

文章编号: 0253-2239(2010)06-1846-05

TiN_x/Ag/TiN_x 复合膜的光学性能

黄佳木^{1,2} 蒋攀^{2*} 董思勤²

(¹ 重庆大学国家镁合金材料工程技术研究中心, 重庆 400044)

² 重庆大学材料科学与工程学院, 重庆 400045

摘要 用磁控溅法在载波片上制备了 TiN_x/Ag/TiN_x 复合膜。采用 X 射线衍射、X 射线光电子能谱(XPS)研究了复合膜的晶体结构和 TiN_x 薄膜的化学成分;用紫外-可见分光光度计分析了氮气流量、各层膜膜厚对复合膜可见光透射率的影响。研究表明,TiN_x 薄膜为非晶态,Ag 膜为晶态;TiN_x 薄膜提高了复合膜的远红外反射率,且其表面存在大量 Ti—O 键;复合膜的可见光透射率随着氮气流量的增加而变大,随着 Ag 膜厚度的增加先增后减。当氮气流量为 55 cm³/s,膜层构造为 TiN_x(16 nm)/Ag(16 nm)/TiN_x(32 nm)时,复合膜在 550 nm 处的可见光透射率达到 85%,远红外反射率达到 92%,辐射率为 0.0925,具有优异的低辐射玻璃光学性能。

关键词 薄膜光学;低辐射玻璃;磁控溅射;复合膜;光学性能

中图分类号 TB43 文献标识码 A doi: 10.3788/AOS20103006.1846

Study on Optical Property of TiN_x/Ag/TiN_x Multilayer Films

Huang Jiamu^{1,2} Jiang Pan² Dong Siqin²

(¹ National Magnesium Alloys Engineering Research Center, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

² College of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400045, China

Abstract TiN_x/Ag/TiN_x multilayer films are deposited on glass slides by magnetron sputtering. The crystalline structure of multilayer films and chemical composition of TiN_x thin film are characterized by X-ray diffraction and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). US-VIS absorption spectrophotometer is used to investigate the effect of nitrogen flow rate and each layer of multilayer films on visible transparency. The results indicate that the TiN_x thin films are amorphous and Ag thin film is crystalline. The TiN_x thin film, on the surface of which exists a lot of Ti—O bonds, bears responsibility for improving the far-infrared reflectivity of multilayer film. The transmittance of films, firstly increases and then decreases with the increasing of thickness of Ag thin film, and it is improved with the increase of nitrogen flow rate. When the nitrogen flow rate is 55 cm³/s, and the conformation of multilayer film is TiN_x(16 nm)/Ag(16 nm)/TiN_x(32 nm), the visible transmittance of multilayer film reaches up to 85% at the wavelength of 550nm, the far-infrared reflectance is up to 92% and the emissivity is 0.0925, which presents very good optical properties of low-E glass.

Key words thin film optics; low-E glass; magnetron sputtering; multilayer film; optical property

1 引 言

低辐射玻璃(Low-E 玻璃)因具有良好的光谱选择性,有效节省采暖和空调费用的优点,在建筑节能中得到越来越广泛的应用。由于 Ag 膜具有较低的电阻率和在可见光区的低吸收率^[1],所以传统的低辐射玻璃通常选 Ag 膜作为中间金属层,对其研究也较为深入^[2~5],其介质层如 TiO₂, ZnO, SnO₂

等,多为金属氧化物。为了避免制备过程中被氧化,需在银膜上沉积一层薄薄的金属遮蔽层,使制备工艺变得复杂。

TiN_x 薄膜不但在可见光区有很高的透射率^[6],而且还具有很好的化学稳定性和优良的耐腐蚀性能。除此之外, TiN_x 薄膜还具有较低的电阻率^[6~8],在中远红外区有较高的反射率^[9],若将其用

