

doi: 10.3788/gzxb20124110.1247

不同氧气流量对直流磁控溅射 TiO₂ 薄膜的影响

樊晓娟, 赖珍荃, 李睿

(南昌大学 物理系, 南昌 330031)

摘 要: 采用直流反应磁控溅射法, 以高纯 Ti 为靶材, 高纯 O₂ 为反应气体, 制备了 TiO₂ 薄膜. 研究了氧气流量对薄膜结晶取向、表面形貌和光学性能的影响. 研究发现, TiO₂ 薄膜主要呈锐钛矿 TiO₂ (101) 择优取向, 当氧气流量较小时, 薄膜中还含有金属 Ti (100), 氧气流量较大时, 薄膜含 TiO₂ (101) 和 TiO₂ (004), 成多晶态; 薄膜的粗糙度和颗粒大小都随氧气流量的增大而增大; 薄膜在 400~1 100 nm 可见-近红外波段有较高的透射率并且其吸收峰随着氧气流量的增大而红移, 当氧气流量为 5 sccm 时, 平均透射率最高.

关键词: TiO₂ 薄膜; 直流磁控溅射; 氧气流量; 透射率

中图分类号: O469

文献标识码: A

文章编号: 1004-4213(2012)10-1247-4

0 引言

TiO₂ 薄膜具有优异的物理和化学性质, 正受到越来越多的关注. 它因其催化活性高、对人体无毒害、不发生光腐蚀、有很强的氧化性和还原性而被广泛应用在光催化领域^[1-3]. 另外它在 400~1 100 nm 可见-近红外光区具有高透射率和 2.2~2.7 的高折射率, 而在红外波段具有高的反射率, 是一种非常重要的光学薄膜, 正在被越来越多的应用在减反射薄膜、干涉滤波片和薄膜光波导^[4-6]等领域, 特别是近些年来它作为一种最有前景的硅太阳能电池减反膜^[7], 对太阳能光电转换效率的提高起着至关重要的作用.

制备 TiO₂ 薄膜的方法很多, 有化学气相沉积法、溶胶-凝胶法、电子束激发沉积法、分子束外延法、磁控溅射法等. 目前国内研究多采用溶胶-凝胶法^[8], 它操作工艺简单易行, 但制备出来的薄膜不够均匀致密、附着力差、膜层易脱落, 而用磁控溅射法^[9]制备的薄膜可以解决这些问题, 并且它的沉积速率高、膜厚可控、装置性能稳定、可以大面积生产, 因此在减反射薄膜、多层光学薄膜、光波导等方面的应用有着明显的优势.

在磁控溅射法制备薄膜的工艺中, 基底温度、溅射电流、溅射气压和反应气体比例等都对薄膜性能有很大影响. 本文利用直流(Direct Current, DC)磁控溅射法制备薄膜, 在不同氧气流量的情况下对薄

膜进行了分析.

1 实验

1.1 实验方法

用 CKJ-500D 型多靶磁控溅射镀膜机制备 TiO₂ 薄膜样品. 实验以高纯钛靶(99.995%)为溅射靶材, 高纯 Ar 和 O₂ (纯度均为 99.999%) 分别为溅射气体和反应气体, 单面抛光 Si(p-111) 片和载玻片(用以测试透射率)为衬底. 先后用氢氟酸(载玻片除外)、丙酮、无水乙醇、去离子水将衬底在超声波清洗机中各清洗 8 min, 烘干后快速放入真空腔中, 用机械泵分子泵抽真空 2 h, 当腔体气压达到极限 5.0×10^{-4} Pa 后, 先通 Ar 预溅射 30 min 以除去靶表面氧化物(辉光从粉红变成淡蓝色说明氧化物已去除), 之后再通入氧气正式溅射, 具体工艺参量如表 1.

