

基底温度对直流溅射 Nb 掺杂 TiO₂ 薄膜性能的影响

黄 帅¹, 李晨辉¹, 孙宜华², 柯文明¹

(1. 华中科技大学 材料成型与模具技术国家重点实验室, 武汉 430074; 2. 三峡大学 机械与材料学院, 宜昌 443002)

摘 要: 采用陶瓷靶直流磁控溅射, 以玻璃为基底制备 2.5wt% Nb 掺杂 TiO₂ 薄膜, 控制薄膜厚度在 300~350 nm, 研究了不同基底温度下所制得薄膜的结构、形貌和光学特性. XRD 分析表明, 基底温度为 150℃、250℃和 350℃时, 薄膜分别为非晶态、锐钛矿(101)和金红石相(110)结构. 基底温度 250℃时, 锐钛矿相薄膜的晶粒尺寸最大, 约为 32 nm. 薄膜表面形貌的 SEM 分析显示, 薄膜粗糙度和致密度随基底温度升高得到改善. 薄膜的平均可见光透过率在基底温度为 250℃以内约为 70%, 随基底温度升高至 350℃, 平均透过率下降为 59%, 金红石相的存在不利于可见光透过. Nb 掺杂 TiO₂ 薄膜的光学带宽在 3.68~3.78 eV 之间变化. 基底温度为 250℃时, 锐钛矿相薄膜的禁带宽度最大, 为 3.78 eV.

关 键 词: 基底温度; TiO₂; 直流磁控溅射; 陶瓷靶; 显微结构; 光学特性

中图分类号: TQ174

文献标识码: A

Influence of the Substrate Temperature on the Properties of Nb-doped TiO₂ Films Deposited by DC Magnetron Sputtering

HUANG Shuai¹, LI Chen-Hui¹, SUN Yi-Hua², KE Wen-Ming¹

(1. State Key Laboratory of Material Processing and Die & Mould Technology, Huazhong University of Science and Technology Department of Material Science and Engineering, Wuhan 430074, China; 2. College of Mechanical & Material Engineering, China Three Gorges University, Yichang 443002, China)

Abstract: Nb-doped (2.5wt%) TiO₂ thin films was deposited on glass substrate by DC magnetron sputtering from a ceramic target and the films thickness was controlled in the range from 300 nm to 350 nm. The structure, surface morphology and optical properties of the films deposited at different substrate temperatures were investigated by X-ray diffraction, scanning electron microscope, and optical transmission spectroscopy. The films deposited at 150℃, 250℃ and 350℃ were amorphous, anatase and rutile, respectively. The grain size of the typical anatase film deposited at 250℃ reached the maximum of 32 nm. The roughness of the films decreased and their density increased with the rising of substrate temperature. The average optical transmittance of films were around 70% when the substrate temperatures were below 250℃. As the substrate temperature were risen to 350℃, the films' transmittance dropped to 59%. It indicated that the transmittance of visible light was hindered by the rutile phase in the Nb-doped TiO₂ films. The optical band gap of the films were in the range from 3.68 eV to 3.78 eV, and the optical band gap of the typical anatase film deposited at 250℃ reached the highest value of 3.78 eV.

Key words: substrate temperature; TiO₂; DC magnetron sputtering; ceramic target; structure; optical properties

TiO₂ 薄膜具有高可见光和近红外透过率、高折 射率, 高介电常数以及良好的化学稳定性, 因此被

收稿日期: 2011-04-06; 收到修改稿日期: 2011-06-06

基金项目: 国家自然科学基金(50074017) National Natural Science Foundation of China (50074017)

