

磁控溅射法沉积 TiO_2 低辐射膜及 AFM 分析

郑子尧¹, 王 柱¹, 李春领², 赵青楠²

(1. 武汉大学 物理科学与技术学院, 湖北 武汉 430072; 2. 武汉理工大学, 湖北 武汉 430072)

摘要: 用直流反应磁控溅射法在玻璃基片上, 在不同氧分压条件下制备了一组 TiO_2 低辐射薄膜样品。用原子力显微镜(AFM)观察了不同制备条件下得到的 TiO_2 薄膜样品的表面形貌, 并测量了它们的红外透过率, 发现随着氧分压上升, 薄膜晶粒长大, 红外透射率降低。

关键词: 直流反应磁控溅射; 低辐射膜; 原子力显微镜

中图分类号: TB303 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-5868(2005)05-0418-03

AFM Analysis on TiO_2 Low-E Thin Films Deposited by Magnetron Sputtering

ZHENG Zi-yao¹, WANG Zhu¹, LI Chun-ling², ZHAO Qing-nan²

(1. Dept. of Physics, Wuhan University, Wuhan 430072, CHN;

2. Wuhan University of Technology, Wuhan 430072, CHN)

Abstract: TiO_2 thin films were grown on glass substrate by DC reactive magnetron sputtering at different oxygen partial pressure. The morphology of TiO_2 thin films deposited under various sputtering conditions were observed by using AFM, and optical transmittance spectra of TiO_2 thin films were measured. The results show that the TiO_2 thin films deposited under the higher oxygen pressure have the bigger crystallites and the lower infrared transmissivity.

Key words: DC reactive magnetron sputtering; low-emissivity films; AFM

1 引言

低辐射镀膜玻璃表面镀有一层低辐射膜。所谓低辐射膜指的是在可见光区高透射, 在红外区高反射的薄膜材料。低辐射膜大致有 4 种形式^[1]: (1) 足够薄的金属膜; (2) 金属系多层膜; (3) 宽带隙高掺杂半导体膜; (4) 导电微光栅。其中最常见的是第 2, 第 3 两种。

宽带隙高掺杂半导体膜, 如 TiO_2 、 In_2O_3 、 SnO_2 和 ITO 等都能用做低辐射膜。其中 TiO_2 膜是一种比较优良的光学镀膜材料, 其折射率高, 稳定性好^[2]。 TiO_2 膜的优良性能使其在光学膜中的应用前景十分乐观, 它的透明区为 400~1 000 nm。而在红外波段, TiO_2 具有高的反射率和稳定的化学特性, 所以 TiO_2 膜广泛地用作红外反射膜。

我们使用直流反应磁控溅射制备 TiO_2 薄膜。磁控溅射具有制备工艺简单、成本低等优点, 已成为制备透明导电薄膜的主要方法之一。

原子力显微镜(AFM)^[3] 由于具有很高的空间分辨能力, 样品表面不需要特殊处理等优点而广泛应用于薄膜和表面微结构的分析。本文应用 AFM 观察不同制备条件下得到的 TiO_2 薄膜的表面形貌, 希望找出它们与薄膜性质的联系。

2 实验

2.1 薄膜制备与透射率测量

使用直流反应磁控溅射法制备 TiO_2 薄膜。基底为玻璃片。靶材为金属 Ti($\phi 56 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$, 纯度大于等于 99.9%)。靶材与基底间的距离是 10 cm。

溅射气体是 Ar(纯度大于等于 99.99%, 压强恒定为 0.6 Pa), 反应气体是 O_2 (纯度大于等于

99.95%, 压强为 0.2~0.6 Pa)。用普通气体流量计控制氧气与氩气的流量, 以此控制各气体分压。

制备了一组 4 个样品, 制备条件见表 1。

用分光光度计测量制备好的样品在可见光区及近红外区的透射率。

表 1 制备 TiO₂ 薄膜的磁控溅射条件

	O ₂ 分压/Pa	Ar 分压/Pa	溅射电流 I/A	沉积时间 t/min
样品 1	0.2	0.6	0.6	40
样品 2	0.3	0.6	0.6	40
样品 3	0.4	0.6	0.6	40
样品 4	0.6	0.6	0.6	40

2.2 原子力显微镜(AFM)观察

本文用岛津 SPM-9500J3 型原子力显微镜 (AFM) 观察 TiO₂ 薄膜的表面, 成像模式是轻敲式工作模式 (Tapping mode)^[4]。AFM 针尖是 NANOSENSORS 的硅针尖, 型号: NCHR-20。硅悬臂的弹性常数是 40±5 N/m; 谐振频率是 350±5 kHz。

将样品切割成 8 mm×8 mm 左右的大小, 表面用丙酮清洗干净, 用双面胶固定在钢制样品垫上, 再放置在样品台上 (磁铁固定) 进行扫描。扫描范围 1 μm×1 μm, 测定点数 512×512, 扫描频率 1 Hz。

