

磁控溅射法制备 $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ 紫外吸收薄膜

周学东,倪佳苗,赵修建,杨 晟,龚勇宏,彤建娜

(武汉理工大学硅酸盐工程中心教育部重点实验室,武汉 430070)

摘 要: 采用射频磁控溅射在玻璃基片上沉积具有紫外吸收 $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ 混和薄膜。通过制备一系列不同物质的量浓度比的 $n(\text{CeO}_2)/n(\text{TiO}_2)$ 靶材(1.0 0.0, 0.90 0.10, 0.80 0.20, 0.70 0.30, 0.60 0.40, 0.50 0.50, 0.40 0.60, 0.30 0.70, 0.20 0.80, 0.10 0.90, 0 1.0), 研究其紫外吸收性能最佳的物质的量浓度比。 TiO_2 加入 CeO_2 后, 改变 CeO_2 的结晶状态并提高 UV 吸收。采用 Raman 和 XPS 表征薄膜的特性, 物质的量浓度比值在 $n(\text{CeO}_2)/n(\text{TiO}_2) = 0.5/0.5, 0.6/0.4$ 时, 薄膜为非晶态, 并具有高的紫外吸收(98%)和可见光透过率(70%~80%); XPS 分析表明薄膜存在 Ce^{4+} , Ce^{3+} 和 Ti^{4+} 。

关键词: $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ 薄膜; UV 吸收; 磁控溅射

中图分类号: O 484

文献标志码: A

文章编号: 1671-4431(2006)01-0007-03

Preparation of $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ Thin Films for UV Absorbing by RF Sputtering

ZHOU Xue-dong, NI Jia-miao, ZHAO Xiu-jian, YANG Sheng, GONG Yong-hong, RONG Jian-na

(Key Laboratory for Silicate Material Science and Engineering of Ministry of Education, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract: Ultraviolet ray (UV) absorbing coating consisting of a complex oxide of cerium and titanium was deposited on glass substrates by RF sputtering. These films were deposited at different molar ratio $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ targets of CeO_2 to TiO_2 (1.0 0.0, 0.90 0.10, 0.80 0.20, 0.70 0.30, 0.60 0.40, 0.50 0.50, 0.40 0.60, 0.30 0.70, 0.20 0.80, 0.10 0.90, 0 1.0). Addition of TiO_2 to CeO_2 changed the crystallinity and coordination state of CeO_2 and improved UV absorption. These films were characterized by Raman spectroscopy, and X-ray photoelectron spectroscopy and spectrometer. The amorphous phases composed of $n(\text{CeO}_2)/n(\text{TiO}_2)$ (0.6 0.4, 0.5 0.5) played an important role in absorbing UV (98%) with high visible light (70%~80%). XPS analysis indicated that tetravalent Ce^{4+} , Ti^{4+} and trivalence Ce^{3+} were present in the films.

Key words: $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ thin films; UV absorption; RF

关于 $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ 混合薄膜的制备及研究工作, 国外主要采用的是溶胶-凝胶法。Sainz M A、Takeshi Morimoto 等人首先采用溶胶-凝胶法在玻璃基片上沉积 $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ 混合薄膜^[1,2]。采用溶胶-凝胶法在玻璃基片上沉积的薄膜在大面积范围内致密性和均匀性很差, 而且其厚度不好控制。磁控溅射法作为玻璃镀膜行业生产的主力军, 探索采用磁控溅射方法, 系统深入研究 $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ 混合薄膜在不同物质的量浓度比 ($n(\text{Ce})/n(\text{Ti})$) 下薄膜的紫外吸收性能, 为产业化生产提供可靠的理论和实践依据。

1 实 验

1.1 靶材的制备

采用分析纯的 CeO_2 和 TiO_2 作为原料, 制备不同物质的量浓度比的 $n(\text{CeO}_2)/n(\text{TiO}_2)$ 靶材, 靶材的成

收稿日期: 2005-10-26.

基金项目: 国家“863”计划(20002AA335030).

