

氧流量对直流反应磁控溅射制备 TiO_2 薄膜的光学性质的影响^{*}

王贺权^{1,2,3}, 沈 辉², 巴德纯³, 汪保卫⁴, 闻立时²

(1. 沈阳航空工业学院 机械与汽车学院, 辽宁 沈阳 110034;

2. 中山大学 物理科学与工程技术学院, 广东 广州 510275;

3. 东北大学 机械及自动化学院, 辽宁 沈阳 110004;

4. 中国科学院广州能源研究所, 广东 广州 510070)

摘 要: 应用 DC (直流) 反应磁控溅射设备在硅基底上制备 TiO_2 薄膜, 在工作压强为 2.0×10^{-1} Pa, 氩气流量为 42.6 sccm, 溅射时间为 30 min 的条件下, 通过控制氧流量改变 TiO_2 薄膜的光学性质。应用 n&k Analyzer 1200 分析器测量, 当氧流量增加时薄膜的平均反射率降低, 同时反射低谷向中心波长 (550 nm) 处移动, 薄膜的消光系数 k 有增大的趋势, 但对薄膜的折射率影响不大。通过 XRD 和 SEM 表征发现, 随着氧流量的增加金红石相的 TiO_2 增多, 并且表面趋于致密平滑。

关键词: 二氧化钛薄膜; 直流反应磁控溅射; 氧流量; 反射率

中图分类号: O614.41⁺1 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2005) 06-0036-05

TiO_2 薄膜具有优良的光学性质, 倍受物理学领域的广泛关注。被广泛应用于光催化—光降解^[1]、太阳能电池^[2-5]、减反射膜和防雾—防露薄膜等领域^[6,7]。由此科学工作者开发研制了许多制备 TiO_2 薄膜的方法, 例如溶胶—凝胶法、喷涂法、化学气相沉积法和磁控溅射法等。

但是溶胶—凝胶法和喷涂法所得到的 TiO_2 薄膜的膜厚均匀度难于控制; 化学气相沉积法所得到的薄膜与基体的附着力又较差, 容易脱落; 而磁控溅射法克服前面方法的缺点, 能够获得附着力好、膜厚均一的 TiO_2 薄膜。

本文目的主要是应用 DC (直流) 磁控溅射设备在硅基底上制备 TiO_2 减反射薄膜。应用 DC (直流) 磁控溅射设备制备 TiO_2 薄膜有以下优点:

- (1) 能够控制薄膜的化学计量比;
- (2) 容易获得高纯度的金属钛靶材;
- (3) 由于金属钛靶材是导体可以直接应用到 DC (直流) 磁控溅射设备上, 避免了应用复杂、昂贵的 RF (射频) 磁控溅射设备;
- (4) 金属钛靶材易于加工成型和与磁控靶连接;
- (5) 金属钛靶材是热的良导体, 易于冷却避免了工作过程的不稳定;
- (6) 能够在低温条件下沉积 TiO_2 薄膜。

1 实 验

实验选用 DC (直流) 磁控溅射设备如图 1 所示, 真空室直径为 750 mm, 高为 800 mm, 可同时装载 4 个基片; 机械泵为 2X-30 型旋片泵, 油扩散泵为 K-300 型; 低真空测量为 ZJ-52T 型电阻规, 高真空为 ZJ-27 型电离规; 磁控靶电源为 DKH/10 型, 输入功率为 12 kW; 气体流量由 D08-3C/ZM 型质量流量计控制; 真空室由热电偶测量并通过反馈电路由 XTD-700 型温度控制器显示输出。

每次溅射前, 都预先在纯 Ar 气体中放电 10 min 左右, 以除去靶表面的氧化物, 当观察到靶表面的辉光放电颜色由粉红变为蓝白色时或电压稳定在一固定值时, 表明氧化物已经被除去; 此时, 可以通氧气进行反应溅射沉积, 制备 TiO_2 薄膜的工作参数见表 1, 在反应溅射过程中靶表面的辉光颜色为粉红或橘红等颜色。

薄膜的溅射速率由溅射时间和薄膜厚度来确定, 薄膜厚度采用型号为 ALTHA-500 的台阶仪来测定; 薄膜的反射率、折射率和消光系数由型号为 n&k Analyzer 1200 的 n&k 仪来测定; TiO_2 膜的晶体结构用 XRD 进行分析, 它所用的 X 射线为 $\text{CuK } 1$ 射线。薄膜的表面型貌由 SEM 测定。

