

高折射率锐钛矿 TiO_2 薄膜的低温直流磁控溅射制备技术

王朝勇^{1,2}, 任一新¹, 李琦轩¹, 李智¹, 王新练¹, 黄晓亚¹, 姚宁²

(1.河南城建学院, 河南 平顶山 467036; 2.郑州大学, 郑州 450052)

摘 要: **目的** 研究低温条件下高折射率锐钛矿结构 TiO_2 薄膜的制备条件及影响因素。**方法** 用直流磁控溅射技术(DCMS)和改进的直流磁控溅射技术(能量过滤磁控溅射技术, EFMS)制备 TiO_2 薄膜。采用正交试验方法研究 DCMS 技术工艺参数对 TiO_2 薄膜的影响, 确定了低温制备高折射率锐钛矿 TiO_2 的最优制备条件, 在该最优制备条件下, 又采用 EFMS 技术制备了 TiO_2 薄膜, 并对比两种技术制备的薄膜。 TiO_2 薄膜的微结构用 X 射线衍射和 Raman 光谱衍射进行表征, 样品的表面形貌用扫描电镜 SEM 进行观察, 薄膜的光学特性用椭圆偏光光谱仪测试、拟合处理得到。**结果** 在较低的温度 100 °C 下, 利用 DCMS 和 EFMS 技术制备的 TiO_2 薄膜具备良好的单一锐钛矿结构。EFMS 技术制备 TiO_2 的孔隙率为 4.7%, 550 nm 处的折射率为 2.47, 平均晶粒尺寸为 12.5 nm。经计算, DCMS 和 EFMS 技术制备的 TiO_2 薄膜的光学带隙分别为 3.08 eV 和 3.37 eV。**结论** 利用 DCMS 技术和 EFMS 技术可在低温制备出锐钛矿 TiO_2 薄膜, EFMS 技术制备的薄膜孔隙率较低, 折射率较高, 晶粒较均匀细小, 光学带隙较大。

关键词: 能量过滤; 纳米结构; 光学特性; 磁控溅射; TiO_2 薄膜

中图分类号: TQ134.1; O484 文献标识码: A 文章编号: 1001-3660(2017)05-0177-07

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2017.05.029

Preparation Technology of High Refractive Index Anatase TiO_2 Film by Low Temperature Magnetron Sputtering Technique

WANG Zhao-yong^{1,2}, REN Yi-xin¹, LI Qi-xuan¹, LI Zhi¹, WANG Xin-lian¹, HUANG Xiao-ya¹, YAO Ning²

(1.Henan Urban Construction University, Pingdingshan 467036, China; 2.Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China)

ABSTRACT: The work aims to study preparing conditions and influencing factors of anatase TiO_2 film of high refractive index at low temperature. Direct current magnetron sputtering (DCMS) technique and improved energy filtering magnetron sputtering (EFMS) technique were used to prepare TiO_2 film. Effects of process parameters of DCMS technology on TiO_2 film were studied in orthogonal experimental method, optimal preparation conditions of anatase TiO_2 film of high refractive index at low temperature was determined. TiO_2 films were deposited by taking advantage of EFMS technique under the optimal preparation conditions, and films prepared by two techniques were compared as well. Microstructure of TiO_2 film was characterized with X-ray diffractometer and Raman spectrometer, surface morphology was observed with scanning electron microscope and optical property was determined and fit with spectroscopic ellipsometer. The TiO_2 films prepared by DCMS and EFMS techniques had excellent single anatase structure at 100 °C. Porosity of

收稿日期: 2016-12-10; 修订日期: 2017-02-20

Received: 2016-12-10; Revised: 2017-02-20

基金项目: 国家自然科学基金项目(61076041); 河南省科技攻关项目(172102210106, 152102210038)

Fund: Supported by National Natural Science Foundation of China(61076041), Science and Technology Projects of Henan Province(172102210106, 152102210038)

通讯作者: 王朝勇(1980—), 男, 博士, 讲师, 研究方向为薄膜材料和功能器件。

Corresponding author: WANG Zhao-yong(1980—), Male, Doctor, Lecturer, Research focus: function materials and function devices.

TiO₂ prepared by EFMS technique was 4.7%, refractive index at 550 nm was 2.47 and average crystal size was 12.5 nm. Optical band-gap of the TiO₂ films deposited by the DCMS and EFMS techniques was 3.37 eV and 3.08 eV, respectively. TiO₂ films can be prepared at low temperature by DCMS and EFMS techniques. Films prepared by the latter feature in smaller porosity, high refractive indexes, fine and well-distributed grain and large optical bandgap.