作者简介: 周学东(1968-), 男, 实验师. E-mail: xuedong.zhou@mail.whut.edu.cn

分及含量见表1。靶材烧结过程见图1,温度保持大约3 /min,300 600 ,900 恒温60 min,达到1 100 时恒温4 h,然后自然降温。

表1 靶材成分及含量

	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j	k
y(CeO ₂)	0	0.10	0.20	0.30	0.40	0.50	0.60	0.70	0.80	0.90	1.0
y(TiO ₂)	1.0	0.90	0.80	0.70	0.60	0.50	0.40	0.30	0.20	0.10	0

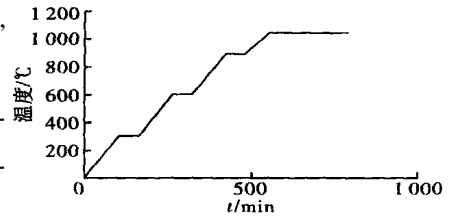


图1 靶材烧结升温图

1.2 薄膜的制备

采用中科院生产的JGC-40SY型500W磁控镀膜机。靶材的直径是56mm。溅射工艺参数如下:本底真空度小于1 × 10⁻³ Pa, n(Ar) n(O₂) = 0.8 0.2,溅射功率为100W,基片温度为573K,靶材到玻璃基片的距离是8cm。

利用ESCA Lab Mark X射线光电子能谱对薄膜的表面性能进行表征,利用a Invia型拉曼光谱仪对样品进行Raman实验。薄膜的透射光谱利用Shimadzu UV1601进行测量(波长范围250~1100nm)。薄膜的厚度通过英国Aquila公司NKD-700W薄膜分析仪进行测试。

2 结果与讨论

薄膜的厚度通过NKD-700W薄膜分析仪进行测试,大约在350nm左右。

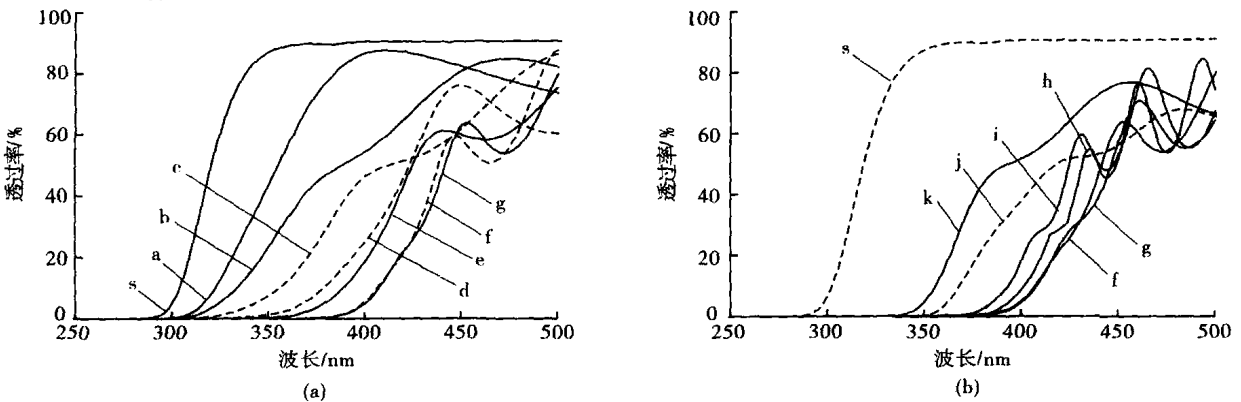


图2 不同的n(Ce):n(Ti)的样品(a,b,c,d,e,f,g,h,i,j,k)与玻璃基片(s)的透射光谱

从图2(a)可知不同的 n(Ce) n(Ti) 的样品(a,b,c,d,e,f,g)与玻璃基片(s)的透射光谱。从中得到一些光学特性,玻璃基片(s)的吸收边波长和截止波长分别是348nm和287nm,这意味着紫外线可以透过玻璃进入屋里。样品(a,b,c,d,e,f,g)吸收边波长从384nm增加到453nm,截止波长从300nm增加到375nm,样品(a,b,c,d,e,f,g)吸收边波长和截止波长随着CeO₂含量的增加而向长波方向移动。

从图2(b)可知不同的 n(Ce) n(Ti) 样品(f,g,h,i,j,k)与玻璃基片(s)的透射光谱。样品(f,g,h,i,j,k)吸收边波长从446nm减少到380nm,截止波长从375nm减少到335nm,这时与图2(a)不同的是:样品(f,g,h,i,j,k)吸收边波长和截止波长随着CeO₂的含量的增加而向短波方向移动。

