

文章编号: 0253-2239(2005)09-1293-4

氮流量对磁控溅射法制备氮化钛薄膜光学性能的影响

黄佳木 徐成俊

(重庆大学材料学院, 重庆 400045)

摘要: 采用磁控溅射方法在载波片和 Al 基片上制备了氮化钛薄膜;通过改变 N_2 流量来改变薄膜中 N/Ti 原子比例。采用分光光度计和扫描隧道显微镜测试手段对氮化钛薄膜光学性能随 N_2 流量变化的规律进行了研究。薄膜反射率光谱和扫描隧道图谱分析表明,氮化钛薄膜主要遵循自由载流子光吸收机制,随着 N 含量的增加,薄膜中的自由电子数目不断减少,等离子体频率逐渐红移,反射率降低,薄膜颜色发生变化。从薄膜扫描隧道谱(STS)可知, TiN 薄膜表现出类似金属的光学性能,并且其禁带宽度 $E_g = 1.64$ eV。

关键词: 薄膜光学; 光学性能; 磁控溅射; 电子结构; 氮化钛

中图分类号: TB43 文献标识码: A

Effect of N_2 Mass Flow Rate On the Optical Property of Titanium Nitride Films Deposited by Magnetron Sputtering

Huang Jiamu Xu Chengjun

(College of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400045)

Abstract: The titanium nitride thin films were deposited on slides and Al substrates by magnetron sputtering and the variation of N/Ti atom ratios was controlled by selected N_2 mass flow rate. The effect of N_2 mass flow rate on the optical properties of titanium nitride films was analyzed via spectrophotometer and scanning tunneling microscopy (STM) methods. The results of reflectivity spectrum and scanning tunneling spectrum (STS) showed that titanium nitride thin films mainly conform to free-carrier absorption mechanism, and as the N content increases, the numbers of free electrons of the films reduce consequently and the plasma frequency keeps shifting to lower energy, so that the reflectivity of films is downhill and the color of films varies regularly. STS spectra of TiN indicated that the TiN film exhibits metallic optical property and the band gap is 1.64 eV.

Key words: thin film optics; optical property; magnetron sputtering; electronic structure; titanium nitride

1 引 言

氮化钛薄膜结构由离子键、共价键和金属键混合而成,使得氮化钛薄膜具有奇特的光学性能,表现为:1)氮化钛薄膜的色泽和光泽随 N/Ti 原子比例的改变而变化;2)当 N/Ti 比例为 1 时,氮化钛薄膜呈现出与黄金媲美的色泽和光泽;3)膜层较薄时,氮化钛薄膜在可见光区半透明而在红外光区呈高反射^[1]。因此,氮化钛薄膜可以用作装饰薄膜和太阳能选择性透射薄膜,在建筑装饰领域有着广泛的应用前景,如在建筑玻璃、建筑瓷砖、镜面不锈钢板以及卫生洁具等材料表面沉积氮化钛,可使得这些材

料表面获得不同的色泽和光泽;应用于建筑物的室内外墙壁、地面的装潢以及幕墙、门窗、栏杆上,可达到十分理想的装饰效果。除此之外,氮化钛薄膜也可用作仿金薄膜而被广泛应用于其他领域。

氮化钛薄膜中 N 和 Ti 元素比例决定了薄膜的光学性能。Budke 等^[2]发现,随着 N_2 流量的增加氮化钛薄膜的光学性能发生有规律的变化;刘雄飞等^[3]得到溅射功率与 N_2 流量的比值对氮化钛薄膜颜色的影响规律。但是这类研究大多只是对氮化钛薄膜的光学性能随 N 和 Ti 元素比例变化的规律做了简单的阐述而没有解释出具体原因。本文主要从

作者简介:黄佳木(1956~),男,重庆大学教授,主要从事薄膜材料的研究。E-mail: huangjiamu@263.net

收稿日期:2004-10-15;收到修改稿日期:2004-12-25

物质与光线相互作用的机理来探讨元素组分对氮化钛薄膜光学性能的影响。

实验表明,用直流反应磁控溅射法制备氮化钛薄膜,可以通过改变溅射功率和 N_2 流量来改变薄膜的元素成分。用直流磁控溅射法制备薄膜时,溅射功率的误差范围较大,而 N_2 流量控制精度则相对高得多,因此,在实际制备薄膜过程中,通过固定其它工艺参量,改变 N_2 流量来制备氮化钛薄膜。

