

文章编号: 0253-2239(2007)01-0177-4

氮分压对氮化锆薄膜颜色的影响规律研究

牛建钢¹ 孙维连²

(¹ 河北大学质量技术监督学院, 保定 071001)
(² 河北农业大学机电工程学院, 保定 071001)

摘要: CIElab 颜色空间坐标是氮化锆薄膜非常关键的技术指标, 而氮分压对氮化锆薄膜颜色坐标有较大的影响。应用中频反应磁控溅射技术沉积氮化锆薄膜, 通过对炉内分压强度和氮化锆薄膜颜色的测量, 绘制了氮分压对 CIE 颜色坐标 L^* , a^* , b^* 值的影响曲线。发现随炉内氮分压的增大, 薄膜颜色坐标 a^* , b^* 值呈环形曲线、 L^* 值呈单调下降的变化趋势。并使用金属自由电子气模型对颜色变化趋势进行了理论分析。发现颜色坐标的变化是由于随氮分压增加, 自由电子浓度降低引起等离子体频率降低造成的。对薄膜的 X 射线衍射谱(XRD)以及电阻率测量结果的分析表明, 在氮分压较大时, 颜色坐标 L^* 的明显下降变化是由于 Zr_3N_4 等的禁带宽度小于可见光谱的极限造成的。

关键词: 薄膜光学; 颜色; 磁控溅射; 金属自由电子气模型

中图分类号: TB43 文献标识码: A

Effect of Nitrogen Partial Pressure on Color of ZrN

Niu Jiangang¹ Sun Weilian²

(¹ College of Quality and Technical Supervision, Hebei University, Baoding 071051)
(² College of Mechanical & Electronic Engineering, Hebei Agriculture University, Baoding 071001)

Abstract: CIE 1976 LAB color space coordinate is an important technical index of ZrN film, and nitrogen partial pressure has a critical effect on ZrN film color coordinate. Mid-frequency reactive magnetron sputtering is adopted to deposit ZrN layer, and through measuring the color of ZrN films and nitrogen partial pressure, the curves of CIE L^* , a^* and b^* values of ZrN films versus nitrogen partial pressure are obtained. The results show that the curve of a^* and b^* values is a loop curve and L^* values decrease with the rise of nitrogen partial pressure. The theoretical analysis is given by metal free-electron model. As the nitrogen partial pressure increases, the variation of color coordinate is caused by decrease of free electrons number of the films and decrease of plasma frequency. The results of X-ray diffraction (XRD) and resistivity measurement indicate that the distinct decrease of L^* value at high nitrogen partial pressure is caused by that band gap of Zr_3N_4 is less than limit of visible light.

Key words: thin film optics; color; magnetron sputtering; metal free-electron model

1 引言

过渡金属化合物氮化钛、氮化锆具有良好的耐高温、耐腐蚀、耐磨性能及人们喜爱的较低亮度的金黄颜色, 是装饰镀膜行业高度重视的研究对象。作为装饰硬膜, 氮化钛、氮化锆薄膜的颜色是其重要属性。国际照明委员会(Commission International d'Éclairage, CIE)规定的 lab 颜色空间坐标是表示薄膜颜色最广泛的颜色坐标, 是制备氮化锆薄膜非常关键的技术指标。为了获得用户满意的颜色坐标, 通常要做多次实验, 才能找到合适的工艺参量, 这需要花费大量的时间和成本。如何快速、有效地选择

正确的工艺参量, 获得所需颜色坐标的薄膜成为工业生产中的重大课题。而正交实验结果^[1]表明, 在众多工艺参量中, 氮分压是生产中影响氮化锆薄膜颜色的主要工艺参量, 在制定工艺方案时以及在生产过程控制中起着决定性作用。本文分析了薄膜的颜色变化和氮分压之间存在的规律, 对于有效地制定氮化锆等装饰薄膜的生产方案具有重要意义。为了研究氮化锆薄膜颜色变化规律, 特别是对在工业中得到广泛应用的 CIE1976(L^* , a^* , b^*)颜色空间的颜色坐标的变化规律, 本文应用中频反应磁控溅射技术, 在不同氮分压下制备了氮化锆薄膜并测量

