

磁控溅射法制备 TiN/TiO₂ 周期薄膜^{*}

刘 莹, 胡云龙

(南昌大学 机电工程学院, 南昌 330031)

摘 要: 采用直流反应磁控溅射法在 Si(111)衬底上制备了不同周期数的 TiN/TiO₂ 周期薄膜。采用 X 射线衍射分析仪分析了薄膜的物相结构、原子力显微镜表征了薄膜的表面微观形貌,采用光催化降解甲基橙溶液来评价薄膜光催化性能。结果表明:所制备的 TiN/TiO₂ 周期薄膜结晶良好,薄膜由 TiO₂ 和 TiN 两种物相组成,TiO₂ 均属于锐钛矿型。薄膜表面均匀致密,随着周期数的增加,薄膜表面粗糙度增加,1 周期薄膜表面粗糙度(Ra)为 1.652 nm,5 周期则为 4.339 nm,1 周期薄膜均方根粗糙度(Rms)为 2.138 nm,5 周期达 5.738 nm。薄膜具有显著的光催化性能,随着周期数的增加,TiN/TiO₂ 薄膜的光催化性能逐渐增强,5 周期薄膜对甲基橙溶液的降解率达到 74%。结晶良好、表面均匀致密的具有光催化性能的 TiN/TiO₂ 周期薄膜的制备,为高质量 TiN/TiO₂ 周期薄膜的制备提供了参考。

关键词: TiN/TiO₂; 磁控溅射; 周期薄膜; 光催化

中图分类号: TG174.444

文献标识码: A

文章编号: 1007-9289(2013)02-0056-05

TiN/TiO₂ Periodic Films Prepared by Magnetron Sputtering

LIU Ying, HU Yun-long

(College of Mechanical and Electrical Engineering, Nanchang University, Nanchang 330031)

Abstract: TiN/TiO₂ periodic films with different period number were prepared by DC magnetron sputtering on p-type Si (111) substrate. The phase structure of periodic films was investigated by X-ray diffraction, the surface micro-topography was characterized by atomic force microscope, and the photocatalysis of films was evaluated by photocatalysis degradation of methyl orange solution. The results show that the prepared TiN/TiO₂ periodic films are crystallized well, which is composed by TiO₂ and TiN phase, and TiO₂ are all anatase phase. The films surface is uniform and dense, with the increase of the period number, the film surface roughness increases, the Ra roughness of one period film is 1.652 nm, and 4.339 nm for five periods. while the Rms roughness of one period film is 2.138 nm, and 5.738 nm for five periods. With the increase of period number, the degradation rate of methyl orange solution increases, and the photocatalysis properties of TiN/TiO₂ film gradually increase. The preparation of TiN/TiO₂ periodic films with surface uniform surface and photocatalysis properties provides a basis for parameters for high-quality TiN/TiO₂ periodic films.

Key words: TiN/TiO₂; magnetron sputtering; periodic films; photocatalysis

0 引 言

TiN 材料具有硬度高、耐热、耐磨和耐腐蚀的优良性能,还具有较好的机械性能以及优良的光电学性能,被广泛应用于切削刀具、轴承和齿轮等零件的表面涂层以及太阳能和航空航天等^[1-4]

领域。纳米 TiO₂ 作为一种重要的无机功能材料,日益受到重视,并在其光学^[5]、电学^[6]等性能方面受到了广泛关注和研究。而纳米 TiO₂ 独特的光催化性能在室温下利用紫外光作为激发源就能将一些化学法无法去除的有机物降解为 CO₂ 气体和水,在环境净化方面展示了非常广阔的应

收稿日期: 2012-09-27; **修回日期:** 2013-03-16; **基金项目:** * 国家自然科学基金(50730007)

作者简介: 刘莹(1957-),女(汉),江西吉安人,教授,博士; **研究方向:** 表面工程与摩擦学

网络出版日期: 2013-03-22 17:35; **网络出版地址:** <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20130322.1735.001.html>

引文格式: 刘莹,胡云龙.磁控溅射法制备 TiN/TiO₂ 周期薄膜[J].中国表面工程,2013,26(2):56-60.

