

文章编号: 1004-4353(2014)01-0034-04

沉积参数对二氧化钛薄膜结构相变的影响

刘艳, 姜坤, 吴宝嘉, 顾广瑞*

(延边大学理学院 物理系, 吉林 延吉 133002)

摘要: 用磁控溅射的方法在硅衬底上制备了二氧化钛薄膜, 并通过改变薄膜沉积过程中氧气含量、溅射时间、工作压强、衬底温度等溅射参数, 制备了系列薄膜样品, 得到了二氧化钛薄膜两种相结构的最佳生成条件. 研究表明: 较高的工作压强有利于金红石结构的生成; 衬底加热、增加沉积时间有利于生成锐钛矿结构; 氧气含量的变化对薄膜的相结构没有明显影响.

关键词: 二氧化钛薄膜; 金红石; 锐钛矿; 结构相变

中图分类号: O481.1

文献标识码: A

Effects of deposition parameters on structural phase transition of TiO₂ films

LIU Yan, JIANG Kun, WU Baojia, GU Guangrui*

(Department of Physics, College of Science, Yanbian University, Yanji 133002, China)

Abstract: The TiO₂ films were successfully deposited on Si substrates by magnetron sputtering. We obtained the optimum growth condition of rutile and anatase TiO₂ films by changing deposition oxygen content, sputtering pressure, sputtering power, sputtering time and substrate temperature. The experimental results show that higher sputtering pressure is good for rutile deposition. Heated substrate and more sputtering time are good for anatase deposition. But the effect of oxygen content on phase structure is not obvious.

Key words: TiO₂ films; rutile; anatase; structural phase transition

二氧化钛薄膜由于具有高介电常数^[1]、高折射率^[2]、高化学稳定性^[3]和半导体特性^[4], 因此广泛应用于光学涂层、紫外滤光片、气敏元件、涂料、塑料、化妆品、陶瓷等领域, 并且在光催化、太阳能电池、建材等许多方面有重要的应用前景^[5]. 二氧化钛晶体由锐钛矿、金红石和板钛矿组成, 其中: 钛矿具有良好的光催化特性, 在低温下具有动力学稳定性; 金红石在高温下具有良好的稳定性和良好的折射率^[6]. 目前, 人们制备二氧化钛薄膜的方法主要包括蒸发镀膜法^[7]、溶胶-凝胶法(sol-gel)^[8]、热氧化生长法^[9]、磁控溅射^[10]、离子束辅

助沉积、原子层沉积(ALD)以及滤过式电弧镀(FAD)、分子束外延、喷涂热解法^[11]等, 其中磁控溅射方法具有沉积速度快, 溅射所得薄膜纯度高, 能够精确控制镀层的厚度等优点而被广泛应用. 本文采用磁控溅射方法在硅片上制备二氧化钛薄膜, 并利用 Raman 散射仪、X 射线衍射仪(XRD)对薄膜的结构进行表征, 以此研究沉积参数对薄膜相结构的影响.

1 实验部分

通过射频磁控溅射方法沉积二氧化钛薄膜.

靶材选用的是直径为 50 mm、纯度为 99.99% 的钛金属,背景压强低于 6×10^{-5} Pa,溅射功率为 120 W.为了研究其他溅射条件对薄膜结构的影响,在固定溅射功率条件下,在 Si 衬底上沉积了一系列薄膜样品并通过 XRD 图和拉曼光谱分析了二氧化钛薄膜的微观结构特性.表 1 为二氧化钛薄膜的生长条件.

表 1 二氧化钛薄膜的沉积参数

沉积参数	溅射功率/W	背景压强/Pa	氧气含量/%	沉积时间/h	沉积温度/°C	工作压强/Pa
参数值	120	$<6 \times 10^{-5}$	5,10 10	1, 1.5 1	室温 600	1 0.5

2 结果与讨论

2.1 工作压强对薄膜质量的影响

图 1 为在硅片衬底上沉积的 TiO_2 薄膜的 XRD 图谱,其沉积条件是:衬底压强为 6.0×10^{-5} Pa,氧气含量为 10%,工作压强为 1 Pa,沉积功率为 120 W,沉积时间为 1 h,衬底温度为室温.从图中可以看出,薄膜生成的是金红石相和锐钛矿相的混合结构,但主要以金红石结构为主.与标准的二氧化钛 XRD 衍射峰相比,薄膜的衍射峰有略微的偏差,这是由于形成薄膜的纳米晶粒的纳米尺度效应所致^[12].纳米晶体薄膜材料相对于体材料而言,其 XRD 谱线一般都有线宽变宽、强度减弱的现象^[13].