从以上可以得出:样品f(n(Ce) n(Ti) = 0.5 0.5)^[1]和样品g(n(Ce) n(Ti) = 0.6 0.4)^[2]有着很高的紫外吸收(98%以上)并且可见光透过率达75%以上,n(Ce) n(Ti)的值与国外报道的资料一致,紫外吸收效果很好。

图3表示不同 n(Ce) n(Ti) 的样品(a,c,e,f,g,k)的Raman光谱图。从拉曼光谱可以看到纯CeO₂(k)和TiO₂(a)薄膜有明显的CeO₂和TiO₂特征峰。由于CeO₂和TiO₂的散射作用,混和n(CeO₂) n(TiO₂)薄膜的峰更加平缓,特别是样品f和样品g。并且拉曼光谱可清晰地看出纯TiO₂薄膜中的TiO₂峰的存在。

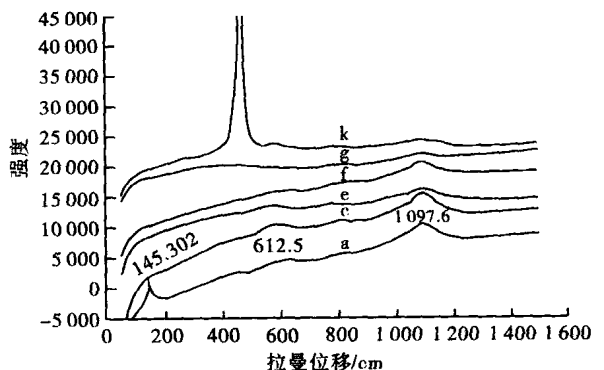


图3 不同n(Ce):n(Ti)样品(a,c,e,f,g,k)的Raman光谱

所以可得出:无定型相 CeO₂-TiO₂(0.5 0.5(f)和 0.6 0.4(g))薄膜吸收紫外线效果最佳。

Romeo M 等认为,部分还原的 Ce3d 发射谱中(见图 4(a)),4 个 v 系列峰属于 Ce3d5/2 峰,4 个 u 系列峰属于 Ce3d3/2 峰。根据 Burroughs 等对 Ce3d5/2 谱的解析,峰 v₁、v₂ 和 v₃ 是来源于 CeO₂ 的光电子发射,其中 v₁ 和 v₂ 是由 (5d6s)⁰4f²o²p⁴ 和 (5d6s)⁰4f¹o²p⁵ 构型混合而成,v₃ 是纯的 (5d6s)⁰4f⁰o²p⁶ 终态。v₁ 是 Ce₂O₃ 中 (5d6s)⁰4f¹o²p⁵ 构型的峰。对应于 Ce3d3/2 的 u 峰也可依次类推。

杜新华等^[3]认为,判定 Ce 是否还原的一个重要标志是 Ce3d 谱线的峰在 885.2 eV 处和 903.8 eV 处将分别有峰出现,同时伴随着 Ce⁴⁺ 发射峰(峰 v₁、v₂ 和 v₃)的降低。从图 4 可见:样品(c)、样品(b)、样品(a)的 Ce³⁺ 发射的 v₁ 和 u₁ 峰增强,尤其是 u₁ 峰从凹变凸。同时 Ce⁴⁺ 发射的所有峰 v₁、v₂ 和 v₃ 都明显下降。由此可以得出结论:样品(a)、样品(b)的 Ce³⁺ 明显增加。