2 实 验

2.1 薄膜制备

本实验采用北京仪器厂制造的 JPGF-480 磁控溅射镀膜机制备氮化钛薄膜。以纯度 99.99% 的金属钛靶作为溅射靶材,纯度为 99.99% 的 Ar 气作为工作气体,纯度为 99.99% 的 N_2 作为反应气体,采用直流反应磁控溅射制备方法,在载波片和 Al 基材上沉积氮化钛薄膜,靶与基片的距离为 10 cm,溅射前本底真空度在 5×10^{-3} Pa 以上。镀膜过程中,基体随样品台匀速转动并对基体施加适当偏压。溅射功率 400 W、真空室压强 0.8 Pa、温度则保持室温不变,通过改变 N_2 流量 ($0 \sim 60 \text{ cm}^3/\text{s}$) 来改变氮化钛薄膜的化学剂量比。

2.2 样品检测

薄膜的反射率用 Shimadzu UV-2000 型紫外-可见分光光度计检测;采用 IPC-205B 扫描隧道显微镜对薄膜进行电子结构分析。

3 结果与讨论

3.1 氮流量对薄膜光学性能的影响

氮化钛薄膜与光线的相互作用主要遵循自由载流子光吸收模型^[2],由过渡金属氮化物离子模型导出,过渡金属 d 轨道的自由电子转移到氮原子上形成过渡金属氮化物,所以当 N 原子含量发生变化时,薄膜中 d 轨道中的自由电子(电子气)浓度将随之改变,从而改变薄膜颜色^[3]。

随氮流量的改变,氮化钛薄膜颜色变化如表 1。可以认为,在溅射功率不变时,随着 N_2 流量的增大,薄膜中 N/Ti 原子比例变大。

从表 1 可知,氮化钛的颜色变化规律为:当 N/Ti 原子比例很小时,薄膜为银白色,随着 N/Ti 原子比例的增加,薄膜中绿色和黄色逐渐增多;当 N/Ti 原子比例逐渐接近 1 时(对应于表 1 中 N_2 流量为 $25 \text{ cm}^3/\text{s}$ 时),薄膜中绿色逐渐削弱,转而以黄色为

主;当 N/Ti 原子比例接近 1 时,氮化钛薄膜呈现金黄色^[4~6];这时,进一步增加 N_2 流量,黄色逐渐变淡,薄膜逐渐变红,并且,随 N/Ti 原子比例的增大薄膜反射率有逐渐降低的趋势。

表 1 不同 N_2 流量时氮化钛薄膜的颜色

Table 1 The various color of titanium nitride films in different N_2 flow rate

Samples No.	Flow rate / (cm^3/s)	Color
S_1	5	Silver white
S_2	10	Yellow green
S_3	15	yellowy
S_4	20	Golden
S_5	25	Golden
S_6	30	Golden red
S_7	50	Yellow red

为了更好地理解氮化钛薄膜颜色随 N/Ti 原子比例的变化趋势,样品 S_1 、 S_3 、 S_5 、 S_7 的反射率曲线如图 1。由图 1 可知,随着 N/Ti 原子比例的增加, ω_p (拐点)逐渐红移,薄膜反射率呈下降趋势,薄膜明度逐渐降低(图中 S_3 、 S_5 曲线的反常情况,后有说明)。

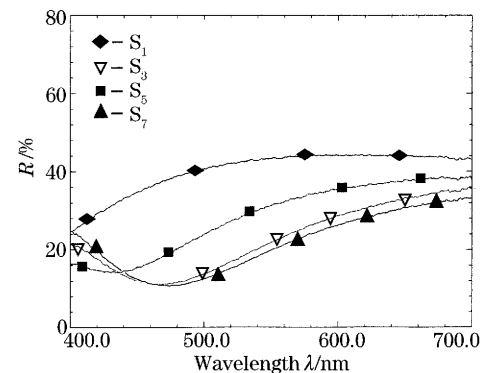


图 1 不同 N_2 流速时,氮化钛薄膜反射曲线

Fig. 1 Titanium nitride films reflectivity curve in selected N_2 flow rate

当入射光的频率 ω 适当,物体中的自由电子会在光电场的作用下激发到更高能级。受激发的自由电子不是通过碰撞而是以光的形式来释放能量,因此光与自由电子相互作用产生反射光线,使物体呈现出特定的颜色。可以用反射系数或反射率 R (即反射的能量与瞬间电场能量之比)来描述其颜色。对于标准入射光线 (ω 恒定),物体的特征函数反射率可以用下式表示:

$$R = \left| \frac{1-N}{1+N} \right|^2,$$

用复数折射系数公式(e 为电子电量)

$$N = 1 - \frac{4\pi N_e e^2}{m_e \omega^2}$$

和等离子体频率

$$\omega_p^2 = \frac{4\pi N_e e^2}{m_e}$$

代入上式,可得出反射率与等离子体频率 ω_p 的关系式:

$$R = \frac{\omega_p^2/\omega^2}{2 + \omega_p^2/\omega^2},$$

从而反射率就可以通过等离子体频率与电子数目 N_e 联系起来。即自由电子数目越多, ω_p 越大,反射率越高,薄膜的明度越大^[7]。

氮化钛薄膜遵循自由载流子模型。薄膜中自由电子数目随 N 原子含量的增加而降低。图 1 中 S_1 的自由电子数目最多,反射率最高,可以看出 ω_p 的位置在紫外区附近,整个可见光(400~700 nm)范围落在了薄膜的高反射区内,并且各种波段的光的反射率很接近,即各种光线的比例比较接近白光,所以薄膜呈现银白色。

随着 N/Ti 原子比例增加,薄膜的反射率逐渐下降,向绿光区(520 nm 附近)移动,高反射区落在绿光到红光区(700 nm 附近),所以薄膜中绿色和黄色逐渐增多。进一步增加 N 原子含量,薄膜中的自由电子数目继续降低, ω_p 有很大红移,绿光区的反射率降低,于是薄膜转而以黄色为主。

S_3 的反射率曲线应该处于 S_1 和 S_5 之间,且 S_3 的 ω_p 位置应该靠近紫外,但从图 1 可以看出 S_3 的反射率很低、 ω_p 明显红移。仔细分析,当 N/Ti 原子比例为 0.5 时,会形成过渡化合物 Ti_2N ,这就使薄膜中的自由电子数目急剧下降,反射率偏低,出现反常曲线。

虽然 S_3 的反射率曲线与 S_7 很接近,但薄膜颜色却相差很大。 S_3 为淡黄色而 S_7 则为红黄色。仔细观察薄膜反射率曲线, S_7 的蓝光反射率要比 S_3 的高很多,而蓝光的增多会使黄色变淡; S_7 的 ω_p 更靠近红光区,绿光和黄光反射率自然要比 S_3 的低,这也就是为什么 S_3 会呈淡黄色而 S_7 呈红黄色。

S_5 中 N/Ti 原子比例接近 1。Ti 与 N 原子以饱和的离子键和共价键结合, Ti 原子 d 轨道中的自由电子快被 N 原子消耗完,可见光和 TiN 的相互作用主要表现为自由电子的带间跃迁。在 fcc TiN 结构中,氮原子 p 轨道能级略低于费米能级,使得自由电子的运动有些类似于在金属轨道的 d 轨道上的运动^[8,9],因此样品 S_5 具有类似金属的金黄色。

相对于 S_1 , S_5 的 ω_p 发生很大的红移,高反射区落在绿光(520 nm 附近)到红光(700 nm 附近)区

域。薄膜为金黄色而没有偏红或偏绿。这是因为红光和绿光按比例加成的混合光线会显出黄色,而且反射率光谱中蓝光(410 nm 附近)的反射率很低,而蓝光与黄光混合会使黄光变淡。

当 N/Ti 原子比例为 1 时,氮化钛为 fcc 结构,进一步增加薄膜中 N 原子的含量, N 原子将以填隙的方式进入 TiN 八面体晶格中。填隙的氮原子与周围氮原子构成平行六面体或四面体亚格子^[10]。另外,随着 N 原子填隙,氮化钛晶格发生膨胀,薄膜中的缺陷增多,结构趋向于无定型,受激发的自由电子以热量形式释放的能量比例增加,因此 N 原子填隙使薄膜中的自由电子数目进一步降低,并使以光形式释放的能量比例减少。随着 N 原子填隙量的增多,薄膜的反射率下降, ω_p 靠近红光区,高反射区落在黄光(540 nm 附近)到红光区,薄膜逐渐变红。

