



大气压电晕等离子体射流制备氧化钛薄膜

孔得霖 杨冰彦 何锋 韩若愚 缪劲松 宋廷鲁 欧阳吉庭

Deposition of titanium oxide films by atmospheric pressure corona discharge plasma jet

Kong De-Lin Yang Bing-Yan He Feng Han Ruo-Yu Miao Jin-Song Song Ting-Lu Ouyang Ji-Ting

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 095205 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20202181

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20202181>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

亚大气压六相交流电弧放电等离子体射流特性数值模拟

Numerical modelling for characteristics of the meso-pressure six-phase alternative current arc discharge plasma jet

物理学报. 2018, 67(5): 055201 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172557>

亚大气压六相交流电弧等离子体射流特性研究:实验测量

Characteristics of meso-pressure six-phase alternative current arc discharge plasma jet: Experiments

物理学报. 2018, 67(4): 045201 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172556>

大气压甲烷针-板放电等离子体中粒子密度和反应路径的数值模拟

Numerical simulation on particle density and reaction pathways in methane needle-plane discharge plasma at atmospheric pressure

物理学报. 2018, 67(8): 085202 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172192>

硅基掺铈二氧化钛薄膜发光器件的电致发光: 共掺铈的增强发光作用

Electroluminescence from silicon-based light-emitting device with erbium-doped TiO₂ films: Enhancement effect of ytterbium codoping

物理学报. 2019, 68(12): 124204 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190300>

光电离速率影响大气压空气正流注分支的机理研究

Influence of photoionization rates on positive streamer branching in atmospheric air

物理学报. 2019, 68(9): 095202 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190060>

大气压管板结构纳秒脉冲放电中时域X射线研究

Properties of temporal X-ray in nanosecond-pulse discharges with a tube-to-plane gap at atmospheric pressure

物理学报. 2017, 66(10): 105204 <https://doi.org/10.7498/aps.66.105204>

专题: 等离子体物理及其材料处理

大气压电晕等离子体射流制备氧化钛薄膜

孔得霖 杨冰彦 何锋 韩若愚 缪劲松 宋廷鲁 欧阳吉庭[†]

(北京理工大学物理学院, 北京 100081)

(2020年12月21日收到; 2021年1月22日收到修改稿)

大气压等离子体因具有很多独特优势从而在材料制备和表面工艺领域备受关注. 本文利用大气压针-板电晕放电等离子体射流制备氧化钛 (TiO_2) 薄膜, 研究了电晕极性和放电参数对薄膜特性的影响. 实验测试了正负电晕等离子体射流的电学性能、发展过程和发射光谱, 并对不同条件下制备的 TiO_2 薄膜进行了表征和分析. 结果表明: 负电晕等离子体射流制备的 TiO_2 薄膜表面更均匀而且薄膜中钛 (Ti) 含量更高. 正负电晕等离子体射流制备的薄膜的结合力均优于 4.7 N/cm , 表面电阻低于 $10^{10} \Omega$. 此外, 发现 TiO_2 薄膜在基底表面沉积和在气相中成核存在竞争机制, 并进一步阐述了电晕放电等离子体制备薄膜的成膜机理和不同极性放电的差异. 本文结果将为大气压等离子体制备均匀、致密的功能氧化物薄膜材料提供有益参考.

关键词: 大气压等离子体射流, 电晕放电, 沉积薄膜, 二氧化钛薄膜

PACS: 52.50.Dg, 52.80.Hc, 81.15.Gh, 68.55.-a

DOI: 10.7498/aps.70.20202181

1 引言

二氧化钛 (TiO_2) 薄膜因具有无毒、化学稳定性好、氧化能力强、催化活性高、合适的电阻等特点, 在污水处理、空气净化、表面自清洁、抗反射涂层、太阳能电池、光催化、防静电等领域备受关注^[1-8]. 目前, TiO_2 薄膜的制备方法主要有液相法(溶胶凝胶法、电化学法、液相沉积法等)与气相法(物理与化学气相沉积法)^[9-13], 其中溶胶凝胶法最常被应用. 尽管溶胶凝胶法能够制备粒径分布均匀且具有光催化活性的 TiO_2 薄膜, 但是此方法涉及液相反应, 工艺较复杂且耗时较长, 同时溶胶凝胶法制备的 TiO_2 薄膜为无定形结构. 为了得到具有光催化活性的锐钛矿型薄膜, 往往需要对所制备样品进行 $500-600 \text{ }^\circ\text{C}$ 的热处理, 这容易使晶相粒子团聚, 导致光催化活性降低. 而气相沉积法一般需要在低气压条件下进行, 对工艺设备的要求较高.

近年来, 大气压等离子体射流因具有电子温度

高(约 1 eV)、气体温度低 ($300-350 \text{ K}$)、活性粒子含量高、可控性好, 同时操作简单、无需真空腔体等优点, 非常适用于对温度敏感的工艺或领域, 特别是材料处理和材料制备等领域. 工艺上, 大气压等离子体镀膜存在两个主要问题: 一是由于大气压下粒子的平均自由程短(一般 $< 100 \text{ nm}$), 所沉积物容易在等离子体区形成粉末, 导致薄膜与基底的黏附力不好; 二是大气压等离子体放电往往不均匀, 致使成膜也不均匀. 为此, 许多研究者开展了大气压等离子体射流制备 TiO_2 颗粒或薄膜的研究. 对于 TiO_2 颗粒, Nie 等^[14] 利用大气压冷等离子体制备出了 TiO_2 颗粒, 在不加热的情况下得到了尺寸约为 $10-15 \text{ nm}$ 的单晶锐钛矿型 TiO_2 , 其颗粒尺寸随放电功率的增大而减小. 随后, Huang 等^[15] 利用 13.56 MHz 射频源在大气压环境中制备出纳米 TiO_2 颗粒, 初步解释纳米颗粒形成的原因是大气环境中, 粒子平均自由程短, 钛的衍生物容易在气相中成核进而团聚为 TiO_2 纳米颗粒. 一些研究者通过改变放电结构(如降低电极间距)、增加