收稿日期: 2009-08-10; 收到修改稿日期: 2009-09-16

作者简介: 黄佳木(1956—),男,教授,主要从事功能薄膜材料方面的研究。E-mail: huangjiamu@cqu.edu.cn

* 通信联系人。E-mail: jiangpangood@126.com

于 Low-E 玻璃的介质层,不但能提高 Low-E 玻璃的低辐射性能,还能防止 Ag 膜在制备过程中被氧化。实验采用 TiN_x 薄膜作为介质膜,Ag 膜作为中间金属层制备 $TiN_x/Ag/TiN_x$ 复合膜,研究其低辐射性能和光学性能。

2 实 验

2.1 薄膜的制备

采用 JPGF-480 型磁控溅射仪在载玻片上制备 $TiN_x/Ag/TiN_x$ 复合膜。载玻片(25.4 mm × 76.2 mm)镀前采用干法擦洗处理。基板和靶材之间的距离为 10 cm,本底真空 5×10^{-3} Pa,工作气压 1 Pa。靶材为 $\phi 60$ mm × 5 mm 质量分数 99.999 % 的 Ti 靶和 Ag 靶,溅射气体和反应气体分别为质量分数 99.99% 的 Ar 气和 N_2 气。

2.2 薄膜的表征

用日本理学 Shimadzu UV-2000 型紫外-可见分光光度计检测样品的可见光透射率;采用美国 AMBIOS 的 XP-100 型台阶仪测试膜厚;日本理学 D-MAX-1200 型 X 射线衍射仪分析薄膜的晶体结构;采用美国 Nicolet NEXUS 傅里叶红外光谱仪测量复合膜的远红外反射率;采用 SDY-5 型双电测四探针测试仪测量银膜的方块电阻。

3 结果与讨论

3.1 薄膜成分及结构

3.1.1 复合膜的结构分析

图 1 为 TiN_x (16 nm)/Ag (16 nm)/ TiN_x (32 nm) 复合膜的 X 射线衍射(XRD)图谱,从图中可以看出,除了 2θ 为 38° 和 44° 位置出现 Ag 晶体的衍射峰以外,薄膜的其它成分均为非晶态。

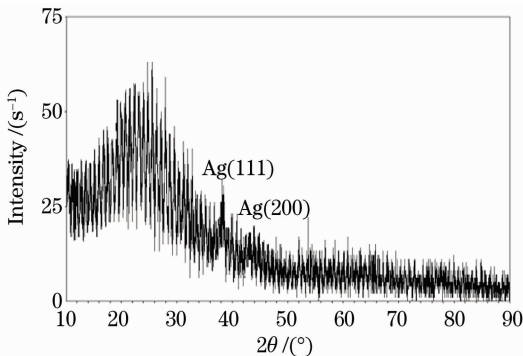


图 1 复合膜的 X 射线衍射图

Fig. 1 XRD Spectra of multilayer films

3.1.2 TiN_x 薄膜的光电子能谱(XPS)分析

TiN_x 薄膜的全谱图表明所制备的薄膜含有 Ti, N, O, C 4 种元素,其中 C 为杂质。图 2 和图 3 分别为 N 和 Ti 元素的拟合曲线图。从图 2 可以看出薄膜表面存在 2 种 N: Ti-N 结合中的 N(399.57 eV) 和 Ti-N-O 结合中的 N(397.13 eV),相应的质量分数分别为 70.49% 和 29.51%。由图 3 可知,薄膜表面有 3 种 Ti,即 TiN 中的 Ti(455.52 eV),Ti-O 结合中的 Ti(456.02 eV) 以及 Ti-N-O 结合中的 Ti(456.60 eV)。计算所得相应质量分数分别为 37.01%, 43.87% 和 19.13%。由于在溅射过程中 O_2 分压极低, Ti 优先与 N_2 反应^[10], Ti-O 键和 Ti-N-O 键是在空气中生成,并且根据化学动力学,一旦 Ti-O 键形成就极为稳定,扩散速度极慢,能很好地阻止 Ag 膜的氧化。而且 TiO_2 是一种透明薄膜,具有增透作用,能提高复合膜的可见光透射率。