3.2 薄膜电子结构分析

物体的光学性能是由其电子结构决定的。为了更好地解释氮化钛薄膜光学性能与 N_2 流量之间的关系,对样品 S_1 、 S_5 、 S_7 进行了扫描隧道图谱(STS)检测来分析氮化钛薄膜的电子结构。

过程中,扫描隧道图谱阴极和阳极电流是由于隧穿电流与样品的导带和价带产生的。阴极和阳极电流的起始电位分别对应于半导体的导带(E_{cb})和价带(E_{vb})边,阴极和阳极的低电导区则对应于禁带(E_g)^[11]。因而可从扫描隧道图谱测量中得到 E_{cb} 、 E_{vb} 和 E_g 。分析结果可以较为直观地观察到半导体的能级结构。

图 2 为氮化钛薄膜的扫描隧道图谱,曲线①、②、③分别为样品 S_1 、 S_5 、 S_7 的电导曲线。样品 S_1 的 I-V 曲线近似为一条直线,可见氮化钛薄膜的性能非

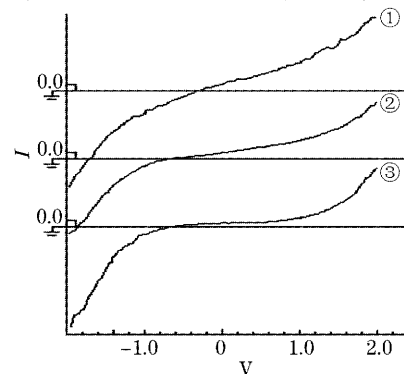


图 2 不同 N_2 流量时氮化钛薄膜的扫描隧道图谱
①: S_1 的 I-V 曲线, ②: S_5 的 I-V 曲线, ③: S_7 的 I-V 曲线
Fig. 2 STS spectra of titanium nitride films deposited in various N_2 flow rate. ①: The I-V curve of S_1 , ②: The I-V curve of S_5 , ③: The I-V curve of S_7

常接近金属导体的性能,薄膜中存在大量的自由电子。曲线②在电流 I 为零附近出现平缓区域,此时的氮化钛薄膜能带结构非常接近半导体的能带结构。但薄膜 I-V 曲线并没有明显的平台出现,这表明薄膜中存在一定数量的自由电子,但相比样品 S_1 ,数目已明显减少。曲线③已经有明显的平台出现,在这个区域隧道电流接近零,氮化钛薄膜中几乎没有自由电子存在。随着氮流量的增加,薄膜中的自由电子数目逐渐降低,自由电子数目降低使薄膜反射率逐渐降低且 ω_p 向低能端移动,引起薄膜的光学性能发生变化。

对样品 S_5 的 I-V 曲线做微分处理,图 3 中曲线②即为薄膜的微分电导 (dI/dV) 曲线,从曲线②可看出薄膜的能带结构:TiN 薄膜导带能级位置 $E_{cb} = -0.63$ eV,价带能级位置 $E_{vb} = 1.01$ eV,因此,其禁带宽度 $E_g = 1.64$ eV。

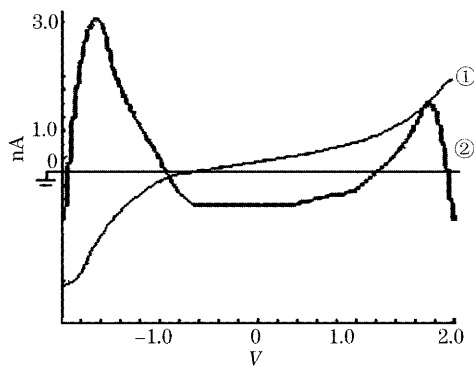


图 3 TiN 薄膜的扫描隧道谱。①: I-V 曲线,

②: dI/dV 曲线

Fig. 3 STS spectra of TiN films. ①: I-V curve,

②: dI/dV curve

4 结 论

1) 改变氮化钛薄膜中 N/Ti 原子比例可以改变薄膜的光学性能,随着 N/Ti 原子比例的增加,薄膜颜色出现规律变化,颜色由金属的银白色到淡黄、金黄再到红黄,并且薄膜明度呈下降趋势;

