

室温下反应磁控溅射沉积氧化钛薄膜光学性能和力学性能研究

惠迎雪¹, 王钊¹, 贺爱峰², 徐均琪¹

(1.西安工业大学 光电学院, 西安 710021;

2.陕西应用物理化学研究所 应用物理化学国家级重点实验室, 西安 710061)

摘要: **目的** 通过对比不同溅射功率和氧气分压下氧化钛薄膜性能的变化规律, 分析其力学性能和光学性能的关系。**方法** 在室温条件下, 采用直流反应磁控溅射技术在 K9 玻璃基底上沉积 TiO₂ 薄膜, 通过紫外可见红外分光光度计和椭偏仪对薄膜的光学特性进行分析, 通过微纳米压痕技术对薄膜的力学性能进行表征。**结果** 在给定工艺参数范围内, 薄膜的光学折射率与纳米硬度和弹性模量正相关, 随着溅射靶功率的增大, 所制备薄膜的折射率、纳米硬度和弹性模量随之增大, 而薄膜的光学带隙则随着溅射功率的增大而下降。同时, O₂ 流量对薄膜的光学性能和力学性能的影响更明显, 在较低 O₂ 流量条件下 ($Q(\text{Ar})/Q(\text{O}_2)=10/1$), 所制备薄膜的折射率减小而光学带隙变大, 随着 O₂ 流量进一步减少 ($Q(\text{Ar})/Q(\text{O}_2)=20/1$), 薄膜的折射率增大而光学带隙减小, 但薄膜的纳米硬度和弹性模量随 O₂ 流量的减少而下降。**结论** 磁控溅射沉积 TiO₂ 薄膜的折射率与其光学带隙反向相关, 而仅在适量氧气条件下所制备的薄膜的力学性能与光学特性有相关性。

关键词: 反应磁控溅射; 氧化钛薄膜; 折射率; 纳米硬度

中图分类号: TG174.442 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2016)11-0167-06

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2016.11.026

Optical and Mechanical Properties of TiO₂ Films Prepared by DC Magnetron Sputtering at Room-Temperature

XI Ying-xue¹, WANG Zhao¹, HE Ai-feng², XU Jun-qi¹

(1.School of Optoelectronic Engineering, Xi'an Technological University, Xi'an 710021, China; 2.State Key Laboratory of Applied Physics-Chemistry, Shaanxi Applied Physics and Chemistry Research Institute, Xi'an 710061, China)

ABSTRACT: The work aims to analyze the relationship between mechanical and optical properties of TiO₂ films by comparing the variation of TiO₂ films at different sputtering power and oxygen tension. TiO₂ films were deposited on K9 glass substrate by virtue of DC reactive magnetron sputtering method at room temperature. UV-Vis spectrophotometer and Ellipsometer were used

收稿日期: 2016-01-22; 修订日期: 2016-05-06

Received: 2016-01-22; **Revised:** 2016-05-06

基金项目: 国家自然科学基金项目(61378050); 陕西省科技厅重点实验室项目(2013SZS14-Z02)

Fund: Supported by the National Natural Foundation of China(61378050) and Foundation of Key Laboratory of Science and Technology Commission of Shaanxi Province of China (2013SZS14-Z02)

作者简介: 惠迎雪(1974—), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向等离子技术应用与光电功能薄膜。

Biography: XI Ying-xue(1974—), Male, Ph.D., Associate Professor, Research focus: applied plasma technology, optical and electronic functional thin films.