用前景和商业价值^[7]。TiO₂ 薄膜在可见光区具有高折射率和透射率,对紫外光区具有较强的吸光性能被广泛地应用于太阳能电池、抗反射膜等方面^[8]。刘倩^[9]、胡敏^[10]先后研究了磁控溅射工艺参数对溅射 TiN 和 Ti/TiN 周期薄膜的成膜及其性能的影响。日本 Masahisa Okada 等^[11]利用反应磁控溅射法在石英衬底上制备 TiO₂/TiN/TiO₂ 纳米多层膜,研究表明,多层结构薄膜不仅具有隔热效果,还表现出更强的光催化作用。赵青南^[12]在玻璃衬底上溅射 TiO₂/TiN/TiO₂ 复合膜,并对薄膜的自清洁与节能的双重功能进行了研究。陈顺利等^[13]利用磁控溅射技术制备掺杂阴离子 N 的 TiO_{2-x}N_x 薄膜有效扩展了 TiO₂ 的光影响范围,提高了薄膜的光催化活性。目前关于 TiN 和 TiO₂ 薄膜的研究较多,但有关在 Si 衬底溅射 TiN/TiO₂ 周期薄膜的报道则不多见。

目前国内外薄膜的制备方法很多,如溶胶-凝胶法、脉冲激光沉积法、多弧离子镀和磁控溅射法等。其中磁控溅射法获得的薄膜密度高、纯度高;薄膜与衬底之间的附着性好,大面积沉积薄膜的均匀性好;可通过调节和控制制备工艺参数来改善薄膜的组分、结构,以获得高质量的薄膜,被应用于工业化生产。文中采用直流反应磁控溅射法在 Si(111)衬底上制备 TiN/TiO₂ 周期薄膜,研究不同周期数 TiN/TiO₂ 薄膜的物相结构、表面形貌及其光催化性能,为制备高质量的 TiN/TiO₂ 周期薄膜提供工艺参数的参考。

1 试验方法

1.1 TiN/TiO₂ 薄膜的制备

采用 CKJ-500D 多靶磁控溅射镀膜设备,单晶 Si(111)为衬底,环境保持恒温恒湿,温度为 (25±2)℃、相对湿度为 45%~55%。所用靶材的纯度为 99.995% 的 Ti 靶。工作气体为纯度 99.99% 的 Ar,反应气体为 99.99% 的 N₂ 和纯度 99.99% 的 O₂。

在先期对 TiN 薄膜制备工艺的研究^[14],采用正交实验方法已获得了制备单层 TiN 薄膜的基准工艺参数为 Ar 流量为 30 mL/min、N₂ 流量为 2 mL/min、总气压为 0.5 Pa、溅射电流为 0.4 A,在衬底温度为 350~600℃下实验发现,随着衬底温度的升高,TiN 薄膜更为致密和均匀。但相关文献^[16]指出,衬底温度高于 400℃溅射 TiO₂ 时,

TiN 与 O₂ 将发生反应,鉴于此,文中采用溅射温度为 400℃,制备 TiN/TiO₂ 薄膜,其工艺参数如表 1 所示。图 1 为溅射 1 h 所制备的单层 TiN 薄膜的表面微观结构 AFM 图,从图中可知,在 Si 衬底上能溅射得到生长良好的 TiN 薄膜,薄膜均匀致密。由 AFM 测得薄膜的最大高度 h 为 14.6 nm、表面粗糙度均方值 Rms 为 2.06 nm,薄膜表面光滑。

表 1 溅射 TiN/TiO₂ 周期薄膜的工艺参数
Table 1 Deposition parameters of TiN/TiO₂ periodic films

Parameters	Values
Sputtering Pressure/Pa	0.5
Sputtering current/A	0.4
Ar flow/(mL·min ⁻¹)	30
N ₂ flow/(mL·min ⁻¹)	2
O ₂ flow/(mL·min ⁻¹)	3
Substrate temperature/℃	400

