

Doi:10.3969/j.issn.1003-5060.2012.05.017

衬底对直流磁控溅射制备 TiO₂ 薄膜结构和形貌的影响

徐开松, 何晓雄, 潘训刚

(合肥工业大学 电子科学与应用物理学院, 安徽 合肥 230009)

摘要:在气压为 1 Pa 和 2 Pa 的情况下,文章采用直流磁控溅射法分别在 Si(100)、Al₂O₃ 陶瓷、普通载玻片 3 种衬底上生长 TiO₂ 薄膜;利用原子力显微镜对 TiO₂ 薄膜的表面形貌进行观察,研究了压强及衬底对薄膜表面形貌的影响。并研究表明,在 Si(100)衬底上生长的 TiO₂ 薄膜,气压为 2 Pa 时比 1 Pa 时表面粗糙度要大;在相同溅射气压下,Si(100)衬底上得到的 TiO₂ 薄膜质量明显优于 Al₂O₃ 陶瓷和普通载玻片衬底上的。

关键词: TiO₂ 薄膜;磁控溅射;表面形貌

中图分类号:TN305.8

文献标识码:A

文章编号:1003-5060(2012)05-0640-04

Influence of the substrate on structure and morphology of TiO₂ film deposited by DC magnetron sputtering

XU Kai-song, HE Xiao-xiong, PAN Xun-gang

(School of Electronic Science and Applied Physics, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: TiO₂ thin films were deposited on Si(100), Al₂O₃ ceramics and ordinary glass slide substrate respectively by using the reactive direct current magnetron sputtering method under deposition pressure of 1 Pa or 2 Pa. The influence of pressure and substrate on the surface morphology of TiO₂ thin film was studied by atomic force microscope. The experimental results indicate that the surface roughness of TiO₂ thin film on Si(100) substrate increases with the increase of the deposition pressure from 1 Pa to 2 Pa. The quality of TiO₂ thin film on Si(100) substrate is superior to that on the Al₂O₃ ceramics and ordinary glass slide substrate under the same sputtering pressure(2 Pa).

Key words: TiO₂ thin film; magnetron sputtering; surface morphology

0 引言

TiO₂ 薄膜在 0.4~3 μm 波长范围内具有良好的透过性和高折射率(当 λ=500 nm 时, n=2.35; 当 λ=2 μm 时, n=2.2),而且机械性能优良、抗腐蚀能力强^[1],可用于复合光学镀膜以生产低辐射玻璃和减反射玻璃。同时, TiO₂ 薄膜具有光催化性能高^[2]、杀菌、热稳定性^[3]好、无毒、防污自清洁及成本低廉等特点,在催化剂载体及自洁材料等领

域具有广泛的应用前景^[4]。应用溅射镀膜技术,可在玻璃、塑料和金属上镀各种金属、介电材料的复合膜,以起到太阳能控制、低辐射、阻止反射、电磁界面、透明半导体以及其他方面的作用。

1 实验

1.1 实验方法的选取

TiO₂ 薄膜的制备方法很多,如溶胶-凝胶法^[5]、化学气相沉积、蒸发沉积、离子束辅助沉积

收稿日期:2011-03-30;修回日期:2011-04-11

基金项目:安徽省自然科学基金资助项目(11040606M63);安徽省教育厅产学研重点资助项目(KJ2009A091)

作者简介:徐开松(1987-),男,河南信阳人,合肥工业大学硕士生;

何晓雄(1956-),男,安徽宿松人,合肥工业大学教授,博士生导师。

和溅射沉积等。

化学气相沉积法使用的原材料大多是易燃、有毒物质;溶胶-凝胶法制备的薄膜有微气孔,工艺复杂,薄膜稳定性差;脉冲激光法不易用于制备大面积薄膜,设备昂贵;等离子体沉积法制备薄膜组分偏离,薄膜附着不牢;磁控溅射法可以溅射各种固体材料,具有很高的溅射速率,且薄膜的附着性好,各种参数易于控制,因而得到了广泛的应用。