[†] 通信作者. E-mail: jtouyang@bit.edu.cn

电源功率、增加基片台温度等方式, 实现了在大气压等离子体中制备 TiO_2 薄膜. 此外, 他们还考察了不同外加条件对制备 TiO_2 薄膜特性 (如沉积速率、材料晶型、表面形貌、薄膜粘附力等) 的影响, 并探究如何获得大面积均匀 TiO_2 薄膜. 其中 Mauchauffé 等^[16] 利用大气压射频介质阻挡放电快速沉积出非晶 TiO_2 薄膜, 沉积速率高达 $1.2 \mu\text{m}/\text{min}$, 后续通过改进实验设备, 初步实现了大面积、连续化制备 TiO_2 薄膜. Chen 等^[17] 利用大气压低频介质阻挡放电制备出均匀的锐钛矿 TiO_2 薄膜, 其沉积速率为 $70 \text{ nm}/\text{min}$. Fakhouri 等^[18] 提出了一种快速制备多孔 TiO_2 薄膜的方法, 即通过添加液体喷雾, 使沉积速率高达 $40 \mu\text{m}/\text{s}$, 有利于制备大面积多孔 TiO_2 薄膜, 且该工艺制备的薄膜具有较高的光催化活性. 以上制备的薄膜 C 杂质含量均较高, 为了优化薄膜质量, Duminica 等^[19] 发现, 在等离子体中加入适量的氧源 (氧气或水蒸气), 可极大降低薄膜 C 杂质含量, 这无疑给大气 (空气) 等离子体成膜工艺提供了参考. Kment 等^[20] 进一步研究了不同电导率基片对 TiO_2 薄膜晶型的影响, 发现在绝缘体、半导体和导体表面分别容易生成锐钛矿、金红石和非晶的 TiO_2 薄膜, 这是因为基片导电性会影响等离子体分布, 进而影响基片温度. Mauchauffé 等^[21] 使用光谱比值法研究了不同放电条件下制备 TiO_2 薄膜的机理, 结果显示随着射频源放电功率的增加, 钛酸异丙酯 ($\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$, TTIP) 前驱体碎片化程度增加, I_{CH}/I_0 和 I_{C_2}/I_0 光谱比值增加, 此外, 他们发现通入适量的氧气可以有效控制薄膜中 C_2 和 CH 杂质的含量. 由于

I_{CH}/I_0 和 I_{C_2}/I_0 光谱比值会随放电功率及氧气含量的变化而变化, 从而可以通过调控放电功率及氧气含量来调控 TiO_2 薄膜中 C_2 和 CH 杂质的含量. 这些研究主要以大气压射频/微波等离子体为基础, 研究了电源功率、基片台温度、载气种类、基片种类等对沉积薄膜的影响. 针对大气压等离子体制备 TiO_2 薄膜的成膜机制研究还较少.

TiO_2 薄膜的电阻一般在 $10^{10} \Omega$ 以下, 具有很好的静电防护性能. 本文利用大气压氩气电晕等离子体射流在空气环境下制备防静电 TiO_2 薄膜. 通过研究正负极性电晕放电制备的 TiO_2 薄膜的差异, 探索成膜的内在机理, 以期制备均匀、致密、黏附性好、高钛含量的防静电 TiO_2 薄膜提供参考.

2 实验系统

实验采用的大气压电晕放电等离子体射流装置如图 1 所示. 主要包括三部分: 放电系统、气路系统和测试系统. 其中, 针电极放置在介质管内, 其内径 $\Phi_1 = 6 \text{ mm}$, 外径 $\Phi_2 = 8 \text{ mm}$, 管长 $L = 40 \text{ mm}$, 介电常数 $\epsilon_r = 3.7$. 针电极为不锈钢材质, 直径 $\Phi = 0.5 \text{ mm}$, 针尖曲率半径 $50 \mu\text{m}$, 并与正/负极性高压电源相连 (频率 $f = 4 \text{ kHz}$, 幅值 $0 \sim 6 \text{ kV}$). 地电极为 $100 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$ 的 ITO 玻璃, 并通过无感电阻 $R_s = 2 \text{ k}\Omega$ 接地. 基片为尺寸 $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ 带 300 nm 二氧化硅的硅片、玻璃片和聚乙烯 (PE) 薄膜, 针尖距离基片表面的距离 $d = 5 \text{ mm}$. 为确保基片衬底表面清洁, 基片分别在丙酮、乙醇、去离子水中超声清洗 5 min .

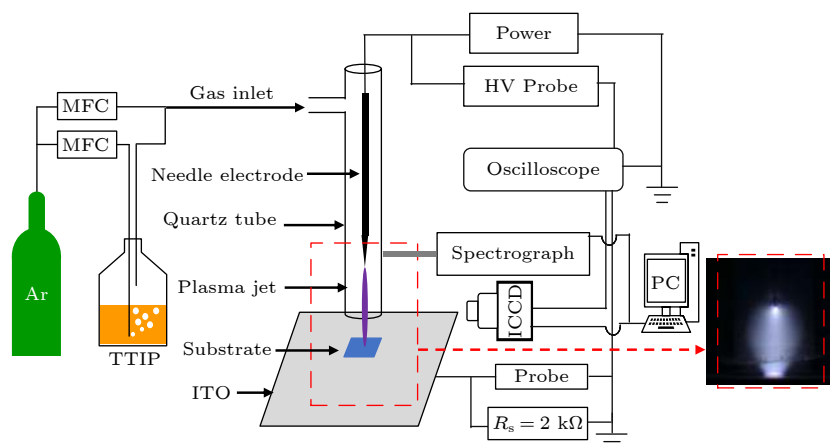


图 1 大气压电晕放电等离子体射流制备薄膜材料的装置示意图

Fig. 1. Schematic setup of atmospheric pressure plasma jet and material preparation.

气路系统中,工作气体及前驱体载气为氩气,前驱体 TTIP(纯度 > 97%) 被放置在一个 500 mL 的洗气瓶中,并通过载气带入等离子体区. 洗气瓶置于温控系统中, TTIP 前驱体的通量可通过前驱体温度和载气流速调节^[19],工作气体和载气流速由气体流量计 (Seven Star CS200) 控制,流量范围是 0—2 L/min.

测试系统主要包括放电特性测试和薄膜表征. 其中放电电压通过高压探头 (Tektronix P6015A) 测量电极上的电压 V_s 得到,放电电流通过低压探头 (Tektronix TPP1000) 测量无感电阻 R_s 两端的电压得到,即 $I_{dis} = I_R = V_R/R_s$,其中 I_R 为流过电阻的电流, V_R 为电阻的分压. 等离子体时间积分图像利用电荷耦合器件 (CCD) 相机 (Canon EOS 550D) 拍摄,脉冲等离子体的时间分辨图像由高速增强电荷耦合器件 (ICCD) 相机 (Andor iStar DH734) 记录,等离子体发射光谱由光谱仪 (Ava Spec 3648) 测量. TiO_2 薄膜的性能表征包括表面形貌和表面成分、结合力和表面电阻. 其中表面形貌通过场发射扫描电镜 (FESEM, Hitachi-SU8200) 获得,测试电压为 3—5 kV; 表面成分通过 X 射线光电子能谱 (XPS, ULVAC-PHI) 测试获得. 为了

排除周围环境的影响,本文还做了表面剥离 3 nm (通过氩离子轰击表面) 的 XPS 测试. 薄膜与基底的结合力由百格刀测试法测试,使用的胶带型号为 3M(610),在 10 mm × 10 mm 的带膜层的基底上划 100 个面积大小为 1 mm × 1 mm 的格子,随后用 3M 胶带紧紧地粘贴在膜层表面,大约 2 min 后以 60° 的角度迅速把胶带剥离膜层;表面电阻由薄膜体积表面电阻测试仪 (ZST-121) 测量.