KEY WORDS: energy filtering; nano-structure; optical property; magnetron sputtering; TiO₂ film

TiO₂ 作为一种间接带隙半导体, 因具有宽带隙、高折射率和高电导率等优良特性而得到了广泛深入的研究^[1-3], 其应用领域涵盖减反射、自清洁涂层、低辐射薄膜、光催化和传感器等^[4-8]。此外, TiO₂ 薄膜在光催化、光学涂层等领域也有重要的应用前景。TiO₂ 薄膜的制备技术主要包括溶胶-凝胶 (Sol-Gel)、化学气相沉积 (CVD)、自组装、合金锐化、阳极氧化、直流磁控溅射 (DMS) 和射频磁控溅射 (RFMS)^[9-14]。相对于其他制备技术, DMS 技术因具有参数稳定、可调, 重复性好和大面积均匀薄膜可快速制备等特性, 而易于实现工业化生产。TiO₂ 薄膜的结构和光学特性依赖于其制备技术和工艺参数, 关于 DMS 技术工艺参数 (衬底材料、沉积温度、溅射压强、氧氩比、沉积时间等) 的影响已有研究^[15-19]。TiO₂ 薄膜的折射率是影响其在光学器件领域应用的重要参数, N. Starbov 等报道了利用改变入射角制备不同光学特性的 TiO₂ 薄膜, 实现了低折射率 TiO₂ 薄膜的制备^[20], 而高折射率的 TiO₂ 薄膜一般利用改变沉积压强和高温退火来实现^[15,18]。低温制备的锐钛矿 TiO₂ 薄膜一般具有较低的折射率, 但实际应用时往往要求在低温下制备出高折射率的薄膜。为扩大薄膜的应用领域, 多个研究小组采用不同方法研究了提高 TiO₂ 薄膜光学特性的途径。

本文研究了直流磁控溅射 (DMS) 技术低温制备锐钛矿 TiO₂ 薄膜的最优制备条件, 为提高薄膜的光学特性, 在最优制备条件下, 利用改进的能量过滤磁控溅射 (EFMS) 技术制备了 TiO₂ 薄膜, 并将两种技术制备样品的微结构和光学特性做了对比。

1 实验

1.1 薄膜制备

在 CS-300 DMS 系统中制备 TiO₂ 薄膜。沉积薄膜之前, 先将用玻璃刀裁好的 K9 玻璃衬底 (2 mm × 2 mm) 放入制备好的 KMnO₄ (40 g/L) 溶液中充分浸泡, 以去除表面氧化物, 然后依次在去离子水、丙酮和酒精中各超声清洗 15 min, 每次清洗结束后均用去离子水冲洗干净, 最后将衬底放在干燥箱中干燥备用。

溅射过程中, 纯度为 99.99% 的 Ti 靶作为阴极, 衬底支架为阳极。本底压强为 3.0×10^{-4} Pa, 用 Ar (纯

度为 99.99%) 对靶材进行预溅射 10 min, 然后通入 O₂ (纯度为 99.5%) 进行反应, 采用独立的气体流量计精确控制气体流量比。

溅射过程中易产生 O²⁻、O⁻、二次电子和 Ar⁺ 粒子基团, 反应过程中高能离子和衬底的碰撞在薄膜中产生缺陷和非化学计量比, 降低了薄膜的均匀性和性能^[21]。EFMS 技术是在衬底支架前 6 mm 处附加一金属过滤网, 并与阳极相连作为过滤电极, 孔隙率为 97.7% 的不锈钢正方形金属网格为电极材料。附加过滤电极因其较高的电位可以对离子进行调控, 其中的高能阴离子可被电极吸收。同时, 通过与电极的碰撞, 溅射粒子的动能变小且趋于一致化^[22]。EFMS 技术的原理及沉积过程如图 1 所示。

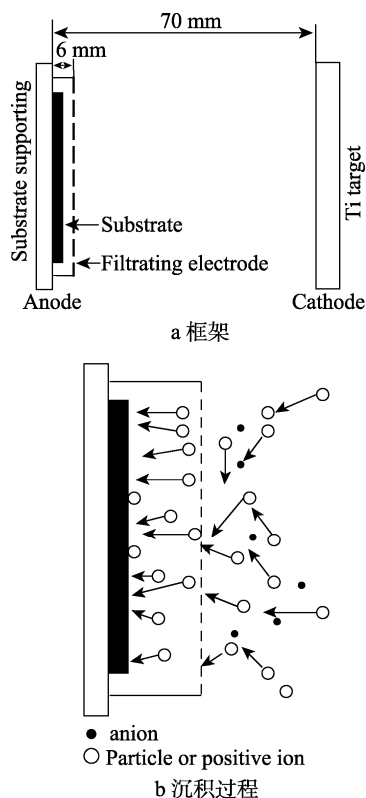


图 1 EFMS 技术示意图

Fig.1 Schematic diagram of the EFMS technique:
a) framework, b) deposition process

1.2 样品表征

TiO₂ 薄膜的结构用 XRD 和 Raman 光谱表征, 表

面形貌用 FESEM 观测，光学特性用光谱性椭偏仪测试（入射角为 55°和 65°，波长为 350~1000 nm）。薄膜表面特性决定椭偏仪的测量参数 Ψ 和 Δ ，其关系如式(1)^[23]。

$$\frac{r_p}{r_s} = \tan \Psi e^{i\Delta} = \rho(n_0, n_f, n_s, \varphi_0, d, \lambda)$$