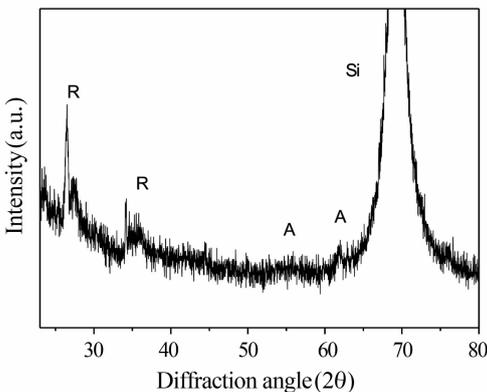


图 1 氧气含量为 10%、工作压强为 1 Pa 的 TiO_2 薄膜的 XRD 图

图 2 是与图 1 相对应的薄膜样品的拉曼光谱图.图中位于 300 cm^{-1} 和 518 cm^{-1} 的谱峰为衬底

硅片的衍射峰,位于 $430, 617, 826\text{ cm}^{-1}$ 的谱峰为金红石结构的 Raman 峰,而 151 cm^{-1} 处的谱峰为锐钛矿结构的 Raman 峰,由此可以看出此样品还是金红石结构为主.

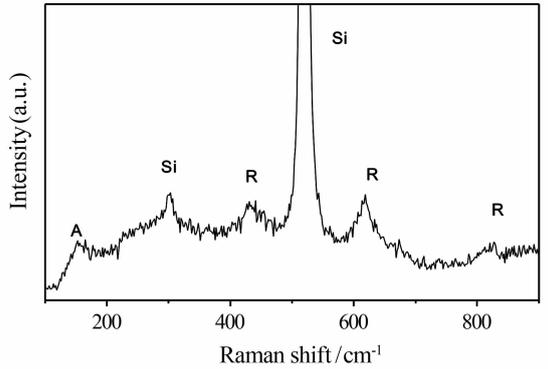


图 2 氧气含量为 10%、工作压强为 1 Pa 的 TiO_2 薄膜的 Raman 光谱图

2.2 沉积时间对薄膜质量的影响

图 3 是沉积时间为 1.5 h,其他沉积条件与图 1 条件完全相同的薄膜样品的 XRD 图谱.从图中可以看出,在 26.6° 和 35.6° 处金红石结构的衍射峰仍然存在,并且在 62.5° 处增加了比较尖锐的锐钛矿衍射峰,可见随着沉积时间的增加,薄膜样品的锐钛矿结构相增加较快.即随着沉积时间由 1 h 增加到 1.5 h,薄膜样品由原来的金红石结构为主转变为金红石和锐钛矿的混合结构,这说明在其他沉积参数不变时,沉积时间的增加有利于薄膜结构向锐钛矿结构转变.

