

膜层材料与技术

磁控溅射技术制备二氧化钛薄膜研究进展

王博¹, 魏世丞¹, 王玉江¹, 郭蕾¹, 梁义¹, 潘复生², 徐滨士¹

(1.陆军装甲兵学院 装备再制造技术国防科技重点实验室, 北京 100072;

2.重庆大学 材料科学与工程学院, 重庆 400044)

摘要: 磁控溅射技术具有溅射速率高、膜基结合力好、易实现工业化生产等技术优势, 在二氧化钛薄膜制备方面具有显著优势, 但磁控溅射参数对二氧化钛薄膜结构和性能的影响显著, 如何通过控制和优化磁控溅射参数, 获得高性能二氧化钛薄膜已成为目前的研究热点。概述了不同晶型二氧化钛的结构特点、物理性质和磁控溅射制备二氧化钛薄膜的工作原理, 指出成膜过程中的溅射功率、溅射气压、溅射时间、沉积温度和氧分压等是影响薄膜结构和性能的主要因素, 并详细阐述了上述五种工艺参数对二氧化钛薄膜沉积速率、膜层厚度、表面粗糙度、相组成和光催化性能等的影响规律和作用机制。此外, 还对其他影响薄膜结构和性能的关键因素及影响规律进行了介绍, 包括退火温度对膜层组织转变影响的规律, 金属元素掺杂和非金属元素掺杂对膜层形貌和性能的影响, 以及不同溅射靶材特点及其对成膜过程的影响。最后提出未来磁控溅射技术制备二氧化钛薄膜的研究难点, 并对二氧化钛薄膜的下一步研究方向进行了展望。

关键词: 二氧化钛薄膜; 工艺参数; 磁控溅射; 组织; 金红石; 锐钛矿; 性能

中图分类号: TG174.44 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2018)08-0257-08

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.08.035

Titanium-oxide Thin Films Prepared by Magnetron Sputtering Method

WANG Bo¹, WEI Shi-cheng¹, WANG Yu-jiang¹, GUO Lei¹, LIANG Yi¹, PAN Fu-sheng², XU Bin-shi¹

(1.National Key Laboratory for Remanufacturing, Academy of Armored Forces Engineering, Beijing 100072, China;

2.School of Material Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

ABSTRACT: Magnetron sputtering technology presents obvious advantages in preparing TiO₂ films due to its higher sputtering rate, better film-substrate adhesion, easier industrial processes applicable to mass-production-scale deposition. However, structure and properties of TiO₂ films can be significantly affected by magnetron sputtering parameters. Nowadays, how to control and optimize the parameters to achieve high performance TiO₂ has become current research focus. Therefore, this work provided an overview of structure features and physical property of TiO₂ in different crystal forms, and working principle of preparing TiO₂ by magnetron sputtering. It was indicated that sputtering power, sputtering pressure, sputtering time, deposition temperature, oxygen partial pressure, etc. in the process of film formation were main factors affecting structure and properties of the films. In addition, the work elaborated the laws of influence and function of the five above-mentioned technological parameters on

收稿日期: 2018-03-07; 修订日期: 2018-06-23

Received: 2018-03-07; Revised: 2018-06-23

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (5167052643); 中国工程院咨询研究项目 (2017-XY-37); “十三五”装备预研共用技术项目 (404010205)

Fund: Supported by the General Program of National Natural Science Foundation of China (5167052643), Consulting Research Projects of China Academy of Engineering (2017-XY-37) and “Thirteenth Five-year” Equipment Pre-research Sharing Technology Projects (404010205)

作者简介: 王博 (1992—), 女, 博士, 主要研究方向为表面工程。

Biography: WANG Bo (1992—), Female, Doctor, Research focus: surface engineering.

通讯作者: 魏世丞 (1974—), 男, 研究员, 主要研究方向为表面工程与再制造工程。

Corresponding author: WEI Shi-cheng (1974—), Male, Professor, Research focus: surface engineering and remanufacturing engineering.

deposition rate, film thickness, surface roughness, phase composition, and photo catalytic properties. Besides, other key influencing factors and influence law affecting the structure and properties of TiO_2 were also introduced, such as law of influence of annealing temperature on film structural transformation, effects of metal and non-metal doping on film morphology and properties, and different sputtering target material characteristics and their effects on film formation process. Finally, future research difficulties in developing TiO_2 films by magnetron sputtering were proposed, and future research fields of TiO_2 films were predicted.

KEY WORDS: titanium-oxide film; technological parameters; magnetron sputtering; microstructure; rutile; anatase; properties

近年来,由于制造业的快速升级及航天、航海技术的不断发展,对传统金属表面的耐磨性、耐蚀性及表面自清洁度要求越来越高。目前,二氧化钛薄膜在金属腐蚀防护及防止生物污损等方面显现出独有的优势,因为其化学稳定性、热稳定性高,并且室温下基本不与其他物质发生反应,也不发生阳极溶解,可以有效地阻止 Cl^- 等腐蚀性离子迁移到基体,从而可以抑制金属腐蚀^[1-3]。另外,它也是一种半导体材料,能带宽,光电性能和光催化活性优良,使其拥有良好的杀菌、防污、自清洁等功能。因此,在光催化降解有机污染物、光解制氢、抗菌材料、医学、太阳能电池电极及防污自清洁等众多领域有着广泛的应用^[4-6]。

自然界中,二氧化钛有金红石、锐钛矿和板钛矿三种不同的晶型结构。板钛矿极不稳定且不常见,金红石相和锐钛矿相是较为常见的两种晶型。金红石相和锐钛矿相均为四方晶系,具有八面体结构,其晶体结构示意图如图 1 所示。