(1)

其中， r_p 和 r_s 为表面反射系数的平行和垂直分量， n_0 、 n_f 和 n_s 分别为空气、薄膜和薄膜表面折射率， φ_0 为入射角， d 为膜厚， λ 为入射光波长。

选择恰当的光学模型可由实验数据反演运算出薄膜的光学特性和膜厚。采用包含 50%TiO₂ 和 50% 孔隙的 Bruggeman 有效介质近似模型描述表层结构，中间层和底层分别为致密 TiO₂ 和玻璃，光学模型的结构示意图如图 2 所示。TiO₂ 膜层用柯西模型拟合数据可得出光学常数^[24]，其表达式为(2)。

$$n(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4}, \quad k(\lambda) = \beta \exp\left[\gamma\left(\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{L}\right)\right]$$

(2)

其中， n 和 k 为折射率和消光系数， λ 为波长， A 、 B 、 C 、 β 、 γ 和 L 为模型中常数。

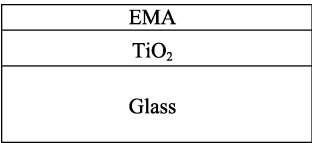


图 2 TiO₂ 薄膜的光学结构模型
Fig.2 Optical model structure of theTiO₂ film

2 结果和分析

2.1 DMS 技术制备 TiO₂ 薄膜的最优制备条件

基于 Mark C B^[25]的报道和课题组的研究基础，低温下可以实现锐钛矿 TiO₂ 薄膜的制备。考虑到 TiO₂ 薄膜在低于 100 °C 的制备条件下常为非晶状态，沉积温度设置为 100 °C，表 1 为磁控溅射参数的 L₉ 正交设计表。

表 1 TiO₂ 薄膜的制备条件
Tab.1 Deposition conditions of the TiO₂ films

Sym- bol	Pressure/ Pa	Sputtering current/A	Deposition time/min	Ratio	Tempera- ture/°C
1	0.75	0.5	60	1:2	100
2	0.75	1.0	90	1:6	100
3	0.75	1.5	120	1:10	100
4	1.5	0.5	90	1:10	100
5	1.5	1.0	120	1:2	100
6	1.5	1.5	60	1:6	100
7	3.0	0.5	120	1:6	100
8	3.0	1.0	60	1:10	100
9	3.0	1.5	90	1:2	100

样品的折射率变化曲线如图 3 所示。由图可知，折射率曲线有相似的色散关系，样品在波长 550 nm 处的折射率从 2.16 增至 2.35。其中，2 号样品的折射率最高，9 号样品的折射率最低，说明随着沉积压强的增加，薄膜的折射率降低。

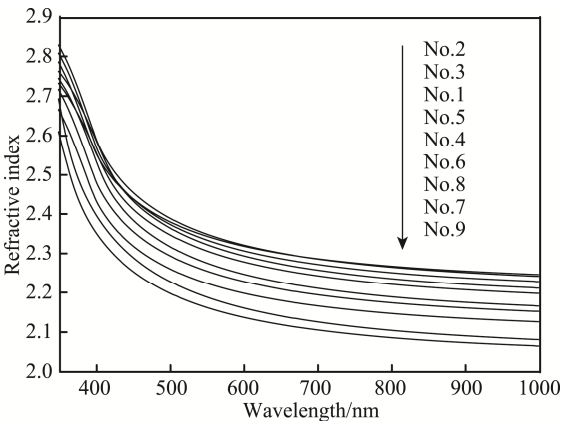


图 3 DCMS 技术制备样品的折射率
Fig.3 Refractive indexes of samples deposited by the DCMS technique

综合考虑磁控溅射参数的影响，参照正交设计表，对 2、5 和 7 号样品进行 XRD 检测，衍射图谱如图 4 所示。从图中可以看出，所有样品的衍射峰都对应于标准锐钛矿 TiO₂ 特征峰^[26—27]，说明 3 种样品均为锐钛矿结构，在图中用 A 表示锐钛矿 TiO₂。对比 3 种样品的图谱，发现最优取向面为 A(101)，2 号样品衍射峰强度最大，结晶度最好，而 7 号样品的衍射峰强度最小，A(112)和 A(116)基本上消失不见，结晶度最低。结合折射率和 XRD 结果，可以说明 2 号样品的制备条件最优。

