

# 摘要

目前, 能源短缺的问题已经越来越凸显出来, 如何减少建筑能耗也成为人们普遍关注的问题, 节能型镀膜玻璃就是一种可以节省现有能源的建筑材料。同时, 环境的恶化使得人们关注建筑玻璃的环保性能。本文在对 TiN 薄膜的节能机理和 TiO<sub>2</sub> 的自清洁机理作了全面综述的基础上, 提出通过对 TiN 镀膜玻璃进行热处理使其兼具节能和环保性能的设想。

首先以 TiCl<sub>4</sub> 和 NH<sub>3</sub> 为原料, 以 N<sub>2</sub> 为载气和保护气体, 采用常压化学气相沉积法 (APCVD) 在玻璃基板表面制备得到 TiN 薄膜。将制备得到的 TiN 薄膜在空气气氛中热处理, 改变热处理的温度和时间, 制备得到 TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> 薄膜。运用 XRD、FESEM、EDX、电阻测试仪、紫外-可见分光光度计等表征手段研究了热处理温度和时间对 TiN<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 薄膜的结晶性能、表面形貌、表面成分、导电能力、光学性能和自清洁性能的影响。

研究表明, 随着热处理温度的升高, TiN 薄膜的氧化程度逐渐增大, 热处理后生成的薄膜中 N 的含量逐渐减少, O 的含量逐渐升高。O 掺入到 TiN 的晶格结构中, 生成晶格常数较小的 TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> 面心立方结构。薄膜的表面形貌由狭长片状向针状结构转变, 电阻率逐渐升高, 在紫外-可见光区的吸收边逐渐蓝移。当热处理温度上升到 600℃ 时, TiN 薄膜被完全氧化为 TiO<sub>2</sub> 薄膜。同时, 随着薄膜中氧含量的升高, 薄膜对甲基橙溶液的降解率也逐渐增大, 热处理后的薄膜表面呈现出超亲水性, 说明热处理后的薄膜具有自清洁性能。热处理时间对氧化后薄膜的性能有着和热处理温度类似的影响, 热处理时间的延长也会使得 TiN 薄膜的氧化程度的加深, 进而影响热处理后薄膜的性能。

本文还探讨了热处理后生成的 TiN<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 薄膜在高效节能镀膜玻璃领域的应用前景。研究表明, 在合适的工艺条件下, 热处理后的薄膜, 在近红外和中远红外光区都有一定的反射率, 在可见光区有一定的透过率, 可以作为高效节能镀膜玻璃应用。而且此时薄膜在紫外光照射下对甲基橙溶液有一定的降解速率, 同时表面呈现出超亲水性, 说明此时薄膜兼具了自清洁和高效节能两种性能。本文得到的最佳样品的制备工艺条件为: TiN 薄膜的表面热处理温度为 400℃, 热处理时间为 60min。此时的薄膜在近红外光区的反射率可以达到 60%, 在中远红外光区的反射率可以达到 68%, 在可见光区的透过率可以达到 30%, 可以用作高效节能薄膜。在此条件下制备得到的样品表面呈现超亲水性, 经过 180min 的紫外光照射, 薄膜对甲基橙溶液的降解率可以达到 57%, 说明薄膜表面具有自清洁能力。达到了预期的集成高效节能和自清洁性能于一体的目的。

关键词: 节能; 自清洁; TiN<sub>x</sub>O<sub>y</sub>; 热处理

# ABSTRACT

Energy crisis is gaining more and more attention. How to reduce the energy consume in architecture area is also a problem concerned globally. Energy saving coating glass is a kind of architecture materials which can save energy. At the same time, more attentions are also paid on the environmental properties of the architecture glass due to the growing environment pollution. In this study, a method which can combine the energy saving property and environmental property is presented to one coating through the heat treatment of titanium nitride (TiN) coating glass.

In this study, TiN films were deposited on glass substrates by atmospheric pressure chemical vapor deposition using titanium tetrachloride and ammonia as reactants, nitrogen as atmospheric and carrier gas. Afterward, the deposited TiN films were heat treated in air. The temperature and time of the heat treatment were changed and  $\text{TiN}_x\text{O}_y$  films were obtained. The effects of heat treatment temperature and time on the crystallization, surface morphology, electrical resistance, optical properties, photocatalysis and surface hydrophilic of  $\text{TiN}_x\text{O}_y$  film have also been investigated by XRD, FESEM, EDX, resistance tester and optical spectroscopy.

It was found that the oxidation extent of TiN film enhanced with the heat treatment temperature increased. The concentration of N decreased but the concentration of O increased when the temperature increase. O atoms entered the TiN crystal lattice and fcc  $\text{TiN}_x\text{O}_y$  structure with smaller lattice constant appeared. The surface morphology of the heat treated films changed from uniform sheet-like structures to needle-like structures. When the temperature increasing, the electrical resistance of the heat treated films increased. The absorption edge shifted to ultraviolet region accordingly. The TiN film was completely oxidized into  $\text{TiO}_2$  film when the heat treatment temperature was  $600^\circ\text{C}$ . The photocatalytic activity of the heat treated films also increased with the temperature increasing. Furthermore, the heat treated films had surface hydrophilic property which indicated that the heat treated films had self-clean property. The effect of heat treatment time on the properties of heat treated films is similar to the heat treatment temperature.