扫描在大气中进行, 保持室内安静、干燥和恒温。

3 结果与讨论

图 1 给出了 TiO₂ 薄膜样品在可见光区及近红外区的透射率。

从图 1 可看出, 薄膜在红外区的透射率随着 O₂ 分压的增加而下降, 即红外反射率随 O₂ 分压的增加而上升。

我们知道, 电磁辐射在界面上的行为可以用麦克斯韦电磁场方程来描述, 在低频近似下有

$$R = 1 - \sqrt{\frac{8\omega\epsilon_0}{\sigma}}$$

式中: R 为反射率, ϵ_0 为真空中的介电常数, ω 为电磁辐射的圆频率, σ 为材料的电导率。从此式可以看出, 在红外区, 反射率 R 取决于薄膜的电导率 σ , σ 越大, R 越大。由此, O₂ 分压 P_2 会影响薄膜的电导率 σ , O₂ 分压上升, σ 增大。

通常, 纯 TiO₂ 是 N 型半导体, 材料本身固有阻

值较大 (大于 $10^8 \Omega$)^[5]。不同的 O₂ 分压可能导致反应非化学计量产物。而当 TiO₂ 为非化学计量 (用 TiO_{2-x} 表示) 时, 往往会存在氧空位和间隙钛离子缺陷, 增加了导电电子数, 从而降低了材料的固有阻值, 使材料半导化^[6]。

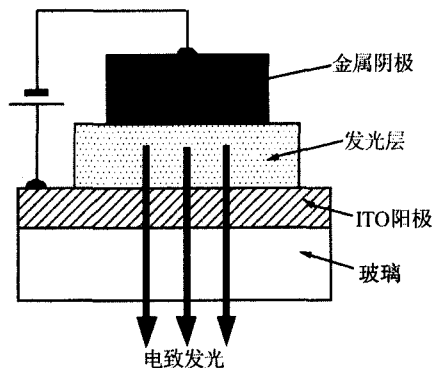


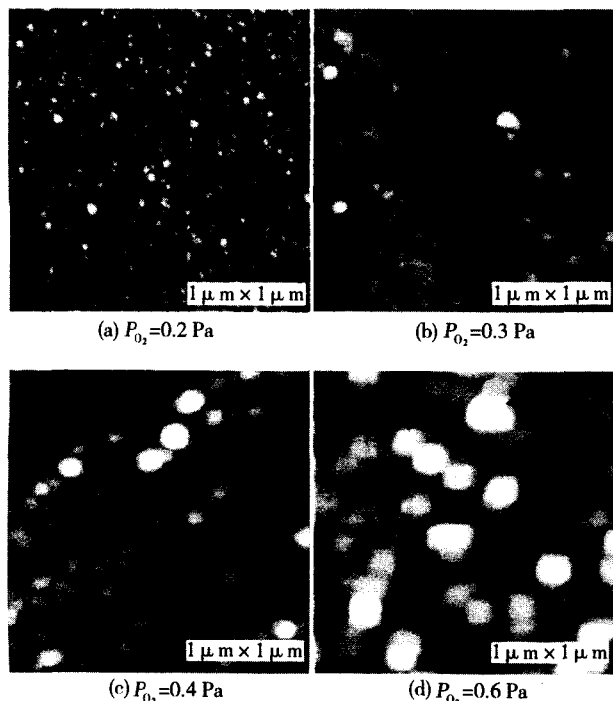
图 1 TiO₂ 薄膜的透射率

本实验的氩分压是一定的, 当氧分压较低时, 溅射气压也较低, 溅射离子到达基板前受到气体粒子碰撞的几率较小, 所含有能量较大, 此时反应可能比较彻底, 非化学计量的比例小, 薄膜中的氧空位较少, 薄膜方块电阻较大, 导电性能较差, σ 较小, 红外反射率 R 较低; 当氧分压升高时, 溅射气压也升高, 溅射离子到达基板前受到气体粒子碰撞的几率较大, 所含有能量减小。这可能导致氧化不充分, 样品含有一定量的金属成分 (间隙钛离子), 薄膜中的氧空位较多, 薄膜方块电阻较小, 导电性能较好, σ 较大, 红外反射性能变好。

本实验的氧分压为 0.2~0.6 Pa, 这是相当大的 (大大超过了 50 mPa), 应该有足够的氧进行反应。反应充分与否和反应粒子的能量大小相关。另外, 薄膜晶形变化可以影响载流子浓度: 薄膜晶形改善, 晶粒长大, 从而使晶界区变小, 变薄, 晶界势垒降低, 有利于载流子的输运, 使得载流子迁移率上升, 薄膜的电导率增大, 进而影响红外透射率。晶界势垒与电性能的关系是: $n_{\text{Hall}} = n \exp(-\Phi_B/kT)$ ^[7], 式中 n_{Hall} 为载流子迁移率, N 是载流子浓度, Φ_B 为晶界势垒高度。

