

脉冲偏压电弧离子镀 TiO₂ 薄膜的力学与光学性能*

张 敏[†] 林国强 董 闯 闻立时

(大连理工大学三束材料改性国家重点实验室, 大连 116085)

(2007 年 1 月 9 日收到, 2007 年 5 月 31 日收到修改稿)

用脉冲偏压电弧离子镀技术在玻璃基片上制备均匀透明的 TiO₂ 薄膜. 利用 X 射线衍射仪、原子力显微镜、扫描电子显微镜、紫外-可见透射光谱仪和纳米压痕仪等手段, 对不同脉冲负偏压下合成薄膜的相结构、微观结构、表面形貌、力学和光学性能进行表征. 结果表明, 沉积态薄膜为非晶态. 脉冲负偏压对薄膜性能有明显的影响. 随偏压的增加, 薄膜厚度、硬度和弹性模量均先增大后减小, 前者峰值出现在 100—200 V 负偏压范围, 后者则在 250—350 V 范围. 300 V 负偏压时薄膜硬度最高, 薄膜达到原子级表面光滑度, 均方根粗糙度为 0.113 nm, 薄膜折射率也最高, 对波长为 550 nm 光的折射率达到已有报道的最高值(2.51). 同时, 对脉冲负偏压影响薄膜性能的机理进行了分析.

关键词: TiO₂ 薄膜, 脉冲偏压电弧离子镀, 硬度, 折射率

PACC: 8115J, 8140, 5240, 6855

1. 引 言

TiO₂ 薄膜是一种重要的多用途无机功能材料, 具有优越的光学、电学和化学等性能^[1]. 在自然界中, TiO₂ 以晶态和非晶态存在, 不同晶体结构的 TiO₂ 薄膜表现出不同的物理特性^[2]. 金红石相 TiO₂ 薄膜具有高的折射率、介电系数和化学稳定性, 适于用作镜头和光导纤维上的光学涂层和防护涂层^[3]. 锐钛矿相 TiO₂ 薄膜有着良好的光催化性能^[4], 是光催化、自清洁和太阳电池的首选材料. 非晶态的 TiO₂ 薄膜由于不存在晶界, 不出现晶界导致的电流隧穿、化学腐蚀和光学散射等现象^[5], 因此介电常数更高、化学稳定性更好, 在大功率电容、新型电池、能量转换和存储器件方面有着广泛的应用. 此外, 非晶态的 TiO₂ 薄膜具有良好的血液相容性, 可应用于生物医学等领域^[6].

目前制备 TiO₂ 薄膜的方法主要有反应磁控溅射^[7]、脉冲激光沉积^[8]、水热法^[9]、溶胶凝胶^[6]以及金属有机物化学气相沉积^[10]等. 如何有效控制 TiO₂ 薄膜的组织与性能, 以及如何实现薄膜的大面积制备生产, 仍是这些薄膜制备技术发展所必需解决的

问题.

电弧离子镀(arc ion plating)是离化率最高的离子镀形式, 它具有镀膜面积大、沉积速率快、膜层致密、膜基结合力强等优点, 已广泛应用于 TiN 类硬质薄膜的生产. 由于采用恒定不变的直流负偏压所带来的“微弧”击穿问题, 使绝缘基片上的薄膜沉积过程变得不稳定以致不能持续, 加之固有的“大颗粒”污染问题, 因此普遍认为电弧离子镀不适宜用来制备 TiO₂ 等精细介质功能薄膜.

脉冲偏压电弧离子镀(pulsed bias arc ion plating)是近年来涌现出的离子镀新技术之一^[11]. 针对 TiN 薄膜的研究表明^[12, 13], 脉冲偏压不仅能改善组织, 增加薄膜致密性, 还能减少大颗粒污染程度, 降低“微弧”击穿敏感度, 提高薄膜的整体沉积质量. 脉冲偏压电弧离子镀技术发展的关键, 在于能否把工艺空间拓展到绝缘基片上介质功能薄膜的制备. 如果可行, 则无论对于离子镀技术的革新, 还是介质功能薄膜材料的发展, 都具有重要的现实意义.

本文用脉冲偏压电弧离子镀技术在普通医用载玻片上制备 TiO₂ 薄膜. 在合理匹配工艺参数, 有效地抑制“微弧”放电的基础上, 通过改变负偏压幅值沉积 TiO₂ 薄膜. 主要考察脉冲负偏压对薄膜组织结

* 国家自然科学基金(批准号: 50390060)资助的课题.