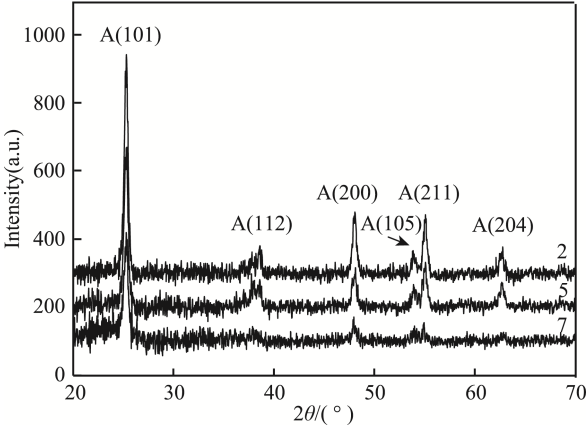


图 4 样品 2、5 和 7 的 XRD 图谱
Fig.4 XRD patterns of samples 2, 5 and 7

2.2 EFMS 技术与 DMS 技术制备的 TiO₂ 薄膜特性对比

100 °C 下制备高折射率锐钛矿 TiO₂ 薄膜的最优制备条件为 2 号样品的制备参数。在此条件下，采用 EFMS 技术制备 TiO₂ 薄膜，定义为 2'号样品。2 号和

2'号样品的 XRD 对比图如图 5 所示,可以看出两种样品的衍射峰均为锐钛矿 TiO_2 的特征峰,且最优取向面为 A(101)。但相对于 2 号样品,2'样品结晶性不好,只包含 A(101)和 A(200)两个宽且强度低的衍射峰。

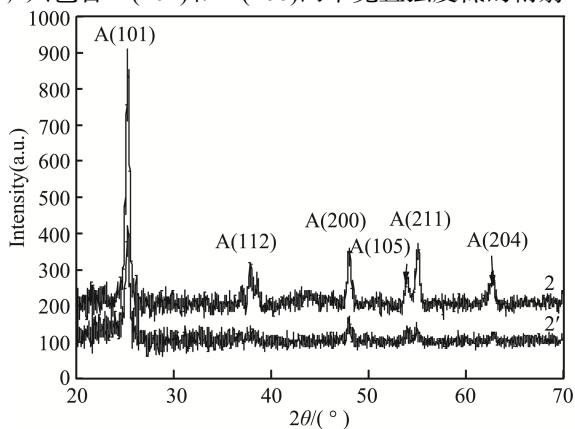


图 5 样品 2 和 2'的 XRD 图谱
Fig.5 XRD patterns of sample 2 and 2'

采用 Scherrer 公式计算 2 号和 2'号样品的平均晶粒尺寸,具体公式如(3)所示。

$$D = \frac{K\lambda}{B \cos \theta} \quad (3)$$

其中, D 为晶粒尺寸, K 为常数 (0.89), λ 为 $\text{CuK}\alpha$ 射线源的波长, B 为对应衍射峰的半高宽, θ 为衍射角。结果显示,2 号和 2'号样品的平均晶粒尺寸分别为 15.5 nm 和 12.5 nm。

图 6 为 2 号和 2'号样品的拉曼图谱。样品的曲线与锐钛矿 TiO_2 的拉曼图谱一致^[28], 140 cm^{-1} 附近的最高峰代表典型的 E_g 振动模式, 393 cm^{-1} 附近的次强衍射峰为 B_{1g} 振动模式, 516 cm^{-1} 附近的衍射峰为 $A_{1g}+B_{1g}$ 振动模式, 630 cm^{-1} 附近的弱衍射峰对应 E_g 振动模式。2 号样品具有全部锐钛矿的特征峰, 最强特征峰在 140 cm^{-1} 附近。而 2'号样品仅在 138 cm^{-1} 附近有一明显特征峰。相对于 140 cm^{-1} 附近的特征峰, 两条曲线都出现红移现象, 主要是由于纳米尺寸引起的声子限制效应^[29]。2'号样品具有较大的红移和

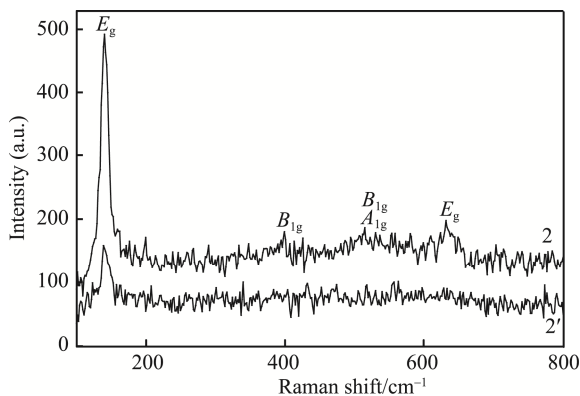


图 6 样品 2 和 2'的 Raman 图谱
Fig.6 Raman spectrums of sample 2 and 2'

较弱的衍射峰原因在于较小的晶粒尺寸。

图 7 为两种样品的 SEM 对比图。由图可知,2 号样品的结晶度更好,有明显的晶界存在,晶粒尺寸较大,而 2'号样品表面较致密,颗粒更均匀、细小。这是由于 2 号样品制备时,在溅射过程中溅射粒子与衬底碰撞产生的能量较大,而 2'号样品制备时,能量过滤电极的影响使溅射粒子相对于衬底的入射角变得小且均匀,在衬底表面形成均匀细小的形核中心,而且,过滤电极吸收的高能阴离子消除了与衬底碰撞引起的不均匀加热,最终导致溅射粒子在衬底表面的迁移能较低。拟合计算可得两种样品的膜厚分别为 321 nm 和 184 nm,2'号样品的溅射速率较低,为 2.04 nm/min。另外,图中可以看出晶粒的尺寸大于计算得出的晶粒尺寸,主要是由于晶粒生长过程中产生的团簇所致,该结果和 S. Sérgio etc.报道一致^[30]。