to characterize the optical properties of the TiO₂ films, and their mechanical performance was tested by utilizing nanoindentation technology. It showed that the optical refractive index of the TiO₂ films was positively correlated with their nano hardness and elastic modulus within a given range of process parameters. Film refractive index, nano hardness and elastic modulus increased while optical band gap of the films decreased as the sputtering power increased. Meanwhile, during the deposition process, the O₂ flow rate had significant effects on optical and mechanical properties of the TiO₂ films. When the O₂ mass flow rate reduced from $Q(\text{Ar})/Q(\text{O}_2)=5/1$ to 10/1, the refractive indexes of the films decreased while the optical band gap increased. However, when the O₂ mass flow rate reduced to $Q(\text{Ar})/Q(\text{O}_2)=20/1$, the refractive indexes of the films increased and exceeded that obtained at $Q(\text{Ar})/Q(\text{O}_2)=5/1$, and the band gap decreased and was lower than that obtained at $Q(\text{Ar})/Q(\text{O}_2)=10/1$. Beyond that, the nano-hardness and elastic modulus of the films continuously decreased as the O₂ mass flow rate decreased. The refractive index and optical band gap of the TiO₂ films deposited by magnetron sputtering are inverse correlated. Furthermore, the optical band gap is correlated with mechanical properties of the films prepared at certain O₂ mass flow only.

KEY WORDS: reactive magnetron sputtering; TiO₂ films; refractive index; nano-hardness

近年来, TiO₂ 薄膜因其具有从可见到近红外光谱范围内的高透射率、高折射率、硬度大和良好的化学稳定性等优良特性, 受到了人们的广泛关注^[1-2]。现如今 TiO₂ 薄膜已被广泛应用在激光器、大型天文望远镜、电子显微镜、太阳能电池和保护涂层等领域^[3]。

TiO₂ 薄膜的性能与其制备手段有密切的联系。与溶胶-凝胶^[4]、电子束蒸发^[5]、化学气相沉积^[6]、原子层沉积^[7]等制备方法相比, 磁控溅射法^[8-11]制备的 TiO₂ 薄膜均匀性好, 结合力强, 硬度高。采用反应磁控溅射金属 Ti 靶的方法能制备出纯度较高的 TiO₂ 薄膜, 制备工艺较稳定, 适合大面积沉积和大规模生产。随着精密仪器和设备的进一步发展, 在要求其内部使用的 TiO₂ 薄膜的光学性能优异的情况下, 同时具有良好的力学性能。磁控溅射法制备的 TiO₂ 薄膜可以经济、便捷地将上述两种性能结合起来。本文介绍了反应磁控溅射过程中氩氧流量比、靶功率的变化对薄膜光学性能和力学性能的影响规律, 并分析二者之间的关系。

1 实验

1.1 TiO₂ 薄膜的制备

在 MSP-400B 多功能磁控溅射系统上进行镀膜实验, 该设备真空腔体尺寸 $\phi 580\text{ mm}\times 420\text{ mm}$, 采用纯度为 99.99%、直径为 60 mm、厚度为 5 mm 的金属钛靶, 镀膜过程中靶基距保持在 50 mm, 基片采用 K9 玻璃, 镀膜前先在丙酮和乙醇中超声清洗 10 min, 采用去离子水冲洗后, 以高纯氮风干。

利用氩气 (纯度 99.999%) 为工作气体, 氧气 (纯度 99.999%) 为反应气体, 氩气流量控制在 80 mL/min, 通过电动插板阀将工作气压控制在 0.6 Pa。为了研究溅射功率和氧气流量与薄膜结构和性能的关系, 采用只改变靶功率或氩气和氧气流量比制备不同的 TiO₂ 薄膜样品。前者将氩氧流量比设定为 5:1, 溅射功率在 50~200 W 范围内变化, 后者将溅射功率设定为 200 W, 改变氧气流量控制氩氧流量比为 5:1、10:1、20:1。实验中, 薄膜厚度由沉积时间确定, 表 1 是制备薄膜样品的典型参数。

表 1 5 组 TiO₂ 薄膜的典型参数
Tab.1 Specific deposition parameters of the five TiO₂ films

| 编号 | 电源功率/W | 氩氧流量比 / (mL·min ⁻¹) | 工作气压/Pa | 沉积厚度 /nm | 沉积时间 /min |
|----|--------|---------------------------------|---------|----------|-----------|
| 1 | 50 | 5:1 | 0.6 | 154 | 90 |
| 2 | 100 | 5:1 | 0.6 | 339 | 90 |
| 3 | 150 | 5:1 | 0.6 | 455 | 90 |
| 4 | 200 | 5:1 | 0.6 | 321 | 40 |
| 5 | 200 | 10:1 | 0.6 | 475 | 40 |
| 6 | 200 | 20:1 | 0.6 | 1186 | 40 |