[†] E-mail: m. zhang@live.com

构以及力学性能和光学性能的影响。

2. 实验方法

2.1. 实验装置

本文在自行研制的 DSHP700 型电弧离子镀膜机上制备薄膜。镀膜机结构如图 1 所示。沉积室为

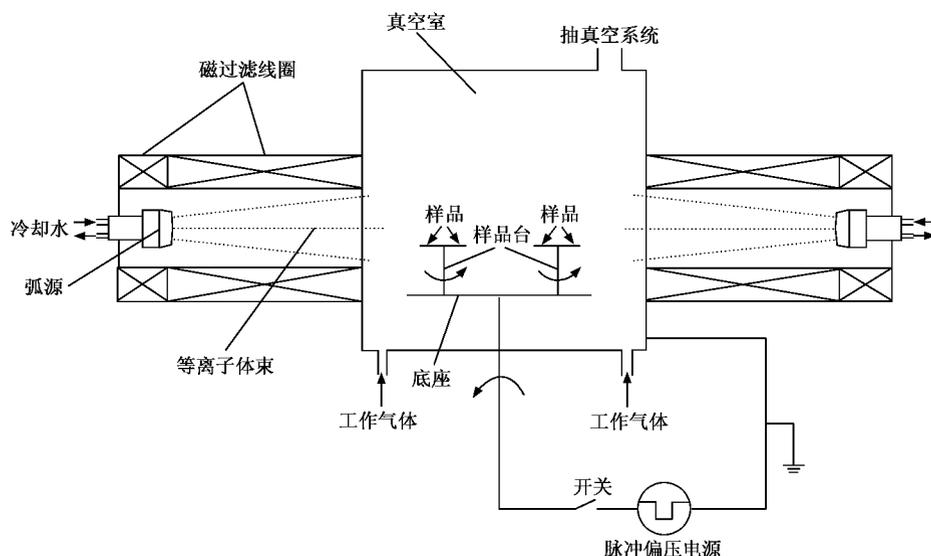


图 1 脉冲偏压电弧离子镀设备示意图

2.2. 样品制备

试样为 75 mm × 25 mm × 1 mm 的普通医用载玻片。将其在丙酮中超声清洗 15 min 后,吹干并平铺置于样品台上。本底真空为 2.6×10^{-3} Pa,沉积薄膜前先进行氩离子辉光溅射清洗 10 min。氩气分压为 2.0 Pa。脉冲负偏压参数为 900 V,20 kHz,占空比为 40%。镀膜时的工作气体为氩气和氧气的混合气体,其总压强为 0.6 Pa,氧氩分压比为 2:1,此时的氧气通过流量计送入,氧流量为 121 cm³/min,两个弧源弧电流相同,均为 80 A。沉积时间为 20 min。脉冲频率为 20 kHz,占空比为 20%。仅改变负偏压幅值从 0—900 V 进行不同薄膜的沉积制备,以考察负偏压对薄膜组织性能等带来的影响。实验参数如表 1 所列。

表 1 电弧离子镀沉积氧化钛薄膜的脉冲偏压电参数

样品号	A	B	C	D	E	F	G
脉冲负偏压/V	0	50	100	300	500	700	900
占空比/%	40	40	40	40	40	40	40
脉冲频率/kHz	20	20	20	20	20	20	20

φ800 mm × 1000 mm 的圆柱形不锈钢腔体。两个对向平行分布的弧靶位于腔体中下部,通过二级电磁线圈与沉积室相连,其中第一级线圈起稳弧作用,第二级线圈起约束等离子体并部分地滤除大颗粒的作用。样品台处于等离子体束流方向的中间位置,其圆心距离弧源 600 mm。在镀膜过程中,样品台在公转的同时保持自转。脉冲负偏压通过转轴施加到样品台上。

2.3. 检测分析

用日本理学 D/max III 型 X 射线衍射(XRD)仪(Cu K α 辐射)检测样品 XRD 谱并分析其相组成,加速电压为 40 keV,管电流为 30 mA。接触模式下,用 NanoScope III A 型原子力显微镜(AFM)测定薄膜的生长形态和表面粗糙程度。用 JOEL-5600LV 型扫描电子显微镜(SEM)观察薄膜表面形貌。用 MTS 公司的 NanoIndenter XP 型纳米压痕仪采用连续刚度法测量薄膜的显微硬度和弹性模量。采用金刚石 Berkovich 压头,应变率为 0.05 s⁻¹,热漂移率为 0.05 nm/s。以恒速率模式加载,加载至设定深度,保载 10 s 卸载至 90% 并保载 100 s。每个样品测试 10 个点,这些点规则排列,间距为 15 μ m。最后的硬度和弹性模量取平均值。用惠普 HP-8345 型紫外-可见分光光度计在室温下测量薄膜的紫外-可见透射光谱,用同批的空白载玻片做参比样品。用薄膜光学专业软件 SCOUT^[14]对薄膜的透射光谱进行拟合,得到薄膜的厚度、折射率和色散曲线。SCOUT 软件是德国人

Theiss 针对光学薄膜开发的光学参数计算和分析软件. 很多学者已认可其计算准确性并应用于科研^[15].

3. 实验结果

3.1. 薄膜样品的宏观与微观形貌

图 2(a) 为不同负偏压下制得薄膜样品的宏观照片, 透过样品纸张上的字迹清晰可见, 说明所得薄膜均透明. 不同负偏压下所制得的薄膜具有不同的颜色, 每个载玻片上薄膜颜色均一, 由此可确定在玻

璃基片上薄膜产物的均匀存在. 各负偏压下薄膜颜色如表 2 所列. 出现这种现象的原因是薄膜的厚度不同以及薄膜与基片折射率的差异. 图 2(b) 和 (c) 分别为 0 和 500 V 负偏压下制得薄膜表面形貌的 SEM 照片. 从图 2 可见薄膜表面平整均匀, 大颗粒的尺寸和数量都很小, 采用本工艺传统离子镀固有的大颗粒污染得到明显改善. 究其原因, 是因为施加在基片上的脉冲负偏压对带负电的大颗粒的排斥作用^[13], 以及在弧源与基片之间的直筒磁过滤线圈阻止大尺寸熔滴到达基片. 另外, 基片在公转的同时保持自转, 有利于薄膜沉积的均匀性.

