

溅射方法和基体材料对氧化钛薄膜微观结构的影响

纪律¹, 汪庆¹, 马东林¹, 谢东², 程丹¹, 景凤娟¹, 黄楠¹

(1.西南交通大学 材料科学与工程学院 材料先进技术教育部重点实验室, 成都 610031;
2.西南交通大学 物理科学与技术学院, 成都 600031)

摘要: **目的** 研究不同溅射方法和基体材料对沉积氧化钛薄膜的晶体结构、化学价态、表面形貌的影响。**方法** 采用高功率脉冲磁控溅射 (HPPMS) 和直流磁控溅射 (DCMS) 在 316L 不锈钢和硅片表面制备了氧化钛薄膜。采用等离子光发射谱检测了沉积薄膜时的等离子体特征。采用 X 射线衍射仪 (XRD)、X 射线光电子能谱 (XPS)、原子力显微镜 (AFM) 和扫描电子显微镜 (SEM), 分别评价氧化钛薄膜的晶体结构、化学价态、晶粒尺寸和表面粗糙度。**结果** 等离子体特征显示, 沉积氧化钛薄膜时, HPPMS 比 DCMS 具有更高的离化率和等离子体密度。XRD 结果显示, 在相同的平均溅射功率下, 采用 HPPMS 和 DCMS 方法, 均在不锈钢表面制备出纯金红石结构的氧化钛薄膜, 而在硅片表面得到的氧化钛薄膜为金红石、锐钛矿混合结构, 且采用 HPPMS 比 DCMS 技术制备的氧化钛薄膜含有更高的金红石含量。XPS 结果显示, 两种方法在所有基体表面均制备出了含有氧缺位的氧化钛薄膜。采用 HPPMS 和 DCMS 制备氧化钛薄膜时, 不锈钢基体沉积的薄膜中, Ti^{3+}/Ti^{4+} 比值均高于 Si 基体上的薄膜。SEM 和硬度测试结果显示, HPPMS 制备的氧化钛薄膜为等轴晶, 晶粒较小, 硬度较高。DCMS 制备的氧化钛薄膜具有柱状晶的结构, 晶粒较大。AFM 的结果显示, 采用不同溅射方法制备的氧化钛薄膜表面粗糙度没有明显差别。**结论** 不同溅射方法和基体材料导致了薄膜沉积时样品表面离子轰击能量的差异, 因此影响了氧化钛薄膜的晶体结构、化学价态和晶粒尺寸。

关键词: 氧化钛薄膜; 高功率脉冲磁控溅射; 直流磁控溅射; 基体; 晶体结构; 化学价态

中图分类号: TG174.442 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2017)09-0073-08

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2017.09.012

Effects of Sputtering Techniques and Substrate Materials on Microstructure of Titanium Oxide Films

Ji Lyu¹, WANG Qing¹, MA Dong-lin¹, XIE Dong², CHENG Dan¹, JING Feng-juan¹, HUANG Nan¹

(1. Key Laboratory for Advanced Technologies of Materials, Ministry of Education, School of Materials Science and Engineering, Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031, China; 2. School of Physical Science and Technology, Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031, China)

ABSTRACT: The work aims to study effects of sputtering techniques and substrate materials on crystal structure, chemical valence and morphology of titanium oxide films. Titanium oxide films were deposited on 316L stainless steel and silicon (100)

收稿日期: 2017-03-23; 修订日期: 2017-05-02

Received: 2017-03-23; Revised: 2017-05-02

基金项目: 国家自然科学基金项目 (31300787, U1330113)

Fund: Supported by National Nature Science Foundation of China (31300787, U1330113)

作者简介: 纪律 (1991—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向等离子体表面改性。

Biography: Ji Lyu (1991—), Male, Master graduate student, Research focus: plasma surface modification.

通讯作者: 景凤娟 (1973—), 女, 博士, 副教授, 主要研究方向等离子体表面改性。

Corresponding author: JING Feng-juan (1973—), Female, Doctor, Associate professor, Research focus: plasma surface modification.

wafers) in the method of high power pulsed magnetron sputtering (HPPMS) and DC magnetron sputtering (DCMS). Plasma characteristics were tested by using optical emission spectroscopy. Crystal structure, chemical valence, grain size and surface roughness of the films were evaluated by using X-ray diffractometer (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), atomic force microscope (AFM) and scanning electron microscopy (SEM), respectively. The plasma characteristics showed that HPPMS exhibited higher ionization rate and plasma density than DCMS in depositing titanium oxide films. XRD results showed that titanium oxide film of pure rutile structure was successfully prepared on 316L stainless steel in the methods of HPPMS and DCMS, while both rutile and anatase structures were obtained for the films on silicone substrate. Rutile content was higher on titanium oxide film prepared in the method of HPPMS than that on titanium oxide film prepared in the method of DCMS. XPS results exhibited that higher ratio of Ti^{3+}/Ti^{4+} was obtained for films deposited in the method of either HPPMS or DCMS on stainless steel compared to that on silicon substrate. SEM and hardness test results showed that titanium oxide films deposited in the method of HPPMS exhibited equiaxed grains in smaller size and of higher hardness while the films deposited in the method of DCMS exhibited a columnar crystal structure in larger size. The AFM results showed no significant difference in surface roughness of the films deposited in the method of HPPMS and DCMS. Difference in ion bombardment energy of titanium oxide samples is caused by different sputtering techniques and substrate materials, and therefore crystal structure, chemical valence and grain size of titanium oxide films are affected as well.