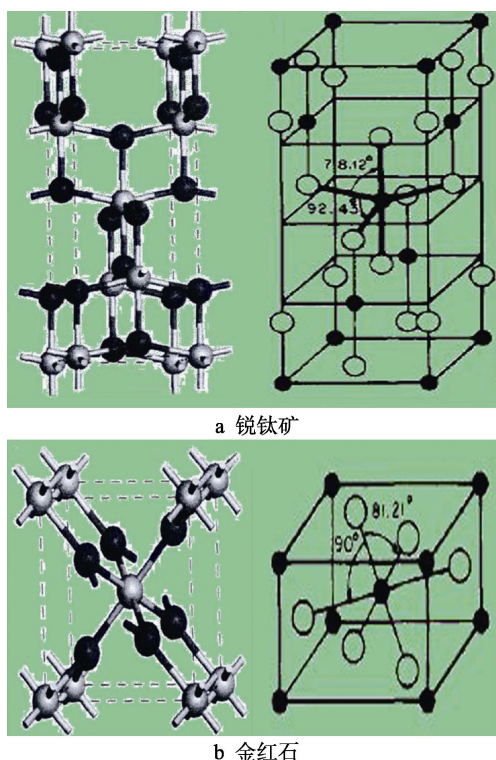


图 1 TiO_2 晶体结构示意图金红石型和锐钛矿型
Fig.1 Schematic diagram for crystal structure of TiO_2 : (a) anatase, (b) rutile

从图 1 可以看出,金红石型和锐钛矿型两种晶体均以 TiO_6 八面体作为基本组成单元,在金红石型 TiO_2 中有两个八面体共面,八个八面体共角;在锐钛矿型 TiO_2 中有四个八面体共面,四个八面体共角,其对称性低于金红石。两晶型的结合方式和畸变程度均不相同,同时两晶型的键长也存在差异,故两者的物化性质也存在差别,其基本物理性质如表 1 所示。结合表 1 可以看出,锐钛矿相的热稳定性较金红石结构差,比金红石低 1.2~2.8 kcal/mol,但是当 TiO_2 粒径在 10~20 nm 范围内时,锐钛矿型更稳定,这是由于此时其表面能低。当温度大于 500 °C 时,锐钛矿相会逐渐向金红石相转变。同时,锐钛矿相较金红石相具有相对较高的禁带宽度和氧化能力,可间接地通过羟基将降解物分解。

表 1 二氧化钛常见晶型及物理性质
Tab.1 Common crystal forms and physical properties of TiO_2

	Anatase	Rutile
Crystal system	Tetragonal	Tetragonal
Crystalline	Pyramid	Aciculiform
Lattice constant/nm	$a=0.3776$, $c=0.9486$	$a=0.4548$, $c=0.2953$
Density/($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	3.70~3.85	4.2~4.3
Proportion	3.82~3.97	4.26
Melting point/°C		1800~1875
Permittivity	48	110~117
Mohs hardness	5.5~6	6~7
Band gap/eV	3.3	3.1
Color	Gray-black, light purple, brown or yellow	Black, yellow, red or red-brown

目前,制备二氧化钛薄膜的方法主要有物理法和化学法两大类,其中物理法主要包括脉冲激光沉积法 (PLD)、分子束外延法 (MBE)、磁控溅射法 (MS) 等,化学法主要包括化学气相沉积 (CVD)、溶胶-凝胶法 (Sol-Gel)、水热法 (HS)、液相沉积法 (LPD) 等一系列方法^[7-9],各种制备方法的优缺点对比如表 2 所示。

从表 2 可以看出,利用物理法制备二氧化钛薄膜时,生产过程中薄膜成分易控制,镀膜速率高,表面

表 2 二氧化钛薄膜制备方法一览表
Tab.2 Preparation methods comparison of TiO₂ films

Methods	Advantages	Disadvantages
PLD	Lower reaction temperature Easier clean	Weaker homogeneity Smaller deposition range
MBE	Higher purity	Higher cost, Longer cycle
MS	Higher film forming rate, Better adhesion, Easier industrial processes	
CVD		Higher cost, Not environmental-friendly
Sol-Gel	Better homogeneity, Easier operation	Higher cost, Poorer dispersion
HS	Better crystal, Smaller grain	Higher cost, Harder operation
LPD	Lower cost, Easier operation	Not environmental-friendly

平整致密；而利用化学法制备二氧化钛薄膜时，反应过程不可控制，镀膜速率相对较为缓慢，薄膜表面孔隙多，且不易大规模生产。故通过对比发现，磁控溅射具有溅射速率高、薄膜与基体结合强度高、薄膜成分及反应温度易控制、重复性好、适用于大规模生产等优点，被广泛地应用于工业生产中^[10-11]。本文主要介绍磁控溅射工艺参数及其他因素对二氧化钛薄膜组织和性能的影响。

1 工艺参数对二氧化钛薄膜组织和性能的影响

磁控溅射（Magnetron Sputtering）是一种具有高速、低温的溅射技术。其制备二氧化钛薄膜的工作原理如图 2 所示，即在真空条件下，用含钛靶材作为阴极，基底作为阳极，利用具有较高能量的 Ar⁺ 粒子，高速轰击靶材，产生大批量的靶材原子，从而在基底上沉积形成二氧化钛薄膜。通常情况下，其溅射效率较低，此时可在阴极靶表面引入磁场，通过约束带电粒子而提高气体的离子化率，从而提高其溅射效率^[11-13]。