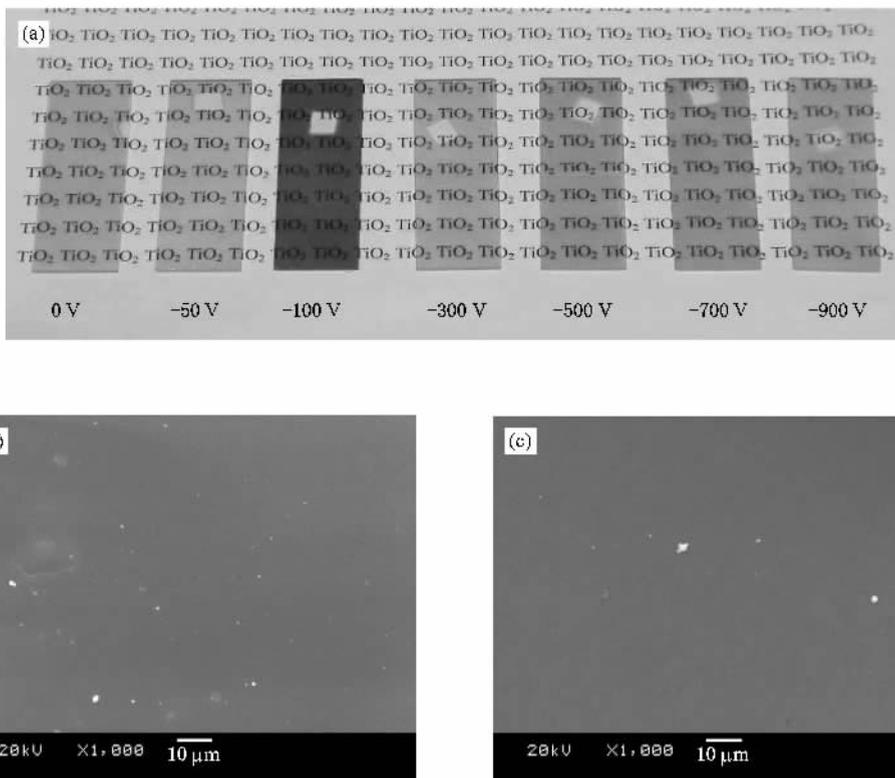


图 2 不同负偏压下制备的 TiO₂ 薄膜的宏观照片和 SEM 照片 (a) 宏观照片, (b) 0 V, (c) 500 V

表 2 不同负偏压下沉积薄膜的颜色

脉冲负偏压/V	0	50	100	300	500	700	900
薄膜颜色	浅绿	褐绿	暗褐	淡粉	粉色	蓝粉	淡红

图 3 为本实验不同脉冲负偏压下制备薄膜的 AFM 形貌. 从图 3 可以看出, 虽然均为岛状生长, 但随着脉冲负偏压的变化, 薄膜表现出明显不同的生长形态. 本文用表面粗糙度表征薄膜生长形态的差异. 均方根粗糙度 R_{rms} 可由下式计算得到:

$$R_{\text{rms}} = \left(\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (Z_i - \bar{Z})^2 \right)^{1/2}, \quad (1)$$

式中 N 是扫描平面内数据点的个数, Z_i 是该平面内各个点的高度, \bar{Z} 是平面内各点高度的统计平均值. 最大粗糙度 R_{max} 表示测试区域内轮廓最大峰谷值. R_{rms} 和 R_{max} 均可由 AFM 显微镜直接统计获得. 图 4 是不同负偏压下制备薄膜的表面粗糙度变化情况. 当负偏压为 300 V 时, 薄膜的粗糙度最低, R_{rms} 约为 0.113 nm, 薄膜在此时达到了原子级的平滑度, 而

负偏压为 100 V 时薄膜最粗糙, R_{ms} 约为 3.449 nm。由此可见, 负偏压的不同会带来表面平滑度在两个数量级内变化, 也进一步说明负偏压对薄膜质量的有效调控作用。

当负偏压为 0 V 时, 薄膜表面的岛密度较高, 表面岛尺寸小且均匀。负偏压增大至 100 V, 表面岛密度减小, 大尺寸表面岛周围有一些小表面岛。这是薄膜生长后期尺寸小的表面岛互相连接, 聚合, 形成更大的岛。究其原因, 受控于高幅值脉冲偏压的离子轰击给薄膜生长带来合适的能量, 加速薄膜沉积效应占据主导, 同时促进表面原子扩散。大表面岛的尺寸和高度均大于小表面岛, 所以此时薄膜表面粗糙度

增大。当负偏压继续增大至 300 V, 表面粗糙度比无偏压时更小, 表面岛尺寸也更小、更均匀。此时在负偏压的控制下, 沉积粒子能量增大, 对薄膜的溅射轰击效应增强, 表面吸附不紧密的一些粒子会被刻蚀掉, 也会消除阴影效应。这种“夯实”作用使薄膜更致密。同时, 高能粒子会把大尺寸的表面岛“击碎”, 变成几个小的表面岛。继续增大负偏压, 薄膜表面粗糙度有小幅增大, 表面岛尺寸也小幅增大, 但是与负偏压为 100 V 不同的是, 表面岛尺寸很均匀。分析认为, 负偏压增大意味着更高能量的离子轰击, 会对基片产生热效应。随着薄膜沉积过程的进行, 这种热效应会越来越明显, 并导致表面岛的均匀长大。