作者简介: 黄 帅(1986-), 男, 硕士研究生. E-mail: tottiat17@126.com

通讯作者: 李晨辉, 副教授. E-mail: li_chenhui68@163.com

广泛应用于太阳能电池、光催化、气体探测器和透明导电领域等^[1-4]。制备 TiO₂ 薄膜的方法很多, 例如化学气相沉积(CVD)^[5]、溶胶-凝胶 (Sol-Gel)^[6]、脉冲激光沉积(PLD)^[7]、射频磁控溅射(RFMS)^[8-9]以及直流磁控溅射(DCMS)^[10-14]等等。目前, 文献中制备 TiO₂ 薄膜的方法以射频磁控溅射为主, 但射频溅射存在溅射效率低、设备昂贵、电磁辐射强等缺点, 不适合 TiO₂ 薄膜的工业生产。而直流溅射 TiO₂ 薄膜主要采用金属钛靶在有氧环境中反应溅射^[10-12]或无氧环境中直流溅射导电的 TiO₂ 陶瓷靶^[13-14]。反应溅射时必须引入氧分压, 放电电压随氧分压的波动而波动, 且靶面容易中毒(也称结瘤, 由于 O 与 Ti 反应生成不导电的 TiO₂ 所致), 导致反应溅射的稳定性较差。利用导电陶瓷靶溅射制备 TiO₂ 薄膜, 不需要通入反应气体, 过程可控性好, 是一种更可取的制备 TiO₂ 薄膜的方法^[14]。

为了满足直流溅射对靶材导电性的要求, 制备纯 TiO₂ 陶瓷需要苛刻的烧结条件^[13], 因而, 掺杂其它氧化物制备 TiO₂ 陶瓷是更为可取的方法。Nb₂O₅ 掺入 TiO₂ 陶瓷, 不仅可以形成 n 型半导体, 以提高 TiO₂ 陶瓷的导电性能; 而且, 所制备的 Nb 掺杂 TiO₂ 薄膜相比于纯 TiO₂ 薄膜具有更大禁带宽度^[8,15], 这有利于拓宽染料敏化太阳能电池的敏化波段, 提高光电转化效率。目前, Nb 掺杂量对 TiO₂ 薄膜的影响已有广泛的研究^[8,14-16], 而基底温度对直流磁控溅射制备 Nb 掺杂 TiO₂ 薄膜的性能影响则研究得很少。从 TiO₂-Nb₂O₅ 的相图来看, Nb₂O₅ 在 TiO₂ 的固溶限大约为 7mol%^[17](即 12.7wt%)。若 Nb₂O₅ 掺杂量太低, 则 TiO₂ 的导电性不够; 相反, 若 Nb₂O₅ 含量过高, 超出了固溶限, 则会生成 TiNb₂O₇ 等三元化合物相, 同样对导电性不利。日本京瓷株式会的野口幸雄等^[18]研究表明, 当 Nb₂O₅ 的掺杂量 0~15wt% 内变化时, TiO₂ 的电阻呈抛物线形变化, 掺杂量在 2.5wt%~5.0wt% 时电阻最低。鉴于高含量 Nb₂O₅ 对 TiO₂ 其它性能(如光催化)的不利影响, 在保证导电性的前提下, 本试验选用了较低掺杂量(2.5wt% Nb)的 TiO₂ 靶材为研究对象。利用直流磁控溅射制备 Nb 掺杂 TiO₂ 薄膜, 探讨基底温度对薄膜结构、形貌以及光学性能的影响。

1 实验

采用 2.5wt% Nb 掺杂 TiO₂ 导电陶瓷(纯度: 99.99%; ϕ 50 mm×5 mm; 1400℃纯 Ar 气氛中烧结 2 h)作为直流溅射靶材, 使用 FJL560 型磁控溅射仪,

在 7101 载玻片上直流溅射制备 Nb 掺杂 TiO₂ 薄膜。实验之前, 玻璃基底经过了 15 min 超声波清洗, 溅射室的真空度抽至 3×10^{-4} Pa, 预溅射陶瓷靶 30 min 尽可能避免油污、杂质对实验的干扰。实验中, 直流溅射的电流、Ar 流量、靶基距、工作气压、溅射功率和溅射时间分别固定为 0.45 A、20 sccm、55 mm、0.5 Pa、200 W 和 15 min, 改变基底温度镀膜。

X 射线衍射仪(χ 'Pert PRO)用于表征沉积薄膜的结构特性, 场发射扫描电镜(Sirion 200)用于分析薄膜的表面微观形貌, 用台阶仪(Form Talysurf (s4c))测量薄膜的厚度, 用 UV-2102PC 型紫外-可见分光光度计表征薄膜在紫外和可见光区的透过率。