TiO₂ 薄膜的形貌以及沉积情况与制备条件有密切关系,本文采用直流磁控溅射的方法,在溅射功率为 120 W 的情况下,在不同沉积气压下分别在 Si(100)、Al₂O₃ 陶瓷、普通载玻片 3 种衬底上制备了 TiO₂ 薄膜,并研究了沉积气压以及衬底材料对 TiO₂ 薄膜表面形貌的影响。

1.2 实验过程

本实验采用 JGP-560 型高真空磁控溅射镀膜仪,利用直流磁控溅射法在室温下分别在 Si(100)、Al₂O₃ 陶瓷、普通载玻片 3 种衬底上制备了 TiO₂ 薄膜。

实验采用的钛靶材^[6]纯度为 99.995%,靶基距为 60 mm。制备前先将 3 种衬底放入丙酮中,在超声波中清洗 15 min,结束后用去离子水清洗,取出衬底,然后将其浸泡到无水乙醇中,再在超声波中清洗 10 min,最后取出用吹风机吹干。

系统本底真空度抽至 2×10^{-4} Pa,通入高纯度 Ar 及 O₂,其流量分别为 30.54 mL/min 及 6.02 mL/min。

本实验直流溅射功率为 120 W,溅射气压分别为 2 Pa 和 1 Pa。经过前期实验的摸索,溅射时间定为 2 h 时成膜质量较高。本文采用 CSPM4000 原子力显微镜(AFM)观察 TiO₂ 薄膜的表面形貌。

2 结果及分析讨论

2.1 物相分析

在不同溅射气压下制备 TiO₂ 薄膜,测得的 XRD 结果如图 1 所示。TiO₂ 薄膜均在 400 °C 下进行退火。

从图 1 可以看出,2 种气压下所制备的 TiO₂ 薄膜都在 $2\theta=28^\circ$ 左右出现强烈的衍射峰,通过与资料对比,可以判断 TiO₂ 薄膜的晶型为金红石,与理论是相符的。另外 26° 时的尖峰是衬底反射产生的。同时可以判断出在 2 Pa 时,溅射的结晶程度高一些,但与 1 Pa 相比差别不大。