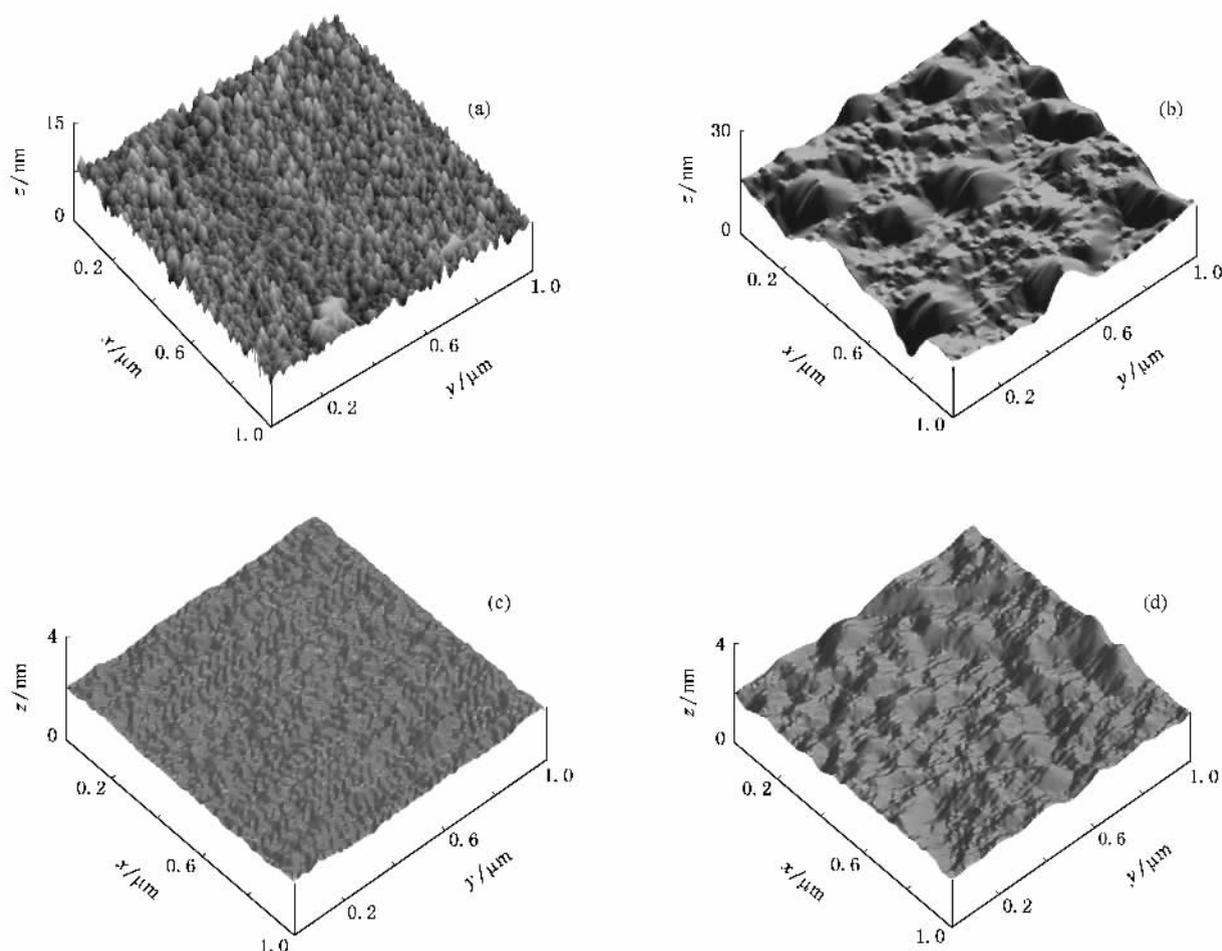


图3 不同负偏压下制备薄膜的 AFM 形貌 (a) 0 V (b) 100 V (c) 500 V (d) 700 V

3.2. 薄膜的相结构分析

图 5 是 50, 100 和 500 V 负偏压时沉积薄膜的 XRD 谱。由图 5 可见, 除了在 $2\theta = 25^\circ$ 时出现衬底载玻片的漫散包外, 无明显的薄膜的衍射峰, 说明所沉积的薄膜没有结晶或者很少结晶, 薄膜呈不定形结

构。其他负偏压下样品的 XRD 谱也与此类似。这说明在本实验的离子镀条件下, 沉积得到的是非晶态薄膜。

从热力学角度看, 薄膜的晶化需要克服一定的势垒。由于本实验薄膜沉积是在无加热的室温条件下进行的, 所以用后续加热退火的方法有可能会帮

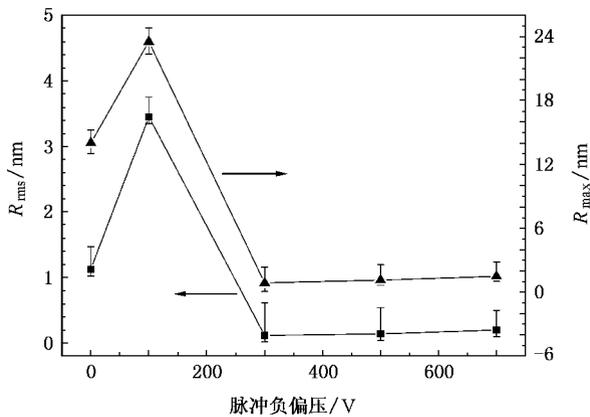
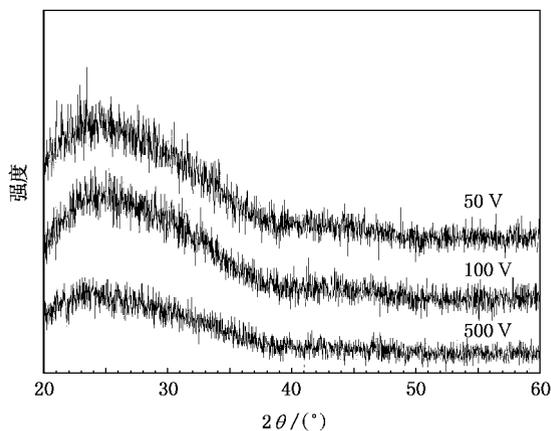
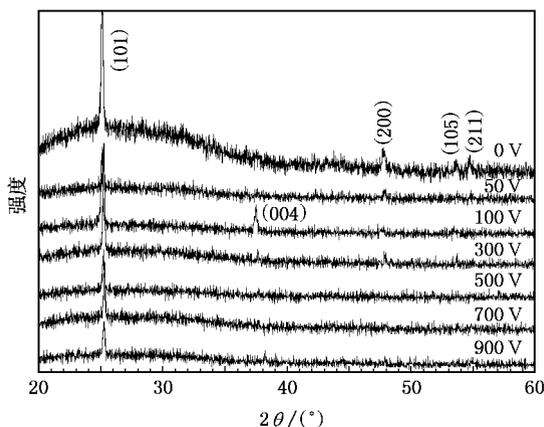