2 结果及讨论

2.1 溅射效率

表 1 给出了不同基底温度下直流溅射制备 Nb 掺杂 TiO₂ 薄膜的溅射效率。基底温度从 150℃升高至 350℃, 溅射效率在 21.7 nm/min 到 23.5 nm/min 区间内变化。由此可知, 基底温度的改变对薄膜的沉积速率影响很小。镀膜时溅射效率均高于 21.7 nm/min, 表明采用这种陶瓷靶直流磁控溅射制备 Nb 掺杂 TiO₂ 薄膜已可用于工业用途。

2.2 结构特性

图 1(a)所示为不同基底温度下制备的 Nb 掺杂

表 1 不同基底温度下制备 Nb 掺杂 TiO₂ 薄膜的溅射效率
Table 1 Sputtering rate of Nb-doped TiO₂ films deposited at different substrate temperatures

Substrate temperature/℃	150	200	250	300	350
Sputtering rate/(nm · min ⁻¹)	23.1	22.5	21.7	23.3	23.5

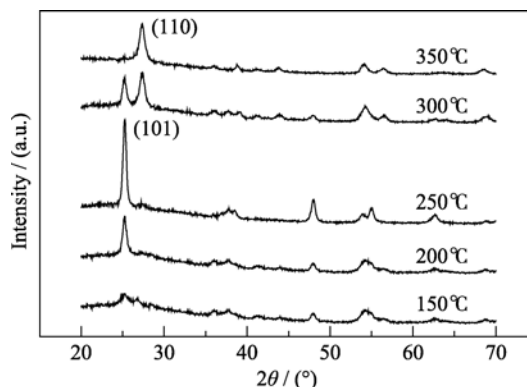


图 1 不同基底温度溅射得到的 Nb 掺杂 TiO₂ 薄膜的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of Nb-doped TiO₂ films deposited at different substrate temperatures

TiO₂ 薄膜的 XRD 图谱. 基底温度低于 200℃时, 薄膜表现为非晶态. 而随着基底温度升高低于 250℃内, 位于 $2\theta=25.28^\circ$ 的(101)衍射峰逐渐变得尖锐, 强度增大, 表明在该温度区间的薄膜已由非晶态向晶态转变, 并形成锐钛矿结构. 基底温度继续升高至 250℃以上, 伴随着薄膜的(101)衍射峰逐渐变弱, 位于 $2\theta=27.38^\circ$ 的(110)峰开始出现; 升至 350℃时, (101)衍射峰已经消失, (110)峰强度持续增强, 说明基底温度从 250℃升至 350℃, 薄膜的多晶结构逐渐从锐钛矿向金红石转变, 并在 350℃时转变完成. Nb 掺杂 TiO₂ 薄膜结构受基底温度影响而产生的这种变化是由于基底温度在 250℃范围内升高时, 被玻璃基底吸附原子的能量增加, 能够克服能垒而形成多晶结构. 但此时吸附原子的能量并不足以使其处于晶格中的最优位置, 因而形成了亚稳态的锐钛矿结构^[17]. 另外, Nb 的掺入也会促进了锐钛矿型薄膜的形成^[8]. 而在高温下(250~350℃), 吸附原子的能量足够高, 可迁移到晶格中的最优位置, 晶格畸变减小, 形成稳定的金红石结构^[18]. 利用谢勒公式可估算出薄膜的晶粒尺寸. 薄膜晶粒尺寸受基底温度影响的变化如表 2 所示. 基底温度 250℃时, 锐钛矿相薄膜具有最大尺寸的晶粒, 尺寸为 32 nm; 而基底温度 350℃时, 金红石相薄膜的晶粒尺寸为 17 nm. 这也验证了 Nb 促进 TiO₂ 薄膜锐钛矿相生长^[8,19].

从不同基底温度沉积 Nb 掺杂 TiO₂ 薄膜的 SEM 照片(图 2) 可以看出, 随着基底温度从 150℃升高至 250℃, 薄膜中非晶颗粒逐渐转变为锐钛矿, 并变大. 当基底温度高于 250℃后, 薄膜发生相变, 基底温度达到 350℃时, 由于基底吸附原子的能量很高, 形成了致密结构, 难以观察到薄膜晶界^[20]. 由图 2 可以发现随着基底温度升高, 薄膜的表面粗糙度呈下降趋势; 单一锐钛矿或金红石相组成的薄膜也较由两相组成的薄膜具有更好的平整度(图 2(c, e) 与图 2(d)).