KEY WORDS: titanium oxide film; high power impulse magnetron sputtering; DC magnetron sputtering; substrate; crystal structure; chemical valence

氧化钛薄膜具有良好的机械性能、化学稳定性和较好的生物相容性^[1-4], 可用于血管支架、人工心脏瓣膜等心血管材料的表面改性。氧化钛薄膜有无定形态以及金红石和锐钛矿两种晶体结构^[5], 金红石型氧化钛相比锐钛矿型氧化钛的热力学更加稳定^[6]。实验表明, 金红石结构的氧化钛薄膜有更好的血液相容性^[7-8]。

在薄膜沉积过程中, 采用较高的沉积温度、退火处理或者增加钛离子能量等方法^[9-10], 可以制备金红石型氧化钛薄膜。文献报道, 采用直流磁控溅射 (DCMS) 在常温下制备的氧化钛薄膜结构主要为非晶, 当沉积温度为 600 °C 时, 转变为锐钛矿结构的氧化钛薄膜; 当沉积温度升高到 600 °C 以上时, 薄膜中出现了金红石结构^[11]。非晶或锐钛矿结构的氧化钛薄膜在 900 °C 以上的温度退火, 可以得到金红石型的氧化钛薄膜^[12]。高功率脉冲磁控溅射 (HPPMS) 是一种利用较高的脉冲峰值功率和较低的脉冲占空比来产生高溅射金属离子化率的一种磁控溅射技术^[13], 和传统直流磁控溅射技术 (DCMS) 相比, HPPMS 技术可以显著增加薄膜和基体的结合力, 增大薄膜的致密度^[14]等。在辉光放电沉积薄膜过程中, HPPMS 比 DCMS 还能产生更高的金属离子能量和通量到达基体^[15], 因此更容易制备出金红石型的氧化钛薄膜^[7,11,16]。除了溅射方法对沉积薄膜结构有影响外, 基体材料也是影响氧化钛薄膜结构的一个因素。S. Konstantinidis 等人^[17]研究发现, 通过 HPPMS 技术在玻璃上沉积的氧化钛薄膜的结构为锐钛矿晶体, 而在不锈钢表面制备的薄膜为单一的金红石结构。然而除了 S. Konstantinidis 的文章, 有关磁控溅射镀膜中不同基体对氧

化钛薄膜结构的影响的系统研究还少见报道, 有关磁控溅射镀膜中不同基体对氧化钛薄膜化学价态的影响还未见报道。

本文将采用高功率脉冲磁控溅射和直流磁控溅射技术, 分别在硅片 (Si) 和 316L 不锈钢 (SS) 基体表面沉积氧化钛薄膜, 对不同溅射方法和基体材料对沉积薄膜晶体结构、化学价态、表面形貌等的影响进行研究。

1 实验

1.1 氧化钛薄膜的制备

实验采用如图 1 所示的四靶非平衡磁控溅射系统^[18]中的 DCMS 和 HPPMS 技术, 在硅片和 316L 不锈钢基体上沉积氧化钛薄膜。在采用 DCMS 和 HPPMS 两种技术制备薄膜时, 选用尺寸为 175 mm×130 mm 的纯钛靶材 (99.99%), 分别连接直流电源和高功率脉冲电源。放置样品的基板平行于工作靶, 置于真空室底部中央的样品台上, 镀膜的基础真空为 2.0×10^{-3} Pa, 具体实验参数如表 1 所示。采用 HPPMS 在硅片与 316L 不锈钢基体上制备的氧化钛薄膜记为 H-Si 和 H-SS, 采用 DCMS 在不同基体上制备的薄膜记为 D-Si 和 D-SS。在薄膜沉积前, 在氩流量为 60 sccm, 气压为 3.0 Pa 左右, 采用 DC-1400V 电压设备对硅片和 316L 不锈钢进行溅射清洗 20 min。溅射靶材清洗采用直流电源, 电流 3 A, Ar 气流量 60 sccm, 气压 0.6 Pa, 清洗时间 5 min。

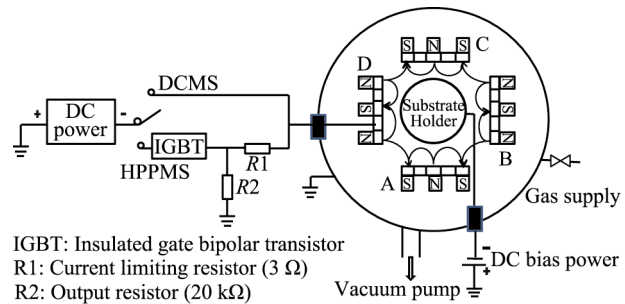


图 1 HPPMS 和 DCMS 制备氧化钛薄膜的设备示意图
Fig.1 Schematic diagram of the HPPMS and DCMS systems-
for depositing titanium oxide films

表 1 HPPMS 和 DCMS 技术制备氧化钛薄膜的实验参数
Tab.1 Processing parameters of titanium oxide films
deposited by HPPMS and DCMS

沉积参数	HPPMS	DCMS
靶平均功率/W	1160	1160
电源参数	电压800 V，频率 400 Hz，脉宽80 μs	电压380 V， 电流3.0 A
偏压/V	-100	-100
Ar流量（sccm）	60	60
O ₂ 流量（sccm）	6	16
靶基距/mm	80	80

1.2 等离子体特性分析

为了分析 HPPMS 和 DCMS 过程中的等离子体特征，通过光谱仪（OES，AveSpec-2048-USB2-RM，荷兰爱万提斯公司）采集了不同溅射电源下沉积氧化钛薄膜时的等离子体光谱，并对其进行分析。光谱的采集范围为 200~1000 nm，采集时间为 800 ms。在本实验中，查找手册 NIST^[19]，选择激发能约 3.3 eV、波长为 368.5、375.9、376.1 nm 处的 Ti 离子发射谱，激发能约为 3.9 eV、波长为 498.1、499.1、499.9 nm 处的 Ti 原子发射谱，波长为 434.8、466.6 nm 处的 Ar 离子及波长为 750.4、811.5 nm 处的 Ar 原子发射谱。利用在粒子激发能相近时不同波长处的 Ti 离子和 Ti 原子的光谱强度，即将一定范围内离子谱线强度的总和除以离子与原子谱线强度总和，用来表征离子体的离化率^[20]，即：

$$\rho = \frac{I_{M^+}}{I_M + I_{M^+}} \quad (1)$$

式中： ρ 为等离子体的离化率； I_{M^+} 和 I_M 分别为离子和原子的光谱强度。另外通过示波器（Tektronix，TDS-220）采集薄膜沉积时的饱和离子流，计算出采用 HPPMS 和 DCMS 沉积薄膜时的等离子体密度^[21]。

$$n_i = \frac{I_{io}}{A \cdot e} \sqrt{\frac{2\pi M}{k \cdot T_e}} \quad (2)$$

式中： n_i 为等离子体密度； I_{io} 为饱和离子流； A 为鞘层收集离子的有效面积（等于基板面积）， $A=1.33 \times 10^{-2} \text{ m}^2$ ； e 为电子电量， $e=1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$ ； M