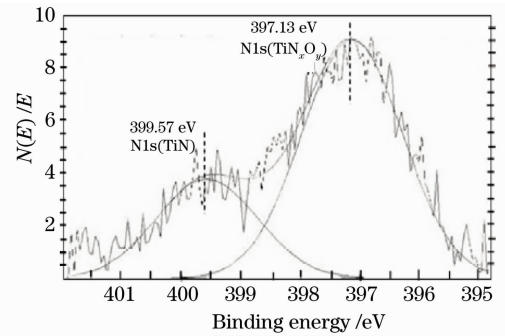


图 2 薄膜表面 N 元素拟合曲线图

Fig. 2 Curves fit display of Ti XPS spectrum for the film

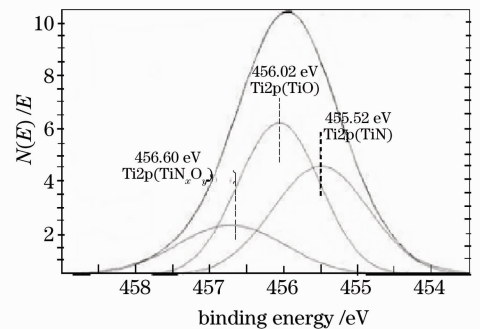


图 3 薄膜表面 Ti 元素拟合曲线图

Fig. 3 Curves fit display of Ti XPS spectrum for the film

3.2 复合膜的光学性能

3.2.1 Ag 膜厚度对复合膜可见光透射率的影响

保持制备内、外层 TiN_x 薄膜时的功率为 80 W,氮气流量为 $55 \text{ cm}^3/\text{s}$,且厚度均为 8 nm。Ag 膜的厚度分别为 11, 13, 16, 18, 21, 23 nm(分别对应样品 A1, A2, A3, A4, A5, A6)时复合膜的可见光透射率如图 4 所示。

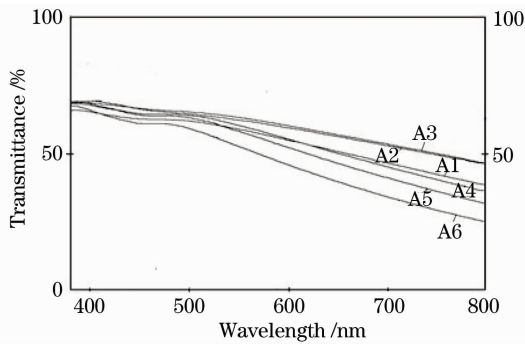


图 4 不同 Ag 膜厚度时复合膜的可见光透射率
Fig. 4 Visible transmittance of films under different thicknesses of Ag

由图 4 可知,随着 Ag 膜厚度的逐渐增加,复合膜的透射谱^[11]先增后减(A2, A3 的透射率大于 A1),且逐渐出现透射峰,并逐渐向短波方向移动,样品的透射率随着波长的增长而逐渐降低。当 Ag 膜较薄时(样品 A1, A2),其颗粒呈岛状分布,还没有形成完整的薄膜,破坏了反射光干涉^[12],使 TiN_x 薄膜的透射作用减弱,因此复合膜的透射率较低;当 Ag 膜较厚时(样品 A4, A5, A6),其对可见光的透射率随着膜厚的增加而降低,这是由于对可见光的反射不断增加而使透射率逐渐降低。这与玻璃上制备单层金属 Ag 膜时其可见光透射率随着膜厚的增加而降低的结果不同,因为 TiN_x 薄膜对 Ag 膜具有增透的作用。同时,样品的透射率随着波长的增长而降低,当 Ag 膜的覆盖率较高时表现为均匀的导电膜,透射率随波长的增大而减小^[13]。实验中 Ag 膜的厚度为 16 nm 时,已形成较完整的薄膜,对红外区的光谱能起到很好的反射作用,且当厚度大于 16 nm 时,可见光透射率逐渐降低,因此 16 nm 在实验中为 Ag 膜的最佳厚度。

3.2.2 氮气流量对复合膜可见光透射率的影响

保持银膜的厚度为 16 nm,钛靶的溅射功率为 80 W,内、外层 TiN_x 薄膜的厚度均为 8 nm 不变。制备 TiN_x 薄膜的氮气流量分别为 15, 25, 35, 45, 55 cm^3/s 时(分别对应样品 B1, B2, B3, B4, B5)时复合膜的可见光透射率如图 5 所示。