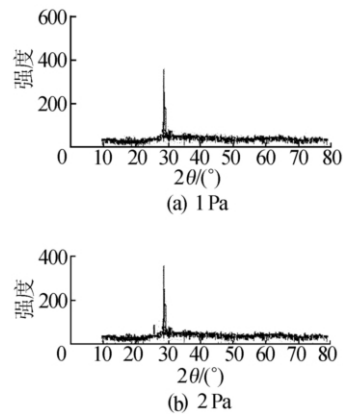


图 1 不同气压下 Si(100) 衬底上制备薄膜的 XRD

2.2 溅射气压对薄膜表面的影响

2 种气压下制备的 TiO₂ 薄膜的二维及三维 AFM 图如图 2 和图 3 所示。

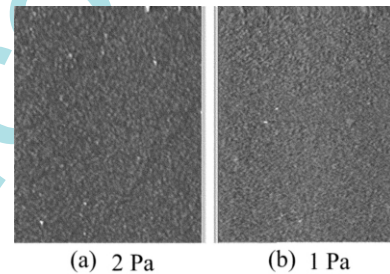


图 2 不同气压下 TiO₂ 薄膜的二维 AFM 图

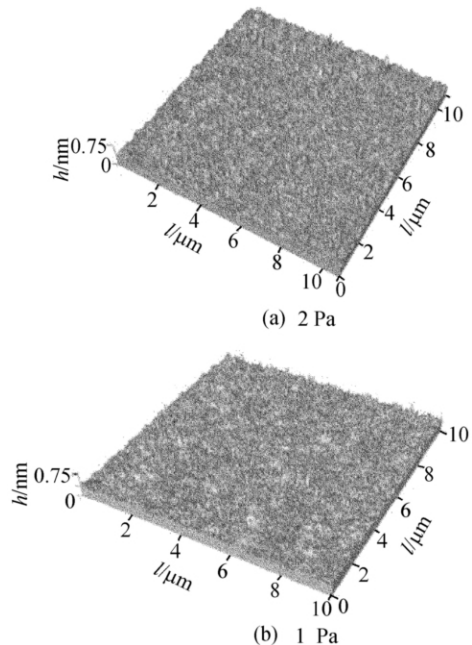


图 3 不同气压下 TiO₂ 薄膜的三维 AFM 图

溅射气压为 1 Pa 时,薄膜的平均粗糙度 R_a 值为 1.160 nm,方均根粗糙度 R_q 值为 1.476 nm。溅射气压为 2 Pa 时,其 R_a 值为 1.686 nm, R_q 值

为 2.130 nm。

同时由图 2 和图 3 可以看出, 溅射气压为 2 Pa 时得到的 TiO_2 薄膜的晶粒大小及表面粗糙度比 1 Pa 时大, 生长也更致密。

文献[7]认为表面形态是沉积过程中 TiO_2 颗粒到达基片的几率和散射引起的重新分布共同作用的结果。随着沉积气压的升高, 晶粒尺寸变大, 这可能与离子能量随沉积气压的变化而变化有关。

离子的平均自由程^[8]的估算公式为:

$$\bar{\lambda} = kT / (D^2 p \sqrt{2\pi}) \quad (1)$$

其中, k 为波尔兹曼常量; T 为环境温度; D 为碰撞截面半径, 可看作是金属离子半径与气体分子或离子半径之和; p 为沉积气压。

从(1)式和实验结果可知, 沉积气压不同时, 薄膜样品生长方式有所差异。当沉积气压为 1 Pa 时, TiO_2 薄膜颗粒尺寸较小, 由于沉积气压低, 溅射粒子平均自由程较大, 粒子到达基片所经历碰撞次数较少, 同时薄膜沉积在室温下进行, 当

溅射粒子到达基片后无法获得足够的表面迁移能量, 形成致密性较差的薄膜。当沉积气压较高时, 入射粒子的平均自由程变小, 溅射粒子到达基片前经历的碰撞次数增多、能量降低, 薄膜生长过程中形成了致密细小的岛状晶核, 层层叠加形成致密度较好的薄膜。