为氩离子质量， $M=6.64 \times 10^{-26} \text{ kg}$ ； T_e 为等离子体的等效电子温度， $T_e=2 \text{ eV}$ ； k 为波尔兹曼常数， $k=1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ 。

1.3 薄膜结构与性能测试

实验过程中分别选用台阶仪（XP-2，AMBIOS，USA）、X-射线衍射仪（PHILIPS，PW3040，掠射角为 0.5°，扫描范围 20°~70°）、X 射线光电子能谱（XPS，PHI-5702，USA）表征氧化钛薄膜的沉积速率、晶体结构和化学成分。采用原子力显微镜（AFM，Bruker，MultiMode 8）、扫描电子显微镜（JEOL，JSM-7001F，Japan）观察薄膜的表面和断面形貌。采用纳米压痕仪（Agilent Nano Indenter G200，美国）对薄膜的硬度进行了测量，预置压入深度 50 nm。利用德拜谢乐（Debye Scherrer）公式计算了氧化钛薄膜的平均晶粒尺寸^[22]。

2 结果与讨论

2.1 等离子体特征和沉积速率

图 2 为分别采用 HPPMS 和 DCMS 制备氧化钛薄膜时的等离子体光谱。结果显示，HPPMS 等离子体主要由 Ti 原子（490~525 nm）和 Ti^+ （320~380 nm）组成，并且 Ti^+ 的发射光谱强度较强。而采用 DCMS 制备氧化钛薄膜时，等离子体光谱中主要以 Ti 原子的形式存在， Ti^+ 、 Ar^+ 光谱线的数目较少且发射光谱强度较弱。两种技术中所得到的氧的发射光谱强度均较弱。

计算得到 DCMS 中 $\text{Ti}^+ / (\text{Ti} + \text{Ti}^+)$ 接近零，说明 DCMS 离化率极低，与 Valente-Feliciano 等人^[23]的研究结果基本一致。与 DCMS 相比，HPPMS 制备氧化钛薄膜时，

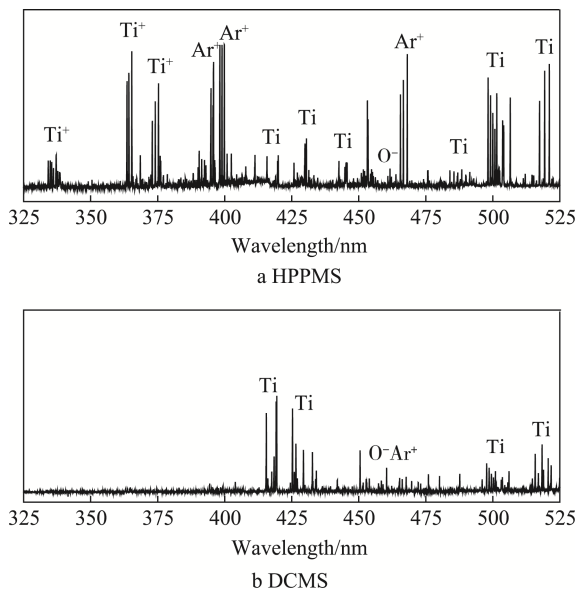


图 2 采用 HPPMS 和 DCMS 技术沉积氧化钛薄膜时靶前的等离子体光谱图
Fig.2 The optical emission spectra of depositing titanium oxide films using (a) HPPMS and (b) DCMS

放电等离子体主要以离子 (Ti^+ 和 Ar^+) 形式存在, 根据光谱强度计算出 HPPMS 中 Ti 的离化率 ($\text{Ti}^+ / (\text{Ti} + \text{Ti}^+)$) 约为 43.7%, 说明 HPPMS 放电的等离子体具有较高的离化率。

HPPMS 和 DCMS 制备氧化钛薄膜时的饱和粒子流分别为 4.9 A 和 0.14 A。根据朗缪尔探针的原理及公式^[21]计算 HPPMS 和 DCMS 的等离子体密度 (假定电子温度 $T_e = 2 \text{ eV}$)。由式 (2) 可以得到, 在相同的靶平均功率下, HPPMS 等离子体密度约为 $2.62 \times 10^{18} \text{ m}^{-3}$, DCMS 等离子体密度约为 $7.50 \times 10^{16} \text{ m}^{-3}$ 。故 HPPMS 制备氧化钛时, 等离子体密度比 DCMS 等离子体密度高约 2 个数量级。

实验结果显示, 在相同的靶平均功率下, DCMS 和 HPPMS 在 Si 基体表面制备氧化钛薄膜的沉积速率分别为 21.9 nm/min 和 3.1 nm/min。DCMS 的沉积速率远远高于 HPPMS, 结果与文献[24-25]报道一致。这主要是因为 HPPMS 的离化率高, 金属离子容易被阴极靶材吸回^[26], 到达基片的金属离子减少; 另外, 靶材溅射产额不会随着溅射功率的增加而线性增加^[27]。虽然 HPPMS 具有较大的峰值功率, 但其占空比较小 (通常小于 5%), 因此溅射出较少的原子或粒子, 导致较小的沉积速率。