3 结果与讨论

实验测量了不同条件下的等离子体放电特性和薄膜性能. 经过多次尝试和优化,发现放电间隙不能太大,气流也不能太大. 本文中针电极到基片的距离为 5 mm, TTIP 载气流量为 1 L/min.

3.1 正负极性电晕放电的一般特性

加入反应前驱体 TTIP 后,正负极性电晕等离子体的放电电流-电压波形图如图 2.

可以看到,在一个电压周期内,无论是正极性还是负极性电晕放电,均出现一个正向电流单峰和一个负向电流单峰,这可能与这种放电结构的介质

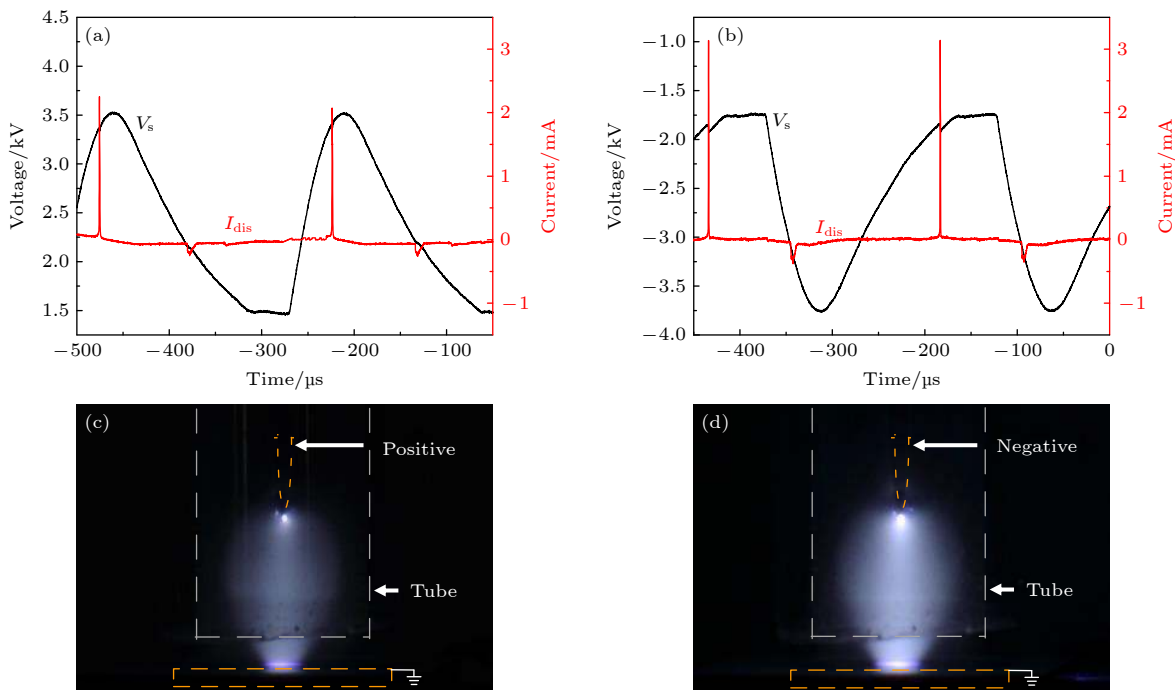


图 2 大气压电晕等离子体射流的电流-电压波形图和放电的 CCD 图像 (a), (c) 正电压; (b), (d) 负电压 (峰-峰值 V_s 都是 2.0 kV, CCD 相机曝光时间 0.5 s)

Fig. 2. Current-voltage waveforms and CCD images of atmospheric pressure plasma discharge: (a), (c) positive power; (b), (d) negative power ($V_s = 2.0$ kV, the exposure time is 0.5 s).

阻挡放电效应有关. 其中正极性电晕放电时, 正向电流单峰幅值 2.07 mA、峰宽 2.4 μs ; 负向电流单峰幅值 0.26 mA、峰宽 9.5 μs (见图 2(a)). 负极性电晕放电时, 正向电流单峰幅值 3.14 mA、峰宽 1.8 μs , 负向电流单峰幅值 0.34 mA、峰宽 6.6 μs , (见图 2(b)). 对比可见, 相同电压峰-峰值下, 负极性电晕放电的电流幅值更大、峰宽更窄.

电流的单峰表明这种放电是辉光, 而不是流光. 这点也可以从等离子体的 CCD 图像看到 (见图 2(c) 和图 2(d)). 在两种电晕放电中, 等离子体射流均呈现均匀弥散分布, 未出现丝状放电. 同时, 负极性电晕放电的等离子体射流相较正极性电晕放电发光更为明亮、形态更均匀.

3.2 正负极性电晕等离子体制备的 TiO_2 薄膜形貌和成分

图 3(a) 和图 3(b) 分别为正极性电晕放电制备的 TiO_2 薄膜的整体 CCD 形貌和局域扫描电子显微镜 (SEM) 图, 其中电压峰峰值为 2 kV, 气流为 1 L/min.

从图 3 可以看出, 正极性电晕放电等离子体制备的 TiO_2 薄膜表面由许多小颗粒组成, 粒径 10—40 nm 不等, 符合 TiO_2 的一般形态. 薄膜形貌呈不同颜色的环形条纹状, 颜色的差异代表厚度的差异, 由内到外分别对应 I, II, III 区域 (见图 3(a)). I 区域直径约 1 mm (与等离子体-基底接触直径大致相等), III 区域直径约 6 mm. 图 3(b)

给出了各区域对应的 SEM 图, 可以看到, 不同区域的薄膜均致密、均匀, 但不同区域表面颗粒直径不同. 其中, II 区的颗粒直径最大, 约 40 nm, 这是由于 TiO_2 纳米颗粒从 I 区向 II 区扩散的过程中团聚为大颗粒所致^[22]. III 区粒径较小, 这可能与等离子体温度分布相关^[23]. I 区域和 II 区域之间的“暗区”(颜色和 III 区域外的颜色相近), 猜测是气流、温度和粒子迁移等共同作用的结果^[24], 在本文中不作具体阐述.