1.2 TiO₂ 薄膜性能表征

采用日立 U-3510 型分光光度计测试薄膜样品在 300~1500 nm 光谱范围内的透过率曲线。利用美国 J.A.Woollam 公司的 M-2000UI 型椭偏仪表征薄膜样品的光学常数。根据氧化钪薄膜的折射率, 设定椭偏光入射角度为 75°。根据薄膜样品实际情况, 建立基底、TiO₂ 膜层和表面粗糙层的三层模型结构 (如图 1a), 其中 TiO₂ 膜层的色散模型选择 Cauchy 模型, 对椭偏参数 ψ 和 Δ 进行拟合 (如图

1b), 拟合结果由均方根误差 (MSE) 值的大小来评价, 在本实验中所测样品的拟合结果 MSE 均在 5 以下。

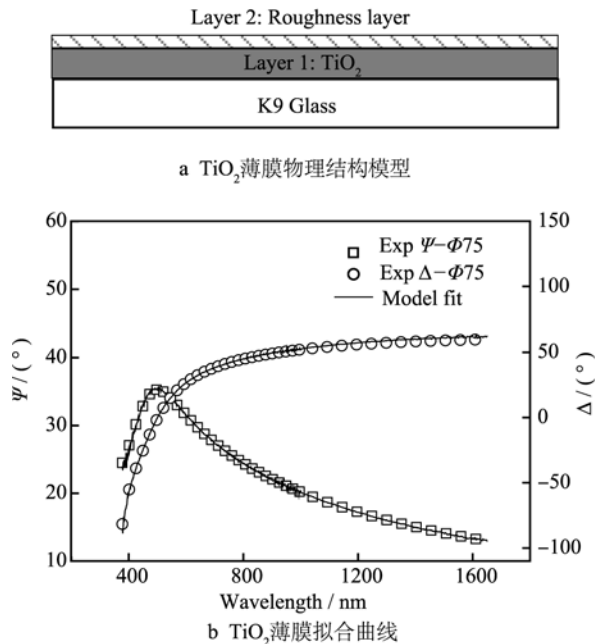


图 1 典型的 TiO_2 薄膜物理结构模型和 TiO_2 薄膜拟合曲线
Fig.1 The structure model of the TiO_2 thin film (a) and typical fitting curves of TiO_2 thin film (b)

薄膜硬度测试在安捷伦 G200 纳米压痕仪上进行, 选择连续刚度方法对薄膜硬度和弹性模量进行表征, 该方法可以有效地减小基底对测试结果的影响, 选用曲率半径为 20 nm 的 Berkovich 压头, 随机在测试样品表面选择十个采样点进行测试, 最终取其平均值。

2 结果与讨论

2.1 靶功率对薄膜光学性能及力学特性的影响

不同靶功率下制备的薄膜透射率的高低波动与薄膜的厚度、致密性和表面粗糙度有关^[12]。图 2 是分别在 50、100、150、200 W 靶功率下 TiO_2 薄膜的透射率曲线变化曲线, 随着靶功率的增加, 薄膜的沉积速率相应地增大, 其沉积厚度分别为 154、339、455、321 nm。由图可知, 在可见光范围内, 不同厚度样品的最大透射率均高于 90%, 并且在紫外范围内薄膜均出现剧烈的吸收边。