作者简介: 牛建钢(1976—), 男, 河北保定人, 讲师, 硕士, 主要从事表面工程的研究。E-mail: njg123@eyou.com

收稿日期: 2006-01-23; 收到修改稿日期: 2006-06-06

了 CIE 1976(L^* 、 a^* 、 b^*) 颜色坐标, 绘制了氮分压对颜色坐标值的影响曲线, 并应用金属自由电子气模型对其进行了理论分析。

2 实验材料、设备与方法

试验材料基体采用 1Cr18Ni9Ti 不锈钢, 并做镜面处理。试样清洗工艺为超声波清洗, 丙酮擦洗。

采用中频反应磁控溅射系统制备氮化锆薄膜。靶材为摩尔分数 99.99%、1300 mm×120 mm 的矩形锆靶; 使用摩尔分数为 99.99% 的 Ar 气和 N₂ 气分别作为工作气体和反应气体; 分别用两路质量流量计控制充入的 Ar 气和 N₂ 气的流量。镀膜前系统真空度低于 6.5×10^{-3} Pa, 镀膜过程中总气压稳定在 $(3.0 \sim 3.3) \times 10^{-1}$ Pa。基片温度在镀膜前逐渐升到 130 °C, 并维持上下波动不超过 8 °C。实验采用 OMS200 质谱分析仪, 质谱仪与真空室通过法兰连接, 通过质谱仪监控炉内气体分压变化情况。

使用 CM-2600d 分光色度仪测定氮化锆镀层颜色坐标 L^* 、 a^* 、 b^* 。采用 SAM PHI-610 扫描俄歇微探针进行样品表面化学成分分析。

分别制作氮分压为 5%, 10%, 20%, 25%, 45%, 50%, 55%, 65%, 75%, 85% (本文使用氮气分压强百分比表示) 下的氮化锆薄膜试样, 分别测量各试样的 CIE1976 颜色坐标和化学成分。

3 试验结果与讨论

为了能够对物体颜色得到一致的定量度量效果, CIE 规定了一套标准色度系统, 称为 CIE 标准色度系统。其中 CIE 推荐的 CIE 1976(L^* 、 a^* 、 b^*)

颜色体系是国际通用颜色体系, 也被我国采纳为国家标准^[2]。

CIE 1976(L^* 、 a^* 、 b^*) 颜色空间使用 L^* 、 a^* 、 b^* 三个颜色坐标, 其中坐标 L^* 表明样品明度, 坐标值变化范围为 0~100; 坐标 a^* 、 b^* 表明样品色品, a^* 坐标值表明样品红、绿色度变化, b^* 坐标值表明样品黄、蓝色度变化。

L^* 、 a^* 、 b^* 由(1)式规定

$$\begin{aligned} L^* &= 116 \sqrt[3]{Y/Y_0} - 16, \\ a^* &= 500 (\sqrt[3]{X/X_0} - \sqrt[3]{Y/Y_0}), \\ b^* &= 200 (\sqrt[3]{Y/Y_0} - \sqrt[3]{Z/Z_0}), \end{aligned} \quad (1)$$

式中 X, Y, Z 为颜色样品的标准色度观察者光谱三刺激值; X_0, Y_0, Z_0 为完全漫反射体反射到观察者眼中的三刺激值。

为了符合人的主观感觉, 还推荐使用了色调角 H_{ab} 和彩度指数 C_{ab} 的颜色参量表示颜色:

$$\begin{aligned} H_{ab} &= \arctan(b^*/a^*), \\ C_{ab} &= (a^{*2} + b^{*2})^{1/2}, \end{aligned} \quad (2)$$