表 1 DC 磁控溅射法沉积 TiO₂ 薄膜的基本工艺参量
Table 1 The craft of TiO₂ thin films deposited by DC sputtering

Craft of DC sputtering	Parameters
Substrate-target distance/mm	80
Deposition time/h	1
Substrate temperature/(°C)	500
Argon gas flow/sccm	30
Sputtering current/A	0.5
Sputtering pressure/Pa	0.6

通过只改变氧气流量, 分别为 2、5、10、15 sccm, 得到不同条件下的 TiO₂ 薄膜. 薄膜沉积

基金项目: 中国科学院红外物理重点实验室开放基金(No. 201005)和江西省教育厅科技项目(No. GJJ10380)资助

第一作者: 樊晓娟(1986-), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为光伏物理. Email: muxiaojuan@126.com

导师(通讯作者): 赖珍荃(1963-), 男, 教授, 主要研究方向为光电功能材料. Email: zqlai@ncu.edu.cn

收稿日期: 2012-06-12; **修回日期:** 2012-07-06

后,在各个工艺参量下各选一块放入马弗炉中 500° 下退火两小时以便测定其 X 射线衍射 (X-Ray Diffraction, XRD).

1.2 测试方法

采用 Bede-D1 型 X 射线衍射仪对样品进行物相分析,其X射线衍射源为 CuKα(λ=0.154 056 nm), 电流为 40 mA,加速电压为 40 kV,扫描方式为 θ/2θ 的步进扫 0.02°,扫描范围(10~80)°,停留时间 0.1 s/step. 采用上海爱建纳米 AJ-III 型原子力显微镜 (Atomic Force Microscope, AFM) 在 1 000×1 000 nm² 范围内扫描薄膜表面形貌,分析其颗粒尺寸、表面粗糙度. 用 UV762 型双光束紫外-可见分光光度计测定波长范围为 200~1 100 nm 的透射率.

2 实验结果与讨论

2.1 薄膜晶向分析

图 1 是氩气流量为 30 sccm,氧气流量分别为 2、5、10、15 sccm 的情况下在单晶硅上生长的 TiO₂ 薄膜经 500°退火两小时后的 XRD 图.

从图中可以看出,所有样品都在 2θ=28.4° 出现了 Si(111) 衍射峰和在 2θ=25.3° 出现了锐钛矿相 TiO₂(101) 衍射峰,出现 Si(111) 衍射峰的原因是 X 射线的穿透能力强,以致于穿透了硅基底造成的. 进

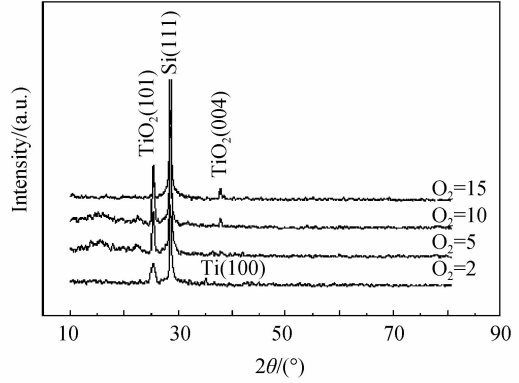


图 1 TiO₂ 薄膜的 XRD 图
Fig. 1 The XRD pattern of TiO₂ thin films

一步发现在氧气流量较小仅为 2 sccm 时,还在 2θ=35.1° 出现了 Ti(100) 衍射峰,这是因为氧气流量较少,没有足够的氧与钛发生反应,薄膜处于氧控制阶段,沉积速率较高,溅射能量也较大,Ar⁺ 轰击出来的钛原子来不及与氧气发生反应就直接沉积在硅基底上. 随着氧气的增大,存在充足的氧与钛反应,使得 TiO₂ 晶粒得以生长, TiO₂(101) 择优取向明显. 当氧气流量继续增大时,极易与靶材发生氧化反应,从而在基底表面形成多晶态薄膜,并且在 2θ=37.8° 出现锐钛矿相 TiO₂(004) 衍射峰.