2.2 薄膜的结构、价态分析

图 3 是采用 HPPMS 和 DCMS 技术, 在不同基体 (Si、SS) 表面制备的氧化钛薄膜的 XRD 图谱。从图 3 可以看出, 采用 HPPMS 和 DCMS 技术在 316L 不锈钢基体上制备的氧化钛薄膜均为单一的金红石结构, 硅片表面的氧化钛薄膜为金红石和锐钛矿的混和结构。磁控溅射沉积氧化钛薄膜时, 通过基片加热提高沉积温度或者离子轰击粒子提供充足的能量^[28-29], 可以制备金红

石型氧化钛薄膜。其原因是在半导体 Si 基体上沉积绝缘氧化钛薄膜时, 薄膜和基体之间的电容较小, 导致到达硅片基体的轰击离子及能量弱于 SS 基体, 这将导致锐钛矿型和金红石型混合结构氧化钛的形成; 而在不锈钢基体上沉积薄膜时, 薄膜和基体之间的电容较大, 离子对基体的轰击能量较强, 形成了纯金红石型结构。本文结果与 S. Konstantinidis 的研究结果一致。S. Konstantinidis 采用 HPPMS 在不锈钢表面制备的薄膜为单一的金红石结构, 而在玻璃基体表面沉积氧化钛薄膜的结构为锐钛矿晶体。他们也认为电容变化引起离子轰击能量不同, 在不同的基体上得到了不同的结构^[17]。基体材料和溅射方法的不同, 最终导致了薄膜沉积时, 样品表面离子轰击能量的差异, 因此影响了氧化钛薄膜的晶体结构。

HPPMS 在 Si 表面制备的氧化钛薄膜中, 金红石含量明显高于 DCMS。原因是 HPPMS 制备氧化钛时的等离子体密度比 DCMS 高 2 个数量级左右, 并且 HPPMS 等离子体中的离子能量较高, 能量分布范围更广, 含有高能离子数量较多。故 HPPMS 技术的等离子体密度高, 离子对基体的轰击数量及能量高于 DCMS, 可得到金红石含量更高的氧化钛薄膜。

对薄膜表面进行 Ar 离子刻蚀 10 nm 后, 采用 XPS 分析氧化钛薄膜中元素的化学结合状态。图 4a 为薄膜 O1s 的高分辨图谱, 530.5 eV 为结合氧 ($\text{Ti}-\text{O}$) 的位置, 532.7 eV 为吸附氧的位置, 经过拟合后发现, 样品间晶格氧和吸附氧的比值没有明显差别。图 4b 为氧化钛薄膜的 Ti2p 高分辨图谱。图 5 和图 6 为对 Ti2p 峰进行高斯拟合得到的结果, 并分析了不同氧化钛薄膜中 Ti^{3+} 与 Ti^{4+} 价态含量的比值, 如图 7 所示。结果显示, 所有氧化钛薄膜的 Ti2p 的低能峰峰形不同且呈现不对称现象, 这表明薄膜中有低价离子存在,

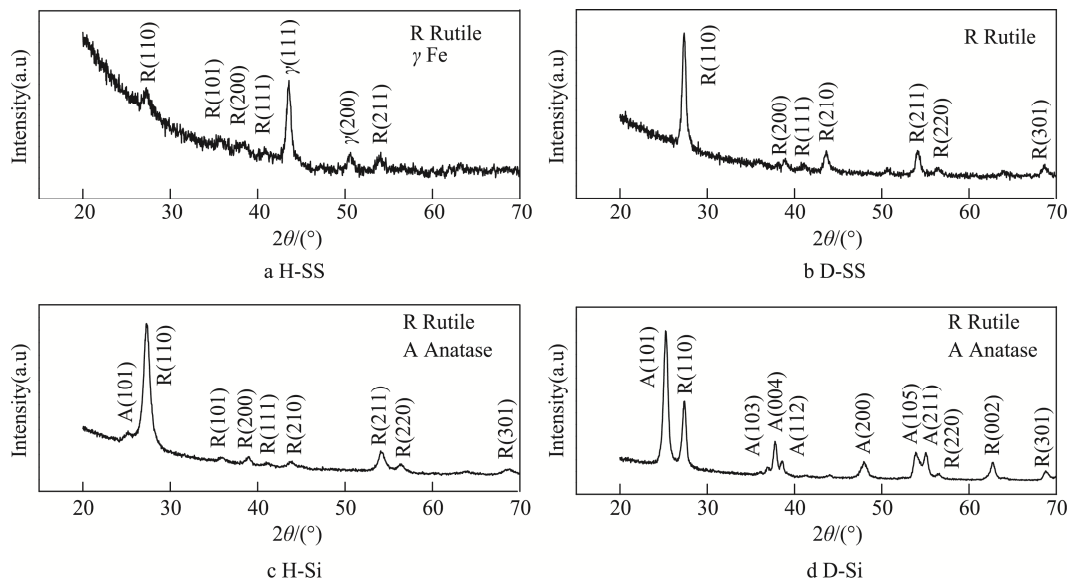


图 3 采用不同溅射方式在 SS 和 Si 基片表面制备的氧化钛薄膜 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of titanium oxide films deposited on substrates of Si and stainless steel by (a) HPPMS and (b) DCMS