2.3 衬底材料对薄膜质量的影响

在不同衬底上得到的薄膜的二维及三维 AFM 图如图 4 和图 5 所示。

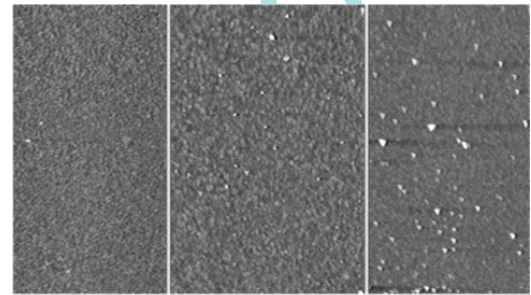


图 4 2 Pa 时 3 种基片的二维 AFM 图

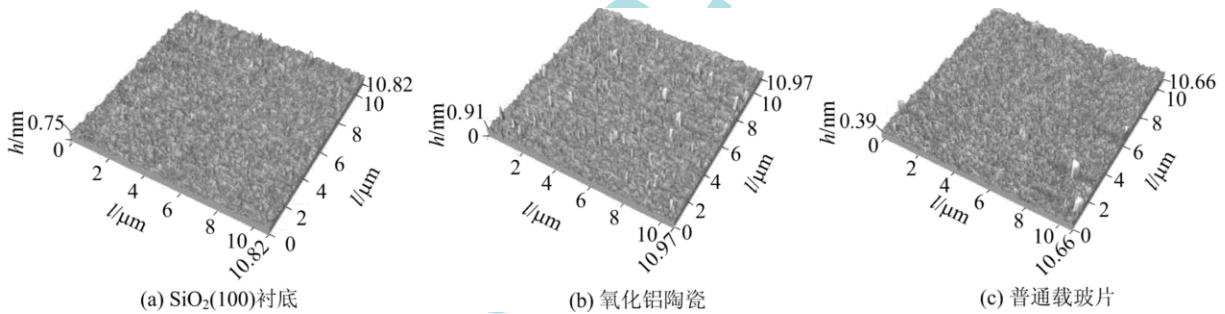


图 5 2 Pa 时载玻片衬底上三维图 AFM

在该实验中, 3 种基片均在 400 °C 退火, 由图 4 可以看出, 相同条件下 Si(100) 衬底上的 TiO_2 薄膜质量优于 Al_2O_3 陶瓷衬底上的, 而 Al_2O_3 陶瓷衬底上的薄膜质量又明显优于普通载玻片衬底上的薄膜。这是由于 TiO_2 晶体的晶体类型与 Si(100) 最为接近, 在 Si(100) 衬底上制备的 TiO_2 薄膜充分发挥了 TiO_2 晶体这一特性, 获得了优质的 TiO_2 薄膜。

由图 5 可以看出, 在不同类型的衬底上生长的 TiO_2 薄膜的质量存在很大差异。普通载玻片属于非晶态, 与 TiO_2 薄膜的失配达到最大, 因此, 在载玻片衬底上沉积的 TiO_2 薄膜以多晶状态出现。而 Si(100) 衬底晶格参数与 TiO_2 薄膜相对较为接近, 因而能获得晶体状况较好的 TiO_2 薄膜, 在 Al_2O_3 陶瓷上获得的 TiO_2 薄膜质量适中。

3 结 论

本文采用直流磁控溅射法在室温下采用不同的气压环境, 分别在 Si(100)、 Al_2O_3 陶瓷和普通载玻片 3 种衬底上制备了高质量的 TiO_2 薄膜, 利用高分辨率的 AFM 表征 TiO_2 薄膜的显微结构。

研究结果表明, Si(100) 衬底上生长的 TiO_2 薄膜, 在实验条件允许的气压范围内, 随着沉积气压的升高, 晶粒尺寸变大, 薄膜致密性变好。相同条件下, 由于不同晶体类型的衬底与 TiO_2 薄膜存在不同程度的晶格失配, 而普通载玻片与 TiO_2 薄膜的失配达到最大, 在普通载玻片和 Al_2O_3 陶瓷衬底上制备的 TiO_2 薄膜的质量明显不如 Si(100) 衬底上的。

[参 考 文 献]

- [1] 赵 鑫. 溅射法镀二氧化钛薄膜靶材及工艺研究进展[J]. 稀有金属, 2006, 30(2): 177-180.
- [2] 张 锦. 溶胶-凝胶法制备稀土掺杂二氧化钛基质纳米发光材料的研究[D]. 西安: 西北大学, 2007.
- [3] 白 蕊, 李巧玲, 张 巍, 等. 二氧化钛纳米材料的制备及其光催化性能研究[J]. 化工技术与开发, 2010, 39(11): 3-5.
- [4] 孙小波, 崔 鹏. 束状 TiO₂ 纳米膜的制备及其性能表征[J]. 合肥工业大学学报: 自然科学版, 2009, 32(8): 1162-1165.

- 1169.
- [5] 卢 帆, 陈 敏. 溶胶凝胶法制备粒径可控纳米二氧化钛[J]. 复旦学报: 自然科学版, 2010, 49(5): 592-597.
- [6] 崔晓莉, 江志裕. 纳米 TiO₂ 薄膜的制备方法[J]. 化工进展, 2002, 14(5): 325-331.
- [7] Verghese P M, Clarke D R. Piezoelectric contributions to the electrical behavior of ZnO varistors[J]. J Appl Phys, 2000, 87(9): 4430-4438.
- [8] 菅井秀郎. 等离子体电子工程学[M]. 张海波, 张 丹, 译. 北京: 科学出版社, 2002: 50.