2.2 表面形貌分析

图 2(a)~(d) 分别为氩气流量为 30 sccm, 氧气

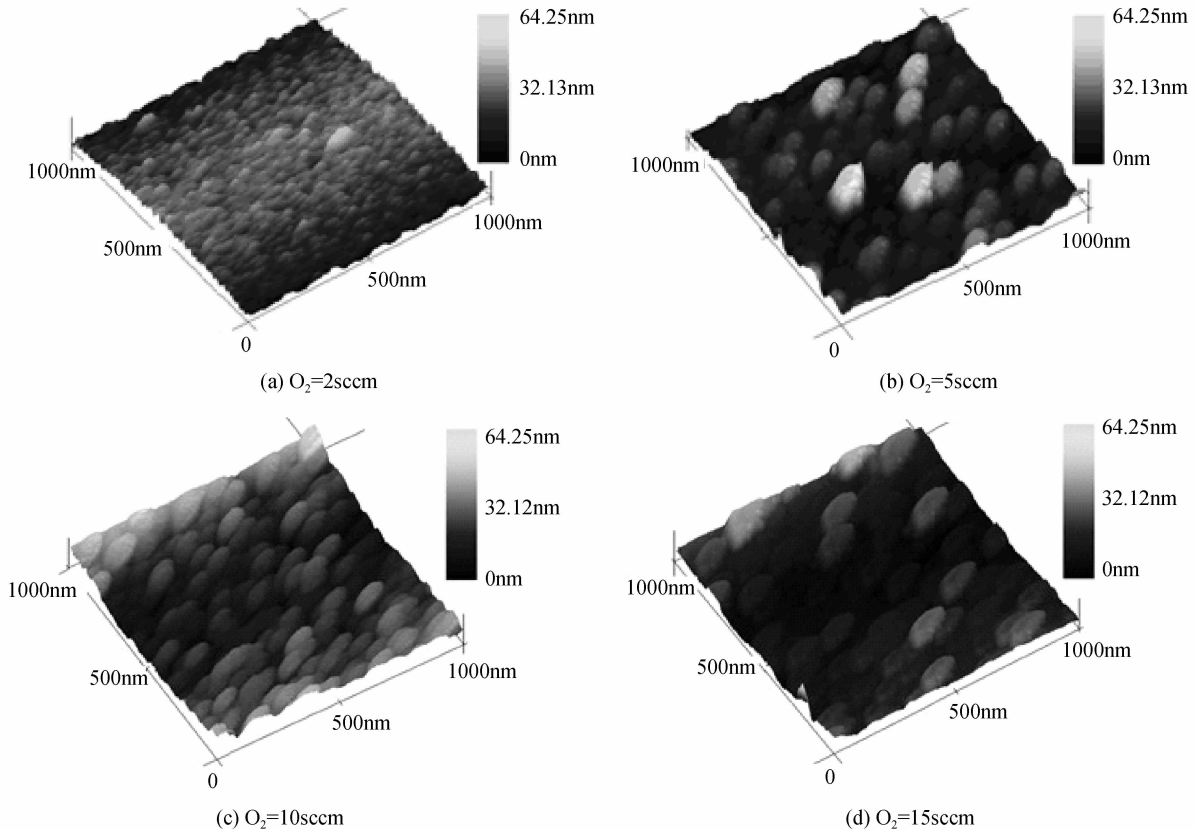


图 2 TiO₂ 薄膜的 AFM 图
Fig. 2 The AFM pattern of TiO₂ thin film

流量为 2、5、10、15 sccm 的情况下在单晶硅上生长的 TiO₂ 薄膜的 AFM 图. 通过软件分析(表 2)可知: 随着氧气与氮气流量比的增大, TiO₂ 薄膜表面形貌发生了明显变化, 薄膜的表面粗糙度和颗粒大小都随氧气浓度的增大而逐渐增大, 当氧气流量为 2 sccm 时表面粗糙度最小为 9.393 nm, 而当氧气流量为 15 sccm 时表面粗糙度最大为 22.210 nm. 从图中看出 TiO₂ 薄膜生长行为在氧气流量为 5 sccm 时出现转变, 表明存在控制薄膜生长的临界 O₂ 分压. 在 O₂ 分压达到临界值之前, Ti、O 化合过程中 Ti 过量, 薄膜处于 O 控制生长阶段, 而氧含量决定着成膜速率, 低氧条件下成膜速率较快, 沉积离子没有充足弛豫时间寻找低能位置, 成核随机性大, 导致成核密度增加而晶粒尺寸较小. 而氧分压达到临界值后, Ti、O 化合过程中 O 过量, 此时成膜空间中氩气相对减少, 溅射产率降低, Ti 含量较低, 成核的驱动力较小, 使得薄膜临界成核尺寸较大, 但变化较小, 薄膜表面颗粒密度及尺寸基本处于稳定状态. 当氧气含量过高时, 沉积速率较低, 沉积离子有充足的弛豫时间寻找低能位置, 导致成核密度降低, 晶粒尺寸增加. 这与文献[10]研究类似.