由图 5 可知,随着氮气流量的增加,复合膜的可见光透射谱的峰值越来越大,并向长波方向移动。这主要是因为随着氮气流量的增加, N/Ti 原子数比也在增加, TiN_x 薄膜的自由电子数目逐渐降低,等离子体频率 ω_p 发生了很大红移^[14],而根据 ω_p 与薄膜反射率的关系,自由电子越多, ω_p 越大,反射率越高^[15],透射率就越低。所以 TiN_x 薄膜的可见光透

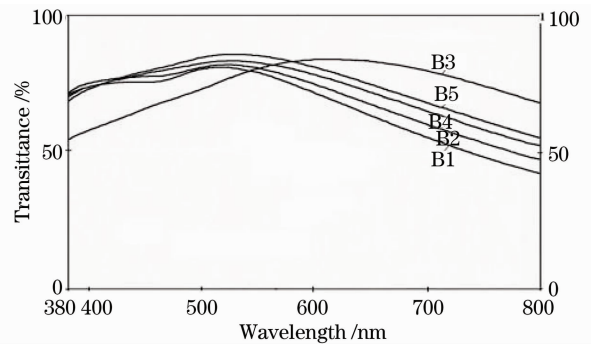


图 5 不同氮气流量下复合膜的可见光透射率
Fig. 5 Visible transmittance of films under different nitrogen flow rates

射率会随着氮气流量的增加而变大,并且透射峰发生红移。这也是复合膜的可见光透射率的随氮气流量的增大而增大,并发生红移的原因。B3 样品的透射率曲线出现的反常现象,可能是由于,当 N/Ti 原子数比为 0.5 时, TiN_x 薄膜形成了过渡化合物 Ti_2N ,使薄膜中的自由电子数目急剧下降,反射率偏低,导致 TiN_x 薄膜的反射曲线出现反常现象^[13],同时也影响到复合膜的透射曲线出现反常现象。

3.2.3 外层 TiN_x 薄膜对复合膜可见光透射率的影响

在保持银膜的厚度为 16 nm、内层 TiN_x 薄膜的厚度为 8 nm、氮气流量为 55 cm^3/s ,当外层 TiN 薄膜的厚度分别为 8, 16, 24, 32, 40, 48 nm(分别对应样品 C1, C2, C3, C4, C5, C6)时复合膜的可见光透射率如图 6 所示。

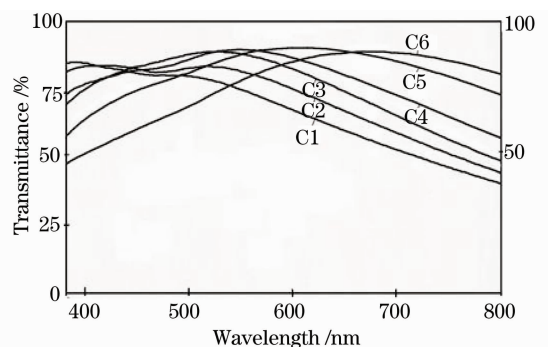


图 6 具有不同厚度的外层 TiN_x 薄膜复合膜的可见光透射率

Fig. 6 Visible transmittance of films under different thicknesses of outside TiN_x thin film

从图 6 可知,随着外层 TiN_x 薄膜厚度的增加,复合膜的透射谱在(380~450 nm)区的透射峰逐渐减弱并向长波方向移动。当厚度达到 48 nm 时,透射峰已很不明显。而在波长为(500~800 nm)区,当外层 TiN_x 薄膜的厚度小于 24 nm 时(样品 C3),

透射峰随厚度的增加而逐渐变大；当厚度大于 24 nm 时，透射峰峰值基本不变，只随着厚度的增加向长波方向移动。当厚度为 32 nm 时，透射谱在波长为 550 nm 处的可见光透射率达到最大值 83%（为所有光谱段各种膜厚样品之最大透射率），故外层 TiN_x 薄膜厚度为 32 nm 是最佳值。