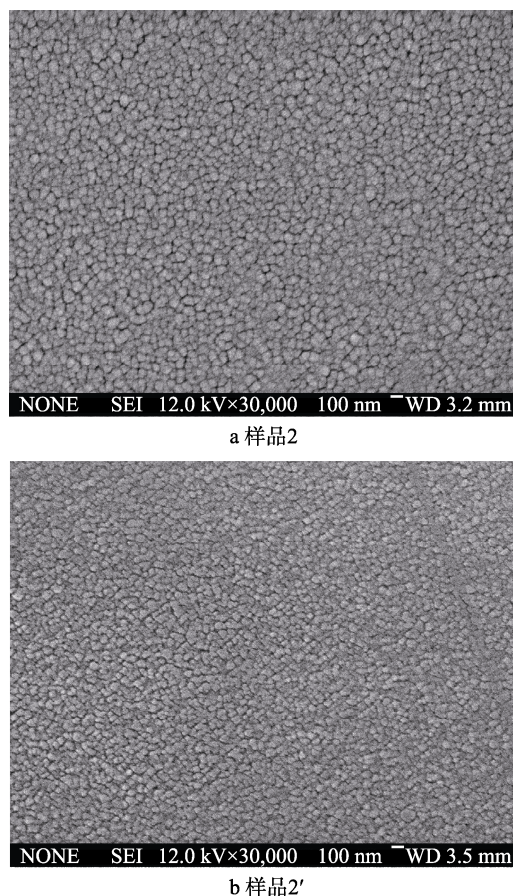


图 7 2 号和 2'号样品的 SEM 图
Fig.7 SEM images of samples 2 and 2'

图 8 和图 9 为两种样品的折射率色散关系和消光系数变化曲线。从图 8 中可以看出在测试范围内,2 号样品和 2'号样品折射率的变化范围分别为 2.24~2.74 和 2.33~3.10, 550 nm 处的折射率分别为 2.35 和 2.47, 后者的折射率较大。折射率和薄膜的堆积密度关系如式(4)所示^[31]。

$$n = \rho n_s + (1 - \rho) n_v \quad (4)$$

其中, n_s 和 n_v 为薄膜中的固体部分和空气部分的折射率, ρ 为薄膜颗粒的堆积密度, n 随着 ρ 的增加而增加。EFMS 技术中, 溅射粒子的入射角小而且均匀, 生成的薄膜有较小的粒径和高的堆积密度, 因此, EFMS 技术制备的薄膜有较高的折射率。

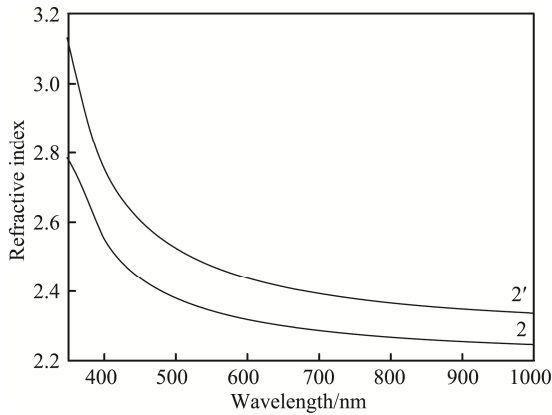


图 8 样品 2 和 2' 的折射率

Fig.8 Refractive indexes of samples 2 and 2'

薄膜的孔隙率和折射率的关系^[15]如式(5)所示。

$$P = 1 - \frac{n_f^2 - 1}{n^2 - 1} \times 100\% \quad (5)$$

其中, P 为薄膜的孔隙率, n 是块体材料的折射率, n_f 是薄膜的折射率。固体锐钛矿 TiO₂ 薄膜 550 nm 处的折射率为 2.52, 可以得出 2 号和 2' 号样品的孔隙率分别为 16.4% 和 4.7%。结果表明 EFMS 技术制备的薄膜较致密, 主要原因在于过滤电极对溅射粒子动能入射角的影响。

图 9 为两种样品的消光系数, 从图中可以看出, 两种样品的消光系数都很小, 波长大于 400 nm 时消光系数均为 0, 表明在可见光的红外部分, 薄膜为透明的无吸收薄膜。此外, 2' 号样品的消光系数小于 2 号样品, 主要由于 2' 号样品较致密。