图 4 不同负偏压下制备薄膜的粗糙度变化

图 5 50、100 和 500 V 负偏压下沉积的 TiO_2 薄膜的 XRD 谱

助克服这个势垒而使薄膜晶化。

将薄膜样品在空气中加热到 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 并保温 1 h 后炉冷,图 6 是退火后 TiO_2 薄膜的 XRD 谱.从图 6 可见,经退火处理后,非晶态 TiO_2 薄膜转变为锐钛矿相的 TiO_2 ,在所有负偏压范围内薄膜均在(101)面

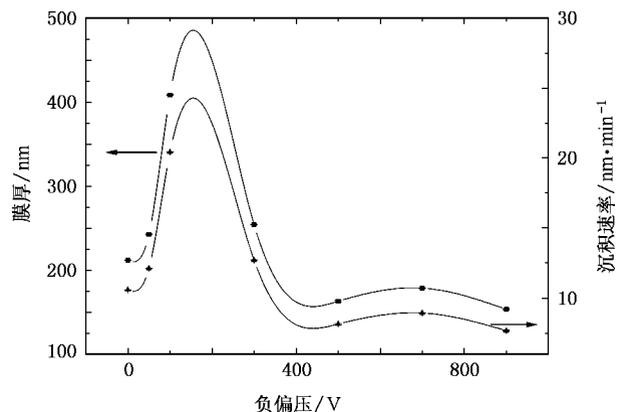
图 6 在空气中 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 1 h 退火后薄膜的 XRD 谱

择优生长.随着脉冲负偏压的增大,薄膜的择优取向性增强,但择优峰峰强渐弱.由于未达到锐钛矿结构到金红石结构的相转变温度,故本退火实验后薄膜中并未发现金红石相.

退火后晶化的实验结果一方面提供了获得锐钛矿 TiO_2 薄膜的一种工艺方法,另一方面确凿地证实了在电弧离子镀的室温沉积条件下,由于未能达到晶化所需的能量,得到的 TiO_2 薄膜为非晶态.

3.3. 薄膜的厚度与沉积速率

用光谱拟合软件 SCOUT 对所得薄膜的紫外-可见透射光谱进行拟合得到薄膜厚度,同时也可得到薄膜的沉积速率,拟合结果及变化趋势见图 7.由图 7 不难看出,随脉冲偏压的增大,膜厚和沉积速率先增大后减小,最后趋于稳定.负偏压在 100—200 V 范围,膜厚和沉积速率存在最大值.开始时膜厚随负偏压升高而增加是因为施加负偏压后基片附近等离子体鞘层厚度增大,鞘层内的离子数量增多,负偏压作用范围内的带电粒子数量增多.大量沉积粒子在负偏压的作用下导向基片,所以沉积速率增大,薄膜厚度增大.与此同时,某些能量高的粒子会对薄膜产生轰击,溅射出已经成膜的原子,使薄膜沉积速率降低.换言之,施加负偏压,带电粒子被加速向基片运动,同时带来加速沉积效应和溅射效应.当负偏压从 200 V 继续增大,加速后沉积粒子的强烈轰击引起溅射效应的增强,导致沉积速率下降,膜厚减小.

图 7 TiO_2 薄膜的光透射谱拟合的膜厚结果

3.4. 薄膜的显微硬度与弹性模量

硬度和弹性模量是薄膜力学性能的主要指标.本实验所采用的连续刚度法,可实现硬度和弹性模

量随压痕深度变化的实时测量. 一般情况下, 为了避免基材对薄膜硬度的影响, 压头压入深度以不超过膜厚的 20% 为原则^[16,17]. 每个样品的压入深度均根据以上所述的膜厚结果来设定. 图 8 和图 9 所示为用纳米压痕仪测量的非晶 TiO₂ 薄膜的显微硬度和弹性模量. 本实验制备的 TiO₂ 薄膜硬度在 9—13 GPa 之间, 弹性模量在 130—170 GPa 之间. Bendavid 等^[18]用过滤式真空电弧在(100)单晶 Si 片上沉积 TiO₂ 薄膜, 发现其硬度和弹性模量与相结构变化密切相关, 金红石结构 TiO₂ 薄膜的硬度和弹性模量最高, 分别为 19 和 220 GPa, 非晶态的硬度和弹性模量略高于锐钛矿 TiO₂, 约为 13 和 160 GPa. 可见本文的实验结果与其相符. 由 XRD 结果可知, 所制得的沉积态 TiO₂ 薄膜没有随负偏压变化出现相结构的变化, 故其硬度和弹性模量变化不明显. 值得注意的是, 本文结果高于 Takikawa 等^[3]用真空阴极电弧方法在无偏压的玻璃基片上沉积的非晶 TiO₂ 薄膜硬度(低于 8 GPa). 分析认为, 脉冲负偏压使等离子体中的沉积离子充分活化和加速, 促进薄膜表面原子的扩散, 并且对薄膜有离子轰击效应, 使薄膜致密. 离子轰击还使薄膜中缺陷增多, 硬度增大. Koski 等^[19]认为, 施加适当的负偏压使薄膜硬度和弹性模量升高, 是受控于负偏压的沉积粒子的轰击导致原子重排或环绕在非晶结构周围的微结晶所致. 从图 8 和图 9 可见, 施加负偏压后薄膜的硬度比无偏压高. 从拟合曲线整体趋势看, 薄膜硬度和弹性模量随偏压的变化趋势基本一致, 其峰值均出现在负偏压 250—350 V 范围内. 高于此偏压范围, 薄膜硬度和弹性模量开始出现下降的趋势. 经分析认为, 这是由于偏压过高导致的金属 Ti 离子注入效应增强所致^[20]. 50 V 负偏压时薄膜的硬度高于峰值, 其原因尚不完全清楚. 无偏压时, 薄膜为自由沉积, 成膜疏松. 施加一定负偏压, 等离子体中的带电粒子被加速, 轰击基片和生长中的薄膜, 使成膜致密, 薄膜硬度和弹性模量增大. 当负偏压继续增大(大于 350 V), 薄膜的硬度和弹性模量有下降的趋势. 经分析认为, 高的负偏压赋予离化的带电粒子过高的能量, 强烈的离子轰击导致轻微的离子注入效应, 部分钛离子注入到薄膜中使其硬度下降. 另外, 为了对比, 用测量块体材料硬度的模式在该仪器上测量了同批次空白载玻片的显微硬度和弹性模量, 如图 8、图 9 左指箭头所指处. 可见本实验所得薄膜的硬度和弹性模量均高于玻璃基体, 说明本方法制备的非晶 TiO₂ 薄膜已达到