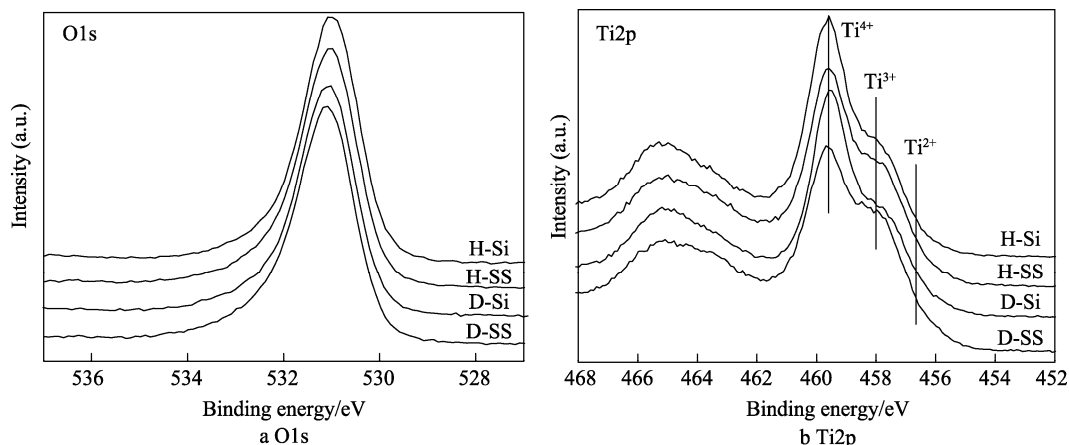


图 4 不同氧化钛薄膜中的 O1s 和 Ti2p 的高分辨图谱

Fig.4 (a) O1s spectra(b) Ti2p spectra of films

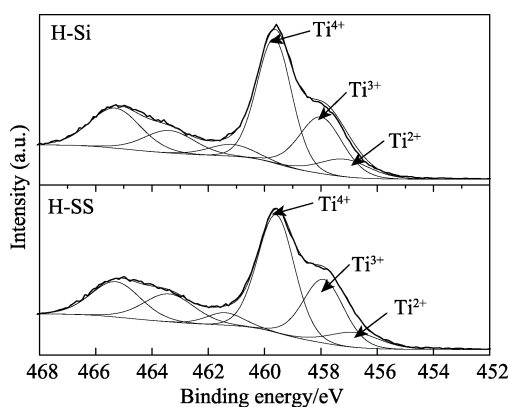


图 5 采用 HPPMS 在硅片和不锈钢表面沉积样品的 Ti2p 分解谱图

Fig.5 Deconvoluted XPS envelope of Ti2p for films deposited by HPPMS on Si and 316L SS

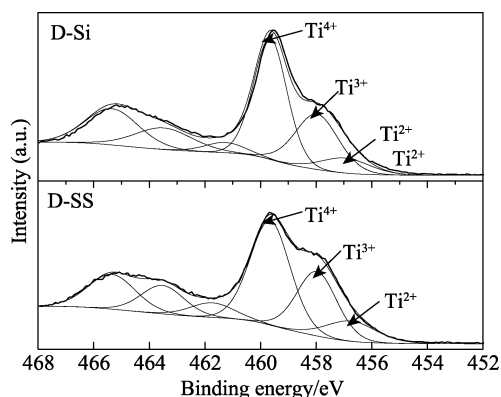
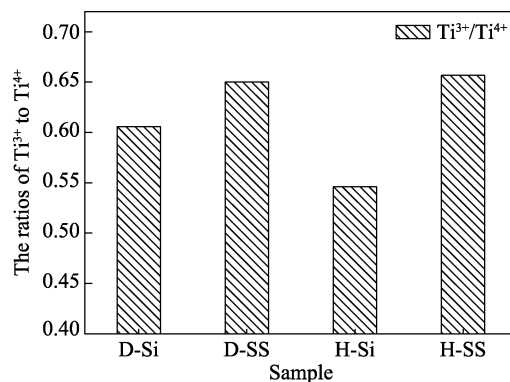


图 6 采用 DCMS 在硅片和不锈钢表面沉积样品的 Ti2p 的分解谱图

Fig.6 Deconvoluted XPS envelope of Ti2p for films deposited by DCMS on Si and 316L SS

说明沉积的氧化钛薄膜中有氧空位存在, Ti 主要以 Ti^{3+} 和 Ti^{4+} 的形式共存。采用 DCMS 制备的薄膜中, D-SS 的 Ti^{3+}/Ti^{4+} 比值大于 D-Si, HPPMS 制备的薄膜中也发现了同样的规律 ($H-SS > H-Si$)。在 316L 不锈钢基体上得到较大 Ti^{3+}/Ti^{4+} 比值的原因是: 在 316L 不锈钢基体上沉积薄膜时, 薄膜和基体之间的电容较

图 7 根据分解谱图得到的氧化钛薄膜中 Ti^{3+} 与 Ti^{4+} 含量的比值Fig.7 Ti^{3+}/Ti^{4+} values calculated from the deconvoluted Ti2p spectra of titanium oxide films

大, 不锈钢基体的轰击离子及能量较强, 增加了薄膜的缺陷状态, 所以薄膜中非化学计量比的 Ti^{3+} 增加, 而 Ti^{4+} 有所减少。Hashimoto S^[30-31] 也发现, 较高能量的 Ar 离子轰击会造成氧化钛薄膜缺陷, 导致 Ti^{3+}/Ti^{4+} 比值增大。

XPS 的结果显示, 两种溅射技术都在 316L 不锈钢基体上容易得到较高的 Ti^{3+}/Ti^{4+} 比值。采用 HPPMS 和 DCMS 制备氧化钛薄膜时, SS 基体上薄膜的 Ti^{3+}/Ti^{4+} 比值均高于 Si 基体上的薄膜, 说明在不锈钢表面的薄膜含有较多的氧空位。XRD 结果显示, 在不锈钢基体上容易获得金红石结构。分析认为在 SS 和 Si 基体表面沉积氧化钛薄膜时, 薄膜和基体之间的电容不同, 故对基体产生的离子轰击不同, 从而导致薄膜成分和结构上的差异。

然而, 在相同基体上, 采用具有较高离子能量的 HPPMS 制备的氧化钛薄膜 H-SS 和 H-Si, 其 Ti^{3+}/Ti^{4+} 比值相近, 甚至小于 D-SS 和 D-Si。原因可能是: 两种溅射方法之间的沉积条件差异较大, 虽然靶上的平均功率相同, 但氧气/氩气的比值不同 (HPPMS 为 6:60, DCMS 为 16:60), 从靶上溅射出的金属量不同 (HPPMS