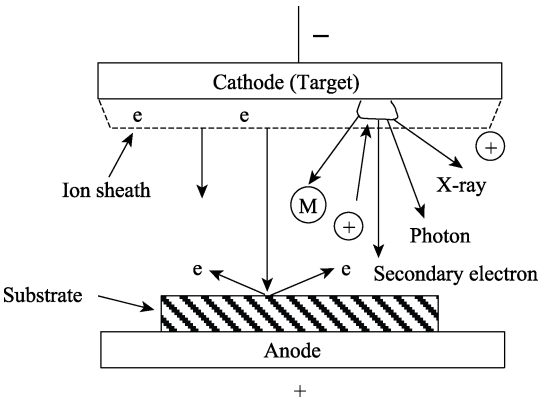


图 2 磁控溅射工作原理示意图
Fig.2 Schematic diagram for working principle of magnetron sputtering

在磁控溅射过程中，溅射功率、溅射气压、溅射时间、沉积温度、氧分压等工艺参数直接或间接影响所形成二氧化钛薄膜的结构与性能，因此研究者对此进行了大量研究。

1.1 溅射功率

在二氧化钛薄膜的制备过程中，溅射功率是一个重要的参数，它决定了薄膜的沉积速率、结构和光催化性能等。Liu 等^[14]用直流磁控溅射技术分别在不同的溅射功率下制备二氧化钛薄膜，结果发现，随着溅射功率的升高，二氧化钛的晶粒尺寸增大，薄膜厚度增加，其晶化程度也得以提升，此时其主要以锐钛矿相存在，光催化活性增强。这主要是由于随着溅射功率的增大，薄膜厚度增加，光生载流子数量增多，光吸收能力增强所致。徐宇鹏^[15]利用射频磁控溅射法分别在不同功率下制备二氧化钛薄膜，研究发现不同的溅射功率（180~340 W）对二氧化钛薄膜的晶体结构有很大影响，当溅射功率升高时，薄膜的结晶性随之增强；当溅射功率超过 300 W 时，结晶性逐渐减弱，同时易烧毁靶材。Preetam^[16]采用直流磁控溅射法研究了不同溅射功率对二氧化钛薄膜组织结构及性能的影响，研究结果发现，当溅射功率升高时，不仅有利于二氧化钛薄膜高表面自由能方向的转变，而且也有利于其向（101）和（004）方向的择优生长。此外，当溅射功率为 50 W，二氧化钛薄膜呈花椰菜状；当溅射功率逐渐升高至 200 W 时，薄膜呈现均匀的柱状结构；当溅射功率为 100 W 时，其光催化活性最优，之后光催化性能随着功率的升高而降低。Chen^[17]利用对向靶磁控溅射技术在聚碳酸酯基底上制备了 TiO₂ 薄膜，并研究了溅射功率对其组织与性能的影响，研究表明，溅射功率决定其沉积速率，而其厚度与溅射功率呈正比关系，前者随后者的增加而增加。同时，随着溅射功率的升高，薄膜结构也开始发生变化，当其大于 280 W 时，逐渐向锐钛矿相结构转变。Astinchap 等^[18]研究了不同的溅射功率对 TiO₂ 光学性能的影响，结果表明，随着溅射功率的增加，薄膜厚度增加，粗糙度降低，光学性能参数降低，但是其光学禁带变宽。以上研究表明，在一定范围内，随着溅射功率的不断升高，二氧化钛薄膜的晶粒尺寸、厚度、沉积速率、光催化性能等都随之增加，同时其结晶性能增强，说明溅射功率的增加有利于提高 TiO₂ 薄膜性能，溅射功率对 TiO₂ 薄膜组织和性能的变化有重要影响。

1.2 溅射气压

溅射气压对二氧化钛薄膜的制备有重要影响^[19-20], 它可以通过增加或减小溅射粒子和气体分子的撞击频率, 来影响薄膜的沉积厚度。同时, 它也影响沉积速率, 当溅射气压超过一定值时, 增加溅射粒子与气体分子的撞击频率, 会使沉积速率下降; 当溅射气压过低时, 阴极收集离子的效率降低, 且当气体分子密度过小时, 会影响辉光放电, 甚至导致灭辉。Song 等^[21]利用射频反应磁控溅射法, 分别在 1.0 Pa 和 3.0 Pa 的溅射气压条件下制备了二氧化钛薄膜, 研究表明, 随着溅射压强的不断增加, 二氧化钛薄膜的结晶度提高, 光催化活性也随之提升。陈芄^[13]研究了不同溅射气压对 TiO₂ 薄膜组织和性能的影响, 也发现了相类似的规律: 当溅射气压低于 2.5 Pa 时, 随着溅射压强的升高, 锐钛矿相与金红石相处于混晶状态, 锐钛矿相与金红石相之间的界面浓度升高, 薄膜的结晶度也逐渐增强, 光催化活性也随之提高; 当溅射气压超过 2.5 Pa 时, 随着溅射气压的不断升高, 锐钛矿相与金红石相之间的界面浓度降低, 薄膜的结晶度出现先升高后降低的趋势, 而光催化活性则逐渐降低。但是, 溅射气压对其沉积厚度的影响不明显。张娇等^[22]研究表明, 当溅射气压为 0.5 Pa 时, 其接触角最小, 亲水性较好, 呈现出优异的润湿性。综上所述, 溅射气压也是影响二氧化钛薄膜组织与性能的重要因素之一, 适当的溅射气压有助于提高其性能。