* 收稿日期: 2005-01-06

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (50376067)

作者简介: 王贺权 (1973 年生), 男, 博士生; 通讯联系人: 沈辉; E-mail: shenhui1956@163.com

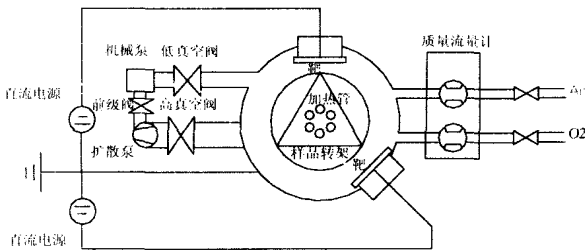


图 1 磁控溅射设备结构示意图
Fig. 1 Schematic diagram of the experimental apparatus

表 1 DC(直流)磁控溅射制备 TiO₂ 薄膜的工作参数
Tab. 1 Deposition parameters for the DC reactive magnetron sputtering of TiO₂ thin film

靶材	Ti (w = 99.99 %)
靶尺寸	200 mm ×600 mm
工作气体	Ar (w = 99.999 %)
反应气体	O ₂ (w = 99.999 %)
Ar 气流量	42.6 sccm
基体材料	(111) 面单晶硅
本底压强	< 6.6 ×10 ⁻³ Pa
工作压强	2.0 ×10 ⁻¹ Pa
电源功率	2000 W
靶基距	190 mm
转架转速	12 r/min
工作温度	120
溅射时间	30 min

2 结果与讨论

2.1 DC (直流) 反应磁控溅射制备 TiO₂ 薄膜的迟滞回线研究

在 DC 反应磁控溅射过程中，氧气不仅同基体表面的冷凝材料发生反应，而且也与靶材表面发生强烈的反应。在恒定的电源功率下，氧流量成为了电压的一个函数，当氧流量很小时，靶表面形成的氧化物被迅速的溅射出去，使靶始终保持金属模式，所以电压没有变化，此时溅射速率和沉积速率都很高。随着氧气流量的增加绝缘的氧化物即二氧化钛逐渐覆盖靶材的表面，这时靶面处于转变模式，靶电压会有强烈的突变即靶电压突然增加，虽然此时有高的溅射速率和高的沉积速率，但靶处于高度的不稳定状态，如果需要在该状态下工作需用等离子体发射监视器与反应快速的阀门对氧流量进行控制。当氧流量增加到靶面完全被氧化物覆盖时，靶面的辉光处于橘红色，这种现象就是我们平时所谓的“靶中毒”现象，这时靶从转变模式变为反应模式，此时电压由突变电压降到相对较低的电压，但比金属模式下的电压高并且电压处于相对稳

定的状态，溅射量和沉积速率相对较低，能够获得符合化学计量比的薄膜。当氧流量降低时电压不会沿着增加的轨迹变化，而是沿着另一条轨迹变化这就是著名的电压迟滞回线如图 2 所示。此曲线与 I. Safi^[8] 所描述的曲线正好相反，I. Safi 介绍说当氧流量增加到某一值时电压突然降低，他解释说，这是由于氧化物的二次电子发射率比金属的高，当靶表面被氧化物覆盖时，被溅射出来的二次电子多，使真空室内的气体成分所含的二次电子含量高，因此使靶相对于阳极处于导通状态，所以电压降低。但是由于作者本人所观察的现象很难用 I. Safi 的理论去解释，所以还需要对迟滞回线问题进行更深入的研究。

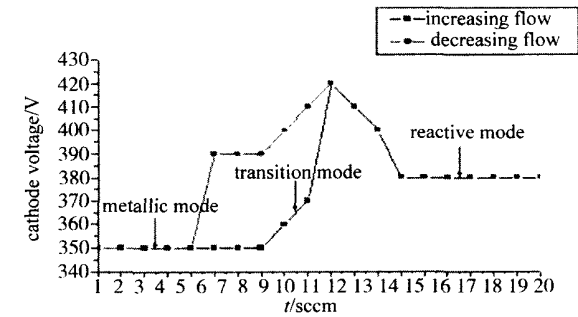


图 2 反应磁控溅射制备 TiO₂ 薄膜的迟滞回线
Fig. 2 The hysteresis behaviour of DC reactive sputtering of TiO₂