(责任编辑 闫杏丽)

(上接第 584 页)

表 2 汽车簧载质量质心处垂直加速度仿真与实测结果对比

m/s²

车速/ (km · h ⁻¹)	情形 1 均方根			情形 2 峰值			情形 3 峰值		
	仿真	实测	均方根变化/ %	仿真	实测	峰值变化/ %	仿真	实测	峰值变化/ %
30	0.542	0.553	2.0	5.49	5.57	1.5	7.84	7.99	2.0
60	0.638	0.648	1.5	6.83	6.97	2.0	10.13	10.28	1.5
80	0.791	0.807	2.0	8.11	8.27	2.0	13.42	13.69	2.0

注: 情形 1 为 B 级随机路面激励; 情形 2 为三角形凸块脉冲激励; 情形 3 为正弦形凹坑路面激励。

4 结 论

(1) 采用 MSC. Nastran 对悬架衬套刚度进行有限元分析。将有限元分析的结果与厂商的试验数据进行比较, 可以看出数值较为接近, 验证了有限元模型的准确性。

(2) 参考有关文献, 选择对汽车簧载质量垂直加速度响应影响较灵敏的衬套刚度, 建立了考虑衬套影响的半车六自由度模型。比较不同工况条件时模型的仿真结果, 可以看出在 60 km/h B 级随机路面激励的工况下, 安装衬套后汽车簧载质量垂直加速度均方根由 0.670 m/s² 降低至 0.638 m/s², 降低了 5%; 在 30 km/h 三角形凸块和正弦形凹坑脉冲激励工况下, 簧载质量垂直加速度峰值分别由 5.81 m/s² 降低至 5.49 m/s², 8.23 m/s² 降低至 7.84 m/s², 降低了 6% 和 5%。上述对比验证了悬架衬套刚度有助于改善汽车 NVH 性能。

(3) 对仿真模型参照的同型车进行实车道路测试。比较仿真曲线与实车测试, 可以看出在 60 km/h B 级随机路面激励、30 km/h 三角形凸块和正弦形凹坑脉冲激励下, 簧载质量质心处垂直加速度响应的仿真和测试数据相差 1.5%、

1.5% 和 2%, 进而验证了仿真模型的准确性。

[参 考 文 献]

- [1] 陈 辉, 徐小军, 陈 剑, 等. 基于 LabVIEW 的汽车 NVH 测试分析系统设计[J]. 合肥工业大学学报: 自然科学版, 2008, 31(3): 343-346.
- [2] 严 刚, 夏顺礼, 张欢欢, 等. 某纯电动汽车车内噪声试验分析与识别[J]. 合肥工业大学学报: 自然科学版, 2011, 34(9): 1298-1301, 1384.
- [3] 熊建强, 黄菊花, 廖 群. 轮胎气压对汽车振动噪声的影响[J]. 振动与噪声控制, 2011(3): 65-68.
- [4] 丁渭平. 车内低频噪声与悬架特性参数的定量关系[J]. 噪声与振动控制, 2006(5): 70-73.
- [5] 高 晋, 宋传学. 橡胶衬套刚度对悬架特性的影响[J]. 吉林大学学报: 自然科学版, 2010, 40(2): 324-329.
- [6] 陈无畏, 李欣冉, 陈晓新, 等. 悬架中高频振动传递分析与橡胶衬套刚度优化[J]. 农业机械学报, 2011, 42(10): 25-29.
- [7] 胡培龙, 上官文斌. 汽车悬架橡胶衬套静刚度设计方法[J]. 机械设计, 2011, 28(3): 3-6.
- [8] 严济宽. 机械振动隔离技术[M]. 上海: 上海科学技术文献出版社, 1985: 136-139.
- [9] GB/T 4970-1996. 汽车平顺性随机输入行驶试验方法[S].
- [10] 陈杰平, 陈无畏, 祝 辉, 等. 基于 Matlab/Simulink 的随机路面建模与不平度仿真[J]. 农业机械学报, 2010, 41(3): 11-15.

(责任编辑 张 镭)