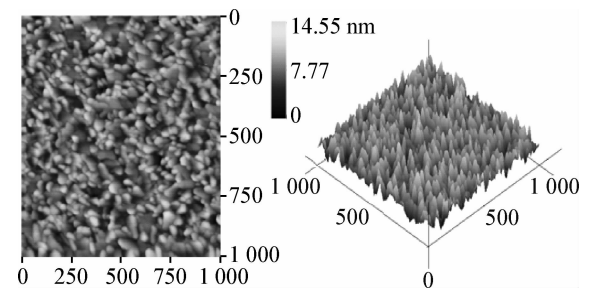


图 1 TiN 薄膜的 AFM 图
Fig. 1 AFM figure of TiN films

TiN/TiO₂ 周期薄膜制备过程如下:将 Si 衬底试样先后分别放入氢氟酸、丙酮、酒精、去离子水中依次超声波清洗 10 min 去除衬底表面的油污和氧化物,烘干后放入溅射真空腔,经两级抽真空至 10⁻¹ Pa,加热衬底,通入工作气体 Ar,先在纯 Ar 气氛中预溅射 10 min 清除靶材 Ti 表面的氧化物,当辉光放电颜色为蓝色时,通入 N₂ 调节各工艺参数至工艺参数值,并开始溅射,首先沉积 30 min TiN 层,之后挡住靶材并关闭 N₂,抽去腔内 N₂,以停止溅射 TiN 层,再通入 O₂ 溅射 TiO₂ 层 30 min,期间辉光放电为橘红色,通过周期性的开或关 N₂ 和 O₂ 交替沉积 1 至 5 周期的 TiN/TiO₂ 薄膜。溅射完成后关机,待真空腔的温度降到室温时取出试样。

1.2 薄膜的表征

用英国 Bede-D1 型 X 射线衍射仪分析试样物相,射线源为 Cu 靶 $K\alpha$ ($\lambda=0.154\ 056\ \text{nm}$),扫描方式为 $\theta/2\theta$ 步进扫描,步长为 0.02° ,停留时间为 $0.1\ \text{s/step}$,扫描范围为 $10^\circ\sim 80^\circ$ 。采用日本 Seiko 公司 SPI3800N 型原子力显微镜 (AFM) 表征薄膜的表面形貌,氮化硅探针,悬臂梁弹性系数为 $0.1\ \text{N/m}$,采用接触模式。

光催化性能采用光催化降解甲基橙溶液来评价,将 1 至 5 周期 TiN/TiO₂ 薄膜样品分别放入盛有 5 mL 浓度为 2 mg/L 的甲基橙溶液的试管中,然后在距试管 15 cm 处用高压汞灯 (400 W) 垂直照射。照射 3 h 后取样。用 721 型分光光度计测量甲基橙溶液在 470 nm 波长处的吸光度值,然后计算薄膜对甲基橙溶液的光催化降解率。

2 结果与讨论

2.1 物相分析

为研究 TiN/TiO₂ 周薄膜的晶相结构,对其进行了物相分析,结果如图 2 所示。各周期 TiN/TiO₂ 薄膜都能良好地结晶,其物相主要由 TiN 和 TiO₂ 相组成,在 2θ 为 25° 和 38° 附近出现锐钛矿型 TiO₂ (101) 衍射峰和 TiO₂ (004) 衍射峰,表明 TiO₂ 主要是锐钛矿晶型,锐钛矿型 TiO₂ 与其它晶型 TiO₂ 相比,具有更强的光催化性能^[15],其中 5 周期薄膜的衍射峰达到最强,结晶度最好,这有利于获得光催化性能强的薄膜。而 TiN 只出

现 (111) 晶面衍射峰,且比较弱,可能是由于 O₂ 的氧化性能比较强,在溅射沉积 TiO₂ 薄膜层的时候, O₂ 与 TiN 发生反应, O 部分取代 N, 部分 TiN 晶体转化为非晶态 TiN_xO_y。赵青南等^[16]在对磁控溅射法制备 TiO₂/TiN/TiO₂ 的研究中发现在衬底温度高于 $400\ ^\circ\text{C}$ 时,可使部分 TiN 被氧化成为 TiN_xO_y 和 TiO₂,若衬底温度再升高, TiN 含量将继续减少。 2θ 为 28° 附近出现的 Si 衍射峰可能与衬底的结晶度有关。