图 4(a) 和图 4(b) 分别为负极性电晕放电等离子体制备的 TiO_2 薄膜的 CCD 图和相应区域的 SEM 图.

从图 4 可以看出, 负极性电晕放电等离子体制备的 TiO_2 薄膜也呈环形条纹状. 与正极性电晕放电 TiO_2 薄膜不同的是, 薄膜只有两个区域 (I 和 II 区), I 区域直径约 1 mm, II 区域直径约 6 mm. II 区域面积较大、颜色均一, 表明此区域薄膜的厚度大体一致. 另外, 由图 4(b) 可以看出, I 区和 II 区薄膜表面颗粒大小一致, 分布均匀, 但 II 区薄膜孔隙率更低.

为进一步探究正负极性电晕放电等离子体制备 TiO_2 成膜差异, 通过 XPS 分析了图 3 和图 4 中 I 区域的薄膜成分, 结果如表 1 所列. 值得注意的是, 由于薄膜制备及保存均在大气环境中进行, 周围物质会对薄膜成分的含量有一定的影响. 为排除这一影响, 表中也列出了薄膜表面剥离 3 nm 后测得的 XPS 结果.

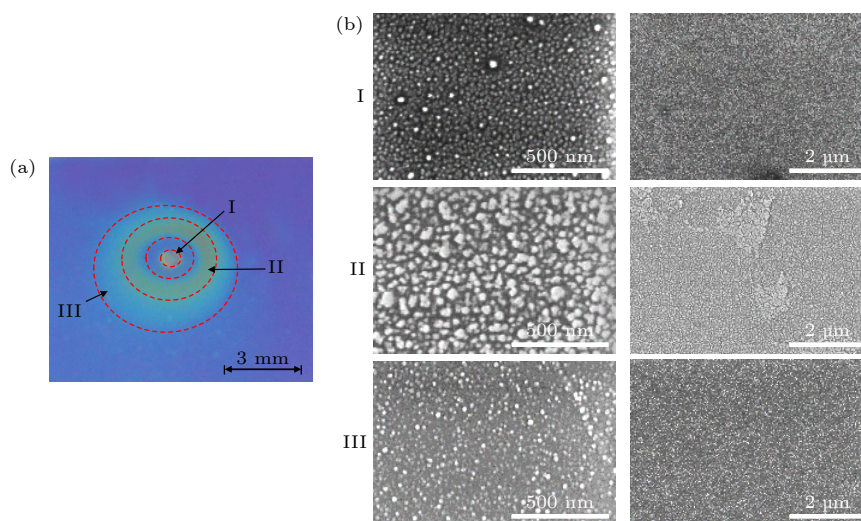


图 3 正极性电晕放电等离子体制备的 TiO_2 薄膜 (a) CCD 相机拍摄的表现图; (b) 相应区域的 SEM 图 (电压峰-峰值 V_s 为 2.0 kV, 薄膜沉积时间为 3 min)

Fig. 3. Titanium oxide thin film prepared by positive corona discharge plasma: (a) Image taken by the CCD camera; (b) the SEM images of corresponding area. $V_s = 2.0$ kV. The deposition time of the thin film is 3 min.

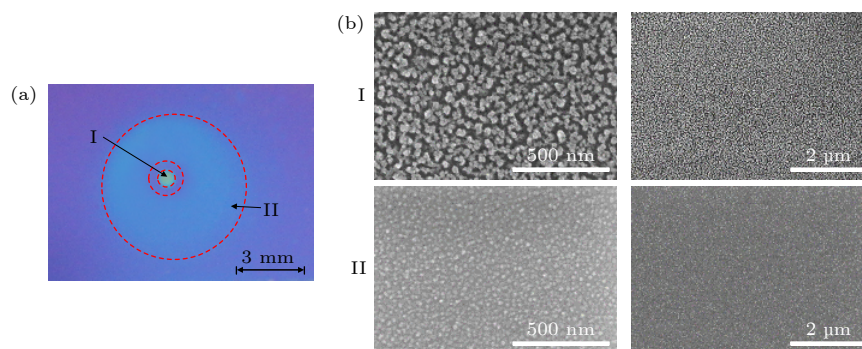


图 4 负极性电晕放电等离子体制备 TiO_2 薄膜 (a) CCD 相机拍摄的表现图; (b) 特定区域的 SEM 图 (电压峰-峰值 V_s 为 2.0 kV, 薄膜沉积时间为 3 min)

Fig. 4. Titanium oxide thin film prepared by negative corona discharge plasma: (a) Image taken by the CCD camera; (b) the SEM images of corresponding area. $V_s = 2.0$ kV. The deposition time of the thin film is 3 min.

表 1 不同极性电晕放电等离子体制备 TiO_2 薄膜的含量参数比较

Table 1. Comparison of parameters of TiO_2 films prepared with corona discharge plasma with different polarity.

电源类型		XPS Concentrations/% (atom percent)			Ratio O/ T_i
		T_i	O	C	
正极性	Surface	7.3	38.0	54.7	4.65
	Sputtering	17.7	65.3	17.0	3.69
负极性	Surface	8.3	33.8	57.9	4.09
	Sputtering	22.0	57.3	20.7	2.59

从表 1 可以看出, 未剥离的 TiO_2 薄膜表面 C 含量比剥离 3 nm 后高, 这和 Chen 等^[17] 的结果一致. 一般地, 引起这一现象的原因有两方面: 一是大气压等离子体射流中粒子/离子的平均自由程短, 电子能量低, 等离子体中 TTIP 前驱体的碎片化程度低引入了大量的 C 杂质; 二是基片温度低, 表面容易吸附大量的 C 杂质. 这两种原因引起的 C 杂质含量增加, 可通过退火或给基片台加热或在反应气体中加入氧气/水蒸气等去除.

对比正负极性电晕放电等离子体制备的 TiO_2 薄膜成分可以得到, 负极性电晕等离子体制备的薄膜 Ti 含量高于正极性电晕, 且 O/Ti 比更接近 2:1, 表明负极性电晕放电等离子体制备 TiO_2 薄膜具有更高的能效.

在此基础上, 进一步对表面剥离 3 nm TiO_2 薄膜的 Ti 2p, O 1s, C 1s 谱线图进行了分峰处理, 结果如图 5 所示, 其中图 5(a)—(c) 对应正极性, 图 5(d)—(f) 对应负极性.