光学应用所需的表面力学性能.

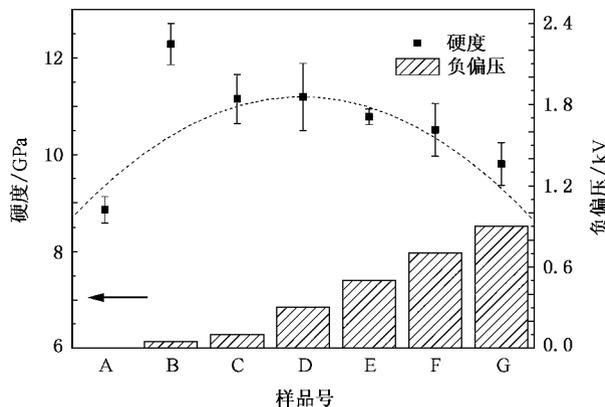


图 8 薄膜显微硬度随基片偏压的变化 图中左指箭头所指为玻璃基片的硬度值(7.05 GPa)

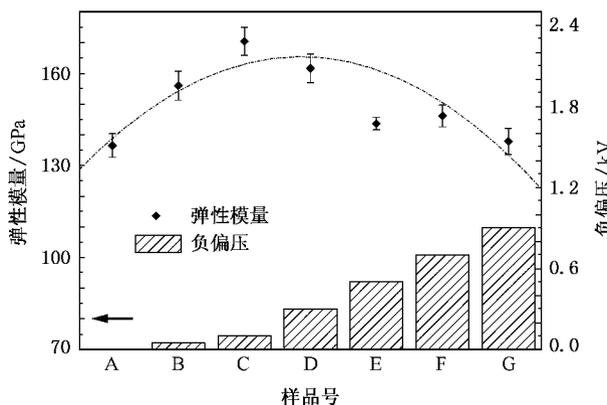


图 9 薄膜弹性模量随基片偏压的变化 图中左指箭头所指为玻璃基片的弹性模量值(80.04 GPa)

3.5. 薄膜的折射率

TiO₂ 是一种具有多元晶格结构的光学镀膜材料. 折射率是材料光学性能的重要指标之一, 表征光在材料的界面上发生偏折的特性. 图 10 为不同脉冲负偏压下制备的 TiO₂ 薄膜对不同波长光的折射率曲线(色散关系). 从图 10 可见, 所有的薄膜都有较高的折射率. 相对而言, 负偏压为 300 V 时所得薄膜的折射率最高, 而负偏压为 500 V 时所得薄膜的折射率下降; 当负偏压增加至 700 V 时, 薄膜的折射率进一步下降, 但仍高于无偏压时薄膜的折射率; 而负偏压为 100 V 时, 薄膜的折射率最低.

Lorentz-Lorenz 公式^[21]表明薄膜孔隙率与薄膜折射率关系密切, 该公式表示如下:

$$1 - P = \frac{(n_f^2 - 1)(n_b^2 + 2)}{(n_f^2 + 2)(n_b^2 - 1)}, \quad (2)$$

式中 P 为孔隙率, n_f 为薄膜材料的折射率, n_b 为块体材料的折射率. 由(2)式可知, 薄膜折射率越高, 说明薄膜孔隙率更小, 薄膜更致密. 由上述分析知, 施加一定负偏压会导致薄膜致密度增大. 但由 AFM 结果知, 负偏压为 100 V 时薄膜表面粗糙程度增大, 表面凹凸不平增大了对光的散射, 导致漫反射的加强, 从而使薄膜折射率和透明度下降. 负偏压增加至 300 V 时薄膜的致密度增大, 薄膜表面粗糙度最小, 此时折射率最高. 负偏压继续增大, 虽然薄膜致密度可能继续增大, 但是由于表面粗糙度的增大和离子注入效应^[20]的增强, 使薄膜折射率下降.