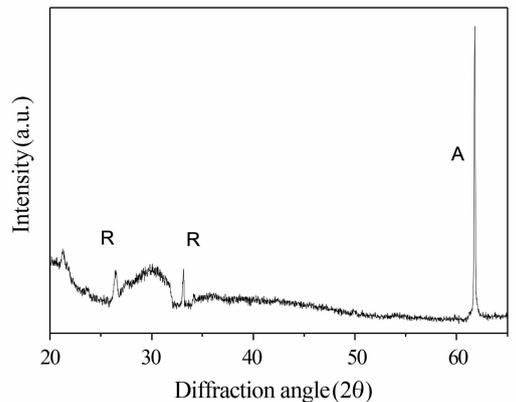


图 3 氧气含量为 10%、沉积时间为 1.5 h 的 TiO_2 薄膜的 XRD 图

图 4 是与图 3 相对应样品的 Raman 光谱图,其沉积条件是:氧气含量为 10%,工作压强为

1 Pa, 沉积时间为 1.5 h. 与图 2 的沉积条件相比, 随着沉积时间的增加, Raman 光谱峰并没有明显的变化, 但锐钛矿相的 Raman 峰明显增强. 这说明样品的锐钛矿相结构增加, 与 XRD 图像结果一致.

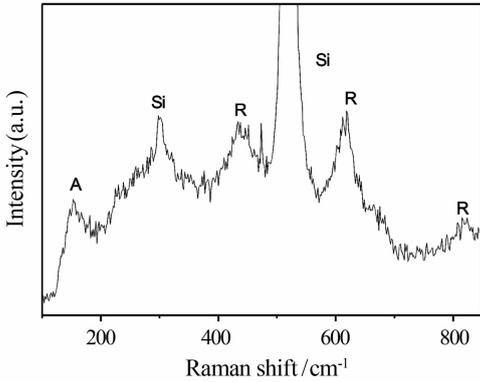


图 4 氧气含量为 10%、沉积时间为 1.5 h 的 TiO₂ 薄膜的 Raman 光谱图

2.3 衬底温度对薄膜质量的影响

图 5 是衬底压强为 6×10^{-5} Pa, 氧气含量为 10%, 工作压强为 0.5 Pa, 功率为 120 W, 沉积时间为 1 h, 衬底温度为 600 °C 的薄膜样品的 XRD 图像. 由图可知, 存在 25°、37.5°、62° 的锐钛矿结构衍射峰和 26.6°、35.5° 的金红石结构衍射峰. 与前几个样品相比, 这些衍射峰都更加尖锐, 尤其是生成的 25°、37.5° 这两个锐钛矿结构的衍射峰. 这说明衬底加热有利于二氧化钛的结晶和锐钛矿相的生长.

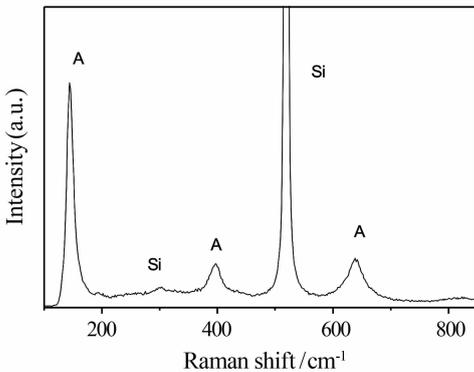


图 5 氧气含量为 10%、工作压强为 0.5 Pa 的 TiO₂ 薄膜的 XRD 图

图 6 是与图 5 相对应的 Raman 光谱图, 与上面样品不同的是, 该样品薄膜衬底温度为 600 °C. 样品加热后生成的是结构比较纯的锐钛矿结构,

可见升高衬底温度, 对薄膜相结构的生长有很大的影响.

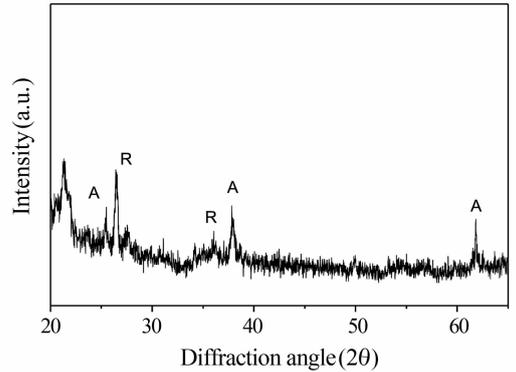


图 6 氧气含量为 10%、工作压强为 0.5 Pa 的 TiO₂ 薄膜的 Raman 光谱图

2.4 不同氧气含量对薄膜质量的影响

图 7 是室温下工作压强为 1 Pa, 而氧气含量不同的两个薄膜样品的 Raman 光谱. 其背景压强为 6×10^{-5} Pa, 溅射功率为 120 W, 沉积时间为 1.5 h. 由图可知: 氧气含量为 5% 时, 生成的是金红石结构; 当氧气含量为 10% 时, 薄膜的 Raman 峰都增强, 表明结晶度良好, 但相结构并没有发生变化, 这可能与衬底的材料和沉积压强有关.