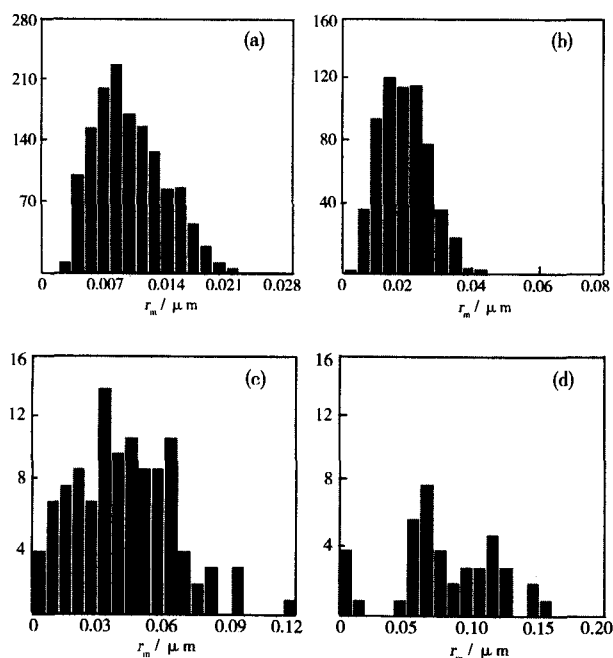
图 2(a)~(d) 给出了样品 1~4 的表面形貌。

从图 2 可以明显看出, 样品 1 的晶粒很小, 排列较均匀; 样品 2 的晶粒开始长大, 但还不明显, 排列开始不均; 样品 3 的晶粒已明显长大, 但颗粒大小很不均匀, 而且颗粒之间生长不紧密, 表面不平坦; 样品 4 的晶粒较大, 颗粒大小均匀, 晶形改善。

图2 TiO₂ 薄膜的 AFM 图像

样品 1~4 的晶粒是依次增大的。这与它们的红外透射率依次减小是吻合的。

图 3(a)~(d) 分别是样品 1~4 的颗粒大小分布。横轴是颗粒的平均粒径 r_m , 纵轴是颗粒粒径的分布数量。需要说明的是, 这里所说的粒径不是颗粒的真实粒径, 只是一个相对大小分布。这是因为

图3 TiO₂ 薄膜的颗粒大小分布

AFM 针尖的退卷积效应对纳米粒子的粒径有放大作用^[8]。

从上面我们可以看到晶粒随 O₂ 分压的增加而长大, 这可能是因为氧分压上升, 溅射气压也上升, 阴极(靶)的热辐射增强, 基板温度上升, 导致薄膜晶粒长大, 进而影响薄膜的电导率。

4 结论

用 AFM 研究 TiO₂ 低辐射薄膜的表面形貌显示: 用反应磁控溅射法制备 TiO₂ 低辐射薄膜, 溅射气体中的氧分压上升, 可能导致氧空位增加, 薄膜的电导率增大, 红外透射率下降。同时, 氧分压上升还可能使薄膜晶粒长大, 同样使电导率增大, 降低红外透射率。

参考文献:

- [1] Shacefer C, Brauer G, Szczybowski J. Low emissivity coatings on architectural glass [J]. Surface and Coatings Technol., 1997, 93: 37-45.
- [2] 孟宪权, 王 君, 何 磊, 等. TiO₂ 薄膜的制备及结构研究 [J]. 半导体学报, 1999, 20(5): 395-399.
- [3] Binning G, Quate C F, Gerber Ch. Atomic force microscopy [J]. Phys. Rev. Lett., 1986, 56: 930.
- [4] Prater C B, Maivald P G, Kjoller K J, et al. Tapping Mode™ Imaging Applications and Technology [DB/OL]. <http://www.veeco.com/appnotes/AN04-TM-GEN.pdf>, (1998).
- [5] Katayama K, Akiba T. Rutile humidity sensors [J]. Chemical Sensors, 1983, (1): 437-440.
- [6] 曲宝涵, 马传利, 杨爱萍. TiO₂ 材料的半导化机理探讨 [J]. 郑州轻工业学院学报(自然科学版), 2000, (15): 99-101.
- [7] 曲喜新. 薄膜物理 [M]. 上海: 上海科技出版社, 1986. 63.
- [8] 吕维刚, 力虎林, 杨得全, 等. 纳米颗粒材料表面形貌结构 AFM 表征中针尖干扰的修正与评价 [J]. 物理, 2000, 29 (4): 237-241.

作者简介:

郑子尧(1979—), 男, 硕士生, 主要从事半导体材料性质及表面结构研究。

E-mail: zhengzigao_bill@tom.com