从图 5 可以看出, Ti 2p 的峰位分别在 458.7

和 464.5 eV^[25–27], 分别对应于 Ti 2p_{3/2} 和 Ti 2p_{1/2} 的峰, 其中 Ti 2p_{3/2} 的峰位对应 TiO_2 的 Ti^{4+} 态; O 1s 的峰位分别在 532.1 和 530.0 eV, 分别对应 O—H/C—O 和 Ti—O 键的结合能^[28]; C 1s 的峰位分别在 284.6 和 288.0 eV, 分别对应 C—C 和/或 C—H 和 C=O^[29] 键的结合能. 对比图 5(b) 和图 5(e) 可得到, 正极性电晕放电制备的 TiO_2 薄膜中 O—H/C—O 成分比例更高, 而负极性电晕放电制备的 TiO_2 薄膜中 Ti—O 成分比例更高. 这与表 1 的结果非常一致.

实验还发现, 如果放电间隙过大 (约 20 mm 或更大), 将得不到 TiO_2 膜, 而是纳米粉末, 如图 6 所示. 原因可能是 TTIP 在大气压等离子体中极易成核, 如不能及时到达基底表面参与成膜反应, 将在气相中团聚, 变成大小不一的球体颗粒. 正负电晕等离子体皆是如此. 同时, 流量也不能过大, 否则将得到粉末或粉末与薄膜的混合物, 薄膜也不透明. 这一现象也曾被 Gazal 等^[22] 观察到.

3.3 TiO_2 薄膜的结合力和表面电阻

为评估上述 TiO_2 薄膜的防静电性能, 测试了其结合力和表面电阻. 正负极性电晕放电等离子体制备的两种 TiO_2 薄膜, 通过 3M 胶带黏附, 切口的边缘完全光滑, 格子边缘没有任何剥离, 符合 ISO 等级 0 级^[30], 表明薄膜具有良好的附着力, 高于 4.7 N/cm.

正负极性电晕放电制备的 TiO_2 薄膜的表面电阻为 $3.0 \times 10^8 - 5.0 \times 10^9 \Omega$, 均在防静电材料阻值标准^[31] 范围内.

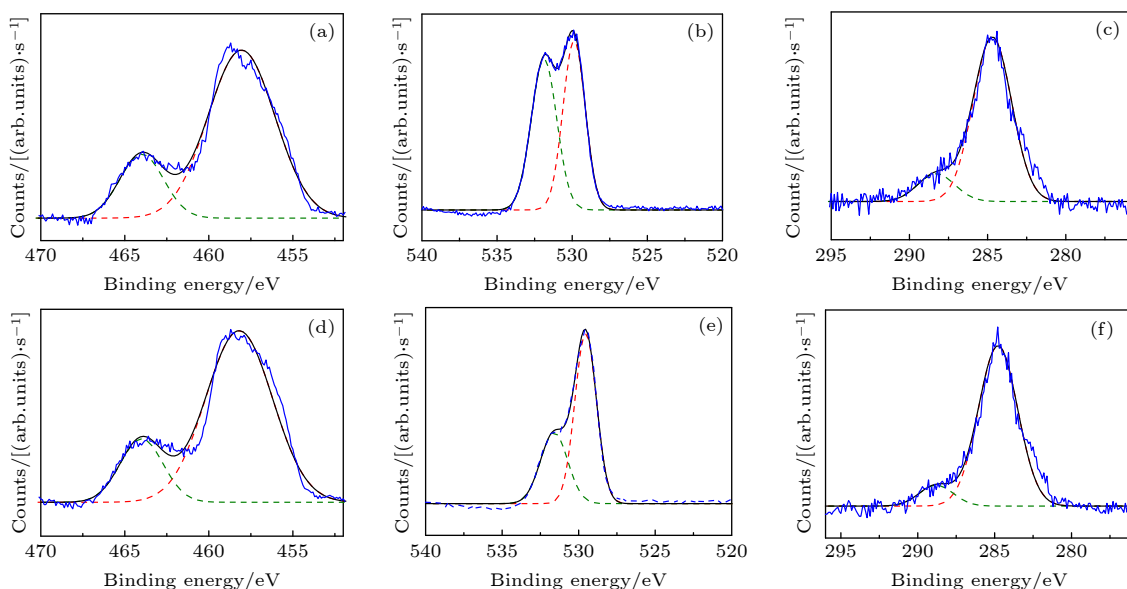


图 5 正负极性电晕放电等离子体制备的 TiO_2 薄膜的 XPS 图 (a)—(c) 正极性; (d)—(f) 负极性; 薄膜表面被剥离 3 nm
 Fig. 5. XPS diagrams of TiO_2 films prepared by positive and negative corona discharge: (a)—(c) Positive; (d)—(f) negative. The surface of films is stripped off about 3 nm.

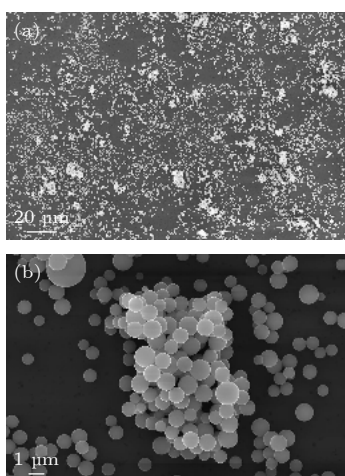


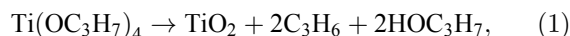
图 6 大间隙电晕等离子体射流制备 TiO_2 颗粒的 SEM 图
 Fig. 6. SEM images of TiO_2 nanoparticles prepared by large-gap atmospheric pressure plasma jet.

3.4 讨论

以上结果表明, 在适当条件下, 大气压正负电晕放电等离子体射流可用于制备具有防静电功能的 TiO_2 薄膜. 我们发现, 负极性电晕放电制备的 TiO_2 薄膜优于正极性电晕放电制备的 TiO_2 薄膜, 其表面更均匀, 且 Ti 含量更高.

目前以 TTIP 作为前驱体, 使用大气压电晕等离子体射流制备 TiO_2 薄膜的成膜机制大致有两种. 一是 Borrás 等^[32] 提出的关于结晶 TiO_2 薄膜的成膜机制, 符合 Kolmogorov 模型, 其生长过程是成核、核聚集、晶核、晶相. 二是 Tristant

等^[22,23,33] 提出的关于多结构 TiO_2 薄膜的成膜机制, 其生长过程是成核、核扩散、核聚集. 这两种过程涉及的关键反应式如下:



其中, (1) 式为前驱体在等离子体内部的反应, (2) 式为前驱体在等离子体与空气接触面处或混有氧气的载气中的反应.

