面取向和化学计量比的影响。

* 教育部骨干教师资助(生态建筑材料)和教育部科学技术重点基金(99087)资助课题。

2 试 验

2.1 试样制备

用三靶直流反应磁控溅射仪,通过改变溅射总气压及 N_2 与 Ar 的比例,在玻璃基片上制备了一系列 TiN 薄膜试样。纯钛(99%)平面靶,靶直径为 56 mm,溅射功率为 200 W,溅射室本底真空为 2.0×10^{-4} Pa。膜厚度控制在 600 nm 左右。玻璃基片与靶的距离为 15 mm。在溅射镀膜之前,玻璃经过适当的清洗并干燥备用,靶材用 Ar 离子溅射清洗 3 min。

2.2 晶面取向及 Ti/N 原子比测试

用 X 射线衍射仪(XRD)研究溅射工艺条件对 TiN 薄膜晶面取向的影响,以 TiN 的(200)与(111)晶面的 XRD 峰面积比值(R)表征晶面的择优取向程度。

用 V. G. ESCALAB MKII X 射线光电子能谱(XPS)研究 TiN 膜面上 Ti 与 N 的原子比随溅射工艺条件的变化,用灵敏度因子法定量^[5]。AlK α 射线做激发源(1486.6 eV),扩散抽运的油污染碳(C1s = 284.6 eV)作荷电校正。

3 结果与讨论

3.1 TiN 薄膜晶面取向

图 1 是溅射总气压为 0.65 Pa 时,溅射气体中 N_2 所含比例的变化对 TiN 薄膜中(200)与(111)晶面衍射强度比(R)的影响。从图 1 可见,随着溅射气体中 N_2 所含比例的增加, R 值在增加;当 N_2 所含比例在 3% 到 11% 时, R 值随 N_2 所含比例的增加急剧增加,继续增加 N_2 所含的比例, R 值变化不大。

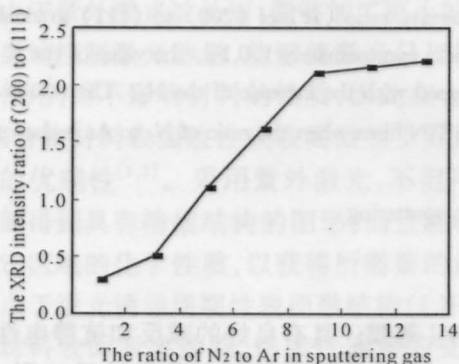


图 1 溅射气体中 N_2 的比例对 TiN 膜(200)与(111)晶面强度比的影响(总气压:0.65 Pa)

Fig. 1 The ratio of N_2 to Ar in sputtering gas vs the XRD intensity ratio of (200) to (111) in the TiN thin film (the total sputtering gas pressure: 0.65 Pa)

图 2 是 N_2/Ar 气压比为 10% 时,溅射总气压对

TiN 薄膜(200)与(111)晶面衍射强度比(R)的影响。从图 2 可见,随着溅射总气压的增加, R 值的变化呈下降趋势。当溅射总气压在 0.1 Pa 到 0.5 Pa 之间变化时, R 值基本不变;当溅射总气压大于 0.5 Pa 时, R 值逐渐下降;当溅射总气压达 1.0 Pa 时, R 值下降趋势变缓。

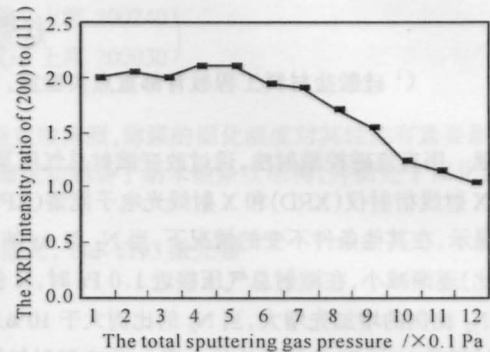


图 2 溅射总气压对 TiN 膜(200)与(111)晶面强度比的影响(N_2/Ar 气压比:10%)

Fig. 2 The total sputtering gas pressure vs the XRD intensity ratio of (200) to (111) in the TiN thin film ($N_2/Ar=10\%$)

3.2 TiN 薄膜化学计量比

图 3 是溅射总气压为 0.65 Pa 时,溅射气体中 N_2 的比例对 TiN 膜中 N/Ti 原子比的影响。从图中可见,N/Ti 原子比都大于 1;当氮气的比例在 5% 时,N/Ti 原子比最大,达到 1.3 左右。