光学带隙对应于光场中电子在价带和导带之间跃迁时所需的最低能量, 依据 Tauc 公式^[13], 通过 TiO_2 薄膜的透射率曲线可计算出其光学带隙。

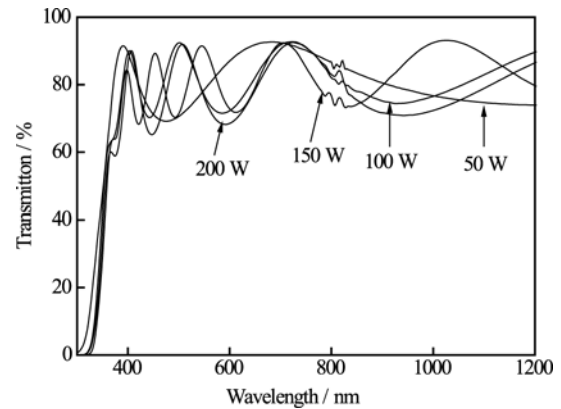


图 2 不同靶功率条件下 TiO_2 薄膜的透射率曲线
Fig.2 Transmission spectra of the TiO_2 thin film deposited at various sputtering power

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n \quad (1)$$

式中: $h\nu$ 为入射光的能量; A 为与跃迁概率相关的常数; E_g 为光学带隙; n 为常数对应不同的带隙过渡模式 (2 对应于直接跃迁, 1/2 对应于间接跃迁, TiO_2 为直接跃迁半导体)。

根据 Tauc 公式可以得到不同靶功率下制备 TiO_2 薄膜的 $(\alpha h\nu)^{1/2} - h\nu$ 特性曲线, 如图 3 所示。

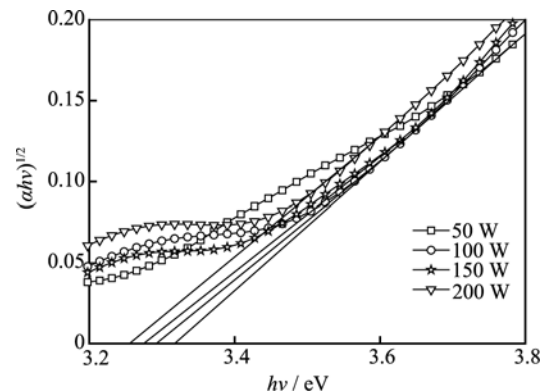


图 3 不同靶功率条件下 TiO_2 薄膜的光学带隙
Fig.3 Optical band gap of the TiO_2 thin film deposited at various sputtering power

由图 3 可知, 磁控溅射所制备的 TiO_2 薄膜的特性曲线基本符合直线规律, 表明 TiO_2 薄膜中的电子从价带到导带的跃迁为直接跃迁, 进而根据特性曲线可计算出 50、100、150、200 W 功率下制备的光学带隙, 分别为 3.321、3.295、3.274、3.255 eV。可见, 薄膜的光学带隙随着制备薄膜溅射靶功率的升高而降低, 因为随着溅射靶功率的升高, 薄膜的结晶度升高, 晶界密度减少。晶界会俘获薄膜中的自由电子, 随着薄膜晶粒尺寸的增大, 薄膜中的晶界减少, 俘获的自由电子减少, 最终导致薄膜中电子在价带和导带之间跃迁时所需的最低能量减少, 薄膜光学带隙降低^[12,14]。

在 TiO_2 薄膜的制备过程中, 溅射靶功率的改变也会影响薄膜的折射率。利用椭偏法拟合得到不同溅射靶功率所制备薄膜的折射率变化曲线。由图 4 可知, 薄膜的折射率随着溅射靶功率的增大而增加。在靶功率较低时, 薄膜的沉积速率低, 氧气含量相对较高, 导致薄膜中有较多的氧空缺^[15], 薄膜致密度低, 从而导致折射率较低, 同时, 沉积速率低也意味着沉积在基底表面的原子自由能低, 从而导致薄膜致密度下降。薄膜的致密程度与结晶情况相关, 由于低功率条件下薄膜的沉积速率低, 其厚度远低于其他功率下制备的薄膜, 相应地其结晶度相对降低, 这也是造成其折射率较低的原因之一。