本文中, 基底表面的 TiO_2 成膜机制和多结构 TiO_2 薄膜的成膜机制一致. 可通过改善等离子体的分布及能量传输特性来提高成膜效率和质量.

本文进一步研究了正负电晕等离子体射流的发展过程. 发现正电晕等离子体从针电极附近开始向地电极发展, 类似“子弹”向前传播. 而负电晕等离子体从针尖附近开始, 弥散且连续地向地电极发展, 等离子体射流的横向尺寸更大且分布更均匀, 这和以前的研究结果一致^[34]. 这有利于基底处等离子体中前驱体的成膜, 使负极性电晕放电制备的薄膜具有更好的均匀性.

另外, 与 TiO_2 成膜有关的 TTIP 前驱体衍生物具有 Ti 430.6 nm 和 Ti 517.37 nm 谱线^[18,33]. 对比了正负电晕等离子体的光谱, 结果如图 7 所示.

从图 7 可看到, 电晕放电等离子体射流的谱线主要分布在 400—950 nm 范围内, 除了主要的 Ar 原子谱线外, 二者都含有 Ti-430.6 nm 和 517.37 nm

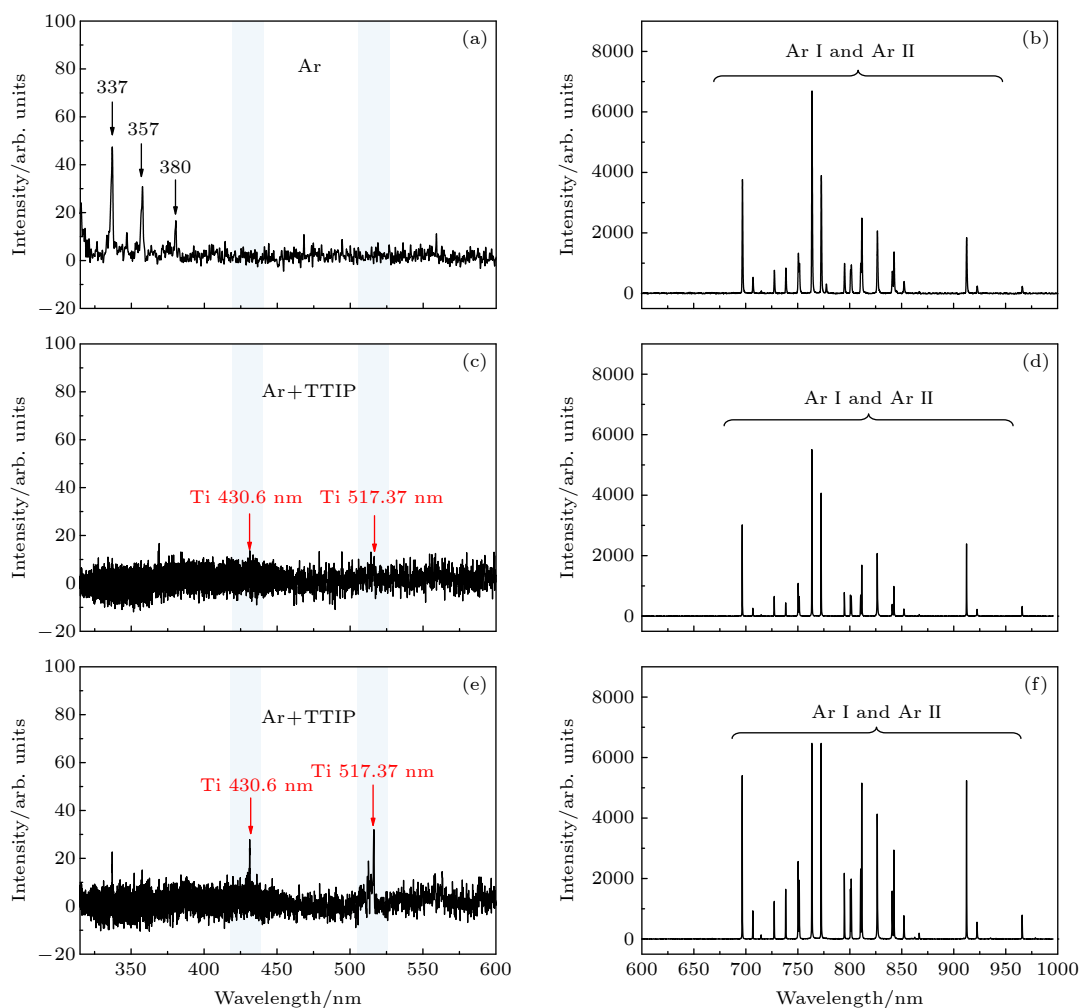


图 7 电晕放电等离子体射流的发射光谱 (a), (b) 纯氩气负电晕放电; (c), (d) 氩气和 TTIP 混合气体正电晕放电; (e), (f) 氩气和 TTIP 混合气体负电晕放电

Fig. 7. Emission spectra of corona discharge plasma jet: (a), (b) Argon negative corona; (c), (d) argon + TTIP positive corona; (e), (f) argon + TTIP negative corona.

谱线, 这些正是与 TiO_2 成膜有关的 TTIP 前驱体的衍生物 Ti 所发出的. 因此, 可通过测量 430.6 和 517.37 nm 的发光强度来定性估计 Ti 密度. 图 7 显示, 在相同电压下, 负电晕等离子体的 430.6 和 517.37 nm 谱线更强, 大约是正极性电晕放电的 5 倍. 由于谱线强度与相应的激发态密度正相关, 因此可以认为, 负电晕等离子体中的 Ti 密度更高, 这与负电晕等离子体制备的 TiO_2 薄膜中 Ti 含量更高的结果也非常相符.

综上, TiO_2 生长过程中存在两种情况: 一种是前驱体在等离子体中气相成核, 进而核团聚成纳米颗粒; 另外一种前驱体在等离子体中碎片化后, 于基底表面直接成膜. 上述两种情况存在一定的竞争机制 [22]. 如果电极距离基底较远, 前驱体在等离子体中成核, 此核在运动到基底表面的过程中团聚

长大, 到达基底表面时已成为粉末; 如果电极距离基底较近, 则前驱体在等离子体中碎片化后, 将在基底表面成核, 进而相互交联成膜. 本文中, 电极间距已经优化, 使 TTIP 衍生物能在基底表面成膜. 但等离子体与基片的接触面积远小于基底薄膜的面积, 而正、负极性电晕放电制备的 TiO_2 薄膜的中心 I 区域面积和等离子体与基底的接触面积一致. 因此我们认为, TiO_2 薄膜的中心 I 区域是 TTIP 的衍生物在基底表面直接成膜的. 另外, 外围的红色膜区 (见图 8) 已不再是等离子体区, 而是气相中的纳米 TiO_2 颗粒扩散/漂移到外围团聚成膜所致, 对应 TiO_2 薄膜的 II 区和 III 区. 为解决不同区间的非均匀问题, 可能方法是缓慢移动基片, 使其所有表面能够经过等离子体射流区, 从而形成大面积均匀薄膜.