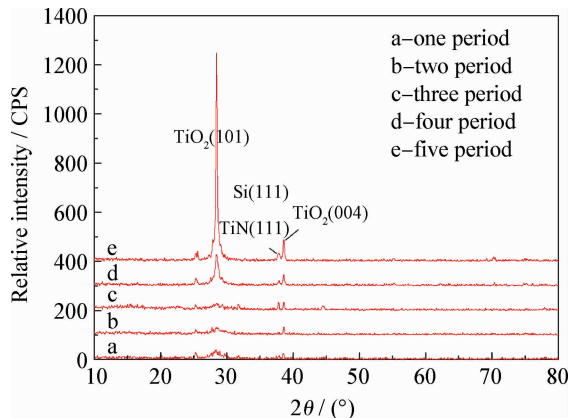
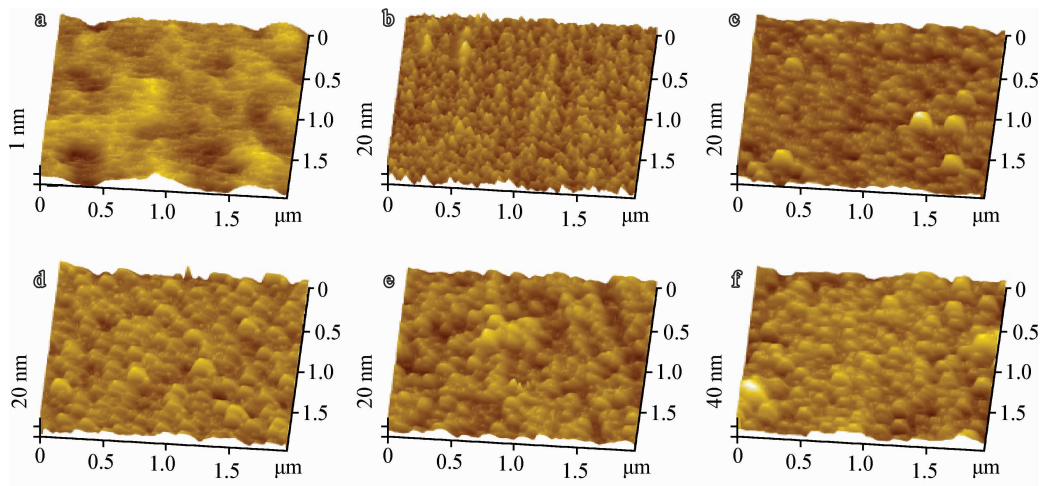


图 2 TiN/TiO₂ 周期薄膜的 XRD

Fig. 2 XRD patterns of TiN/TiO₂ periodic films

2.2 表面形貌分析

为表征周期薄膜表面形貌和粗糙度变化,用原子力显微镜对未溅射薄膜的衬底 Si 表面和 TiN/TiO₂ 不同周期薄膜表面进行检测,扫描范围为 $2\ \mu\text{m}\times 2\ \mu\text{m}$,结果如图 3 和图 4 所示。



(a) Si substrate (b) One period films (c) Two periods films (d) Three periods films (e) Four periods films (f) Five periods films

图 3 Si 衬底和 TiN/TiO₂ 不同周期薄膜的 AFM 形貌

Fig. 3 AFM morphologies of Si substrate and different TiN/TiO₂ periodic films

从图3可以看出,所制备的 TiN/TiO₂ 周期薄膜表面由一些微小颗粒组成,其粒径均在纳米尺度。薄膜表面均未观察到明显的孔洞、裂纹等缺陷,表明薄膜生长比较致密。从图4可知,溅射1 h的1周期 TiN/TiO₂ 薄膜和溅射1 h的单层 TiN 薄膜表面粗糙度均方根值相差不大,单层 TiN 更光滑平整,粗糙度均方根值更低。不同周期数的 TiN/TiO₂ 薄膜的表面形貌相差比较明显,1周期 TiN/TiO₂ 薄膜表面光滑平整,随着周期数的增加,薄膜晶粒尺寸逐渐增大,薄膜表面粗糙度值(*Ra*)和均方根值(*Rms*)逐渐增大,1周期薄膜表面粗糙度值(*Ra*)为1.652 nm,5周期薄膜则为4.339 nm,1周期薄膜表面粗糙度均方根值(*Rms*)为2.138 nm,5周期薄膜达5.738 nm。与衬底 Si 表面相比,粗糙度均方根均有很大的增加。