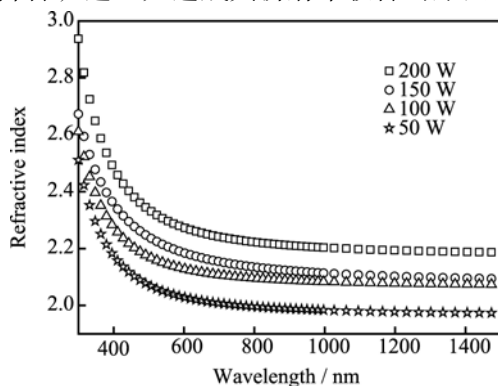


图 4 不同溅射功率条件下 TiO_2 薄膜的折射率曲线
Fig.4 Refractive index of the TiO_2 thin film deposited at various sputtering power.

制备薄膜的致密程度也会影响其力学性能的变化, 硬度和弹性模量是衡量薄膜力学性能的重要指标, 图 5 是利用 G200 纳米力学系统测量不同靶功率条件下制备 TiO_2 薄膜硬度和弹性模量的变化曲线。从图 5 可以看出, 随着溅射靶功率的升高, 薄膜的硬度和弹性模量也随之增加。显然, 薄膜致密度越高, 其硬度与弹性模量随之提高, 表明 TiO_2 薄膜的折射率与其力学性能具有相关性。

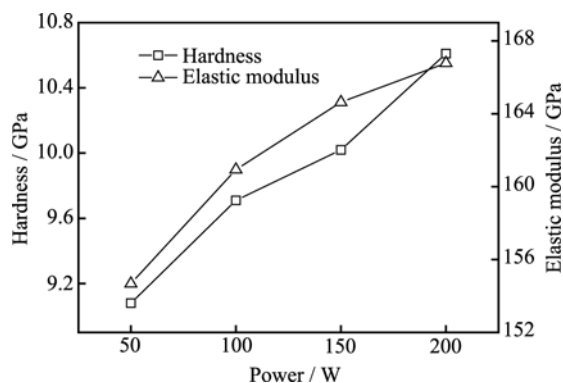


图 5 不同靶功率条件下 TiO_2 薄膜的硬度和弹性模量值
Fig.5 Hardness and elastic modulus of the TiO_2 thin film deposited at various sputtering power.

2.2 氩氧流量比对 TiO_2 薄膜性能的影响

在反应磁控溅射过程中, 反应气体的流量对薄膜的结构及组分造成显著的影响, 从而导致薄膜性能产生明显的差异。不同氩氧流量比条件下制备的 TiO_2 薄膜的透过率曲线如图 6 所示。氩氧流量比为 5:1、10:1 和 20:1 时制备的薄膜厚度分别为 321、475、1186 nm。氩氧流量比为 5:1 条件下制备的 TiO_2 薄膜, 在可见光范围内的最大透过率为 91.94%。随着氩氧流量比的升高, 薄膜在可见光范围内的极限透射率先上升后下降, 其主要原因是随着氩氧流量比的升高, 薄膜中亚氧产物和金属 Ti 单质增多, 金属 Ti 单质的增多导致薄膜吸收增大, 透射率下降。

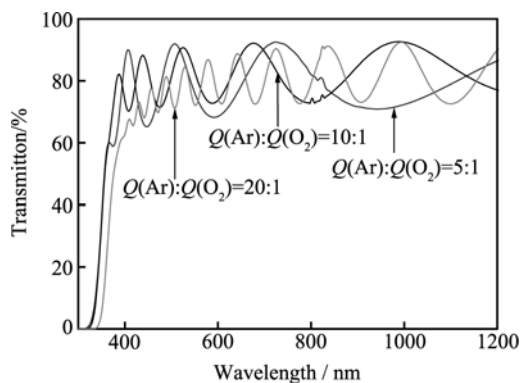


图 6 不同氩氧流量比条件下 TiO_2 薄膜的透射率光谱曲线
Fig.6 Transmission spectra of the TiO_2 thin film deposited at various $Q(\text{Ar}):Q(\text{O}_2)$