1.3 溅射时间

溅射时间对二氧化钛薄膜的组织结构与性能也有不同程度的影响。李平^[5]研究了不同的溅射时间对 TiO₂ 薄膜组织与性能的影响, 结果发现, 随着溅射时间的不断增加, 薄膜厚度不断增加并择优生长; 经过退火处理后, 随着溅射时间的不断延长, 薄膜的结晶性能增强。刘艳等^[23]用磁控溅射的方法在硅衬底上制备了二氧化钛薄膜, 研究发现增加溅射沉积时间, 基体表面温度升高, 有利于锐钛矿二氧化钛相的形成, 从而提高其光催化活性。徐宇鹏^[15]也研究了不同溅射时间对 TiO₂ 薄膜的影响, 结果发现, 随着溅射时间的逐渐增加, 由于溅射离子不断轰击, 基体表面温度不断升高, 从而其晶粒尺寸也随之增加。因此, 合适的溅射时间可有效提高二氧化钛薄膜的综合性能。但是, 随着溅射时间的增加, 晶粒尺寸随之增大, 从而影响二氧化钛薄膜的力学性能, 进而使二氧化钛薄膜在高温工作条件下的抗疲劳性能下降。

1.4 沉积温度

在溅射过程中, 沉积温度通过影响薄膜的形核和生长过程, 来影响其组织与综合性能。由于不同的二氧化钛相结构, 薄膜具有不同的性能, 因此温度对 TiO₂ 薄膜结构与性能的影响也是重要的研究内容之

一。Reddy 等^[24]研究了当沉积温度为 25~200 °C 时, 其对 TiO₂ 薄膜传感性能的影响, 研究发现随着溅射温度的升高, 传感性能增强, 当沉积温度为 200 °C 时, 热传导性能最佳。王贺权等^[25]利用直流反应磁控溅射分别在不同温度 (60~240 °C) 下于硅基底上制备二氧化钛薄膜, 结果表明, 随着溅射温度的增加, 二氧化钛薄膜的反射率随之降低, 消光系数变化不明显, 当温度低于 180 °C 时, 二氧化钛薄膜的折射率变化不明显, 当温度超过 240 °C 时, 折射率明显下降。同时, 随着沉积温度的升高, 基底温度随之升高, 溅射的钛原子在基底上的活性增强, 易与氧原子结合生成二氧化钛, 故其二氧化钛薄膜的厚度增加, 二氧化钛的晶体结构也发生了明显的变化, 由混晶变为单一的锐钛矿相, 且薄膜的表面粗糙度降低。Zhang 等^[26]在不同的温度下 (50~600 °C) 沉积二氧化钛薄膜, 研究结果表明, 当溅射温度在 450~500 °C 范围时, 金红石相和锐钛矿相同时存在, 当温度低于 450 °C 时, 只有锐钛矿相存在。Hossain 等^[27]研究发现, 随着沉积温度的升高, 二氧化钛薄膜的光催化活性先增强后下降, 同时表面粗糙度降低, 这与王贺权等^[25]的研究结果相同。由以上可以看出, 适宜的沉积温度有利于 TiO₂ 薄膜组织的改善及性能的提高。

1.5 氧分压

氧分压对 TiO₂ 薄膜的成膜质量和沉积速度均有不同程度的影响。在磁控溅射过程中, 一般通入一定量的氧气来减小漏电流, 但需在适当范围内, 当其含量过高时, 会造成 Ar⁺浓度减小, 导致 O²⁻溅射数量降低, 因此合适的氧分压 (即氩氧比例) 对 TiO₂ 薄膜的组织与性能有显著影响。辛荣生等^[28]研究了在磁控溅射过程中氧含量对 TiO₂ 薄膜结构与性能的影响, 研究结果表明, 当氧含量为 2% 时, 薄膜的可见光透过率和电阻率最佳, 分别为 80% 和 $2.5 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 。朱四美等^[29]利用反应磁控溅射研究不同氧含量对二氧化钛薄膜组织结构和性能的影响, 研究表明, 当其他工艺参数一定时, 随着氧分压的升高, 其沉积速率降低, 结晶度提高, 晶粒尺寸也随之减小。当氧含量在 10%~15% 之间时, 光催化性能最优, 但当氧含量达到 20% 时, 薄膜的光催化活性降低, 其表面形成菜花状的团簇结构, 这主要是由于氧含量过大时, 靶材表面会被高度氧化, 溅射产额降低, 溅射电压减小, 等离子体密度减小, 导致其催化活性降低。Srio 等^[30]研究发现, 在溅射功率为 500 W 的条件下, 氧含量在 5%~10% 之间时, 二氧化钛薄膜以锐钛矿相为主要存在相; 当氧含量大于 15% 时, 薄膜处于无定形态。在溅射功率为 1000 W 的条件下, 氧含量处于 15%~20% 之间时, 二氧化钛相仍主要以锐钛矿相存在; 当氧含量达到 50% 时, 二氧化钛处于混晶状态。同时, 随着氧分压的不断升高, 二氧化钛薄膜的结晶度随之降

低,晶粒尺寸逐渐减小,晶界密度增大,光催化性能增强。

此外,在制备 TiO_2 薄膜的过程中,靶基距对其结构和性能也有显著影响。当靶基间距过小时, TiO_2 薄膜的厚度会不均匀,表面也会变得比较粗糙;而当靶基间距过大时,增加了溅射粒子和气体分子碰撞的机会,从而导致散射,能量损耗大,溅射速率降低,从而影响二氧化钛薄膜性能的提高。