可以认为色调角代表主波长, 表示颜色的主要色调, 彩度指数代表颜色纯度。

图 1(a) 为随氮分压 (%) 变化的薄膜色度坐标 a^* 、 b^* 值的分布曲线。随氮分压增加, a^* 、 b^* 值的变化曲线类似环形曲线; 在氮分压小于 45% 范围, 随氮分压增加, b^* 值显著增大; 在氮分压大于 45% 时, a^* 值显著增大; 在氮分压大于 65% 时, b^* 值开始下降。图 1(b) 绘制出随氮分压变化的薄膜色度坐标 L^* 值的分布曲线, 可以看到随氮分压增加, L^* 值呈单调下降趋势, L^* 值变化趋势与在 CIE(x, y, Y) 颜色系统对亮度的测量结果^[3] 相同。

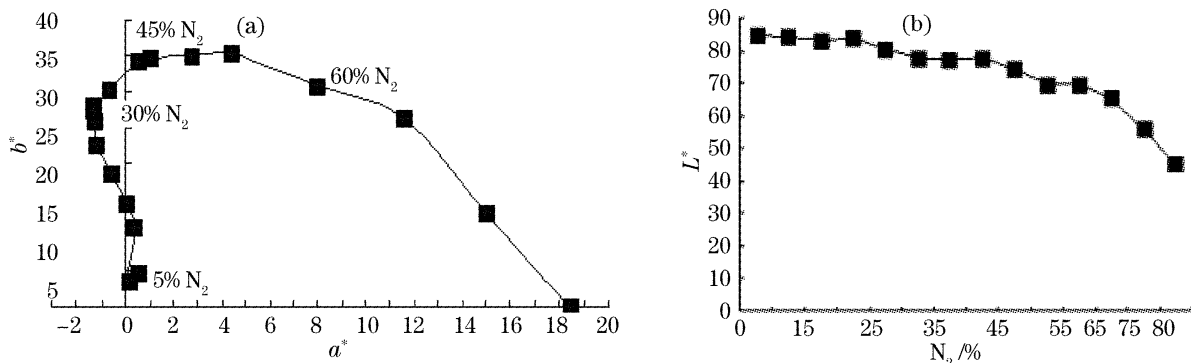


图 1 不同氮分压条件下的 a^* 、 b^* (a) 和 L^* (b) 值的分布曲线

Fig. 1 Curves of a^* 、 b^* (a) and L^* (b) versus nitrogen partial pressure

图 2 为随氮分压变化的膜层氮、锆原子粒子数比的分布曲线, 随氮分压增加, 膜层氮原子含量增大, 在氮分压小于 30% 范围, 随氮分压增加, 氮原子

含量显著增大; 在氮分压大于 30% 范围, 随氮分压增加, 氮原子含量缓慢增大。

在图 2 测量结果中看到, 随氮分压增加, 膜层氮