2.2 氧分压对 TiO₂ 薄膜光学性能的影响

应用 n&k Analyzer 1200 对 TiO₂ 薄膜光学性能进行测量分析。n&k Analyzer 1200 测量技术是基于 Forouhi and Bloomer^[9-11] 色散方程和宽波段 (190 ~ 900 nm) 反射谱。Forouhi and Bloomer 推导出了一个能够广泛应用于半导体和绝缘体薄膜的折射率 (n) 和消光系数 (k) (此消光系数依据与 Kramers - Kronig 有关能带间电子跃迁的量子力学) 的物理模型。

$$k(E) = \sum_i^q \frac{A_i (E - E_g)^2}{E^2 + B_i E + C_i}$$
$$n(E) = n(\infty) \sum_i^q \frac{B_{0i} E + C_{0i}}{E^2 + B_i E + C_i}$$

在这个公式中 E 代表与光的波长有关的光子能量， $E = hc/\lambda$ ，h 是普朗克常数，c 代表真空中的光速；E_g 是禁带宽度；A，B，C 是与材料的电子结构有关的参数；B₀，C₀ 的大小是根据 A，B，C 和禁带宽度 E_g 而定。

通过 n&k Analyzer 1200 测量我们首先得到了如图 3 所示的反射率曲线。通过计算单晶硅在波长 190 ~ 900 nm 内的平均反射率为 43.5%，最低反射

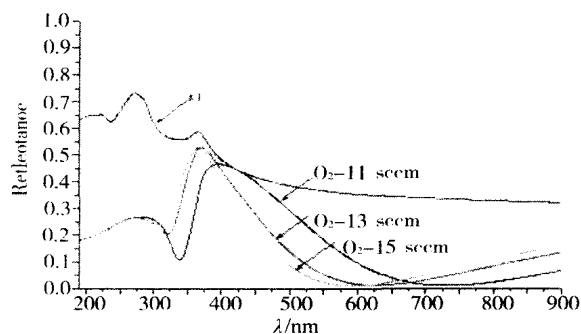


图 3 不同氧流量下制得的 TiO_2 薄膜样品和单晶硅的反射率曲线

Fig. 3 Reflectance curve of the TiO_2 thin films grown at different O_2 flow and single silicon wafer

率在 900 nm 为 32.2 %; 在如表 1 所示的条件下, 在硅基底上镀制 TiO_2 薄膜后, 其反射率曲线明显降低并且反射率曲线的反射低谷随着氧流量的增加逐渐向短波方向移动, 当氧流量为 11 sccm 时在波长 190 ~ 900 nm 内的平均反射率为 17.1 %, 最低反射率在 724 ~ 734 nm 之间为 0.9 %; 当氧流量为 13 sccm 时在波长 190 ~ 900 nm 内的平均反射率为 16.3 %, 最低反射率在 623 ~ 635 nm 之间为 1.1 %; 当氧流量为 15 sccm 时在波长 190 ~ 900 nm 内的平均反射率为 16.1 %, 最低反射率在 589 ~ 600 nm 之间为 0.9 %。从以上数据可知, 随着氧流量的增加平均反射率在逐渐降低, 而且反射低谷在向中心波长 550 nm 处移动^[12], 这说明在如表 1 所示的条件下随氧流量的增加有利于提高薄膜的减反射效果。

图 4 为不同氧流量下制得的 TiO_2 薄膜的折射率曲线。当氧流量为 11 sccm 时在波长 190 ~ 900 nm 内的平均折射率为 2.344; 当氧流量为 13 sccm 时在波长 190 ~ 900 nm 内的平均折射率为 2.401; 当氧流量为 15 sccm 时在波长 190 ~ 900 nm 内的平均折射率为 2.363。由以上计算可知, 氧流量对薄膜的平均折射率影响不大。在中心波长 550 nm 处氧流量分别为 11、13、15 sccm 折射率分别为 2.284, 2.331, 2.287, 与文献[13]上介绍的折射率 (2.0 ~ 2.7) 相符合。

k 值是消光系数, 是与薄膜对光的吸收相联系的参数, k 值越大薄膜对光的吸收越大, k 值越小薄膜对光的吸收越小, 当 k 值为零时薄膜对光的吸收为零, 也就是说当 k 值在某一波长范围内为零时薄膜在此波段范围内为透明薄膜。