占空比低, 溅射出的靶金属原子较少, DCMS 溅射出的靶金属原子较多), 离化率不同 (HPPMS 离化率高, DCMS 离化率低)。由于 HPPMS 溅射出的靶金属原子较少, 高的金属离化率导致离子容易被靶材吸回, 故到达基片的金属粒子较少, 所以 HPPMS 比 DCMS 在较少的氧含量下更易形成饱和 TiO_2 薄膜。这些因素的影响均已经超过了离子轰击基体对薄膜成分的影响。

2.3 薄膜表面形貌和晶粒尺寸

采用 AFM 分析了 D-Si、D-SS、H-Si 和 H-SS 氧

化钛薄膜的表面形貌和表面粗糙度 (图 8 和表 2)。两种溅射方法均显示, 不锈钢基体上沉积的薄膜粗糙度均大于硅基体上的薄膜, 这是因为采用机械抛光的不锈钢基体的表面粗糙度较大, 故薄膜粗糙度增大。而在相同基体上, HPPMS 制备的氧化钛薄膜并未表现出粗糙度低的特点。这是因为影响薄膜粗糙度的因素比较复杂, 除了离子轰击的因素^[32]外, 薄膜的粗糙度与其生长机制密切相关^[33], 氧气/氩气比值也会影响氧化钛薄膜的粗糙度^[7]。

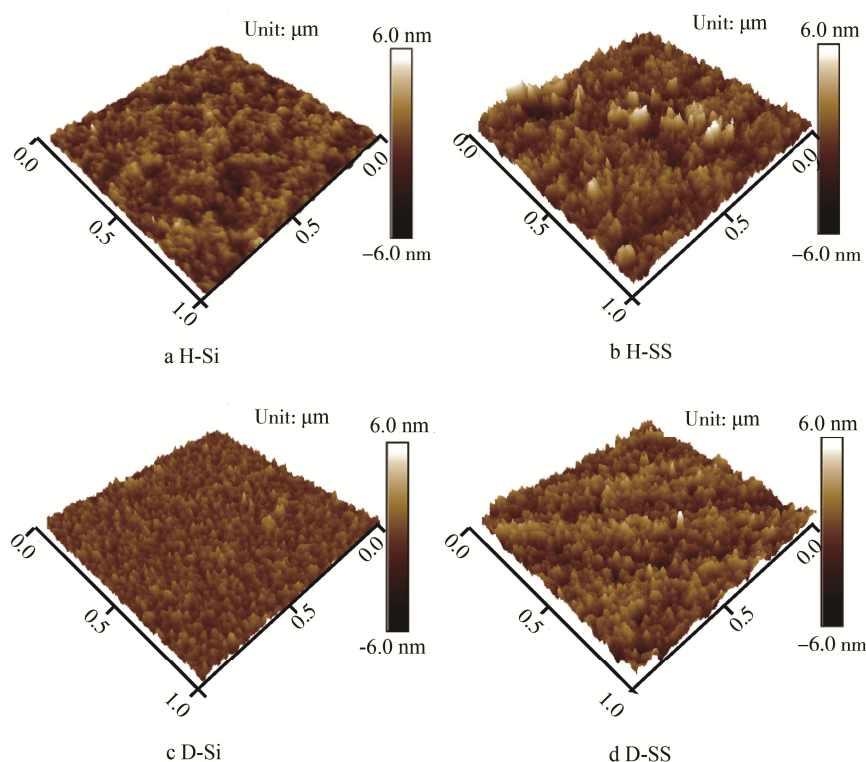


图 8 采用 HPPMS 和 DCMS 在 Si、SS 基体上制备的氧化钛薄膜的 AFM 图

Fig.8 Atomic force microscopy (AFM) images of titanium oxide films deposited on substrates of Si and 316L SS by HPPMS (a, b) and DCMS (c, d)

表 2 采用 HPPMS 和 DCMS 技术制备氧化钛薄膜的表面粗糙度

Tab.2 Surface roughness of films deposited by DCMS and HPPMS

样品	H-Si	H-SS	D-Si	D-SS
表面粗糙度 RMS/nm	1.06±0.06	1.19±0.12	1.01±0.43	1.48±0.29

在采用 HPPMS 和 DCMS 制备的薄膜中均发现, 不锈钢基体对薄膜的表面粗糙度有较大影响, 而硅片基体对薄膜粗糙度的影响较小。故对硅片表面薄膜的晶粒结构进行了研究。图 9 为采用 HPPMS 和 DCMS 方法在硅片表面制备的薄膜表面和截面扫描电镜结

果。结果显示, HPPMS 制备的薄膜为细小的等轴晶粒, DCMS 制备的薄膜为明显的柱状晶, 晶粒尺寸较大。这与 XRD 的研究趋势一致。利用谢乐公式计算, 采用 HPPMS 和 DCMS 在硅片上制备的薄膜的晶粒尺寸分别为 15.3 nm 和 21.9 nm。这种差别的原因可能在于, HPPMS 沉积薄膜时, 等离子体中的粒子离化率比较高, 基体的离子/原子到达比大, 这些高能粒子的轰击增加了薄膜形成时的形核位点, 并增强了吸附原子的活性, 使原子扩散更加容易, 同时高能粒子轰击作用也抑制了粗大柱状晶的生长, 造成薄膜晶粒减小^[32]。此外, HPPMS 的沉积速率远低于 DCMS, 使到达基片的粒子有足够的时间扩散到合适的晶格位置, 晶界消失, 易形成晶粒细小的薄膜。