2 其他因素对二氧化钛薄膜组织与性能的影响

2.1 二氧化钛薄膜的退火处理

由于磁控溅射制备的二氧化钛薄膜呈非晶态,故须经过退火处理来消除相关缺陷,改善二氧化钛薄膜价态和结晶结构。其中,退火温度和时间对二氧化钛薄膜的结构和性能有重要影响。 TiO_2 薄膜经过退火处理后可得到足够的自由能,并且在一定温度范围内, TiO_2 薄膜的表面粗糙度和结晶度会随着退火温度的升高而升高,而其透射率和禁带宽度则随之降低。此外,退火温度对 TiO_2 薄膜的晶粒尺寸有显著影响,两者之间的关系如式(1)所示。

$$D=C \cdot \exp[-Q_m/(RT)] \quad (1)$$

式中: D 为平均晶粒尺寸; C 为常数; Q_m 为晶界移动的活化能; R 为里德伯常数; T 为退火温度。由式(1)可知,晶粒尺寸与退火温度呈正比关系,前者随后者的变化呈指数规律变化。此外,不同退火温度还会引起 TiO_2 薄膜结构发生变化。梅海林等^[31]研究了氩气氛围下不同退火温度(400~800 °C)对 TiO_2 薄膜相变的影响规律,研究表明,当退火温度为 700 °C 时,二氧化钛由单一的锐钛矿相向金红石相转变,当退火温度为 500 °C 时,薄膜的电阻率最低,电学性能最佳。陈芃^[13]将二氧化钛薄膜在 450、500、550 °C 温度下退火,结果表明,当温度不大于 500 °C 时,主要以锐钛矿相存在;当温度超过 500 °C 时,二氧化钛薄膜开始由不稳定的锐钛矿相向稳定的金红石相转变。Zhao 等^[32]研究了不同退火处理温度对二氧化钛薄膜组织的影响,研究表明,当二氧化钛主要以锐钛矿相存在时,呈现出柱状结构;当温度升高至 900 °C 时,二氧化钛主要以金红石相存在,柱状结构减少甚至消失。张盼盼等^[33]研究了不同退火温度对二氧化钛薄膜结晶性能的影响,研究发现,经过退火处理后,金红石相出现,薄膜的结晶性能增强。Meng 等^[34]利用射频磁控溅射技术制备二氧化钛薄膜,发现:未退火时二氧化钛薄膜呈非晶状态;经过 400 °C 退火后,锐钛矿相开始出现;当温度不断升高至 600 °C 时,薄膜的光催化活性增强,主要是由于此时薄膜中的物相处于混晶状态,即锐钛矿相和金红石相以一定的比例存在;当温度达到 1000 °C 时,只有金红石相

结构存在。此外,不同的退火气氛对 TiO_2 薄膜相结构的存在形式及光学性能都有显著影响。当二氧化钛薄膜在氩气中退火时,氩气氛围抑制了金红石相的形成,导致薄膜对可见光的透过率降低,且当温度超过 700 °C 时,二氧化钛薄膜主要以金红石相存在^[35],并且退火后,其结晶性增强,紫外-可见光透过率升高,进而促进其光催化活性提高。

2.2 二氧化钛薄膜的掺杂

在光催化剂领域,二氧化钛以其优异的性能特点而被广泛应用于众多领域,但由于其禁带较宽(禁带宽度=3.2 eV),只有部分紫外光波($\lambda < 387 \text{ nm}$)才能被吸收,对太阳能的转化率较低,也限制了其应用范围^[36-37]。最近几年,越来越多的国内外研究者发现,通过掺杂可以明显缩小薄膜的禁带宽度,从而提高其光催化性能。目前通过掺杂来改善二氧化钛薄膜性能的方法主要有金属掺杂和非金属掺杂,其中金属掺杂主要以过渡元素及稀土元素为主,非金属掺杂主要以碳、氮、硫、硅、磷等元素为主^[38-41]。

陈海洋^[42]利用磁控溅射法研究了贵金属 Ag、Pb 掺杂对 TiO_2 薄膜形貌和性能的影响,研究表明,贵金属掺杂均能提高薄膜的光催化性能,当掺杂金属为 Pb 时,其光催化性能最佳。Chatterjee^[43-44]利用磁控溅射法制备了不同 Ge 掺杂量的 Ge- TiO_2 薄膜,发现当其掺杂量为 33% 时,薄膜的光催化能力增强。颜秉熙^[45]研究了不同 Mo 掺杂量对 Mo- TiO_2 薄膜性能的影响。研究表明,适量的 Mo 掺杂(掺杂量为 2.7%)有利于破坏晶体结构,促进晶粒尺寸减小,可明显缩小二氧化钛薄膜的禁带宽度,同时也可促进薄膜吸收阈值红移。Serio 等^[46]利用直流磁控溅射技术,在含有 N_2 的气氛中制备不同氮含量的二氧化钛薄膜,研究发现,经过掺杂不同含量的氮后,其禁带宽度减小显著,光催化效果显著。胡斌等^[47]研究了不同 Cu 掺杂量对二氧化钛薄膜性能的影响,研究发现,掺杂 Cu 可使二氧化钛薄膜的光吸收能力增强,这是因为添加 Cu 后,可以形成缺陷能级和杂质能级,从而提高其光催化能力。由此可见,掺杂也是一种提高 TiO_2 薄膜光催化性能的有效途径之一。

2.3 靶材

目前,通过磁控溅射技术制备二氧化钛薄膜时,可选用纯 Ti 靶、 TiO_2 靶和二氧化钛中间物存在的靶等三种不同类型的靶材^[48]。当以金属 Ti 作靶材时,只有当气氛为氧气或氧气与惰性气体构成的混合气体时,方可制备二氧化钛薄膜,这是一个化学过程。用金属钛为靶材,不仅可以降低靶材的成本,而且也可有效提高薄膜的性能,但由于在溅射过程中发生化学反应,过程不稳定,且溅射速率也较低,在一定程度上也限制了其应用^[49]。当以二氧化钛作为靶材时,气氛为惰性气体即可,它是一个较简单的物理过程,