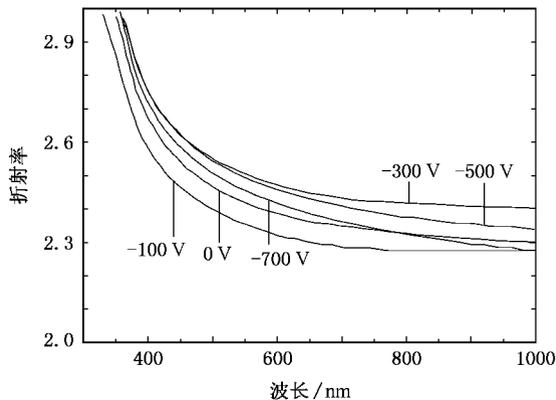


图 10 不同负偏压下制备 TiO₂ 薄膜的色散曲线

为更加清晰地评价本文 TiO₂ 薄膜的光学性能, 取各种工艺下得到的薄膜对波长为 550 nm 光(即所谓的钠黄光)的折射率 n_{550} 进行纵向比较, 其结果如表 3 所列. 由表 3 可见, 用本文工艺、负偏压为 300 V 时的薄膜折射率可达 2.51, 属已报道的各种工艺下 TiO₂ 薄膜的最高折射率. 这与电弧离子镀离子化率高、产生反应增强的活性等离子体以及负偏压作用下高能离子的辅助沉积有关^[18].

表 3 不同工艺下制备的 TiO₂ 薄膜 n_{550} 对比

工 艺	n_{550}	备 注
蒸镀 ^[22]	2.38	无离子源
	2.51	有离子源
等离子体增强化学气相沉积 ^[23]	1.90	室温沉积
	2.38	300 °C 沉积
直流反应磁控溅射 ^[24]	2.24	室温沉积
	2.46	400 °C 沉积
射频磁控溅射 ^[25]	2.38	射频功率 1.9 W·cm ⁻²
脉冲偏压电弧离子镀(本文)	2.51	室 温

4. 讨 论

上述实验结果表明, 薄膜的生长形态、沉积速率、硬度和弹性模量、折射率都随负偏压幅值而改变, 并在玻璃基片上得到力学和光学性能均较好的非晶 TiO₂ 薄膜. 这说明脉冲偏压电弧离子镀技术不仅可以制备 TiO₂ 等绝缘类功能薄膜, 而且具有一定的对薄膜质量的控制能力. 这与脉冲负偏压的两个主要作用密切相关.

首先, 脉冲负偏压能够改变沉积离子的能量与密度. 根据 Messier 等^[26]的结构区域模型, 沉积离子携带能量的不同, 会使薄膜呈现不同的组织结构. 因此不同的脉冲负偏压会给薄膜的厚度、生长形态以及致密度等带来变化. 李雪春等^[27]关于脉冲偏压等离子体鞘层物理特性方面的理论研究认为, 在绝缘基片和正在生长的绝缘薄膜表面的等离子体鞘层内, 离子在脉冲负偏压电场 E_b 的作用下射向基片. 但由于基片绝缘而产生电荷累积进而产生反向电场 E_q , 如图 11 所示. 对离子继续加速的是外加负偏压与反向电压之差, 可表达如下:

$$V_q(t) = V_0(t) - Q(t)/c_0, \quad (3)$$

式中 c_0 为单位面积绝缘基片的电容, 可用 $\epsilon_0 \epsilon_r / d$ 计算得到, ϵ_0 和 ϵ_r 分别为绝缘基片的绝对和相对介电常数. 如果在合理匹配频率、占空比, 抑制微弧击穿的基础上, 改变脉冲负偏压幅值, 则会造成动态加速电场的不同, 从而改变对沉积粒子的加速能量.

本文通过改变负偏压幅值, 从实验角度定性地印证了该理论的结论. 由本文实验结果知, 薄膜的膜厚、硬度和弹性模量、对光的折射率都随着负偏压幅值而改变. 负偏压为 300 V 时制备薄膜的硬度和弹性模量最高, 薄膜表面达到原子级光滑度, R_{ms} 为 0.113 nm, 薄膜折射率也最高, n_{550} 达到已有报道的最高值(2.51), 此时薄膜具有最好的综合性能.

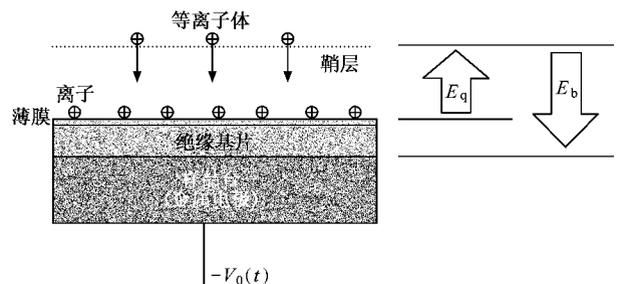


图 11 脉冲偏压等离子体鞘层的动力学模型

其次,脉冲负偏压能够有效地抑制由电荷累积的微弧击穿效应,而保证沉积工艺的连续进行和薄膜的连续生长.从本实验所用的脉冲偏压的工艺参数看,负偏压的频率为 20 kHz,即脉冲周期为 50 μs ,而占空比为 40%,所以其脉冲宽度为 20 μs .在沉积过程中没有出现微弧现象,说明在这一脉冲宽度时间内,由负偏压吸引正离子所带来电荷累积的电场强度尚未达到使薄膜击穿的程度.换言之,脉冲时间短于微弧击穿所需的孕育周期,这是用脉冲偏压电弧离子镀能够制备 TiO₂ 薄膜的最重要工艺基础.

5. 结 论

用脉冲偏压电弧离子镀技术,通过合理匹配电

参数可以抑制微弧效应,制备 TiO₂ 等介质类功能薄膜.本文在未辅助加热的室温条件下,在玻璃基片上制得的均匀透明的 TiO₂ 薄膜为非晶态,并在随后的中温退火后转变为锐钛矿结构的 TiO₂.所得非晶 TiO₂ 薄膜的光学和力学性能随脉冲负偏压而改变.300 V 负偏压时薄膜表面达到原子级光滑度, R_{rms} 为 0.113 nm,薄膜具有最好的力学性能和光学性能. TiO₂ 薄膜的硬度和弹性模量分别为 11.3 和 159.8 GPa.薄膜折射率也最高, n_{550} 达到已有报道的最高值(2.51).薄膜的光学和力学性能与负偏压具有相关性,原因在于负偏压改变了离子的沉积能量,从而改变了薄膜的组织结构.