2.3 光学特性

图 3 为不同基底温度下沉积得到的 Nb 掺杂 TiO₂ 薄膜在紫外及可见光区的透过率(其中灰色线为玻璃基底的透过率曲线, 在 400~780 nm 内约为 90%). 薄膜厚度是影响光透过率的最大因素^[21], 本实验中薄膜的厚度均控制在 320~350 nm 之间. 基底

表 2 各个基底温度下薄膜的晶粒尺寸
Table 2 Grain size of films deposited at different substrate temperatures

Substrate temperature/℃	200	250	300	350
Grain size/nm	16	32	12	17

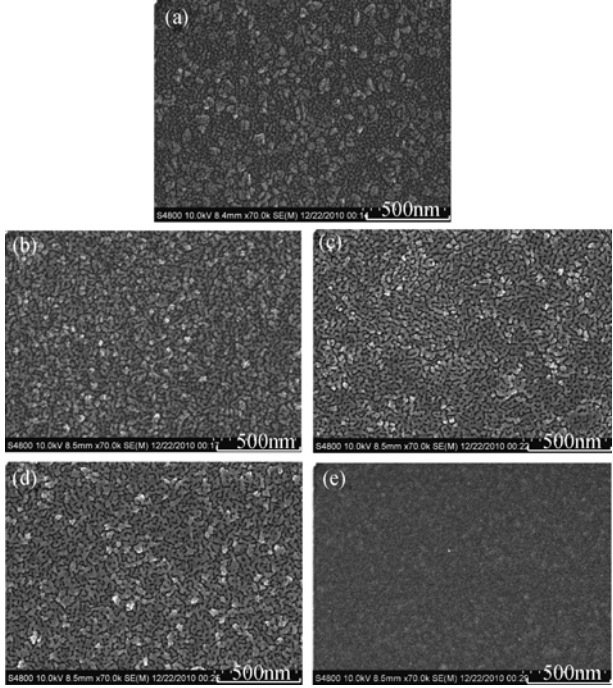


图 2 不同基底温度下沉积的 Nb 掺杂 TiO₂ 薄膜的表面形貌
Fig. 2 Surface morphologies of Nb-doped TiO₂ films deposited at different substrate temperatures
(a) 150℃; (b) 200℃; (c) 250℃; (d) 300℃; (e) 350℃

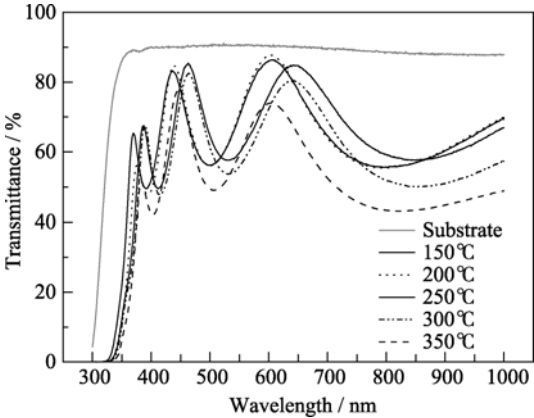


图 3 不同基底温度下沉积 Nb 掺杂 TiO₂ 薄膜的透过率
Fig. 3 Transmittance of Nb-doped TiO₂ films deposited at different substrate temperatures

温度从 150℃升至 250℃, 薄膜对可见光的透过率从 70.1%略微变化至 69.1%, 表明薄膜由非晶态向锐钛矿相转变时透过率几乎没有改变. 基底温度升至 250℃以上, 薄膜对可见光的透过率逐渐下降, 在 300℃和 350℃时分别为 65.6%和 58.6%, 金红石相的光透过率低于锐钛矿相和非晶态 TiO₂, 与 Quiñonez 等^[22]与 Vishwas 等^[23]的发现的高温相(金红石)透过率低于低温相的结论相符.