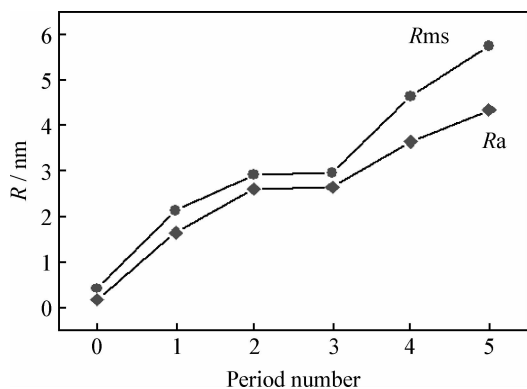


图4 TiN/TiO₂ 周期薄膜表面统计参数

Fig.4 Statistical parameters of TiN/TiO₂ periodic films

2.3 光催化性能

TiN/TiO₂ 薄膜的光催化活性采用光催化降解甲基橙溶液来评价。1至5周期薄膜光催化降解甲基橙溶液3 h的实验结果如图5所示。

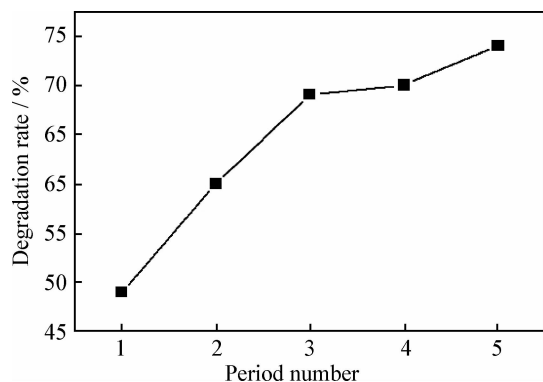


图5 甲基橙的降解率

Fig.5 Degradation rate of the methyl orange

可以看出,随着薄膜周期数的增加,降解甲基橙溶液的能力是逐渐增强的,1周期 TiN/TiO₂ 薄膜甲基橙的降解率为49%,5周期的薄膜对甲基橙的降解率达到74%,这与薄膜的XRD的测试结果是一致的,随着周期数的增加,薄膜的结晶度提高,锐钛矿型 TiO₂ 晶体逐渐增加,进而提高了薄膜的光催化反应速率。此外,随着薄膜溅射周期数的增加,薄膜表面更加粗糙,增加了薄膜与甲基橙溶液的光催化作用面积,因此,光催化性能逐渐增强。

3 结论

采用直流磁控溅射法制备了不同周期数的 TiN/TiO₂ 周期薄膜,研究了不同周期数下 TiN/TiO₂ 周期薄膜的微观结构、表面形貌以及光催化性能,为高质量的 TiN/TiO₂ 周期薄膜的制备提供了工艺参数的参考,研究得到了以下结果:

(1) 采用磁控溅射法制备可以制备 TiN/TiO₂ 周期薄膜,1至5周期薄膜均结晶良好,薄膜主要由 TiO₂ 相和 TiN 相组成,TiO₂ 属于锐钛矿型。

(2) TiN/TiO₂ 周期薄膜生长良好,表面均匀且致密,并随着周期数的增加,均匀性有所降低,薄膜表面粗糙度值(*Ra*)和粗糙度均方根值(*Rms*)均增大。1周期薄膜表面粗糙度(*Ra*)为1.652 nm,5周期为4.339 nm,1周期薄膜均方根粗糙度(*Rms*)为2.138 nm,5周期达5.738 nm。

(3) 采用光催化降解甲基橙溶液的方法对 TiN/TiO₂ 周期薄膜的光催化性能进行评价,结果表明,薄膜具有显著的光催化性能,随着周期数的增加,TiN/TiO₂ 薄膜对甲基橙溶液的降解率增加,薄膜的光催化性能逐渐增强,1周期 TiN/TiO₂ 薄膜甲基橙的降解率为49%,5周期薄膜对甲基橙溶液的降解率达到74%。

参考文献

- [1] 季鑫, 宓一鸣, 周细应. TiN 薄膜制备方法、性能及其应用的研究进展 [J]. 热加工工艺, 2009, 38(4): 81-84.
- [2] 李小霞, 李波. NiTi 形状记忆合金表面 TiN 薄膜的摩擦磨损性能研究 [J]. 摩擦学学报, 2010, 30(3): 229-234.
- [3] Niyomsoan S, Grant W, Olson D L, et al. Variation of color in titanium and zirconium nitride decorative thin films [J]. Thin Solid Films, 2002, 415: 187-194.
- [4] 于仁红, 蒋明学. TiN 的性质、用途及其粉末制备技术 [J]. 耐火材料, 2005, 39(5): 386-389.
- [5] 杨玲, 王华, 袁昌来, 等. 制备条件对 TiO₂ 薄膜结构和光

学性能的影响 [J]. 电子元件与材料, 2007, 26(9): 51-54.

[6] 李红, 赵高凌, 杨金坚, 等. 溶胶凝胶法制备 TiO₂ 薄膜的微观结构和光学性能研究 [J]. 功能材料, 2005, 36(12): 1869-71.

[7] Fujishima A, Zhang X T. Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches [J]. Comptes Rendus Chimie, 2006, 9: 750-760.