由图 5 可知在中心波长 550 nm 处 k 值为零, 说明 TiO_2 薄膜作为减反射薄膜是一种非常合理的材料。但是当氧流量为 11 sccm 时在 448 ~ 900 nm k 值为零; 氧流量为 13 sccm 时在 529 ~ 900 nm k 值

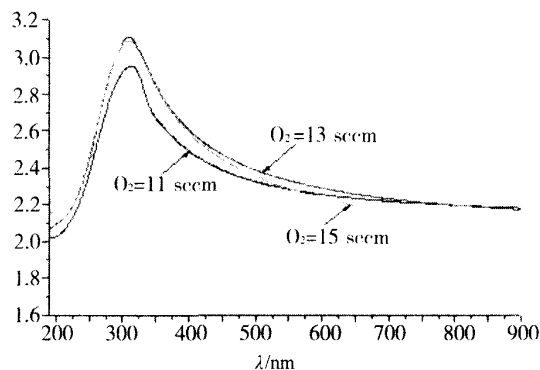


图 4 不同氧流量下制得的 TiO_2 薄膜的折射率曲线

Fig. 4 Refractive index curve of the TiO_2 thin films grown at different O_2 flow

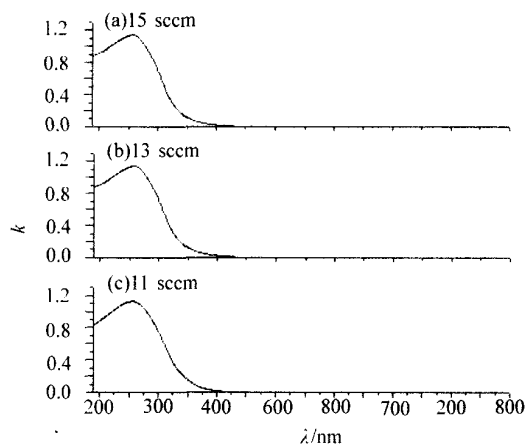


图 5 不同氧流量下制得的 TiO_2 薄膜的 k 曲线

Fig. 5 k curve of the TiO_2 thin films grown at different O_2 flow

为零; 氧流量为 15 sccm 时在 543 ~ 900 nm k 值为零。这与 Tomaszewski^[14] 介绍相符合, 当氧流量低时吸收系数小, 氧流量高时吸收系数大, 其主要原因是薄膜的吸收系数与薄膜的化学计量比有关。

2. 3 氧分压对 TiO_2 薄膜厚度的影响

通过型号为 ALTHA - 500 的台阶仪测量我们可以得到 TiO_2 薄膜的厚度。随着氧流量 (即 11, 13, 15 sccm) 的增加薄膜的厚度逐渐降低 (即, 85.8, 67.3, 63.7 nm), 这说明随着氧流量的增加靶面由转变模式变化到了反应模式, 在转变模式下靶表面有较高的溅射量, 这样就导致了较高的沉积速率, 所以薄膜的厚度较厚; 当达到反应模式后靶面高度氧化, 因此溅射量降低, 沉积速率随之下降, 所以膜厚减小。此膜厚的变化也与图 3 的反射率曲线相符合, 根据光学公式 $\lambda = 4nd$ 可知当 d 值越小, λ 就越小, 光谱的反射低谷越向短波长方向移动, 所以在通过改变氧流量调节反射率曲线的同时也调节了薄膜的厚度。

2.4 氧分压对 TiO₂ 薄膜结构的影响

图 6 是 TiO₂ 薄膜 XRD 谱图，由此图谱可知薄膜在 120 的工作温度下生长有金红石相生成，并且在 (110) 面择优生长。随着氧流量的增加衍射峰明显加强，这与前面提到的反应模式相符合，在高的氧流量下，基体表面会存在多的 O、O₂ 和氧离子，这样被溅射出来的 Ti 原子有更多的机会与这些颗粒反应，形成大量的符合化学计量比的氧化钛，所以当氧流量为 15 sccm 时的峰值比 11 sccm 高。其它的一些强峰很可能是基底或一些不符合 TiO₂ 化学计量比的杂质造成的。