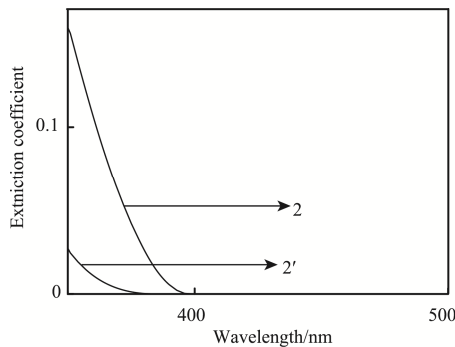


图 9 样品 2 和 2' 的消光系数

Fig.9 Extinction coefficients of samples 2 and 2'

TiO₂ 是间接带隙半导体, 其光子吸收关系如式(6)

所示^[23]。

$$\alpha h\nu = C(h\nu - E_g)^2 \quad (6)$$

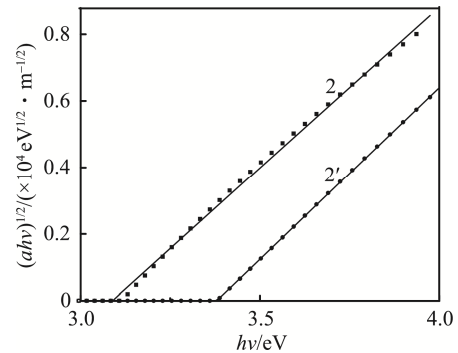
其中, C 是常数, E_g 是光学带隙, $h\nu$ 是光子能量, α 是吸收系数。 α 与 k 和 λ 的关系如式(7)所示。

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (7)$$

图 10 为由(6)、(7)式得出的 $(\alpha h\nu)^{1/2}$ 和 $h\nu$ 关系, E_g 可根据拟合曲线的线性部分与 X 轴的截距求出。经计算, 2 号和 2' 号样品的光学带隙分别为 3.08 eV 和 3.37 eV, 2' 号样品的带隙较大。晶粒尺寸在一定程度上影响薄膜的光学带隙^[32], 根据最低激发态的 Hamiltonian 模型, 半导体基团第一激发态近似计算能量如(8)式所述^[33]。

$$E^* = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2R^2} \left[\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right] - \frac{1.8e^2}{\epsilon R} \quad (8)$$

其中, \hbar 是普朗克常数, R 为基团半径, m_e 和 m_h 是电子、空穴的有效质量, e 是电子电量, ϵ 为介电常数。 E_g 是块体材料的光学带隙, 第二项是由量子尺寸效应产生的能量, 第三项是库仑作用对应的能量, 量子尺寸效应使薄膜的带隙 E^* 增加, 反比于半径的二次方, 而库仑效应反比于负的基团半径一次方, 因此, 薄膜的光学带隙随着颗粒尺寸的减小而增加。

图 10 $(\alpha h\nu)^{1/2}$ 和 $h\nu$ 关系Fig.10 Relationship of $(\alpha h\nu)^{1/2}$ and $h\nu$

3 结论

得到 DMS 技术低温制备高折射率锐钛矿 TiO₂ 薄膜的最优制备条件, 并在最优制备条件下, 利用 EFMS 技术制备了 TiO₂ 薄膜。EFMS 技术制备的 TiO₂ 薄膜由较小的晶粒组成且更为致密, 孔隙率为 4.7%, 平均晶粒尺寸为 12.5 nm, 550 nm 处薄膜的折射率为 2.47, 光学带隙为 3.37 eV。说明能量过滤电极对 TiO₂ 薄膜的微结构和光学特性有明显影响, 而且该技术可以方便地应用在 DMS 技术, 可以适应 TiO₂ 薄膜和其他材料的大面积工业化生产。

参考文献:

- [1] MAZZAROLO A, CURIONI M, VICENZO A, et al. Anodic Growth of Titanium Oxide: Electrochemical Behaviour and Morphological Evolution[J]. *Electrochimica Acta*, 2012, 75: 288—295.
- [2] VIANA M M, SOARES V F, MOHALLEM N D S. Synthesis and Characterization of TiO₂ Nanoparticles[J]. *Ceramic International*, 2010, 36: 2047—2053.
- [3] ALAJERAMI Y S M, HASHIM S, WAN M S W H, et al. The Effect of Titanium Oxide on the Optical Properties of Lithium Potassium Borate glass[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2012, 1026: 159—167.
- [4] 胡巧青, 朱光明, 孔德鹏, 等. 纳米二氧化钛薄膜的制备技术[J]. *化学工业与工程*, 2008, 25(1): 76—81.
HU Qiao-qing, ZHU Guang-ming, KONG De-peng, et al. Progress in Preparation of Nanometer TiO₂ Thin Films[J]. *Chemical Industry and Engineering*, 2008, 25(1): 76—81.
- [5] 徐群娜, 张帆, 马建中, 等. 酪素基纳米 TiO₂ 杂化乳液的制备及其涂层自清洁性能研究[J]. *功能材料*, 2015, 46(21): 21069—21075.
XU Qun-na, ZHANG Fan, MA Jian-zhong, et al. Synthesis of Casein-based TiO₂ Hybrid Emulsion and Its Self-cleaning Property[J]. *Functional Material*, 2015, 46(21): 21069—21075.
- [6] 徐兴红. TiO₂ 自清洁低辐射复合薄膜的设计与制备[D]. 湖南: 湖南大学, 2012.
XU Xing-hong. Design and Preparation of TiO₂ Self-cleaning Low Emissivity Composite Films[D]. Hunan: Hunan University, 2012.
- [7] 李威霆, 段晨风, 张泽龙, 等. 热喷涂制备纳米结构 TiO₂ 涂层及其自清洁性能研究[J]. *热加工工艺*, 2017, 46(2): 130—133.
LI Wei-ting, DUAN Chen-feng, ZHANG Ze-long, et al. Fabrication of Nanostructured TiO₂ Coating by Thermal Spray and Research of Self-cleaning Properties[J]. *Hot Working Technology*, 2017, 46(2): 130—133.
- [8] 包镇红, 江伟辉, 苗立峰, 等. 非水解和水解溶胶-凝胶法制备 TiO₂ 薄膜的对比研究[J]. *人工晶体学报*, 2011, 40(4): 932—937.
BAO Zhen-hong, JIANG Wei-hui, MIAO Li-feng, et al. Comparative Research on the Preparation of TiO₂ Film-s by Non-hydrolytic and Hydrolytic Sol-Gel Method[J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2011, 40(4): 932—937.
- [9] SONG Y Q, ZHANG J L, YANG H G, et al. Preparation and Visible Light-induced Photo-catalytic Activity of H-PVA/TiO₂ Composite Loaded on Glass Via Sol-Gel Method[J]. *Applied Surface Science*, 2014, 292: 978—985.
- [10] 宋晨路, 刘军波, 翁伟浩, 等. 常压化学气相沉积法制备氟掺杂 TiO₂ 自清洁薄膜[J]. *硅酸盐学报*, 2010, 38(1): 58—63.
- [11] SONG Chen-lu, LIU Jun-bo, WENG Wei-hao, et al. Preparation of Fluorine-doped Titania Self-cleaning Films by Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2010, 38(1): 58—63.
- [12] 刘亚丽, 吴奎, 王安福. 磁控溅射制备纳米 TiO₂ 半导体薄膜的工艺研究与光谱分析[J]. *光谱实验室*, 2009, 26(1): 47—50.
LIU Ya-li, WU Kui, WANG An-fu. Preparation and Spectrum Analysis of TiO₂ Semiconductor Thin Film Prepared by R.F. Magnetron Sputtering[J]. *Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory*, 2009, 26(1): 47—50.
- [13] 王健敏, 王晓强, 李月柳, 等. 阳极氧化法在钛网上制备 TiO₂ 纳米管阵列的研究[J]. *人工晶体学报*, 2013, 42(4): 688—691.
WANG Jian-min, WANG Xiao-qiang, LI Yue-liu, et al. Preparation of TiO₂ Nanotubes Array on Ti Meshes by Anodic Oxidation[J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2013, 42(4): 688—691.
- [14] 胡斌, 林钰, 董林, 等. 磁控溅射掺铜 TiO₂ 薄膜光学特性的分析[J]. *真空科学与技术学报*, 2014, 34(1): 74—78.
HU Bin, LIN Yu, DONG Lin, et al. Characterization of Optical Properties of Cu-doped TiO₂ Thin Films[J]. *Chinese Journal of Vacuum Science and Technology*, 2014, 34(1): 74—78.
- [15] 陈浩, 李金泽, 厉以宇, 等. 射频磁控反应溅射制备 TiO₂ 薄膜[J]. *苏州大学学报(自然科学版)*, 2010, 26(2): 51—55.
CHEN Hao, LI Jin-ze, LI Yi-yu, et al. Preparation of Anatase TiO₂ Films by RF Magnetron Reactive Sputtering[J]. *Journal of Suzhou University (Natural Science Edition)*, 2010, 26(2): 51—55.
- [16] 徐开松, 何晓雄, 潘训刚. 衬底对直流磁控溅射制备 TiO₂ 薄膜结构和形貌的影响[J]. *合肥工业大学学报(自然科学版)*, 2012, 35(5): 640—643.
XU Kai-song, HE Xiao-xiong, PAN Xun-gang. Influence of the Substrate on Structure and Morphology of TiO₂ Film Deposited by DC Magnetron Sputtering[J]. *Journal of Hefei University of Technology*, 2012, 35(5): 640—643.
- [17] 王贺权, 沈辉, 巴德纯, 等. 温度对直流反应磁控溅射制备 TiO₂ 薄膜光学性质的影响[J]. *材料科学与工程学报*, 2005, 23(3): 341—344.
WANG He-quan, SHEN Hui, BA De-chun, et al. Effect of Temperature on Optical Properties of TiO₂ Thin Film Prepared by DC Reactive Magnetron Sputtering[J]. *Journal of Materials Science & Engineering*, 2005, 23(3): 341—344.
- [18] 陈志华, 王凤翔, 宋红莲, 等. 溅射气压对 TiO₂ 薄膜结