可有效避免发生化学反应,在一定程度上可提高溅射速率^[50]。

众所周知,二氧化钛是半导体材料,其导电性较差,而在溅射过程中需要适当的工作电流。如果利用直流溅射制备二氧化钛薄膜,就必须要有足够高的电压来填补因靶材导电性较差引起的压降,故限制了直流溅射的应用。然而,当采用射频磁控溅射时,对靶材的导电性要求不高,可应用于各种类型的材料,故该方法应用较广泛。 TiO_{2-x} (通常 $0 < x < 1$) 靶材是一种介于钛靶和二氧化钛靶材之间的导电靶材,它具有沉积速率高、操作过程简便等优点,但以 TiO_{2-x} 为靶材制备二氧化钛薄膜仅仅处于实验室研究阶段,若要实现工业化生产,还有一段距离^[51-52]。

3 结语

作为众多二氧化钛薄膜制备技术之一的磁控溅射技术与其他制备技术相比,具有其独特的优越性,它是一种制备二氧化钛薄膜极具发展前景的技术。虽然各种实验条件及设备不同,实验结果也不同,但是磁控溅射工艺参数对二氧化钛薄膜制备的影响规律大抵相同。由于磁控溅射技术工艺参数的复杂性,以及二氧化钛薄膜本身结构的复杂性,磁控溅射技术制备二氧化钛薄膜的研究仍潜在巨大的发展空间,其未来的主要研究方向有如下几个方面:

1) 合理调控及优化磁控溅射技术制备二氧化钛薄膜的工艺参数及后续热处理工艺,深入研究磁控溅射技术对制备二氧化钛薄膜的影响机制。

2) 进一步探究沉积机理,改善薄膜与基体的结合强度,延长其工作寿命,有效制备出具有性能优异且稳定的二氧化钛薄膜。

3) 研发易于工业化生产的磁控溅射制备二氧化钛薄膜的系统和工艺,早日实现磁控溅射制备二氧化钛薄膜的工业化生产。

参考文献:

- [1] SHEN G X, CHEN Y C, LIN C J. Corrosion protection of 316L stainless steel by a TiO_2 nanoparticle coating prepared by sol-gel method[J]. Thin solid films, 2005, 489: 130-136.
- [2] 刘通. 阳极氧化预处理铝基体新型涂层的制备及其海洋防腐防污功能的研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2011.
LIU Tong. Fabrication of coatings on aluminum substrates with anodized pretreatment and research on properties of corrosion and biofilm protection[D]. Qingdao: Ocean University of China, 2011.
- [3] TWU M J, CHIOU A H, HU C C, et al. Properties of TiO_2 films deposited on flexible substrates using direct current magnetron sputtering and using high power impulse magnetron sputtering[J]. Polymer degradation stable, 2015, 117: 1-7.
- [4] FUJISHIMA A, HONDA K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. Nature, 1972, 238: 37-39.
- [5] 李平. 磁控溅射法制备 Ti 膜及其改性后 TiO_2 薄膜的结构和性质研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2013.
LI Ping. Study on the microstructure and properties of Ti and modified TiO_2 films by magnetron sputtering[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2013.
- [6] WANG H, LI Y J, BA X, et al. TiO_2 thin films with rutile phase prepared by DC magnetron Co-sputtering at room temperature: Effect of Cu incorporation[J]. Applied surface science, 2015, 345: 49-56.
- [7] LEYVA P C, TOXQUI T A, VEGA B O, et al. Low-temperature synthesis and characterization of anatase TiO_2 nanoparticles by an acid assisted sol-gel method[J]. Journal of alloys and compound, 2015, 647: 627-636.
- [8] 李玉海, 张勤, 刘馨, 等. TC4 钛合金微弧氧化复合陶瓷膜制备及耐磨性能研究[J]. 功能材料, 2015, 46(9): 128-132.
LI Yu-hai, ZHANG Qin, LIU Xin, et al. Investigation on preparation and wear resistance of micro-arc oxidation composite ceramic coatings on TC4 titanium alloy[J]. Journal of function materials, 2015, 46(9): 128-132.
- [9] BUKAUSKAS V, KAACIULIS S, MEZZI A, et al. Effect of substrate temperature on the arrangement of ultra-thin TiO_2 films grown by a Dc-magnetron sputtering deposition[J]. Thin solid films, 2015, 585: 5-12.
- [10] 刘莹, 胡云龙. 磁控溅射法制备 TiN/TiO_2 周期薄膜[J]. 中国表面工程, 2013, 26(2): 56-60.
LIU Ying, HU Yun-long. TiN/TiO_2 periodic films prepared by magnetron sputtering[J]. China surface engineering, 2013, 26(2): 56-60.
- [11] 王妨. 磁控溅射制备 TiO_2 薄膜及其亲水性能实验研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2011.
WANG Fang. The experiment research of hydrophilicity for TiO_2 film prepared by magnetron sputtering[D]. Shenyang: Northeast University, 2011.
- [12] 彭佳. AZ31 镁合金表面磁控溅射制备 TiCN 及其复合薄膜的耐腐蚀性能研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2014.
PENG Jia. Study on the properties of magnetron sputtering TiCN film and its composite film on AZ31 magnesium alloy[D]. Chongqing: Chongqing University, 2014.
- [13] 陈凡. 对向靶磁控溅射法制备 TiO_2 纳米薄膜及其性能研究[D]. 天津: 天津大学, 2012.
CHEN Fan. Fabrication and properties of TiO_2 thin films by DC facing-target magnetron sputtering[D]. Tianjin: Tianjin University, 2012.
- [14] LIU B S, HU Q, WEN L P, et al. The effect of sputtering power on the structure and photocatalytic activity of TiO_2 films prepared by magnetron sputtering[J]. The solid films, 2009, 517(24): 6569-6575.
- [15] 徐宇鹏. 磁控溅射二氧化钛薄膜制备及其光学特性研究[D]. 长春: 长春理工大学, 2013.
XU Yupeng. Properties and optical properties of TiO_2 thin films manufactured by magnetron sputtering[D]. Changchun: Changchun University of Science and Technology, 2013.