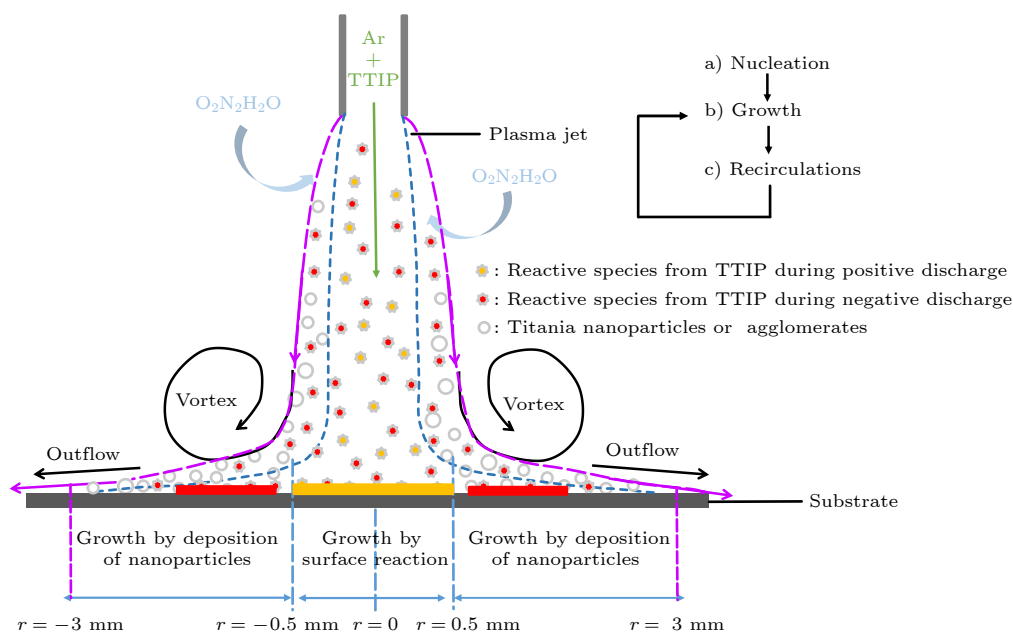

 图 8 正负电晕等离子体射流制备 TiO_2 薄膜的物理过程示意图 ($d = 6 \text{ mm}$)

 Fig. 8. Physical processes of TiO_2 film growth in positive and negative corona discharge plasma jet ($d = 6 \text{ mm}$).

图 8 给出了正、负极性电晕放电及活性粒子扩散/漂移成膜过程, 其中紫色虚线对应负向放电, 蓝色虚线对应正向放电. 正负放电发展过程存在一定差异, 这是由放电过程中电子运动方向不同所致, 进而使产生的活性粒子的范围有所不同. 负向放电时, 电子向基片运动, 同时横向扩散, 活性粒子的空间范围较大. 正向放电时, 电子背向基片运动, 活性粒子的空间范围小于负向放电. 另外, TiO_2 薄膜的 II 和 III 区域, 被称为是扩散区 (r 大致在 $-/+ 0.5 \text{ mm}$ 之外), 其成膜是电晕等离子体中的 TTIP 衍生物和纳米 TiO_2 颗粒共同作用的结果. 正向放电对应 TiO_2 薄膜的 I 区, 主要由 TTIP 衍生物直接在基底表面成膜所致, 对应的区域范围大致为 r 在 $-0.5 \text{ —} 0.5 \text{ mm}$ 之间 (见图 8). 由于负向放电的射流面积更大、均匀性更好, 因此, 负电晕等离子体射流更适合这种环境下 TiO_2 薄膜的制备.

4 结 论

本文在针-板电极结构下, 使用大气压氩气电晕放电等离子体射流成功制备了均匀致密的 TiO_2 薄膜. 通过对比正/负极性电晕放电特性、等离子体射流发展过程、发射光谱和 TiO_2 薄膜的成分、表面形貌等, 得到以下结论: 1) 正/负极性电晕放

电的电流-电压曲线单周期内正负均只有一个电流峰, 未出现丝状放电; 2) 正负极性电晕放电制备的 TiO_2 薄膜均表现出多环状貌, 与成膜机制有关; 3) 负极性电晕放电制备的 TiO_2 薄膜更均匀, 这也与负极性电晕放电的等离子体更均匀的结果一致; 4) 负极性电晕放电制备的 TiO_2 薄膜 Ti 含量更高, 这是负极性电晕放电的等离子体射流中 Ti 粒子密度更高所致, 表现为射流中的 Ti-特征谱线强度更强; 5) 不同环形区域的成膜机制有所不同, 薄膜性能也有所不同. 结合正负极性电晕放电及其制备 TiO_2 薄膜过程的差异, 本文阐述了不同极性电晕放电制备薄膜的成膜机理, 得到等离子体与基底接触的中心区域是 TTIP 的衍生物在基底表面直接成膜所致, 而外围区域是等离子体产生的 TTIP 衍生物和纳米氧化颗粒共同作用的结果, 并通过对比验证, 确定负极性电晕放电更适合制备均匀 TiO_2 薄膜. 这一结果将对大气压下等离子体制备 TiO_2 功能薄膜的工艺和机理研究提供有益参考.