关于外层 TiN_x 薄膜随厚度的增加透射峰向长波方向移动的原因，可以用单层膜的减反射原理解释，当薄膜厚度与折射率满足 $n \times d = \lambda/4$ ^[16] 时，由于实验只是改变 TiN_x 薄膜的厚度，其折射率 n 基本不变，故随着厚度 d 的增加， λ 逐渐增大，所以透射峰向长波方向移动。

3.2.4 内层 TiN_x 薄膜对复合膜可见光透射率的影响

在保持银膜的厚度为 16 nm 和外层 TiN_x 薄膜的厚度为 32 nm，内层 TiN_x 薄膜的厚度分别为 8, 16, 24, 32 和 40 nm（分别对应样品 D1, D2, D3, D4, D5）时复合膜的可见光透射率如图 7 所示。

由图可知，随着内层 TiN_x 薄膜厚度的增加，复合膜的可见光透射谱在（380~450 nm）区逐渐出现透射峰，当厚度达到 32 nm（样品 D4）时，已在短波区出现非常明显的透射峰。而在（500~800 nm）区的透射率峰值基本没有变化，只逐渐向长波方向移动。当厚度为 16 nm 时，在波长为 550 nm 处的透射率达到 85%（其它厚度的样品在 550 nm 处的透射率都小于 85%），因此内层 TiN_x 薄膜厚度达 16 nm 时为最佳值。

随着内层 TiN_x 薄膜厚度的增加，复合膜的透射谱逐渐变宽，当厚度达到 32 nm 时，对各波段的透射率都很高，对波谱的选择性减弱。且不同厚度的内层 TiN_x 薄膜的复合膜在 550 nm 处的透射率非常接近，说明内层 TiN_x 薄膜厚度对 550 nm 处的透射率影响没有外层 TiN_x 薄膜明显。

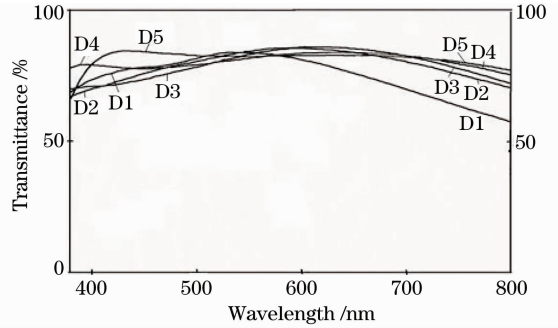


图 7 不同厚度的内层 TiN_x 薄膜下复合膜的可见光透射率

Fig. 7 Visible transmittance of films under different thicknesses of inside TiN_x thin film

综上所述，本实验条件下，当氮气流量为 55 cm³/s，Ag 膜厚度为 16 nm，外层和内层 TiN_x 薄膜分别为 32 nm 和 16 nm 时，复合膜在 550 nm 处有最高的可见光透射率。

3.3 复合膜的远红外反射率和辐射率

用傅里叶红外光谱仪测试了氮气流量为 55 cm³/s，复合膜各层厚分别为 TiN_x（16 nm）/Ag（16 nm）/TiN_x（32 nm）的样品在波长为 4~25 μm 范围内的反射率，图 8 为样品的远红外反射图谱。