表 2 不同氧气流量沉积的 TiO₂ 薄膜表面均方粗糙度和颗粒大小

Table 2 The mean square roughness and particle size of TiO₂ thin films deposited in different O₂ flow rate

Sample No.	Oxygen gas flow	Mean square roughness/(rms · nm ⁻¹)	Particle size/nm
A	2	9.393	30.653
B	5	19.025	87.162
C	10	19.395	90.013
D	15	22.210	102.801

2.3 光学性能分析

透射率是薄膜光学性能的一个重要性能指标, 本文采用紫外分光计对玻璃基底上生长的 TiO₂ 薄膜在 200~1 100 nm 范围进行了测试分析, 其结果如图 3 所示, 其 a、b、c、d 分别为氧气流量是 2、5、10、15 sccm 时的透射率. 从图中可以看出, 薄膜在可见光波段有较强的透射率, 并且透射率的大小与氧气流量的多少有很大的关系. 我们知道, 电磁辐射在界面上的行为可以用麦克斯韦方程 $R = 1 - \sqrt{8\omega\epsilon_0/\sigma}$ 来描述, 其中 R 为反射率, ω 为电磁辐射圆频率, ϵ_0 为真空介电常量, σ 为材料电导率. 可见, 在可见-近红外光区, 反射率取决于薄膜电导率, 电导率越大, 反射率越大, 透射率越小. 当氧气流量为 2 sccm 时, 薄膜中含有大量的钛原子, 电导率大, 因此透射率较小, 经分析可知薄膜在 400~1 100 nm 可见-近红外光区平均透射率仅为 43.76%, 370 nm

处透射率最大为 54.06%; 当氧气流量增大时, 有足够的氧与钛发生反应生成 TiO₂, 电导率变小, 透射率增强. 分析发现, 当氧气流量为 5 sccm 时, 薄膜在 400~1 100 nm 可见-近红外光区平均透射率为 77.02%, 411 nm 处为最大透射率 86.71%; 当氧气流量为 10 sccm 时, 平均透射率为 71.04%, 423 nm 平均透射率为 71.50%, 433 nm 处为最大透射率 89.44%. 可见在氧气流量变大时存在临界值使薄膜透射率最大, 并且发现吸收峰呈现红移趋势, 这是由于氧气流量变大时, 晶粒团簇变大, 基于晶粒的尺寸效应, 薄膜的禁带宽度随晶粒的增大而减小, 致使吸收峰向长波方向移动, 表现为红移^[11]. 另外发现在波长低于 400 nm 附近, 透射率急剧下降, 这是 TiO₂ 在紫外波段的带间跃迁吸收而引起的.

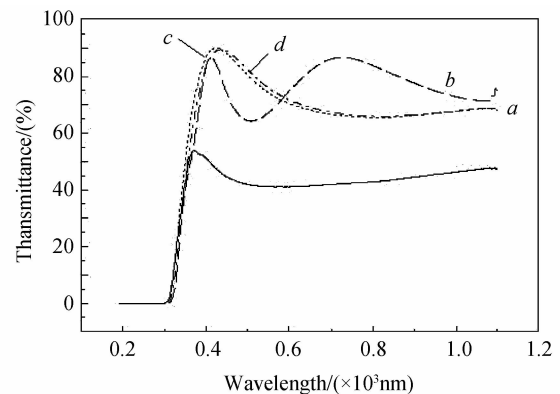


图 3 TiO₂ 薄膜的透射率

Fig. 3 The transmittance of TiO₂ thin films

3 结论

1) TiO₂ 薄膜主要呈锐钛矿 TiO₂ (101) 择优取向, 当氧气流量较小时, 薄膜中含有金属 Ti, 当氧气流量较大时, 薄膜呈多晶态.

2) TiO₂ 薄膜表面的均方根粗糙度和颗粒大小都随氧气流量的增大而增大, 氧气流量为 5 sccm 是生成光滑致密 TiO₂ 薄膜的临界值.

3) TiO₂ 薄膜在可见-近红外光区有很高的透射率, 当氧气流量较小时平均透射率仅有 43.76%, 而随着氧气流量变大透射率则明显提高, 并且吸收峰红移, 当氧气流量为 5 sccm 时, 可见-近红外波段平均透射率最高达 77.02%.