- [1] Qian L, Teng F, Xu Z, Quan S Y, Liu D A, Wang Y M, Wang Y S, Xu X R 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 929 (in Chinese) [钱 磊、滕 枫、徐 征、权善玉、刘德昂、王元敏、王永生、徐叙 2006 物理学报 **55** 929]
- [2] Cui Y F, Yuan Z H 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 5172 (in Chinese) [崔永锋、袁志好 2006 物理学报 **55** 5172]
- [3] Takikawa H, Matsui T, Sakakibara T, Bendavid A, Martin P J 1999 *Thin Solid Films* **348** 145
- [4] Zhang W J, Li Y, Zhu S L, Wang F H 2004 *Surf. Coat. Technol.* **182** 192
- [5] Demaray R E, Zhang H M, Narasimhan M, Milonopoulou V 2004 *US Patent* US20040259305A1
- [6] Liu J X, Yang D Z, Shi F, Cai Y J 2003 *Thin Solid Films* **429** 225
- [7] Zhao K, Zhu F, Wang L F, Meng T J, Zhang B C, Zhao X 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1390 (in Chinese) [赵 坤、朱 凤、王莉芳、孟铁军、张保澄、赵 夔 2001 物理学报 **50** 1390]
- [8] Suda Y, Kawasaki H, Ueda T, Ohshima T 2005 *Thin Solid Films* **475** 337
- [9] Huang H, Luo H J, Yao X 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 1880 (in Chinese) [黄 晖、罗宏杰、姚 熹 2002 物理学报 **51** 1880]
- [10] Babelon P, Dequiedt A S, Mostéfa-Sba H, Bourgeois S, Sibillot P, Sacilotti M 1998 *Thin Solid Films* **322** 63
- [11] Olbrich W, Fessmann J, Kampschulte G, Ebberink J 1991 *Surf. Coat. Technol.* **49** 258
- [12] Huang M D, Lee Y P, Dong C, Lin G Q, Sun C, Wen L S 2004 *J. Vac. Sci. Technol. A* **22** 250
- [13] Lin G Q, Zhao Y H, Guo H M, Wang D Z, Dong C 2004 *J. Vac. Sci. Technol. A* **22** 1218
- [14] Theiss W 2004 *Scout Thin Film Analysis Software Handbook* (Aachen : W. Theiss Hard- and Software)
- [15] Zhao Z W, Tay B K, Lau S P, Xiao C Y 2003 *J. Vac. Sci. Technol. A* **21** 906
- [16] King R B 1987 *Inter. J. Solids Struct.* **23** 1657
- [17] Moody N R 1999 *J. Mater. Res.* **14** 2306
- [18] Bendavid A, Martin P J, Takikawa H 2000 *Thin Solid Films* **360** 241
- [19] Koski K, Hölsä J, Juliet P 1999 *Thin Solid Films* **339** 240
- [20] Fan B, Tang Q 2004 *Opt. Instrum.* **26** 64 (in Chinese) [范 滨、唐 骐 2004 光学仪器 **26** 64]
- [21] Zhang Y 1988 *J. Opt. Soc. Am.* **A 5** 1601
- [22] Yamada Y, Uyama H, Murata T, Nozoye H 2001 *J. Vac. Sci. Technol. A* **19** 2479
- [23] Nakamura M, Kato S, Aoki T, Sirghi L, Hatanaka Y 2001 *Thin Solid Film* **401** 138
- [24] Suhail M H, Mohan Rao G, Mohan S 1992 *J. Appl. Phys.* **71** 1421
- [25] Amor S B, Baud G, Besse J P, Jacquet M 1997 *Thin Solid Film* **293** 163
- [26] Messier R, Giri A P, Roy R A 1984 *J. Vac. Sci. Technol. A* **2** 500
- [27] Li X C, Wang Y N 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 2666 (in Chinese) [李雪春、王友年 2004 物理学报 **53** 2666]

Mechanical and optical properties of titanium dioxide films prepared by pulsed bias arc ion plating^{*}

Zhang Min[†] Lin Guo-Qiang Dong Chuang Wen Li-Shi

(*State Key Laboratory of Materials Modification by Laser, Ion and Electron Beams, Dalian University of Technology, Dalian 116085, China*)

(Received 9 January 2007; revised manuscript received 31 May 2007)

Abstract

Uniform and transparent titanium dioxide films were successfully deposited on glass by pulsed bias arc ion plating. Phase structure, surface morphology, microstructure, optical property and hardness of the films deposited at different biases were measured with X-ray diffractometer, atomic force microscope, scanning electron microscope, ultraviolet-visible spectrophotometer and nanoindenter. The results show that the deposited films are amorphous, and the pulsed negative bias plays a key role on the film properties. With the increase of the bias, the film thickness, hardness and elastic modulus change in a similar manner. They all first rise, and then decline. The film thickness reaches a peak in the range from -100 to -200 V, and the latter two parameters reach peak values when the bias ranges from -250 to -350 V. The film deposited at -300 V has atomic smooth surface, $R_{\text{rms}} = 0.113$ nm, and highest refractive index of $n_{550} = 2.51$, which is greater than or equal to the maximum value ever reported. At this bias, the film has the best general properties. The mechanism of how the bias affects film properties is also discussed.

Keywords: titanium dioxide films, pulsed bias arc ion plating, hardness, refractive index

PACC: 8115J, 8140, 5240, 6855

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50390060).

[†] E-mail: m.zhang@live.com