由透射率曲线计算的薄膜光学带隙如图 7 所示, 氩氧流量比为 5:1、10:1 和 20:1 时, 薄膜对应的光学带隙分别为 3.255、3.338、3.316 eV。随着氧气流量从氩气流量的 1/5 下降至 1/10 时, 薄膜内氧钛原子化学失配度增大, 亚氧产物增多, 光学带隙变大。而随着氧气流量下降至氩气流量的 1/20 时,

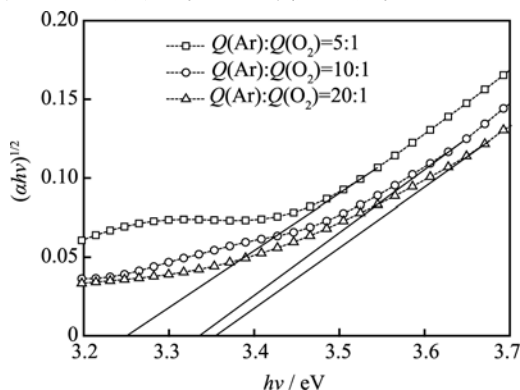


图 7 不同氩氧流量比条件下 TiO_2 薄膜的光学带隙
Fig.7 Optical band gap of the TiO_2 thin film deposited at various $Q(\text{Ar}):Q(\text{O}_2)$

镀膜过程中的“金属效应”明显, Ti 金属原子的大量存在, 又导致了光学带隙再次下降^[14], 另外薄膜厚度增加, 薄膜结晶度增加, 也是导致薄膜光学带隙下降的原因。

与光学带隙随着气体流量变化的规律相似, 制备薄膜的折射率亦随氩氧气体流量比的变化而产生相似的变化规律, 如图 8 所示, 随着氩氧流量比的升高, 薄膜的折射率先降低后升高。在氩氧流量比为 10:1 时, 氧气的减少导致薄膜致密度和结晶度的下降^[16], 从而降低了薄膜的折射率。而随着氩氧流量比增至 20:1 时, 薄膜中的 Ti 原子增多, 吸收增大, 导致折射率明显提高, 而其在可见光范围内的透射率也明显下降。

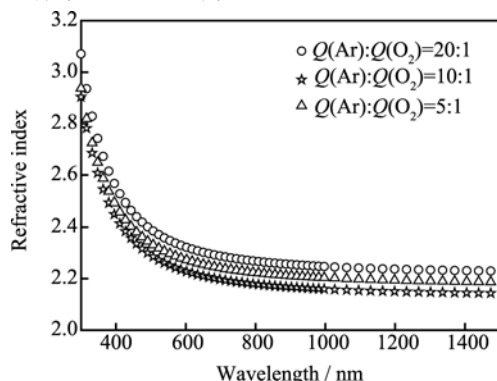


图 8 不同氩氧流量比条件下 TiO₂ 薄膜的折射率曲线
Fig.8 Refractive index of the TiO₂ thin film deposited at various $Q(\text{Ar}):Q(\text{O}_2)$

不同氩氧流量比条件下制备的 TiO₂ 薄膜的硬度和弹性模量如图 9 所示。随着氩氧流量比升高到 10:1, 薄膜的硬度从 10.61 GPa 下降到 9.32 GPa, 而氩氧流量比为 20:1 时, 薄膜的硬度又下降到 8.57 GPa。随着反应气体含量的下降, 薄膜的沉积速度增大, 故而在相同的沉积时间内, 氩氧流量比为 20:1 时, 薄膜厚度已达到了微米级, 其晶化程度应