- 构性质的影响[J]. 山东建筑大学学报, 2012, 27(6): 575—578.
- CHEN Zhi-hua, WANG Feng-xiang, SONG Hong-lian, et al. Influence of Sputtering Pressure on Structural Properties of TiO₂ Films[J]. Journal of Shandong Jianzhu University, 2012, 27(6): 575—578.
- [18] SÉRIO S, JORGE M E M, 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): 73—81.
- [19] STARBOV N, STARBOVA K. Columnar Architected Thin Films—Deposition, Microstructure and Related Properties[J]. Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, 2009, 11(9): 1093—1100.
- [20] SINGH P, KAUR D. Room Temperature Growth of Nanocrystalline Anatase TiO₂ Thin Films by DC Magnetron Sputtering[J]. Physica B, 2010(405): 1258—1266.
- [21] 樊丽红, 王朝勇, 路钟杰, 等. 能量过滤磁控溅射低温沉积 ITO 膜及其光电性能研究[J]. 表面技术, 2012, 41(5): 1—3.
- FAN Li-hong, WANG Zhao-yong, LU Zhong-jie, et al. Research on Photoelectric Characteristics of ITO Film Prepared by DC Magnetron Sputtering at Low Temperature[J]. Surface Technology, 2012, 41(5): 1—3.
- [22] HOSHI Y, SUZUKI E, SHIMIZU H. Control of Crystal Orientation of Ti Thin Films by Sputtering[J]. Electrochimica Acta, 1999(44): 3945—3952.
- [23] 唐晋发, 顾培夫, 刘旭, 等. 现代光学薄膜技术[M]. 浙江: 浙江大学出版社, 2006.
- TANG Jin-fa, GU Pei-fu, LIU Xu, et al. Modern Optical Thin Film Technology[M]. Zhejiang: Zhejiang University Press, 2006.
- [24] ZHOU W, ZHONG X X, WU X C, et al. Structural and Optical Properties of Titanium Oxide Thin Films Deposited on Unheated Substrate at Different Total Pressures by Reactive DC Magnetron Sputtering with a Substrate Bias[J]. Journal of the Korean Physical Society, 2006, 49(5): 2168—2175.
- [25] BARNES M C, KUMAR S, GREEN L, et al. The Mechanism of Low Temperature Deposition of Crystalline Anatase by Reactive DC Magnetron Sputtering[J]. Surface and Coatings Technology, 2005, 190(2—3): 321—330.
- [26] 张清清, 王朝勇, 程祖华, 等. 能量过滤磁控溅射技术室温制备 ITO 膜的光电特性及其应用[J]. 真空科学与技术学报, 2015, 35(1): 18—22.
- ZHANG Qing-qing, WANG Zhao-yong, CHENG Zu-hua, et al. Properties and Application of Indium-Tin-Oxide Coatings Deposited by Energy Filtering Magnetron Sputtering at Room Temperature[J]. Chinese Journal of Vacuum Science and Technology, 2015, 35(1): 18—22.
- [27] 胡林华, 戴松元, 王孔嘉. 溶胶-凝胶法制备的纳米 TiO₂ 结构相变及晶体生长动力学[J]. 物理学报, 2003, 52(9): 2135—2139.
- HU Lin-hua, DAI Song-yuan, WANG Kong-jia. Structural Transformation of Nanocrystalline Titania Grown by Sol-Gel Technique and the Growth Kinetics of Crystallites[J]. Acta Physica Sinica, 2003, 52(9): 2135—2139.
- [28] 薛彩红, 侯新刚, 孙丙岩, 等. 锐钛矿相纳米 TiO₂ 的拉曼光谱表征及光催化活性的研究[J]. 青海大学学报(自然科学版), 2014, 32(3): 32—36.
- XUE Cai-hong, HOU Xin-gang, SUN Bing-yan, et al. Raman Spectra Characterization and Photocatalytic Activity of Anatase TiO₂ Nanoparticles[J]. Journal of Qinghai University(Natural Science Edition), 2014, 32(3): 32—36.
- [29] ZHANG W F, HE Y L, ZHANG M S, et al. Raman Scattering Study on Anatase TiO₂ Nanocrystals[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2000, 33: 912—916.
- [30] HOSHI Y, KIYOMURA T. ITO Thin Films Deposited at Low Temperatures Using a Kinetic Energy Controlled Sputter-deposition Technique[J]. Thin Solid Films, 2002, 411(1): 36—41.
- [31] SHEN Y M, YUA H, YAO J K, et al. Investigation on Properties of TiO₂ Thin Films Deposited at Different Oxygen Pressures[J]. Optics & Laser Technology, 2008, 40: 550—554.
- [32] LIN H, HUANG C P, LI W, et al. Size Dependency of Nanocrystalline TiO₂ on Its Optical Property and Photocatalytic Reactivity Exemplified by 2-chlorophenol[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2006, 68: 1—11.
- [33] BRUS L. Electronic Wave Functions in Semiconductor Clusters: Experiment and Theory[J]. The Journal of Chemical Physics, 1986, 90: 2555—2560.