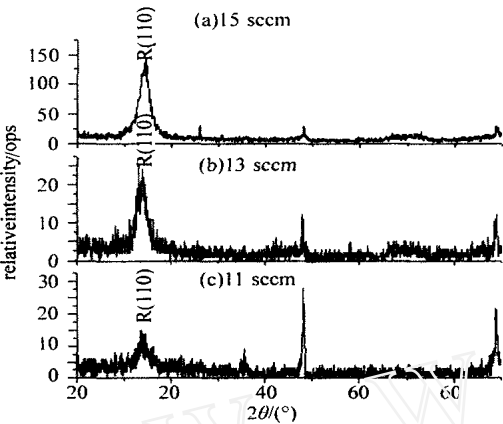


图 6 不同氧流量下制得的 TiO₂ 薄膜 XRD 谱图

Fig. 6 XRD pattern of the TiO₂ thin films grown at different O₂ flow

2.5 氧分压对 TiO₂ 薄膜表面形貌的影响

通过图 7 可知氧流量对 TiO₂ 薄膜表面形貌有明显的影响。氧流量为 11sccm 时薄膜表面较粗糙疏松有明显的空洞，由 XRD 衍射谱线可知此时金红石相的氧化钛较少；随着氧流量的增加，金红石相的氧化钛随之增加，薄膜变得致密平滑，此照片与图 6 的 XRD 衍射谱线相吻合。

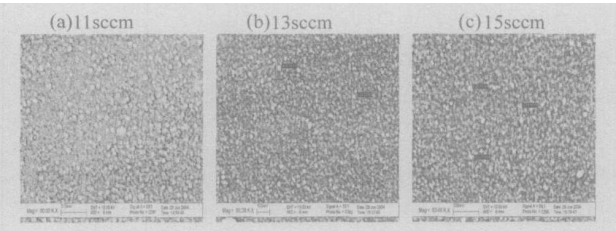


图 7 不同氧流量下制得的 TiO₂ 薄膜 SEM 照片

Fig. 7 SEM micrographs of the TiO₂ thin films grown at different O₂ flow

3 结 论

(1) 通过 DC (直流) 反应磁控溅射制备 TiO₂ 薄膜，分析了氧流量对靶电压的影响即电压迟滞回线的研究，找到了制备 TiO₂ 薄膜的工作点。

(2) 通过 n&k Analyzer 1200 对 TiO₂ 薄膜光学性能进行测量分析。在如表 1 所示的条件下，随着氧流量的增加薄膜的反射低谷向中心波长 550 nm 处移动；消光系数 k 随氧流量的增加有增大的趋势；氧流量的变化对折射率的影响不大。

(3) 通过型号为 ALTHA - 500 的台阶仪测量，可知薄膜的厚度随氧流量的增加而减少。其主要原因是随氧流量的增加，靶由转变模式到反应模式，溅射量和沉积速率随之下降。

(4) XRD 和 SEM 分析表明氧化钛薄膜在 120 的工作温度下生长有金红石相的 TiO₂ 生成，并且随着氧流量的增加薄膜中的金红石相 TiO₂ 含量增多，薄膜表面由粗糙疏松变的致密光滑。

参考文献：

[1] FRANK S N ,BARD A J. Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide and sulfite in aqueous solutions at semiconductor powders[J]. J Phys Chem ,1977 , 81 :1484 - 1488.

[2] OREGAN B , GRA'TZEL M. A low - cost , high efficient solar cell based on dye - sensitized colloidal TiO₂ films [J]. Nature ,1991 353 :737 - 739B.

[3] KOHJIRO H , TAKESHI N , MITSUHIKO K. Influence of electrolyte on the photovoltaic performance of a dye - sensitized TiO₂ solar cell based on a Ru (II) terpyridyl complex photosensitizer [J]. Solar Energy Materials & Solar Cells , 2005 , 85 :21 - 30.

[4] KOELSCH M ,CASSAIGNON S , GUILLEMOLES J F. Comparison of optical and electrochemical properties of anatase and brookite TiO₂ synthesized by the sol³/gel method [J]. Thin Solid Films , 2002 , 403 :312 - 319.