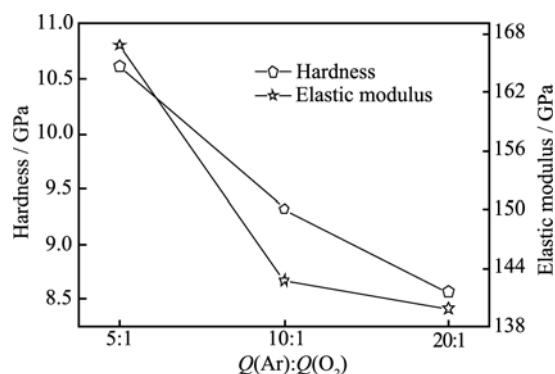


图 9 不同氩氧流量比条件下 TiO₂ 薄膜的硬度和弹性模量值
Fig.9 Hardness and elastic modulus of the TiO₂ thin film deposited at various $Q(\text{Ar}):Q(\text{O}_2)$

明显高于高氧环境下制备的 TiO₂ 薄膜, 但是, 结晶程度的提高并未增大薄膜的硬度, 显然, 薄膜中 Ti 原子增多, 导致薄膜硬度下降^[17]。对比不同氧气流量下制备薄膜的折射率和带隙变化的趋势, 可知影响薄膜性能最重要的因素还是其在低氧气制备条件下的“金属效应”。

3 结论

在室温条件下, 直流反应磁控溅射法沉积制备的 TiO₂ 薄膜的光学特性与其力学性能有相关性, 随着溅射靶功率的增加, 所制备薄膜的致密度增加, 在 300~1500 nm 范围内, 薄膜的折射率增大, 光学带隙减小, 二者反相关, 而相应的薄膜的纳米硬度和弹性模量随溅射靶功率的增加而增大, 与其折射率的变化正相关。

相同靶功率条件下, 当氧气与氩气流量比由 1/5 变为 1/10 时, 薄膜在 300~1500 nm 范围内的折射率下降而光学带隙增大, 但当氧气流量进一步降至 1/20 时, 薄膜折射率增加而光学带隙则变小, 二者反向相关。然而, 薄膜的纳米硬度和弹性模量随着氧气流量的减少而单调下降, 说明薄膜中的金属 Ti 原子增大是造成其力学性能下降的主要原因。

参考文献

- [1] HEO C H, LEE S B, BOO J H. Deposition of TiO₂ Thin Films Using RF Magnetron Sputtering Method and Study of Their Surface Characteristics[J]. Thin Solid Films, 2005, 475(1/2): 183—188.
- [2] HORPRATHUM M, EIAMCHAI P, LIMNONTAKUL P, et al. Structural, Optical and Hydrophilic Properties of Nanocrystalline TiO₂ Ultra-thin Films Prepared by Pulsed DC Reactive Magnetron Sputtering[J]. Alloys and Compounds, 2011, 509(13): 4520—4524.
- [3] MENG Fan-ming, LU Fei. Characterization and Photocatalytic Activity of TiO₂ Thin Film Prepared by RF Magnetron Sputtering[J]. Vacuum, 2010, 85(1): 84—88.
- [4] 崔晓莉, 沃松涛, 任达森, 等. 不同波长紫外光照下纳米 TiO₂ 薄膜的光致亲水性与循环伏安行为[J]. 化学学报, 2003, 61(11): 1872—1876.
CUI Xiao-li, WO Song-tao, REN Da-sen, et al. Photo-induced Hydrophilicity and Cyclic Voltammetric Behavior of TiO₂ Thin Film under Ultraviolet Illumination with Different Wavelengths[J]. ACTA Chimica Sinica, 2003, 61(11): 1872—1876.
- [5] KHAN A F, MEHMOOD M, DURRANI S K, et al. Struc-