参考文献

- [1] Yu J C, Yu J, Ho W, Zhao J 2002 *J. Photochem. Photobiol., A* **148** 331
- [2] Pelaez M, Nolan N T, Pillai S C, Seery M K, Falaras P, Kontos A G, Dunlop P S M, Hamilton J W J, Byrne J A, O' Shea K, Entezari M H, Dionysiou D D 2012 *Appl. Catal., B* **125** 331
- [3] Chen X, Mao S S 2007 *Chem. Rev.* **107** 2891

- [4] Nakata K, Sakai M, Ochiai T, Murakami T, Takagi K, Fujishima A 2011 *Langmuir* **27** 3275
- [5] Guldin S, Kohn P, Stefik M, Song J, Divitini G, Ecarla F, Ducati C, Wiesner U, Steiner U 2013 *Nano Lett.* **13** 5329
- [6] Tong X, Lin E, Wu J, Wang Z M 2016 *Adv. Sci.* **3** 1500201
- [7] Stefik M, Heiligtag F J, Niederberger M, Grätzel M 2013 *ACS Nano* **7** 8981
- [8] Schneider J, Matsuoka M, Takeuchi M, Zhang J, Horiuchi Y, Anpo M, Bahnemann D W 2014 *Chem. Rev.* **114** 9919
- [9] Lee Y, Chae J, Kang M 2010 *J. Ind. Eng. Chem.* **16** 609
- [10] Zhao K, Zhu F, Wang L F, Meng T J, Zhang B C, Zhao K 2000 *Acta Phys. Sin.* **50** 1390 (in Chinese) [赵坤, 朱凤, 王莉芳, 孟铁军, 张保澄, 赵夔 2000 物理学报 **50** 1390]
- [11] Alvarez R, Romero-Gomez P, Gil-Rostra J, Cotrino J, Yubero F, GonzalezElipe A R, Palmero A 2013 *Phys. Status Solidi A* **210** 796
- [12] Sung Y M 2013 *Energy Procedia* **34** 582
- [13] Mathur S, Kuhl P 2006 *Surf. Coat. Technol.* **201** 807
- [14] Nie L H, Shi C, Xu Y, Wu Q H, Zhu A M 2007 *Plasma Processes Polym.* **4** 574
- [15] Huang C, Chang Y C, Wu S Y 2010 *J. Chin. Chem. Soc.* **57** 1204
- [16] Mauchauffé R, Kang S C, Moon S Y 2018 *Surf. Coat. Technol.* **376** 84
- [17] Chen Q Q, Liu Q R, Hubert J, Huang W D, Baert K, Wallaert G, Terryn H, Delplancke-Ogletree M P, Reniers F 2017 *Surf. Coat. Technol.* **310** 173
- [18] Fakhouri H, Salem D B, Carton O, Pulpytel J, Arefi-Khonsari F 2014 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **47** 265301
- [19] Duminica F D, Maury F, Senocq F 2004 *Surf. Coat. Technol.* **188** 255
- [20] Kment S, Kluson P, Zabova H, Churpita A, Chichina M, Cada M, Gregora I, Krysa J, Hubicka Z 2009 *Surf. Coat. Technol.* **204** 667
- [21] Mauchauffé R, Kang S C, Kim J W, Kim J H, Moon S Y 2019 *Curr. Appl. Phys.* **19** 1296
- [22] Gazal Y, Dublanche-Tixier C, Chazelas C, Colas M, Carles P, Tristant P 2016 *Thin Solid Films* **600** 43
- [23] Perraudau A, Dublanche-Tixier C, Tristant P, Chazelas C 2019 *Appl. Surf. Sci.* **493** 703
- [24] Banerjee S, Adhikari E, Sapkota P, Sebastian A, Ptasińska S 2020 *Materials* **13** 2931
- [25] Fakhouri H, Pulpytel J, Smith W, Zolfaghari A, Mortaheb H R, Meshkini F, Jafari R, Sutter E, Arefi-Khonsari F 2014 *Appl. Catal., B* **144** 12
- [26] Polat O, Aytug T, Lupini A R, Paranthaman P M, Ertugrul M, Bogorin D F, Meyer H M, Wang W, Pennycook S J, Christen D K 2013 *Mater. Res. Bull.* **48** 352
- [27] Matsui H, Tabata H 2005 *J. Appl. Phys.* **97** 123511
- [28] Simonsen M, Li Z, Sogaard E 2009 *Appl. Surf. Sci.* **255** 8054
- [29] Laidani N, Cheyssac P, Perriere J, Bartali R, Gottardi G, Luciu I, Micheli V 2010 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **43** 485402
- [30] Ding X Y, Liu X Q, Tang S X, Deng K, Wang J 2014 *Paint & Coatings Industry* **44** 60 (in Chinese) [丁新艳, 刘新群, 谭帅霞, 邓凯, 王进 2014 涂料工业 **44** 60]
- [31] Hai B 2017 *M. S. Thesis* (Zhengzhou: Zhengzhou University) (in Chinese) [海彬 2017 硕士学位论文 (郑州: 郑州大学)]
- [32] Borrás A, Sanchez-Valencia J R, Widmer R, Rico V J, Justo A, Gonzalez-Elipe A R 2009 *Cryst. Growth Des.* **9** 2868
- [33] Gazal Y, Chazelas C, Dublanche-Tixier C, Tristant P 2017 *J. Appl. Phys.* **121** 123301
- [34] Li X C, Lin X T, Wu K Y, Jia P G, Dong L F, Ran J X 2018 *Plasma Processes Polym.* **15** 1700224

SPECIAL TOPIC—Several problems in plasma physics and material treatment

Deposition of titanium oxide films by atmospheric pressure corona discharge plasma jet

Kong De-Lin Yang Bing-Yan He Feng Han Ruo-Yu Miao Jin-Song
Song Ting-Lu Ouyang Ji-Ting[†]

(*School of Physics, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China*)

(Received 21 December 2020; revised manuscript received 22 January 2021)

Abstract

Atmospheric pressure plasma jet has received increasing attention due to its wide potential applications such as in material processing and surface modification. This paper presents the characteristics of titanium oxide (TiO_2) thin films deposited by using atmospheric pressure corona plasma jet based on a needle-plate configuration. The influences of corona polarity and operating parameters on the properties of TiO_2 films are investigated. The characteristics of positive and negative corona discharge, the developing process and the emission spectrum of the plasma jet are tested, and the TiO_2 films prepared under different conditions are measured and analyzed. The results show that the TiO_2 film prepared by negative corona plasma has a more uniform surface, and the Ti content in TiO_2 film is higher than that by the positive corona plasma. The adhesion force is higher than 4.7 N/cm and the surface resistance of the film is less than $10^{10} \Omega$. The deposition of the TiO_2 film is closely related to the nucleation mechanism of the precursor in the plasma jet and/or the interface between jet and substrate. These results will provide useful reference for preparing uniform and functional oxide film materials by atmospheric pressure plasma jet.

Keywords: atmospheric pressure plasma, corona discharge, film deposition, TiO_2 film

PACS: 52.50.Dg, 52.80.Hc, 81.15.Gh, 68.55.-a

DOI: [10.7498/aps.70.20202181](https://doi.org/10.7498/aps.70.20202181)

[†] Corresponding author. E-mail: jtouyang@bit.edu.cn