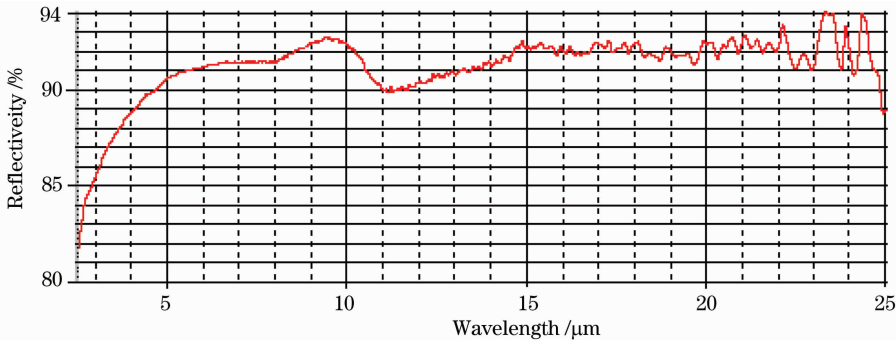


图 8 复合膜的远红外反射谱

Fig. 8 Far infrared reflective spectrum of multilayer film

从图中可以得出样品在远红外（4.5~25 μm）区的热反射率，根据公式求得 $R_n = \sum_{4.5 \mu m}^{25 \mu m} G_{\lambda} \rho_{\lambda} \approx 92\%$ ，复合膜对远红外的反射是由银膜和 TiN_x 薄膜共同贡献的。用 Durde 理论得出近似公式 $R_{IR} = (1 + 0.0053R_w)^{-2}$ ^[17] 可计算出银膜对远红外的反

射率（ R_{IR} 为中远红外反射率， R_w 为薄膜的方块电阻）。用四探针测试仪测出 16 nm 厚的银膜的方块电阻为 10.3Ω，可得银膜的远红外反射率 $R_{IR} = 89.9\%$ 。而复合膜的反射率为 92%，说明 TiN_x 薄膜对远红外的反射起来到了一定的作用。但由于本实验为使复合膜的可见光透射率达到一个较高的

值, TiN_x 薄膜的厚度都比较小,使其在对远红外的反射方面的作用不是很明显。

实验制备的样品校正发射率为 $\epsilon_n = 1 - R_n = 0.08$, 而 $\epsilon_n = 0.08$ 时系数 $(\epsilon_i/\epsilon_n) = 1.156$, 则标准辐射率 $\epsilon_i = \epsilon_n \times (\epsilon_i/\epsilon_n) = 0.0925$, 比国标 GB/T 18915.2-2002 关于离线低辐射玻璃的要求 ($\epsilon_i < 0.15$) 低 40%, 比现有市售单银低辐射玻璃的辐射率低 20% 以上^[18], 表明制备的 $\text{TiN}_x/\text{Ag}/\text{TiN}_x$ 低辐射复合膜具有优异的低辐射性能。

4 结 论

对 $\text{TiN}_x/\text{Ag}/\text{TiN}_x$ 复合膜的光学性能进行了研究, 研究结果表明: $\text{TiN}_x/\text{Ag}/\text{TiN}_x$ 复合膜中 Ag 膜以晶体形态存在, 而 TiN_x 薄膜为非晶态且表面有大量的 Ti-O 键, Ti-O 键的形成提高了复合膜的透射率; TiN_x 薄膜可提高复合膜的远红外反射率; 复合膜的可见光透射率随着氮气流量的增加变大, 随着 Ag 膜厚度的增加先增后减, 内层和外层 TiN_x 薄膜均使透射峰发生红移且都对峰值影响不大; 当氮气流量为 $55 \text{ cm}^3/\text{s}$, Ag 膜厚度为 16 nm, 外层 TiN_x 薄膜厚度为 32 nm, 内层 TiN_x 薄膜的厚度为 16 nm 时复合膜在 550 nm 处的可见光透射率达到 85%, 远红外反射率达到 92%, 辐射率为 0.0925, 表现出优异的低辐射性能。

参 考 文 献

- 1 Li Jinming, Cai Xun, Mao Jifang. $\text{TiO}_2/\text{Ag}/\text{TiO}_2$ nanomultilayer[J]. *Materials for Mechanical Engineering*, 2004, **28**: 34~37
李景明, 蔡 珣, 茅及放. $\text{TiO}_2/\text{Ag}/\text{TiO}_2$ 纳米多层膜的研究[J]. *机械工程材料*, 2004, **28**: 34~37
- 2 Zhang Qifeng, Wu Jinlei. Influence of light intensity on internal filed-assisted photoemission characteristics of Ag-BaO thin film[J]. *Chinese J. Semiconduction*, 2000, **21**(12): 1184~1186
张琦峰, 吴锦雷. 入射光强对 Ag-BaO 薄膜内场助光电发射特性的影响[J]. *半导体学报*, 2000, **21**(12): 1184~1186
- 3 A. Kloppe, W. Kriegseis, B. K. Meyer *et al.*. Dependence of the electrical and optical behaviour of ITO-silver-ITO multilayers on the silver properties[J]. *Thin Solid Films*, 2000, **365**(1): 139~146
- 4 G. Leftheriotis, P. Yianoulis, D. Patrikios. Deposition and optical properties of optimized ZnS/Ag/ZnS thin films for energy saving applications[J]. *Thin Solid Films*, 1997, **306**(1): 92~97
- 5 K. H. Choi, J. Y. Kim, Y. S. Lee *et al.*. ITO/Ag/ITO multilayer films for the application of a very low resistance