2) 氮化钛主要遵循自由载流子光吸收模型,随着 N 含量的增加,薄膜中的自由电子数目不断减少,反射率逐渐降低, ω_p 向低能端移动,从而使薄膜光学性能发生有规律的变化。

3) 从薄膜扫描隧道谱可知,TiN 薄膜表现出类似金属的光学性能,其禁带宽度 $E_g = 1.64$ eV。

参 考 文 献

- 1 J. Kohlscheen, H.-R. Stock, P. Mayr. Chemical bonding in magnetron sputtered TiN_x coatings and its relation to diamond turnability[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2001, **142**~**144**: 992~998
- 2 E. Budke, J. Krempel-Hesse, H. Maidhof *et al.*. Decorative hard coatings with improved corrosion resistance[J]. *Surface and Coatings Technology*, 1999, **112**: 108~113
- 3 Liu Xiongfei, Tu Guohui. Growth parameters and surface stoichiometry of TiN films grown by magnetron sputtering[J]. *Vacuum Science and Technology*, 1999, **19**(3): 225~227 (in chinese)
刘雄飞,涂国辉. 工艺参数对磁控溅射 TiN 膜成分影响的研究[J]. *真空科学与技术*, 1999, **19**(3): 225~227
- 4 Ph. Roquiny, F. Bodart, G. Terwagne. Color control of titanium nitride coatings produced by reactive magnetron sputtering at temperature less than 100 °C [J]. *Surface and Coatings Technology*, 1999, **116**~**119**: 278~283
- 5 S. Niyomsoan, W. Grant, D. L. Olson *et al.*. Variation of color in titanium and zirconium nitride decorative thin films[J]. *Thin Solid Films*, 2002, **415**: 187~194
- 6 Ning Jiang, H. J. Zhang, S. N. Bao *et al.*. XPS study for reactively sputtering titanium nitride thin films deposited under different substrate bias[J]. *Physica B*, 2004, **352**: 118~126
- 7 Jiang Ping, Xu Zhizhong. *Solid Physics Concise Course* [M]. Shanghai: The Fudan University Press, 2000 (in chinese)
蒋平,徐至中. 固体物理简明教程[M]. 上海: 复旦大学出版社, 2000
- 8 Jin Yonghao, Yao Liying, Tang Zhaosheng *et al.*. Optical properties of TiN films[J]. *Acta Optica Sinica*, 2003, **23**(1): 101~104 (in chinese)
金永浩,姚李英,汤兆胜等. 氮化钛薄膜光学性能分析[J]. *光学学报*, 2003, **23**(1): 101~104
- 9 Yuan Jingmei, Tang Zhaosheng, Yi Kui *et al.*. Effect of a absorption character to the reflection of 193 nm HfO_2/SiO_2 , Y_2O_3/SiO_2 and Il_2O_3/SiO_2 multilayer thin films[J]. *Chin. J. Lasers*, 2004, **31**(12): 1469~1472 (in Chinese)
袁景梅,汤兆胜,易葵等. 高折射率材料吸收特性对 193 nm HfO_2/SiO_2 , Y_2O_3/SiO_2 多层膜反射特性的影响[J]. *中国激光*, 2004, **31**(12): 1469~1472
- 10 R. Manaila, D. Biro, A. Devenyi *et al.*. Structure of nitride film hard coatings prepared by reactive magnetron sputtering [J]. *Appl. Sur. Sci.*, 1998, **134**: 1~10
- 11 Liang Jinsheng, Jin Zongzhe, Wang Jing *et al.*. Study on surface energy band structure of (Ce, Ag)/ TiO_2 nanometer material for cleaning environment[J]. *J. Chinese Ceramic Society*, 2001, **29**(5): 500~502 (in Chinese)
梁金生,金宗哲,王静等. 环境净化功能材料(Ce, Ag)/ TiO_2 纳米材料表面能带结构的研究[J]. *硅酸盐学报*, 2001, **29**(5): 500~502