[5] MCCONNELL R D. Assessment of the dye-sensitized solar cell[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews , 2002 , 6 :273 - 295.

[6] RICHARDS B S. Solar Energy Materials & Solar Cells[J]. 2003 , 79 :369 - 390.

[7] NAKAJIMA A , KOIZUMI S , WATANBE T ,et al. Highly hydrophilic surfaces of cathodically polarized amorphous TiO₂ electrodes[J]. Journal of The Electrochemical Society , 2001 , 148 (10) :395 - 398.

[8] SAFI I. Recent aspets concerning DC reative magnetron sputtering of thin films:a review[J]. Surface and Coatings Technology ,2000 ,127 :203 - 219.

[9] FOROUHI A R ,BLOOMER I. Optical dispersion relations for amorphous semiconductors and amorphous dielectrics [J]. Phys Rev B ,1986 ,34 :7018 - 7026.

- [10] FOROUHI A R, BLOOMER I. Optical properties of crystal-line semiconductors and dielectrics [J]. Phys Rev B, 1988, 38:1865 - 1874.
- [11] FOROUHI A R, BLOOMER I [P]. U. S. Patent No. 4,905, 170.
- [12] 杨文华, 李红波, 吴鼎祥. 太阳电池减反射膜设计与分析[J]. 上海大学学报, 2004, 10(1): 39 - 42.
- [13] 杨宏, 王鹤, 于化丛, 等. 常压化学汽相沉积 TiO_x 纳米光学薄膜及其用于太阳电池减反射膜的研究[J]. 太阳能学报, 2002, 23(4): 437 - 440.
- [14] TOMASZEWSKI H. TiO_2 films prepared by DC magnetron sputtering from ceramic targets[J]. Vacuum, 2003, 68: 31 - 38.

Influence of Oxygen Flow on Optical Property of TiO_2 Thin Film Prepared by DC Reactive Magnetron Sputtering

WANG He-quan^{1,2,3}, SHEN Hui², BA De-chun³, WANG Bao-wei⁴, WEN Li-shi²

(1. School of Mechanism and Automobile, Shenyang Institute of Aeronautical Engineering 110034, China;

2. School of Physics and Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China;

3. School of Mechanical Engineering, Northeastern University, Shenyang 110004, China;

4. Guangzhou Institute of Energy Conversion, Guangzhou 510070, China)

Abstract: Titanium dioxide films were grown on silicon substrates by DC reactive magnetron sputtering under total gas pressure of 2.0×10^{-1} Pa with Argon flow of 42.6 sccm for 30 minutes, and the optical property of TiO_2 thin films were changed by controlling the oxygen flow. It is shown, by n&k analyzer 1200 measurements, that the average reflectance of the films decrease and that the low reflectance vale move towards the center wavelength (550 nm), when the oxygen flow is increased, The refractive index of the films, however, is not affected and the extinction coefficient (k) appears to increase. The characterization of the films were carried out using XRD and SEM, it is found that the rutile phase increased and the surface morphology was dense and smoothness with increasing the oxygen flow.

Key words: TiO_2 thin film; DC reactive magnetron sputtering; oxygen flow; reflectance

(上接第 35 页)

A Study on Finite Analysis Calculation Method of the Curtain Wall Strut-cable Structure

CAI Ming¹, JIANG Qing-hai², GUO Jin-ji³, MAO Huo-nan², ZHANG Kai-cheng²

(1. School of Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China;

2. Zhongshan Shengxing Curtain Wall Co.Ltd, Zhongshan 528412, China;

3. Department of Applied Mechanics and Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: A finite analysis calculation method of the glass curtain wall strut-cable structure is presented. The structure is simplified to a beam with variable thickness under the concentrated loads. Then the coupling differential equations of bend and axial displacement are established. The beam is divided into a series of discretional units on which the coupling in equations can be separated. With the confined conditions and the connected conditions, the transfer matrix is formed to transfer the local analytical solution to the whole numerical solution. The stability calculations are carried out. Finally, a experiment is designed based on an engineering example, its results show that the finite analysis method is precise and valid for strut-cable structure.

Key words: strut-cable structure; finite analysis method; transfer matrix; experiment