- transparent electrode[J]. *Thin Solid Film*, 1999, **341**(1): 152~155
- 6 H. Z. Durusoy, O. Duyar, A. Aydinli. Influence of substrate temperature and bias voltage on the optical transmittance of TiN films[J]. *Vacuum*, 2003, **70**: 21~28
- 7 C. Mendibide, P. Steyer. Formation of a semiconductive surface film on nanomultilayered TiN/CrN coatings and its correlation with corrosion protection of steel[J]. *Surf Coat Tech*, 2005, **200**: 109~112
- 8 S. R. Kurtz, R. G. Gordon. Chemical vapor deposition of titanium nitride at low temperature[J]. *Thin Solid Films*, 1986, **140**: 277~290
- 9 Zheng Pengfei, Zhao Gaoling, Zhang Tianbo *et al.*. Study on the Titanium nitride used as a new energy saving coating glass[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2007, **52**(9): 1091~1093
郑鹏飞, 赵高凌, 张天播 等. 氮化钛作为新型节能玻璃涂层的研究[J]. *科学通报*, 2007, **52**(9): 1091~1093
- 10 S. Logothetidis, I. Alexandrou, S. Kokkou. Optimization of TiN thin films growth with in situ monitoring: the effect of bias voltage and nitrogen flow rate [J]. *Surface and Coatings Technology*, 1996, **80**: 66~71
- 11 Peng Donggong, Wu Yonggang, Jiao Hongfei *et al.*. Design of narrowband high-reflection filter coating with wide stop band[J]. *Acta Optica Sinica*, 2008, **28**(5): 1001~1006
彭东功, 吴永刚, 焦宏飞 等. 宽截止窄带高反射滤光膜设计[J]. *光学学报*, 2008, **28**(5): 1001~1006
- 12 Zhang Deheng, Xu Zhaofang, Li Boxun. Study on optical property of DLC/Ag/DLC multilayer films [J]. *Acta Optica Sinica*, 2008, **28**(10): 2031~2035
张德恒, 徐照方, 李伯勋. DLC/Ag/DLC 复合多层薄膜光学性能 [J]. *光学学报*, 2008, **28**(10): 2031~2035
- 13 Tang Jinfa, Gu Peifu, Liu Xu. *Modern Optical Thin Films Technology*[M]. Hangzhou: Zhejiang University Press, 2006. 242~243
唐晋发, 顾培夫, 刘 旭 等. *现代光学薄膜技术*[M]. 杭州: 浙江大学出版社, 2006. 242~243
- 14 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
黄佳木, 徐成俊. 氮流量对磁控溅射法制备氮化钛薄膜的光学性能的影响[J]. *光学学报*, 2005, **25**(9): 1293~1296
- 15 Jiang Ping, Xu Zhizhong. *Solid Physics Concise Course*[M]. Shanghai: Fudan University Press, 2000
蒋 平, 徐至中. *固体物理简明教程*[M]. 上海: 复旦大学出版社, 2000
- 16 Lin Yongchang, Lu Weiqiang. *Theory of Optical Film*[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 1990. 115~120
林永昌, 卢维强. *光学薄膜原理*[M]. 北京: 国防工业出版社, 1990. 115~120
- 17 G. Frank, E. Kauer, H. Kostlin. Transparent heat-reflecting coatings based on highly doped semiconductors[J]. *Thin Solid Films*, 1981, **77**: 107~117
- 18 Liu Zhihai, Li Chao. *Application of Low-E glass*[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006. 94~95
刘志海, 李 超. *低辐射玻璃及其应用*[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006. 94~95