- [16] PREETAM S, DAVINDER K. Room temperature growth of nanocrystalline anatase TiO_2 thin films by dc magnetron sputtering[J]. *Physica B*, 2010, 405(5): 1258-1266.
- [17] CHEN D Y, TSAO C C, HSU C Y. Photocatalytic TiO_2 thin films deposited on flexible substrates by radio frequency (RF) reactive magnetron sputtering[J]. *Current applied physics*, 2012, 12(1): 179-183.
- [18] ASTINCHAP B, MORDIAN R, GHOLAMI K. Effect of sputtering power on optical properties of prepared TiO_2 thin films by thermal oxidation of sputtered Ti layers[J]. *Materials science semiconductor process*, 2017, 63: 169-175.
- [19] 郝正同, 谢泉, 杨子义. 磁控溅射法中影响薄膜生长的因素及作用机理研究[J]. *贵州大学学报*, 2010, 27(1): 62-66.
HAO Zheng-tong, XIE Quan, YANG Zi-yi. Influences of sputtering parameters on performance of thin film[J]. *J Guizhou University*, 2010, 27(1): 62-66.
- [20] 李志明, 钱士强, 王伟, 等. 用磁控溅射法制备热障涂层的研究进展[J]. *金属热处理*, 2010, 35(7): 70-74.
LI Zhi-ming, QIAN Shi-qiang, WANG Wei, et al. Research progress of thermal barrier coating prepared by magnetron sputtering[J]. *Heat treatment of metals*, 2010, 35(7): 70-74.
- [21] SONG P K, IRIE Y, SATO Y, et al. Crystal structure and photocatalytic activity of TiO_2 films deposited by reactive sputtering using Ne, Ar, Kr, or Xe gases[J]. *Japanese journal applied physics Part 2—Letexpress letter*, 2004, 43(3A): 358-361.
- [22] 张娇, 李政晏, 孟广伊, 等. 磁控溅射法制备 TiO_2 薄膜的亲水性研究[J]. *沈阳工程学院学报(自然科学版)*, 2017, 13(3): 283-288.
ZHANG Jiao, LI Zheng-yan, MENG Guang-yi, et al. Hydrophilicity study of TiO_2 thin films prepared with magnetron sputtering method[J]. *Shenyang institute of engineering (Natural science)*, 2017, 13(3): 283-288.
- [23] 刘艳, 姜坤, 吴宝嘉, 等. 沉积参数对二氧化钛薄膜结构相变的影响[J]. *延边大学学报*, 2014, 40(1): 34-37.
LIU Yan, JIANG Kun, WU Bao-jia, et al. Effects of deposition parameters on structural phase transition of TiO_2 films[J]. *Journal of Yanbian University*, 2014, 40(1): 34-37.
- [24] REDDY Y A K, SHIN Y B, KANG I, et al. Substrate temperature dependent bolometric properties of TiO_{2-x} films for infrared image sensor applications[J]. *Ceramics international*, 2016, 42: 17123-17127.
- [25] 王贺权, 沈辉, 巴德纯, 等. 温度对直流反应磁控溅射制备 TiO_2 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 TiO_2 thin film prepared by DC reactive magnetron sputtering[J]. *Materials science engineering*, 2005, 23(3): 341-344.
- [26] ZHANG Y Y, MA X Y, CHEN P Y, et al. Effect of the substrate temperature on the crystallization of TiO_2 films prepared by DC reactive magnetron sputtering[J]. *Journal of crystal growth*, 2007, 300(2): 551-554.
- [27] HOSSAIN M F, BISWASI S, TAKAHASHI T, et al. Effect of substrate temperature on the photocatalytic activity of sputtered TiO_2 thin film[J]. *Physics state sol-gol applied materials*, 2008, 205(8): 2018-2022.
- [28] 辛荣生, 林钰, 董林, 等. 氧含量对磁控溅射 Nb 掺杂 TiO_2 薄膜结构与性能的影响[J]. *真空科学与技术*, 2017, 37(3): 255-259.
XIN Rong-sheng, LIN Yu, DONG Lin, et al. Influence of oxygen concentration on properties of magnetron sputtered Nb-doped TiO_2 coatings[J]. *Chinese J vacuum sci techno*, 2017, 37(3): 255-259.
- [29] 朱四美, 张贵锋, 侯晓多, 等. 反应磁控溅射法直接制备光催化纳 TiO_2 薄膜[J]. *中国表面工程*, 2012, 25(4): 56-61.
ZHU Si-mei, ZHANG Gui-feng, HOU Xiao-duo, et al. Photocatalytic TiO_2 thin films directly prepared by reactive magnetron sputtering[J]. *China surf eng*, 2012, 25(4): 56-61.
- [30] SRIO S, MELOJORGEB M E, MANEIRAA M J, et al. Influence of O_2 partial pressure on the growth of nanostructured anatase phase TiO_2 thin films prepared by DC reactive magnetron sputtering[J]. *Materials chemistry physics*, 2011, 126(1-2): 73-81.
- [31] 梅海林, 唐立丹, 王冰, 等. 退火温度对磁控溅射 TiO_2 薄膜相变的影响[J]. *稀有金属与硬质合金*, 2016, 44(5): 60-63.
MEI Hai-lin, TANG Li-dan, WANG Bing, et al. Effect of temperature on phase change of TiO_2 thin film prepared by magnetron sputtering[J]. *Rare metal and cemented carbides*, 2016, 44(5): 60-63.
- [32] ZHAO B X, ZHOU J C, CHEN Y, et al. Effect of annealing temperature on the structure and optical properties of sputtered TiO_2 films[J]. *J alloys comp*, 2011, 509(9): 4060-4064.
- [33] 孙奉委, 张龙. TiO_2 磁控溅射工艺参数对薄膜沉积速率的影响[J]. *材料保护*, 2014, 47(4): 42.
SUN Feng-lou, ZHANG Long. Effects of process parameters on crystalline TiO_2 thin films prepared by magnetron sputtering[J]. *Material protection*, 2014, 47(4): 42.
- [34] MENG F M, LU F. Characterization and photocatalytic activity of TiO_2 thin films prepared by RF magnetron sputtering[J]. *Vacuum*, 2010, 85(1): 84-88.
- [35] 邢杰, 卫会云, 张笑妍, 等. 退火对 TiO_2 薄膜形貌、结构及光学特性影响[J]. *物理实验*, 2011, 31(5): 10-14.
XING Jie, WEI Hui-yun, ZHANG Xiao-yan, et al. Effect of annealing on the morphology, structure and optical properties of TiO_2 thin films[J]. *Physics experimentation*, 2011, 31(5): 10-14.
- [36] 周艳军. 掺杂改性二氧化钛薄膜的制备及其光学性能研究[D]. 天津: 天津大学, 2012.
ZHOU Yan-jun. Studies on preparation and optical characterization of modified TiO_2 thin films[D]. Tianjin: Tianjin University, 2012.
- [37] 周晨露. 二氧化钛薄膜的制备及光催化性能的研究[D]. 西安: 西北大学, 2014.
ZHOU Chen-lu. Studies on preparation and optical characterization of TiO_2 thin films[D]. Xi'an: Northwest University, 2014.
- [38] BORREGO J A, COUREL M, MOU P, et al. Effect of ytterbium doping concentration on structural, optical and photocatalytic properties of TiO_2 thin films[J]. *Ceramisc*