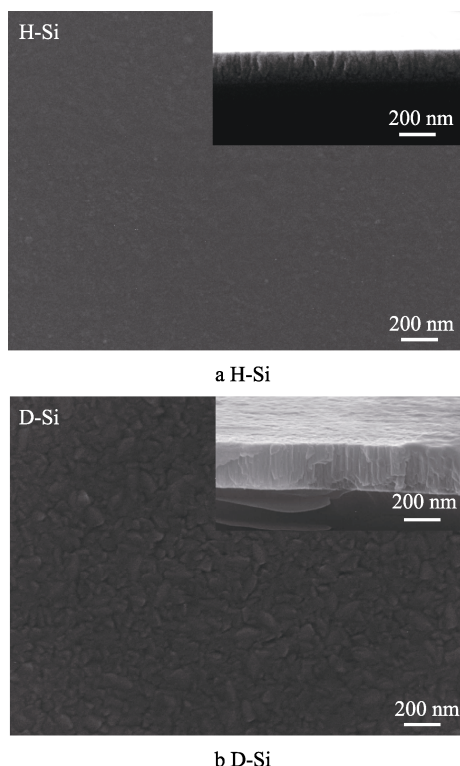


图 9 HPPMS 和 DCMS 技术在 Si 基体表面制备的氧化钛薄膜的 SEM 表面及截面图

Fig.9 Surface and Cross-section micrographs of scanning electron microscope (SEM) of titanium oxide films deposited on Si substrate by HPPMS and DCMS.

2.4 薄膜的纳米硬度

采用纳米压痕仪评价了 D-Si、H-Si、D-SS 和 H-SS 四种薄膜的纳米硬度, 预置压入深度为 50 nm, 所得硬度的结果如图 10 所示。在硅片上, 采用 HPPMS 制备的氧化钛薄膜的硬度大于 DCMS 薄膜。在不锈钢基体也发现了同样的现象。XRD 结果显示, 采用 HPPMS 在 Si 片基体上制备的薄膜金红石含量高。文献证明, 金红石型氧化钛薄膜的硬度大于锐钛矿型氧化钛薄膜^[34], 故高金红石含量导致了薄膜的高硬度。另外, SEM 的结果显示, HPPMS 制备的薄膜表面的

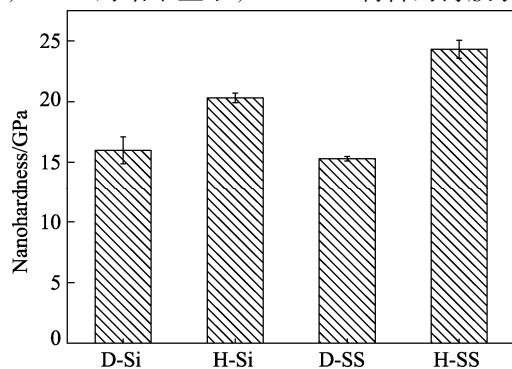


图 10 采用 HPPMS 和 DCMS 在 Si、SS 基体上制备的氧化钛薄膜的纳米硬度

Fig.10 The nanohardness of titanium oxide films deposited on substrates of Si and stainless steel by HPPMS and DCMS

晶粒较 DCMS 的晶粒细小, 导致了 HPPMS 制备的氧化钛薄膜的硬度较大。

3 结论

1) 当 HPPMS 和 DCMS 平均放电功率相同时, HPPMS 比 DCMS 放电等离子体存在较多的 Ti^+ 、 Ti^{2+} 、 Ar^+ , 并且具有较高的离化率和等离子体密度。

2) 采用 HPPMS 和 DCMS 技术均发现, 在不锈钢表面比在硅片表面更易获得纯金红石结构的氧化钛薄膜。在 Si 片表面, 采用 HPPMS 比 DCMS 技术制备的氧化钛薄膜含有更高含量的金红石。

3) 采用 HPPMS 和 DCMS 方法均发现, 在不锈钢表面沉积的薄膜中, Ti^{3+}/Ti^{4+} 比值大于 Si 片表面的薄膜, 说明不锈钢表面的薄膜含有较多的氧缺位。

4) HPPMS 比 DCMS 制备的氧化钛薄膜的晶粒更加细小, 硬度较大, 两者的表面粗糙度没有明显差别。

参考文献:

- [1] HUANG N, YANG P, LENG Y X, et al. Hemocompatibility of Titanium Oxide Films[J]. Biomaterials, 2003, 24(13): 2177-2187.
- [2] LENG Y X, CHEN J Y, YANG P, et al. The Microstructure and Properties of Titanium Dioxide Films Synthesized by Unbalanced Magnetron Sputtering[J]. Nuclear Instruments & Methods in Physics Research, 2007, 257(1/2): 451.
- [3] CHAIYAKUN S, POKAIPIKIT A, LIMSUWAN P, et al. Growth and Characterization of Nanostructured Anatase Phase TiO_2 Thin Films Prepared by DC Reactive Unbalanced Magnetron Sputtering[J]. Applied Physics A, 2009, 95(2): 579-587.
- [4] DING Y, LENG Y, HUANG N, et al. Effects of Microtopographic Patterns on Platelet Adhesion and Activation on Titanium Oxide Surfaces[J]. Journal of Biomedical Materials Research Part A, 2013, 101A(3): 622-632.
- [5] WIGGINS M D, NELSON M C, AITA C R. Phase Development in Sputter Deposited Titanium Dioxide[J]. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum Surfaces, and Films, 1996, 14(3): 772.
- [6] LENG Y X, HUANG N, YANG P, et al. Structure and Properties of Biomedical TiO_2 Films Synthesized by Dual Plasma Deposition[J]. Surface & Coatings Technology, 2002, 156(1): 295-300.
- [7] YIN T L, JING F J, SUN H, et al. Microstructure and Platelet Adhesion Behavior of Titanium Oxide Films Synthesized by Reactive High-power Pulse Magnetron Sputtering[J]. IEEE Transactions on Plasma Science, 2013, 41(8): 1837-1843.
- [8] MAITZ M F, PHAM M T, WIESER E, et al. Blood Compatibility of Titanium Oxides with Various Crystal