参考文献

- [1] DUMITRIU D, BALLY A R, BALLIF C, *et al.* Photocatalytic degradation of phenol by TiO₂ thin films prepared by sputtering [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2000, **25**(25): 83-92.
- [2] HU An-ming, ZHANG Xu, PNEG Peng, *et al.* Hydrothermal growth of free standing TiO₂ nanowire membranes for photocatalytic degradation of pharmaceuticals [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, **189**(1): 278-285.

- 胡安明,张旭,彭鹏,等.光催化降解制药独立的二氧化钛纳线膜的水热法生长[J].*有害物质*,2011,**189**(1): 278-285.
- [3] ZHENG Zi-yao, WANG Zhu, LI Chun-ling, *et al.* Magnetron sputtering deposition Low-E film and AFM analysis [J]. *Semiconductor Optoelectronic*, 2005, **26**(5): 418.
郑子尧,王柱,李春领,等.磁控溅射法沉积低辐射膜及 AFM 分析[J].*半导体光电*,2005,**26**(5): 418.
- [4] HARIZANOVA A, KOUTZAROVA T. Preparation and characterization of ZnO-TiO₂ films obtained by sol-gel method [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2011, **357**(15): 2840-2845.
- [5] MUN K S, ALVAREZ S D, CHOI W Y, *et al.* A stable, label-free optical interferometric biosensor based on TiO₂ nanotube arrays[J]. *ACS Nano*, 2010, **4**(4): 2070-2076.
- [6] DHOLAM R, PATEL N, MIOTELLO A. Efficient H-2 production by watersplitting using indium-tin-oxide/V-doped TiO₂ multilayer thin film photocatalyst [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011, **36**(11): 6519-6528.
- [7] LI Li, ZHANG Gui-you, CHEN Ren-jie, *et al.* Dye-sensitized solar cell and TiO₂ thin film materials research progress[J]. *Functional Materials*, 2008, **11**(39): 1765-1769.
李丽,张贵友,陈人杰,等.染料敏化太阳能电池及 TiO₂ 薄膜材料研究进展[J].*功能材料*,2008,**11**(39): 1765-1769.
- [8] CHANTAL G, BERNARD B, CEDRIC D, *et al.* Physicochemical properties and photocatalytic activities of TiO₂-films prepared by sol-gel methods[J]. *Applied Catalysis Environmental*, 2002, **39**(4): 331-342.
- [9] SHI Zhong-bing, TONG Hong-hui, ZHAO Jia-xue, *et al.* Optimized design of the magnetic field of magnetron sputtering rectangular target[J]. *Vacuum and Cryogenics*, 2004, **10**(2): 112-116.
石中兵,童洪辉,赵嘉学,等.磁控溅射矩形靶磁场的优化设计[J].*真空与低温*,2004,**10**(2): 112-116.
- [10] LANG Ming, JIANG Hong, XU Hong-wen, *et al.* Partial pressure of oxygen prepared by magnetron sputtering film and its photocatalytic performance[J]. *Glass*, 2004, **174**(3): 6-9.
郎明,姜宏,徐鸿文,等.氧分压对磁控溅射法制备薄膜及其光催化性能的影响[J].*玻璃*,2004,**174**(3): 6-9.
- [11] ZHENG S K, WANG T M, XIANG G, *et al.* Photocatalytic activity of nanostructured TiO₂ thin films prepared by DC magnetron sputtering method[J]. *Vacuum*, 2001, **62**(4): 361-366.

Influence of the Oxygen Flow on TiO₂ Thin Films Prepared by DC Magnetron Sputtering

FAN Xiao-juan, LAI Zhen-quan, LI Rui

(Department of Physics Nanchang University, Nanchang 330031, China)

Abstract: TiO₂ thin films were prepared by DC reactive magnetron sputting using high purity Ti as the targets and high O₂ as the reaction gas. The influence of the oxygen flow on the film crystalline orientation, surface morphology and optical properties were studied. The results show that the TiO₂ films is anatase TiO₂ (101) preferred orientation; when the oxygen flow rate is small, the film also contains metal Ti(100); when the oxygen flow was larger, the films containing TiO₂ (101) and (004) into a polycrystalline state; the roughness and particle size of the films increases with oxygen flow; film visible-near-infrared bands have a higher transmission rate and the absorption peak increases with the oxygen flow in the 400~1 100 nm redshift; when oxygen flow 5 sccm, the average transmission is largest.

Key words: TiO₂ thin films; DC magnetron sputting; Oxygen flow; Thansmittance