- international, 2017, 62: 15777-15784.
- [39] NEZARA S, SAOULA N, SALIALI S, et al. Properties of TiO_2 thin films deposited by RF reactive magnetron sputtering on biased substrates[J]. Applied surface science, 2017, 395: 172-179.
- [40] TANG W, QIU K, ZHANG P, et al. Synthesis and photocatalytic activity of ytterbium-doped titania/diatomite composite photocatalysts[J]. Applied surface science, 2016, 362: 545-549.
- [41] 张夜雨. 金属修饰氮掺杂二氧化钛薄膜的制备与光催化氧化性能研究[D]. 南京: 东南大学, 2016.
ZHANG Ye-yu. Study on the preparation and photocatalytic performance of N-doped titanium oxide films with metal modification[D]. Nanjing: Southeast University, 2016.
- [42] 陈海洋. 贵金属修饰氮掺杂 TiO_2 薄膜光催化还原性能的研究[D]. 南京: 东南大学, 2017.
CHEN Hai-yang. Study on the photocatalytic reduction performance of N-doped titanium oxide films with noble metal modification[D]. Nanjing: Southeast University, 2017.
- [43] CHATTERJEE S. Titania-germanium nanocomposite as a thermoelectric material[J]. Materials letters, 2008, 62(4-5): 707-710.
- [44] CHATTERJEE S. Titania-germanium nanocomposite as a photovoltaic material[J]. Solar energy, 2008, 82(2): 95-99.
- [45] 颜秉熙, 罗胜耘, 沈杰. 直流反应磁控溅射制备的 Mo 掺杂 TiO_2 薄膜的光电特性[J]. 物理化学学报, 2012, 28(2): 381-386.
YAN Bin-xi, LUO Sheng-yun, SHEN Jie. Photoelectric properties of Mo doped TiO_2 thin films deposited by DC reactive magnetron sputtering[J]. Acta physico-chimica sinica, 2012, 28(2): 381-386.
- [46] SERIO S, MELOJORGE M E, NUNES Y. Incorporation of N in TiO_2 films grown by DC-reactive magnetron sputtering[J]. Nuclear instruments and methods physics research B, 2012, 273(15): 109-112.
- [47] 胡斌, 董林, 林钰, 等. 磁控溅射掺铜 TiO_2 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, DONG Lin, LIN Yu, et al. Characterization of optical properties of Cu-doped TiO_2 thin films[J]. Chinese journal of vacuum science and technology, 2014, 34(1): 74-78.
- [48] TOMASZEWSKI H, POEMMAN H, DEPLA D. TiO_2 films prepared by DC magnetron sputtering from ceramic targets[J]. Vacuum, 2003, 68: 31-35.
- [49] 沈杰, 沃松涛, 崔晓莉. 射频磁控溅射制备纳米 TiO_2 薄膜及其光致特性研究[J]. 真空科学与技术学报, 2004, 24(2): 81-86.
SHEN Jie, WO Song-tao, CUI Xiao-li. Studies of photo-induced characteristics of nanoscale titanium dioxide thin films grown by RF magnetron sputtering[J]. Chinese journal of vacuum science and technology, 2004, 24(2): 81-86.
- [50] NADEL S J, GREENE P. Strategies for high rate reactive sputtering[J]. Thin solid films, 2001, 39: 174-183.
- [51] 杨长胜, 程海峰, 唐耿平, 等. 磁控溅射铁磁性靶材的研究进展[J]. 真空科学与技术学报, 2005, 25(5): 372-377.
YANG Chang-sheng, CHENG Hai-feng, TANG Geng-ping, et al. Review of ferromagnetic targets for magnetron sputtering[J]. Journal of vacuum science and technology (China), 2005, 25(5): 372-377.
- [52] 李晨光. 磁控溅射靶材及磁控溅射装置: 中国 CN204022932[P]. 2014-12-17.
LI Chen-guang. Magnetron sputtering target and device: China, CN204022932[P]. 2014-12-17.