- Structure and Element Doping[J]. *Journal of Biomaterials Applications*, 2003, 17(4): 303-319.
- [9] MRÁZ S, SCHNEIDER J M. Structure Evolution of Magnetron Sputtered TiO₂ Thin Films[J]. *Journal of Applied Physics*, 2011, 109(2): 023512.
- [10] AMIN A, KÖHL D, WUTTIG M. The Role of Energetic Ion Bombardment During Growth of TiO₂ Thin Films by Reactive Sputtering[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2010, 43(40): 405303.
- [11] AGNARSSON B, MAGNUS F, TRYGGVASON T K, et al. Rutile TiO₂ Thin Films Grown by Reactive High Power Impulse Magnetron Sputtering[J]. *Thin Solid Films*, 2013, 545(9): 445.
- [12] STRAŇÁK V, QUAAS M, WULFF H, et al. Formation of TiO_x Films Produced by High-power Pulsed Magnetron Sputtering[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2008, 41(5): 055202.
- [13] BOHLMARK J, LATTEMANN M, GUDMUNDSSON J T, et al. The Ion Energy Distributions and Ion Flux Composition from a High Power Impulse Magnetron Sputtering Discharge[J]. *Thin Solid Films*, 2006, 515(4): 1522.
- [14] GUDMUNDSSON J T. Ionized Physical Vapor Deposition (IPVD): Magnetron Sputtering Discharges[J]. *SAO/NASA ADS Physics*, 2008, 100(8): 343.
- [15] JIANG F, ZHANG T F, WU B H, et al. Structure, Mechanical and Corrosion Properties of TiN Films Deposited on Stainless Steel Substrates with Different Inclination Angles by DCMS and HPPMS[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2016, 292: 54—62.
- [16] ALAMI J, SARAOKINOS K, USLU F, et al. On the Phase Formation of Titanium Oxide Films Grown by Reactive High Power Pulsed Magnetron Sputtering[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2009, 42(11): 115204.
- [17] KONSTANTINIDIS S, DAUCHOT J P, HECQ M. Titanium Oxide Thin Films Deposited by High-power Impulse Magnetron Sputtering[J]. *Thin Solid Films*, 2006, 515(3): 1182.
- [18] JING F J, YIN T L, YUKIMURA K, et al. Titanium Film Deposition by High-power Impulse Magnetron Sputtering: Influence of Pulse Duration[J]. *Vacuum*, 2012, 86(12): 2114.
- [19] ALFIER A, BARISON S, FASSINA A, et al. Study on the Correlation between Plasma Electron Temperature and Penetration Depth in Laser Welding Processes[J]. *Physics Procedia*, 2010, 5(4): 429—436.
- [20] CHRISTOU C, BARBER Z H. Ionization of Sputtered Material in a Planar Magnetron Discharge[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum Surfaces and Films*, 2000, 18(6): 2897.
- [21] YUKIMURA K, MIEDA R, AZUMA K, et al. Voltage-Current Characteristics of a High-power Pulsed Sputtering (HPPS) Glow Discharge and Plasma Density Estimation[J]. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research*, 2009, 267(8/9): 1692.
- [22] RTIMI S, GIANNAKIS S, BENSIMON M, et al. Supported TiO₂ Films Deposited at Different Energies: Implications of the Surface Compactness on the Catalytic Kinetics[J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2016, 191: 42-52.
- [23] VALENTE-FELICIANO A M. HIPIMS: A New Generation of Film Deposition Techniques for SRF Applications[C]// *International Conference on RF Superconductivity 2013 16th*, 2013.
- [24] ALAMI J, BOLZ S, SARAOKINOS K. High Power Pulsed Magnetron Sputtering: Fundamentals and Applications[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 483(1): 530.
- [25] SAMUELSSON M, LUNDIN D, JENSEN J, et al. On the Film Density Using High Power Impulse Magnetron Sputtering[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2010, 205(2): 591.
- [26] ANDERS A. Deposition Rates of High Power Impulse Magnetron Sputtering: Physics and Economics[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 2010, 28(4): 783-790.
- [27] EMMERLICH J, MRÁZ S, SNYDERS R, et al. The Physical Reason for the Apparently Low Deposition Rate during High-power Pulsed Magnetron Sputtering[J]. *Vacuum*, 2008, 82(8): 867.
- [28] STIER J C, BENGSTON D N. Technical Change in the North American Forestry Sector: A Review[J]. *Forest Science*, 1992, 38(1): 134-159.
- [29] WICAKSANA D, KOBAYASHI A, KINBARA A. Process Effects on Structural Properties of TiO₂ Thin Films by Reactive Sputtering[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum Surfaces and Films*, 1992, 10(4): 1479.
- [30] SHIMIZU R, IWAYA K, OHSAWA T, et al. Effect of Oxygen Deficiency on SrTiO₃(001) Surface Reconstructions[J]. *Applied Physics Letters*, 2012, 100(26): 263106.
- [31] HASHIMOTO S, TANAKA A. Alteration of Ti2p XPS Spectrum for Titanium Oxide by Low-energy Ar Ion Bombardment[J]. *Surface & Interface Analysis*, 2002, 34(1): 262.
- [32] SARAOKINOS K, WUTTIG M, ALAMI J. Process Characteristics and Film Properties Upon Growth of TiO_x Films by High Power Pulsed Magnetron Sputtering[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2007, 40(7): 2108.
- [33] CHAIYAKUN S, POKAIPISIT A, LIMSUWAN P, et al. Growth and Characterization of Nanostructured Anatase Phase TiO₂ Thin Films Prepared by DC Reactive Unbalanced Magnetron Sputtering[J]. *Applied Physics A*, 2009, 95(2): 579-587.
- [34] WOJCIESZAK D, MAZUR M, INDYKA J, et al. Mechanical and Structural Properties of Titanium Dioxide Deposited by Innovative Magnetron Sputtering Process[J]. *Materials Science-Poland*, 2015, 33(3): 660.