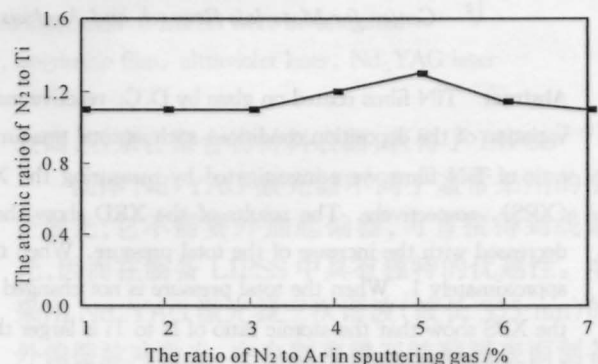


图 3 溅射气体中 N_2 的比例对 TiN 膜中 N/Ti 原子比的影响(总气压:0.65 Pa)

Fig. 3 The ratio of N_2 to Ar in sputtering gas vs the atomic ratio of N_2 to Ti in the TiN thin film (the total sputtering gas pressure:0.65 Pa)

上述结果表明,在用磁控溅射法制备 TiN 薄膜时,通过改变工艺条件,可以改变膜的晶面取向。调整溅射总气压及各分压的比例,都可以影响膜的晶面取向,其中 N_2 分压的影响较大。但是,当 N_2 分

压较大时,影响程度又减缓。增加溅射总气压、降低 N₂ 分压,有利于(111)晶面取向。N₂ 分压对 N/Ti 原子比的影响较小,但是,在本研究中,N/Ti 的原子比都大于 1。

4 结 论

1) 改变溅射总气压及 N₂ 与 Ar 的比例,可以在玻璃基片上用反应磁控溅射法制备出不同晶面取向的 TiN 薄膜。在总气压不变时,增加氮气的比例,有利于 TiN 膜面(200)取向;在气压比不变时,增加溅射的总气压,有利于 TiN 膜面(111)取向。

2) 在溅射总气压为 0.65Pa 时,改变溅射气体中 N₂ 的比例,N/Ti 的比值变化不明显;当 N₂ 的比例大于 5%时,试样的 N 与 Ti 的原子比最大,达到 1.3。

参 考 文 献

- 1 I. Milosev, H. H. Strehblow, B. Navinsek. XPS in the study of high-temperature oxidation of CrN and TiN hard coatings. *Surface and Coatings Technology*, 1995, **74** ~ **75**:396~399
- 2 Meng Lijian, M. P. S. Dos. Characterization of titanium nitride films prepared by d. c. reactive magnetron sputtering at different nitrogen pressures. *Surface and Coatings Technology*, 1997, **90**:64~70
- 3 C. Mitterer, P. H. Mayrhofer, W. Waldhauser *et al.*. The influence of the ion bombardment on the optical properties of TiN and ZrN coatings. *Surface and Coatings Technology*, 1998, **108**~**109**:230~235
- 4 M. H. Kazemeini, A. A. Berezin, N. Fukuhara. Formation of thin TiNO films by using a hollow cathode reactive DC sputtering system. *Thin Solid Films*, 2000, **372**:70~77
- 5 刘世宏,王当慈,潘承璜 编著. X 射线光电子能谱分析. 北京: 科学出版社,1988

Study of Luminescence Characterization on Photoluminescence Properties of ZnO Quantum Dots Embedded in MgO Thin Films

ZHANG Yan-qing, LU You-qing, FAN Zi-xin

The Laboratory of Optoelectronic Materials and Devices, The Graduate School of Optoelectronic Science, The Chinese Academy of Sciences, Guangzhou Institute of Optoelectronic Technology, Guangzhou 510648, China

Abstract: ZnO quantum dots (QDs) were synthesized by a sol-gel method and embedded in MgO thin films. The photoluminescence (PL) spectra of the ZnO QDs/MgO thin films were measured at room temperature. The results show that the PL intensity of the ZnO QDs/MgO thin films is significantly higher than that of the ZnO QDs alone. This indicates that the MgO thin film can effectively reduce the surface defects of ZnO QDs, which is beneficial to the improvement of the PL properties of ZnO QDs. The dependence of photoluminescence properties of ZnO quantum dots on the MgO thin film thickness was also investigated.

1 引言

ZnO 量子点 (QDs) 是一种新型纳米材料,具有优异的光学、电学、磁学等性能。在光电子器件、太阳能电池、发光二极管 (LED) 等领域具有广泛的应用前景。然而,由于 ZnO 量子点表面存在大量的悬挂键,导致其发光效率较低。因此,如何提高 ZnO 量子点的发光效率,成为当前研究的热点之一。

本文研究了将 ZnO 量子点嵌入 MgO 薄膜中的方法,并探讨了 MgO 薄膜厚度对 ZnO 量子点发光性能的影响。实验结果表明,随着 MgO 薄膜厚度的增加, ZnO 量子点的发光强度显著提高。这可能是因为 MgO 薄膜能够有效钝化 ZnO 量子点的表面缺陷,减少非辐射复合,从而提高其发光效率。