- tural and Optoelectronic Properties of Nanostructured TiO₂ Thin Film with Annealing[J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2015, 29: 161—169.
- [6] LIDA T, TAKAMIDO Y, KUNII T, et al. TiO₂ Thin Film Using Organic Liquid Materials Prepared by Hot-Wire CVD Method[J]. *Thin Solid Films*, 2008, 516(5): 807—809.
- [7] BORGESSE L, GELFI M, BONTEMPI E, et al. Young Modulus and Poisson Ratio Measurements of TiO₂ Thin Film Deposited with Atomic Layer Deposition[J]. *Surface & Coating Technology*, 2012, 206(8/9): 2459—2463.
- [8] 刘贵昂, 杨贵进, 郑妃盛. 溅射功率对 TiO₂ 薄膜结构与性能的影响[J]. *真空科学与技术学报*, 2007, 27(3): 254—258.
- LIU Gui-an, YANG Gui-jin, ZHENG Fei-sheng. Influence of Sputtering Power on Microstructures of TiO₂ Films [J]. *Chinese Journal of Vacuum Science and Technology*, 2007, 27(3): 254—258.
- [9] 孟凡明, 周明飞, 蔡琪, 等. 纳米 TiO₂ 薄膜的制备与表面形貌研究[J]. *真空科学与技术学报*, 2008, 28(1): 72—77.
- MENG Fan-ming, ZHOU Ming-fei, CAI Qi, et al. Growth and Surface Morphology of Nano-TiO₂ Films[J]. *Chinese Journal of Vacuum Science and Technology*, 2008, 28(1): 72—77.
- [10] 朱琳, 王金武, 刘壮, 等. PP 基材表面磁控共溅射制备新型阻隔薄膜的研究[J]. *包装工程*, 2015, 36(9): 73—76.
- ZHU Lin, WANG Jin-wu, LIU Zhuang, et al. Preparation of Novel Composite Barrier Films by Magnetron Co-sputtering on PP Substrate[J]. *Packaging Engineering*, 2015, 36(9): 73—76.
- [11] HORPRATHUM M, EIAMCHAI P, CHINDAUDOM P, et al. Oxygen Partial Pressure Dependence of the Properties of TiO₂ Thin Film Deposited by DC Reactive Magnetron Sputtering[J]. *Procedia Engineering*, 2012, 32: 676—682.
- [12] SINGH P, KAUR D. Room Temperature Growth of Nanocrystalline Anatase TiO₂ Thin Films by DC Magnetron Sputtering[J]. *Physica B*, 2010, 405(5): 1258—1266.
- [13] SENTHILKUMAR V, JAYACHANDRAN M, SANJEEVIRAJA C. Preparation of Anatase TiO₂ Thin Films for Dye-sensitized Solar Cells by DC Reactive Magnetron sputtering Technique[J]. *Thin Solid Films*, 2010, 519(3): 991—994.
- [14] SÉRIOA S, MELO JORGE B M E, MANEIRA M J P, et al. Influence of O₂ Partial Pressure on the Growth of Nanostructured Anatase Phase TiO₂ Thin Films Prepared by DC Reactive Magnetron Sputtering[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2011, 126(1/2): 73—81.
- [15] 张永熙, 沈杰, 杨锡良, 等. 沉积速率及相关工艺条件对直流反应磁控溅射制备 TiO₂ 薄膜性质的影响[J]. *真空科学与技术*, 2000, 20(1): 13—18.
- ZHANG Yong-xi, SHEN Jie, YANG Xi-liang, et al. Influence of Deposition Rate and Relative Parameters on Properties of TiO₂ Thin Films Prepared by DC Reactive Magnetron Sputtering [J]. *Chinese Journal of Vacuum Science and Technology*, 2000, 20(1): 13—18.
- [16] 居勇峰. 氧化钛薄膜的制备、微结构及特性研究[D]. 成都: 电子科技大学, 2012.
- JU Yong-feng. Studies on the Fabrication, Microstructure and Properties of Titanium Oxide Thin Films[D]. Chengdu: University of Electronic Science and Technology of China, 2012.
- [17] 张敏, 林国强, 董闯, 等. 脉冲偏压电弧离子镀 TiO₂ 薄膜的力学与光学性能[J]. *物理学报*, 2007, 56(12): 7300—7309.
- ZHANG Min, LIN Guo-qiang, DONG Chuang, et al. Mechanical and Optical Properties of Titanium Dioxide Films Prepared by Pulsed Bias Arc Ion Plating[J]. *Acta Physica Sinica*, 2007, 56(12): 7300—7309.