从图 3 中还可以看出, 基底温度从 250℃升至 350℃, Nb 掺杂 TiO₂ 薄膜对光的吸收限向长波长迁移. 这种吸收限的红移主要是受到了薄膜禁带宽度

的影响. 利用公式:

$$(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g)^{1/r}$$

其中 $h\nu$ 是光子能量, E_g 为薄膜禁带宽, A 为常数, r 在对应直接允许跃迁、间接允许跃迁和禁止跃迁时分别为 1/2、2 和 3/2, 而吸收系数 α 具有如下关系:

$$T = (1 - R)\exp(-\alpha d)$$

其中, T 为透过率, R 为反射率, d 为膜厚. 采用图像法作 $(\alpha h\nu)^2$ 与 $h\nu$ 的关系曲线, 再作切线反推曲线至 $h\nu$ 轴, 即可得到薄膜的禁带宽度. 图 4 给出了不同基底温度沉积得到的 Nb 掺杂 TiO₂ 薄膜的禁带宽度. 基底温度为 250℃、300℃ 和 350℃ 时, 薄膜的禁带宽度分别是 3.78、3.72 和 3.68 eV. 结合 XRD 分析可知, 在较低温度得到的锐钛矿相 Nb 掺杂 TiO₂ 薄膜的禁带宽度高于高温沉积得到的锐钛矿相. 文献 [8, 24] 的研究也表明, 低温锐钛矿相相比于金红石相具有更大的禁带宽度.

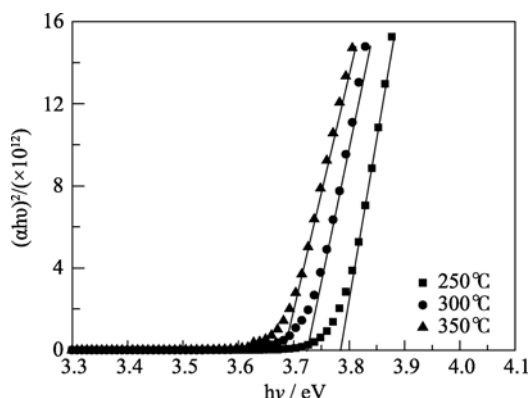


图 4 不同基底温度下沉积薄膜的光学带宽

Fig. 4 Optical band gap of the films deposited at different substrate temperatures

3 结论

采用陶瓷靶直流磁控溅射在不同基底温度下制备 2.5wt%Nb 掺杂 TiO₂ 薄膜. XRD 分析表明薄膜随基底温度升高发生相变: 基底温度 150~250℃, 非晶态→锐钛矿相转变, 基底温度 250~350℃, 发生锐钛矿相→金红石相转变. SEM 分析显示温度升高使薄膜粗糙度降低、致密度上升. 基底温度还影响到薄膜可见光透过率, 在 250℃ 以下, 透过率为 70%; 基底温度上升至 350℃, 透过率下降至 58.6%. 基底温度从 250℃ 上升至 350℃, 在锐钛矿相→金红石相转变过程中, 薄膜的禁带宽度由 3.78 eV 下降至 3.68 eV.

该陶瓷靶直流磁控溅射制备 Nb 掺杂 TiO₂ 薄膜溅射效率大于 21.7 nm/min, 可用于大规模生产的 TiO₂ 导电薄膜. 在 250℃ 下沉积得到的锐钛矿型薄膜

的透过率和禁带宽度均达到了染料敏化太阳能电池对电极材料高透过率、大禁带宽度的要求, 适用于染料敏化电池.

参考文献:

- [1] Lee K M, Hu C W, Chen H W, *et al.* Incorporating carbon nanotube in a low-temperature fabrication process for dye-sensitized TiO₂ solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2008, **92**(12): 1628–1633.
- [2] Chen S, Zhao W, Liu W, *et al.* Preparation, characterization and activity evaluation of p-n junction photocatalyst p-ZnO/n-TiO₂. *Applied Surface Science*, 2008, **255**(5): 2478–2484.
- [3] Moon J, Park J A, Lee S J, *et al.* Pd-doped TiO₂ nanofiber networks for gas sensor applications. *Sensors and Actuators B*, 2010, **149**(1): 301–305.
- [4] Yamada N, Hitosugi T, Kasai J, *et al.* Transparent conducting Nb-doped anatase TiO₂ (TNO) thin films sputtered from various oxide targets. *Thin Solid Films*, 2010, **518**(11): 3101–3104.
- [5] Halary E, Haro P E, Benvenuti G, *et al.* Crystallinity of titania thin films deposited by light induced chemical vapor deposition. *Applied Surface Science*, 2000, **168**(1-4): 61–65.
- [6] Kim N J, La Y H, Im S H, *et al.* Optical and structural properties of Fe-TiO₂ thin films prepared by Sol-Gel dip coating. *Thin Solid Films*, 2010, **518**(24): e156–e160.
- [7] Nomura K, Eba H, Sakurai K, *et al.* XAFS and CEMS study of dilute magneto-optical semiconductor, Fe-doped TiO₂ films. *Thin Solid Films*, 2007, **515**(24): 8649–8652.
- [8] Wang S F, Hsu Y F, Lee Y S. Microstructural evolution and optical properties of doped TiO₂ films prepared by RF magnetron sputtering. *Ceramics International*, 2006, **32**(2): 121–125.
- [9] Heo C H, Lee S B, Boo J H. Deposition of TiO₂ thin films using RF magnetron sputtering method and study of their surface characteristics. *Thin Solid Films*, 2005, **475**(1/2): 83–188.
- [10] Fasaki I, Hotovy I, Rehakova A, *et al.* Effects of post-deposition surface treatment on the optical, structural and hydrogen sensing properties of TiO₂ thin films. *Thin Solid Films*, 2009, **518**(4): 1103–1108.
- [11] Ting C C, Chena S Y, Liu D M. Preferential growth of thin rutile TiO₂ films upon thermal oxidation of sputtered TiO₂ films. *Thin Solid Films*, 2002, **402**(1/2): 290–295.
- [12] Dreesen L, Colomer J F, Limage H, *et al.* Synthesis of titanium dioxide nanoparticles by reactive DC magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, 2009, **518**(1): 112–115.
- [13] Poelman H, Poelman D, Depla D, *et al.* Electronic and optical characterisation of TiO₂ films deposited from ceramic targets. *Surface Science*, 2001, **482–485**(2): 940–945.

- [14] Eufinger K, Tomaszewski H, Depla D, *et al.* The d.c. magnetron sputtering behavior of TiO_{2-x} targets with added Fe_2O_3 or Nd_2O_3 . *Thin Solid Films*, 2006, **515**(2): 683–686.
- [15] Mardare D, Tasca M, Delibas M, *et al.* On the structural properties and optical transmittance of TiO_2 r.f. sputtered thin films. *Applied Surface Science*, 2000, **156**(1-4): 200–206.
- [16] Sheppard L, Bak T, Nowotny J, *et al.* Effect of niobium on the structure of titanium dioxide thin films. *Thin Solid Films*, 2006, **510**(1-2): 119–124.
- [17] Babich T G, Zagorodnyuk A V, Teterin G A, *et al.* Isothermal sections in the systems $\text{ZnO-AO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ (A=Ti, Zr, Sn) at 1473 K. *Journal of Alloys and Compounds*. 1994, **210**(1/2): 75–81.
- [18] 野口幸雄, 铃木秀史. 氧化钛烧结体的制作及其用于溅射靶材, (日本专利)公开特许公报: 特开 2001057871, 2001.
- [19] Gillispie M A. Metal Oxide-based Transparent Conducting Oxides. Iowa: Iowa State University, 2006.
- [20] Ma Q B, Ye Z Z, He H P, *et al.* Substrate temperature dependence of the properties of Ga-doped ZnO films deposited by DC reactive magnetron sputtering. *Vacuum*, 2008, **82**(1): 9–14.
- [21] Macleod H A. Structure-related optical properties of thin films. *Journal of Vacuum Society Technology A*, 1986, **4**(3): 418–422.
- [22] Quiñonez C, Vallejoa W, Gordillo G. Structural, optical and electrochemical properties of TiO_2 thin films grown by APCVD method. *Applied Surface Science*, 2010, **256**(13): 4065–4071.
- [23] Vishwas M, Sharma S K, Rao K N, *et al.* Influence of surfactant and annealing temperature on optical properties of Sol-Gel derived nano-crystalline TiO_2 thin films. *Spectrochimica Acta Part A*, 2010, **75**(3): 1073–1077.
- [24] Morillas R M, Marcos J S, Andrés A, *et al.* Optical properties of nanometric TiO_2 clusters deposited on thin films by high pressure sputtering. *Surface and Coatings Technology*, 2010, **204**(12/13): 1893–1897.