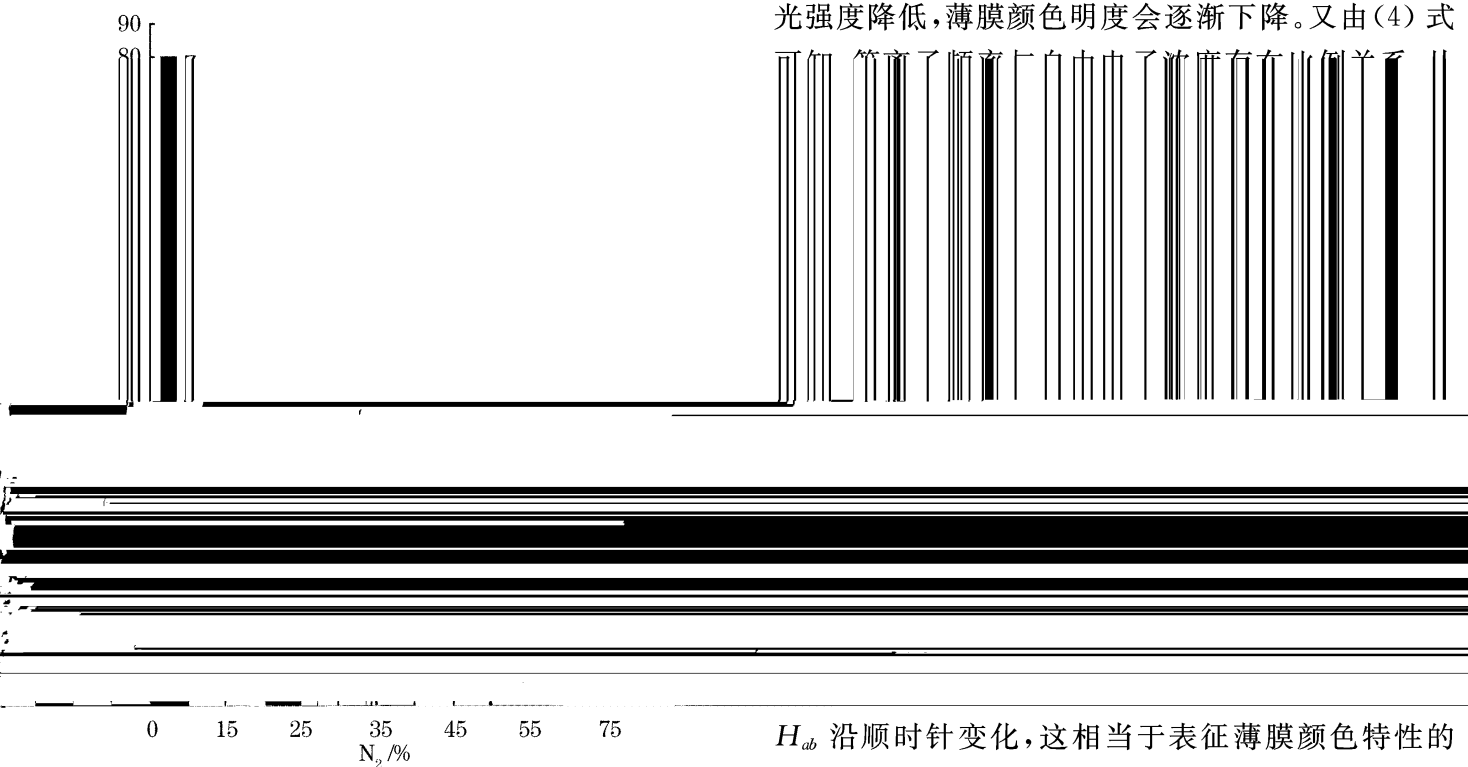


图2 不同氮分压条件下的膜层氮、锆原子含量的分布曲线

Fig. 2 Curves of N and Zr composition (%) versus nitrogen partial pressure

原子比例升高,这被认为是影响氮化锆颜色的主要原因。因为氮化锆薄膜与光线的相互作用主要遵循自由载流子吸收模型^[4],自由电子浓度对薄膜光学性质有直接影响。而根据过渡金属氮化物离子模型,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。所以当氮原子含量增加时,氮原子消耗了更多锆原子的 d 层自由电子,导致自由电子浓度降低,因而改变薄膜颜色。这是膜层原子比例影响薄膜颜色的微观机理。

对氮化锆薄膜的反射率曲线的拟合结果^[5]以及对于氮化钛薄膜光学性能^[6,7]等研究结果说明,在宏观上,可以使用金属自由电子气模型说明膜层原子比例对薄膜颜色的影响。根据金属自由电子气模型^[8],薄膜表面的反射率

$$R = \frac{\omega_p^2/\omega^2}{2 + \omega_p^2/\omega^2}, \quad (3)$$

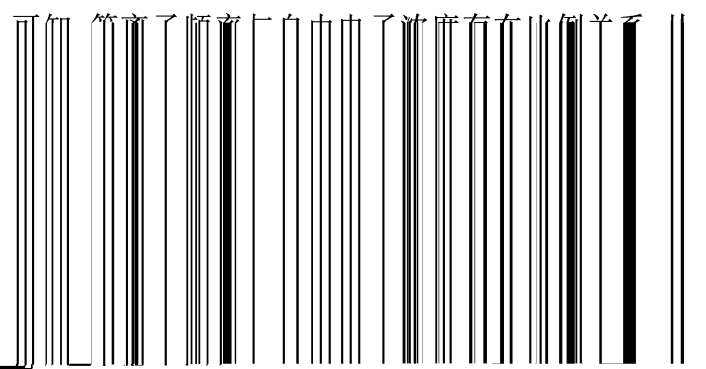
式中 ω 为入射光的频率, ω_p 为等离子体频率:

$$\omega_p^2 = ne^2/(m\epsilon_0), \quad (4)$$

式中 n 表示自由电子浓度, e 为电子电量, m 为有效电子质量。

当频率高到 $\omega\tau \gg 1$ (τ 为弛豫时间) 时,在 $\omega < \omega_p$ 条件下,由(3)式可知 $R = 1$,固体呈现出镜面反射特性,称为反射区。反之在 $\omega > \omega_p$ 条件下,固体的光学行为如同透明的电介质,可以看到等离子体频率

光强度降低,薄膜颜色明度会逐渐下降。又由(4)式



H_{ab} 沿顺时针变化,这相当于表征薄膜颜色特性的主波长逐渐向长波方向移动。这一结果与金属自由电子气模型符合,即随着氮分压增加,薄膜膜层氮原子含量升高,膜层自由电子数目降低,造成等离子体频率降低,颜色主波长逐渐向长波方向移动。同样,根据金属自由电子气模型,随着氮分压升高,薄膜膜层氮原子含量升高,膜层自由电子数目降低,造成等离子体频率降低,光谱反射范围减少,总体反射光强度降低。所以图 1(b) 中随着氮气分压升高 L^* 坐标值降低。可见,金属自由电子气模型可以用来解释 CIE L^* 、 a^* 、 b^* 颜色坐标值随氮分压的变化规律, CIE L^* 、 a^* 、 b^* 颜色坐标值的变化是由于随氮分压增加,等离子体频率降低造成的。

在图 1(b) 也观察到,在氮分压较大时,颜色坐标 L^* 仍具有较明显下降变化,这与图 2 氮分压较大时氮原子含量增大缓慢的趋势不符。本文认为这是因为在氮分压较大,氮原子含量较大时得到的氮化锆薄膜,其颜色呈色机理除了自由电子的带内跃迁,带间跃迁同时起到了一定作用。图 3 分别为氮分压为 30%、65% 时得到的氮化锆薄膜的 X 射线衍射测量结果,其中 CPS 为每秒计数,可以看到,图 3(a) 具有明显的 ZrN(111) 衍射峰,而图 3(b) 中衍射峰强度减弱,出现了非晶化趋势。同时可以观察到图 3(b) 中 ZrN(111) 衍射峰向小角度方向偏移,这表示出现了 Zr_3N_4 ^[9]。以上测量结果表明,在氮分压较大时,氮化锆薄膜的晶体结构仍有较大变化,随氮分压增加,出现 $ZrN \rightarrow Zr_3N_4 \rightarrow$ 非晶结构的晶体结构变化。