从图 4(b)可见 Ti2p 的峰并没有发生明显的变化,表明 Ti⁴⁺ 没有变成其它形式 Ti^{x+} (x = 3.96, 3.9 ...)^[4]。

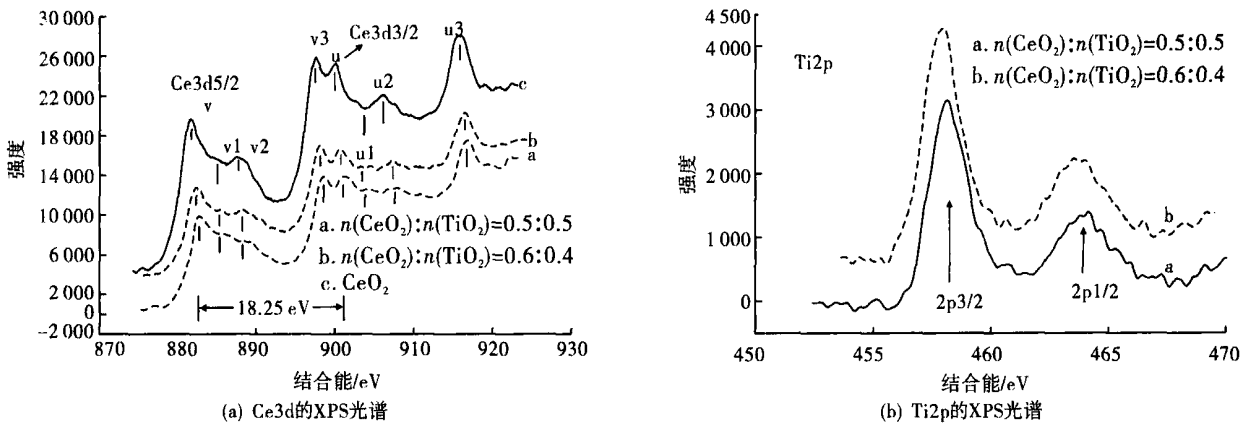


图4 不同n(Ce):n(Ti)样品的XPS光谱

表 2 样品 A、B、C 的 XPS 测试结果

样品	A (n(Ce) n(Ti) = 0.5 0.5)			B (n(Ce) n(Ti) = 0.6 0.4)			C (n(Ce) n(Ti) = 1.0 : 0)	
	Ce ⁴⁺	Ce ³⁺	Ti ⁴⁺	Ce ⁴⁺	Ce ³⁺	Ti ⁴⁺	Ce ⁴⁺	Ce ³⁺
	0.43	0.17	0.40	0.50	0.19	0.31	0.90	0.10

从表 2 中可知道:在溅射时 Ce 比 Ti 更加容易溅射,薄膜中的 n(Ce) n(Ti) 的比值明显大于靶材的比值。因为在溅射过程中存在着优先溅射,Ce 比 Ti 更加容易溅射。

邱关明等^[5]认为:Ce³⁺ 在 320 nm 处有强烈吸收,而 Ce⁴⁺ 则在整个紫外区有强烈吸收。在纯 CeO₂ 薄膜中共存着 Ce⁴⁺ 和 Ce³⁺,Ce³⁺ (4f) 吸收紫外线的能量发生 f-f 跃迁,生成 Ce⁴⁺,故可以在图 2 中得到验证纯 CeO₂(k)的紫外截至波长为 325 nm 左右,吸收边波长为 380 nm。

TiO₂ 加入 CeO₂ 后,Ce³⁺ 含量增加,并且提高紫外吸收率。Ce⁴⁺ 的 4f 已全空,比较稳定,一般情况下不会还原成 Ce³⁺,在 CeO₂ 中加入 TiO₂ 后,TiO₂ 起了还原剂的作用。这主要是因为 TiO₂ 的电子势能为 - 0.1 eV,Ce⁴⁺/Ce³⁺ 的电子势能为 1.84 eV,Ce 离子很容易吸收紫外线,从 Ce⁴⁺ 还原为 Ce³⁺。同时生成的 Ce³⁺ 吸收紫外线的能量发生跃迁生成 Ce⁴⁺,紫外吸收的程度大大增加。

CeO₂ 的量(摩尔分数大于 0.6)不能太多,因为溅射过程存在着优先溅射,在 n(Ce) n(Ti) = 0.6 0.4 时,实测薄膜物质的量的比为 0.7 0.3,也就是说如果 CeO₂ 的量太多,Ti 就能难溅射出来,Ti 含量少了,Ce⁴⁺ 还原为 Ce³⁺ 的量减少,从而降低了紫外吸收率。