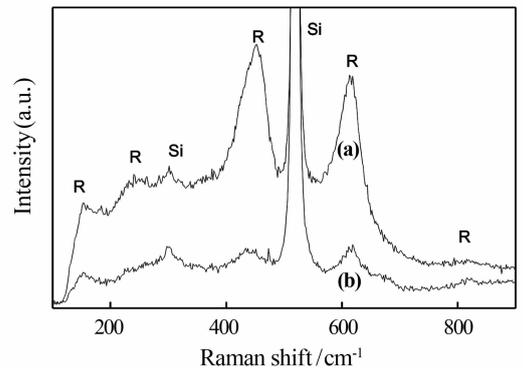


图 7 不同氧气含量下 TiO₂ 薄膜的 Raman 光谱图: (a) 为 10%; (b) 为 5%

为了得到结构更好的二氧化钛薄膜, 本文又将二氧化钛作为靶材, 通入氧气, 使其参与薄膜沉积, 用来补充沉积时氧原子的不足. 结果显示, 靶材被溅射出钛离子和氧离子, Ti³⁺ 对锐钛矿型 TiO₂ 有稳定作用, 而氧含量的提高更有利于消除 Ti³⁺, 从而消除锐钛矿相的稳定因素, 因此更有利于金红石相的生成^[14].

3 结论

利用磁控溅射技术在 Si 衬底上制备了二氧化钛薄膜,并利用 Raman 散射仪、X 射线衍射仪对薄膜的结构进行了表征.结果表明:固定氧气含量的情况下,随着沉积时间的增加,薄膜由金红石结构转变为金红石和锐钛矿的混合结构;较高的工作压强有利于金红石相的生成;加热有利于锐钛矿结构的生成;氧气含量的增加使薄膜的结晶度变好,但其相结构没有明显变化.

参考文献:

- [1] Tachibana Y, Akiyama H Y, Kuwabata S. Optical simulation of transmittance into a nanocrystalline anatase TiO_2 film for solar cell applications [J]. *Vacuum*, 2007,91:201-206.
- [2] Ljubas D. Solar photoeatalysis a possible step in drinking water treatment [J]. *Energy*, 2005, 30 (10):1699-1710.
- [3] Xin Yanjun. Study on preparation and photocatalytic degradation of alachlor on TiO_2/Ti photoelectrodes prepared by microarc oxidation method [J]. *Procedia Engineering*, 2012,27:538-545.
- [4] Meng Fanming, Song Xueping, Sun Zhaoqi. Photocatalytic activity of TiO_2 thin films deposited by RF magnetron sputtering [J]. *Vacuum*, 2009,83:1147-1151.
- [5] Nam S H, Cho S J, Jung C K, et al. Comparison of hydrophilic properties of TiO_2 thin films prepared by sol-gel method and reactive magnetron sputtering system [J]. *Thin Solid Films*, 2011, 519: 6944-6950.
- [6] Swati S P, Sambita S, Pradhan S K. Influence of annealing temperature on the structural, mechanical and wetting property of TiO_2 films deposited by Rf magnetron sputtering [J]. *Thin Solid Films*, 2010, 518:6904-6908.
- [7] 郑伟涛. 薄膜材料与薄膜技术 [M]. 北京:化学工业出版社,2007:47-124.
- [8] Tomaszek R, Znamirowski Z, Pawlowski L, et al. Effect of conditioning on field electron emission of suspension plasma sprayed TiO_2 coatings [J]. *Vacuum*, 2007,81:1278-1282.
- [9] Kim D J, Kim K S. Prediction of TiO_2 thin film growth on the glass beads in a rotating plasma chemical vapor deposition reactor [J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2010, 10: 3211-3215.
- [10] Karunagaran B, Mangalaraj D, Senthil K V, et al. Structural characterization of DC magnetron-sputtered TiO_2 thin films using XRD and Raman scattering studies [J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2003,6:547-550.
- [11] Zhu J, Cao Wenwu, Jiang Bei, et al. Nano-structured TiO_2 film fabricated at room temperature and its acoustic properties [J]. *Appl Phys*, 2008, 41:1620-1629.
- [12] 李哲奎,顾广瑞,孙文斗,等. 工作气压对 TiO_2 薄膜结构的影响 [J]. *延边大学学报:自然科学版*, 2004,30(2):96-99.
- [13] 张丽丽. 纳米 TiO_2 薄膜的磁控溅射制备及光催化特性研究 [D]. 广州:暨南大学物理系,2005.
- [14] 何志,赵永年,邹广田,等. 薄膜沉积过程中 TiO_2 的金红石相向锐钛矿相转变 [J]. *光散射学报*, 1999, 11(3):198-202.