图 4 为氮化锆薄膜电阻率的测量结果。结果说

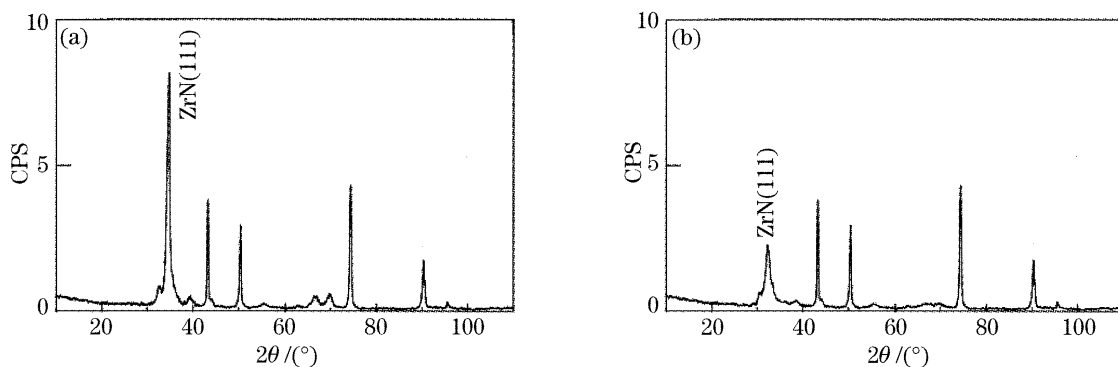


图 3 氮分压为 30% (a)和 65% (b)时得到的膜层 X 射线衍射图

Fig. 3 X-ray diffraction curves of ZrN films at 30% (a) and 65% (b) nitrogen partial pressure

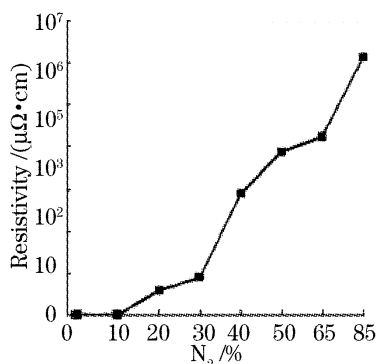


图 4 不同氮分压条件下的膜层电阻率

Fig. 4 Curve of resistivity versus nitrogen partial pressure

3 结 论

随氮分压增加,薄膜色度坐标 a^* 、 b^* 值的变化曲线类似环形曲线,薄膜色度坐标 L^* 值单调下降。根据金属自由电子气模型,颜色坐标的变化是由于随氮分压增加,自由电子浓度降低引起等离子体频率降低造成的。在氮分压较大时,颜色坐标 L^* 的明显下降变化是由于 Zr_3N_4 等的禁带宽度小于可见光谱的吸收光波的极限造成的。

参 考 文 献

1 Niu Jiangang, Sun Weilian, Li Xinling. Colority and technological parameters in preparation of ZrN thin films[J]. *Vacuum*, 2006, **43**(1): 36~38 (in Chinese)

牛建钢,孙维连,李新领. 氮化锆薄膜颜色特性与工艺参量研究[J]. *真空*, 2006, **43**(1): 36~38

2 GB/T3977-1997 *Donation of Color*, 1986 (in Chinese)
GB/T3977-1997 颜色的表示方法, 1986

3 M. Nose, M. Zhou, E. Honbo *et al.*. Colorimetric properties of ZrN and TiN coatings prepared by DC reactive sputtering[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2001, **142~144**: 211~217

4 E. Budke, J. Krempel Hesse, H. Maidhof *et al.*. Decorative hard coatings with improved corrosion resistance[J]. *Surface and Coatings Technology*, 1999, **112**(2): 108~113

5 H. M. Benia, M. Guemmaz, G. Schmerber *et al.*. Optical and electrical properties of sputtered ZrN compounds[J]. *Catalysis Today*, 2004, **89**(3): 307~312

6 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

7 Huang Jiamu, Xu Chengjun. Effect of N_2 Mass flow rate on the optical property of titanium nitride films deposited by magnetron sputtering[J]. *Acta Optica Sinica*, 2005, **25**(9): 1293~1296 (in Chinese)

黄佳木,徐成俊. 氮流量对磁控溅射法制备氮化钛薄膜光学性能的影响[J]. *光学学报*, 2005, **25**(9): 1293~1296

8 Fang Rongchuan. *Solid State Spectroscopy* [M]. Hefei: Chinese Science and Technology University Press, 2001. 17~21 (in Chinese)

方容川. 固体光谱学[M]. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 2001. 17~21

9 H. M. Benia, M. Gaummaz, G. Schmerber *et al.*. Investigations on non-stoichiometric zirconium nitrides[J]. *Appl. Sur. Sci.*, 2002, **200**(1~4): 231~238

10 A. L. Ivanovskii, N. I. Medvedeva, S. V. Okatov. Effect of vacancies on the electronic structure and bonding of zirconium nitride[J]. *Inorganic Materials*, 2001, **37**(5): 459~465