CeO₂ 的量(摩尔分数小于 0.5)也不能太少,因为太少,Ce³⁺ 吸收紫外线的能量发生 f-f 跃迁,生成 Ce⁴⁺ 的量也会减少。

所以实验证明在样品 CeO₂-TiO₂ 的物质的量的比为 0.5 0.5(f)和 0.6 0.4(g)的薄膜紫外吸收效果最好。

3 结 论

a. 无定型相的 CeO₂-TiO₂ 混和薄膜 (n(Ce) n(Ti) = 0.5 0.5, n(Ce) n(Ti) = 0.6 0.4) 对紫外吸收效果最佳。

(下转第 12 页)

b. 合理地选择掺入物,是控制晶须形貌的关键影响因素。在 1 040 ℃ 掺入碳氢化合物粉末,可以得到多针状的氧化锌;在 1 300 ℃ 掺入纳米氧化锌粉末可以得到形貌良好的柱状氧化锌。

参考文献

- [1] 王玉玺,张伟力. 纳米氧化锌薄膜的光致发光特性研究[J]. 哈尔滨师范大学学报,2002,18(3):27~30.
- [2] 戴英,张跃,方圆,等. 高品质四针状氧化锌晶须的结构及生长机理[J]. 北京科技大学学报,2002,24(2):200~202.
- [3] Pan Z W, Dai Z R, Wang Z L. Nanobelts of Semiconducting Oxides[J]. Science,2001,291:1947~1950.
- [4] Huang M H, Mao S, Feick H, et al. Room-temperature Ultraviolet Nanowire Nanolasers [J]. Science,2001,292:1897~1899.
- [5] Park W I, Kim D H, Jung S W. Metalorganic Vapor-phase Epitaxial Growth of Vertically Well-aligned ZnO Nanorods[J]. Appl Phys Lett,2002,80:4232~4235.
- [6] Choy J H, Jang E S, Won J H. Hydrothermal Route to ZnO Nanocoral Reefs and Nanofibers[J]. Appl Phys Lett,2004,84:287~290.
- [7] 翟华嶂,李建保,黄向东,等. 微波非热效应诱发的陶瓷材料中物质各向异性扩散[J]. 材料工程,2003,6:29~35.
- [8] 杨华明,黄承焕,宋晓岚,等. 微波合成无机纳米材料的研究进展[J]. 材料导报,2003,11:36~39.
- [9] 周建,程吉平,董学斌,等. 陶瓷材料的微波连续化系统研究[J]. 硅酸盐通报,1999,4:37~40.
- [10] Motio K, Takeshi H. Growth of Large Tetrapod-like ZnO Crystals Experimental Consideration on Kinetics of Growth[J]. J Cryst Growth,1990,102:965~973.

(上接第9页)

b. XPS 图谱分析:CeO₂-TiO₂ 薄膜存在 Ti⁴⁺、Ce³⁺、Ce⁴⁺。在 CeO₂ 中加入 TiO₂ 后改变了 Ce³⁺ 的含量,Ce³⁺ 的含量明显增加。通过实验证明样品 CeO₂-TiO₂(0.5 0.5(f)和 0.6 0.4(g)) 薄膜吸收紫外光的性能比纯 TiO₂ 和纯 CeO₂ 效果好。

c. 采用磁控溅射在玻璃基片上沉积 CeO₂-TiO₂ 薄膜,其致密性和均匀性都很好,膜厚容易控制。

d. CeO₂-TiO₂ 薄膜具有高的紫外吸收率(98%)和可见光透过率(70%~80%)。

参考文献

- [1] Sainz M A, Durán A, Fernández Navarro J M. UV Highly Absorption Coating with CeO₂ and TiO₂ [J]. Non-crystalline Solids,1990,121(1~3):315~318.
- [2] Takeshi M, Hiroyuki T, Akemi M. Ultraviolet Ray Absorbing Coatings on Glass for Automobiles[J]. Thin Solid Films,1999,351(1~2):61~65.
- [3] 杜新华,刘振祥,谢侃. 溅射二氧化铈氧敏薄膜的 XPS 研究[J]. 功能材料,1998,29:6~9.
- [4] Zhang Mei, Wang Xidong, Wang Fuming, et al. Oxygen Sensitivity of Nano-CeO₂ Coating TiO₂ Materials[J]. Sensors and Actuators,2003,92:167~170.
- [5] 邱关明,黄良钊. 稀土光学玻璃[M]. 北京:兵器工业出版社,1980.