[8] 李丽, 张贵友, 陈人杰, 等. 染料敏化太阳能电池及 TiO₂ 薄膜材料研究进展 [J]. 功能材料, 2008, 11(39): 1765-9.

[9] 刘倩. 磁控溅射法制备氮化钛薄膜及其结构与性能研究 [D]. 南昌: 南昌大学, 2009.

[10] 胡敏. 磁控溅射 Ti/TiN 多层薄膜制备及其性能研究 [D]. 南昌: 南昌大学, 2010.

[11] Masahisa Okada, Masato Tazawa, Ping Jin, et al. Fabrication of photocatalytic heat-mirror with TiO₂/TiN/TiO₂ stacked layers [J]. Vacuum, 2006, 80: 732-735.

[12] 赵青南. 溅射法玻璃基 TiO₂/TiO₂/TiN/TiO₂ 复合膜制备及其结构和性能表征 [D]. 武汉: 武汉理工大学, 2004.

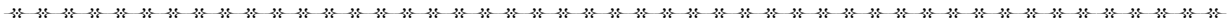
[13] 陈顺利, 刁训刚, 杨盟, 等. 射频磁控溅射制备的 TiO₂-xNx 薄膜及其光催化特性研究 [J]. 功能材料, 2005, (3)36: 464-466.

[14] 胡敏, 刘莹, 赖珍荃, 等. 磁控溅射 TiN 薄膜影响因素的研究 [J]. 功能材料, 2009, 9(40): 1465-7.

[15] Jung C K, Lee S B, Boo J H, et al. Characterization of growth behavior and structural properties of TiO₂ thin films grown on Si(100) and Si(111) substrates [J]. Surface and Coatings Technology, 2003, 174: 296-302.

[16] 赵青南, 赵修建. 基片温度对磁控溅射法制备 TiO₂/TiN/TiO₂ 阳光控制镀膜玻璃光学性能的影响 [J]. 功能材料, 2001, (10): 1445-7.

作者地址: 江西南昌红谷滩新区学府大道 999 号 330031
南昌大学机电工程学院
Tel: (0791) 8396 8875
E-mail: lying@ncu.edu.cn



• 副理事长单位介绍 •

大连海事大学董氏镀膜有限公司

大连海事大学董氏镀膜有限公司是应用“铁基合金镀铁再制造技术”修复内燃机车曲轴、船舶柴油机曲轴、直轴以及其它机械设备零件为主导产品的高新技术企业。公司成立于 1992 年,是辽宁省镀铁工程技术中心的依托单位,下属有深圳海安船舶工程有限公司、上海董世机修有限公司、辽宁省镀铁工程技术中心及天津办事处。

公司具有先进完善的镀铁、加工、检测、试验设备和科学合理的管理体系。拥有 4 条镀铁自动控制生产线,5 米、4 米、3 米曲轴磨床,最大可修复长达 8 米,重 10 吨的曲轴,精密龙门铣床,曲轴整体磁粉探伤机、动平衡机、一级检测平台、激光直准仪、大型金相显微镜、疲劳试验机、万能力学试验机、原子火焰光谱监测仪等生产、检测和实验设备。

大连海事大学董氏镀膜有限公司 1994 年获中国船级社工厂认可,铁道部认证,2000 年获英国劳氏船级社工厂认可,2007 年,获俄罗斯船级社工厂认可。1999 年获 ISO9000 质量管理体系认证,2003 年,获 ISO14000 环境管理体系认证。

大连海事大学董氏镀膜有限公司成立十几年来,在深圳、上海、鞍山等地建立了分公司,服务的客户遍及国内外,已累计修复船舶曲轴 4000 多根,已修复内燃机车曲轴近 2000 多根,并利用自身的技术优势,陆续开发了柴油机连杆、机体、缸套、阀杆等贵重零部件的修理业务,迄今为止已为国内外船舶修复柴油机连杆、机体等机器零件上万件,为用户节约资金近 20 亿余元。

公司核心技术是在“董氏无刻蚀低温镀铁修复技术”基础上发展的“铁基合金镀铁再制造技术”。此技术拥有两项国家专利,获得交通部科技进步一等奖、辽宁省科技进步三等奖、联合国技术信息促进系统中国分部“发明创新科学技术之星”等诸多荣誉。

2010 年 12 月大连海事大学董氏镀膜有限公司出任《中国表面工程》期刊副理事长单位,公司董文仲总经理荣任第四届期刊理事会副理事长。