The potential application of the obtained  $\text{TiN}_x\text{O}_y$  films in energy saving coating area is also discussed. The films obtained under appropriate heat treatment condition had high reflectance in infrared region and some transmittance in visible region. These films also had photocatalytic activity surface hydrophilic property which indicated the films had energy saving and self-clean property at the same time. The optimal film was obtained when the heat treatment temperature was  $400^\circ\text{C}$  and the heat treatment time was 60 min. The reflectance in infrared region of this optimal film was above 60% and the transmittance in visible region was

30%. After 180 min irradiation of ultraviolet light, the degradation rate of the methyl orange solution was 57%. Furthermore, the film had surface hydrophilic property. Therefore, the optimal film combined the energy saving property and self-clean property.

**KEY WORDS: Energy saving, Self-clean, TiN<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Heat treatment**

# 第一章 文献综述

## 1.1 绪论

随着人类科学技术的发展和生产力水平的提高,能源短缺的问题逐渐暴露出来。传统能源如石油、天然气等的日益枯竭,限制了人类的继续发展和进步。解决能源短缺问题,有开源和节流两种方式。但现在还没有发现新的有效实用的替代能源,所以节能问题的重要性就日益增加了。

建筑能耗占能耗总量的五分之一,而在建筑能耗中,有近一半的能量是通过门窗玻璃散失掉的。因此如何减少门窗玻璃的能量损失就具有非常重要的意义。为了减少建筑能耗,减少取暖、制冷和照明的能耗,建筑物的设计和建造,节能型建筑材料、器具和产品都得到了广泛的研究和应用。对于减少热量通过门窗玻璃的耗散,目前较为有效的一种方式是在建筑玻璃表面镀上节能型薄膜,利用节能型薄膜特殊的光学性能,充分利用太阳光和室内黑体辐射产生的热量,达到节能的目的。

这种节能型薄膜玻璃可以分为两类。一类称为低辐射薄膜玻璃,这种玻璃在中远红外光区有较高的反射率,可以在寒冷的季节或地区阻止室内物体的黑体辐射通过门窗耗散,达到保暖的目的。低辐射薄膜主要有两种类型,一种是以电介质/贵金属/电介质为主构成的多层复合薄膜,另一种是以宽禁带半导体为主的单层透明导电薄膜。另一类节能型薄膜玻璃称为阳光控制薄膜玻璃,这种玻璃在近红外光区有较高的反射率,这种玻璃能够反射太阳光中占太阳辐射总能量 50% 的近红外波段。在炎热的季节或地区,能够阻止太阳辐射中的热量通过门窗进入室内,达到隔热的目的,可以减少在炎热的季节或地区制冷设备的能耗。这种阳光控制薄膜的主要结构是氧化物/金属/化合物三层膜结构。

TiN 是一种宽禁带半导体,具有化学稳定性好,电阻率低,机械强度高优点,已经被广泛应用于大规模集成电路,薄膜电阻器等领域。TiN 薄膜具有较好的导电性能,良好的导电能力保证了 TiN 薄膜在中远红外光区能够有较高的反射率。同时 TiN 薄膜在近红外光区也有较高的反射率,在可见光区有一定的透过率。研究表明<sup>[1]</sup>,采用 APCVD 法在薄膜基板表面沉积得到的 TiN 薄膜可以作为兼具隔热和保温两种功能的节能型薄膜使用。在合适的工艺条件下,采用 APCVD 法制备的 TiN 薄膜可以兼具低辐射薄膜和阳光控制薄膜功能。

TiO<sub>2</sub> 薄膜是一种表面超亲水的薄膜,在紫外光区具有较高的吸收率。在光催化、太阳能电池等领域有着广泛的应用前景。锐钛矿结构的 TiO<sub>2</sub> 被认为是目前最有效率的光催化剂<sup>[2-4]</sup>。由于 TiO<sub>2</sub> 特殊的电子能级结构,是 TiO<sub>2</sub> 薄膜表明具有亲水性和自清洁性能。可以设想将 TiN 薄膜在含氧气氛中进行热处理,使其表面生成 TiO<sub>2</sub>,可以在不破坏其高效节能性能的同时,使其表面具有自清洁性能。当这种热处理后薄膜用于高效节能镀膜

玻璃领域时，可以节省清洁擦洗玻璃所需要的人力和物力，还可以达到美化环境、清新空气、改善环境等效果。

基于以上考虑，本文采用常压化学气相沉积法（APCVD）在玻璃基板表面沉积得到 TiN 薄膜，将沉积得到的 TiN 薄膜在空气气氛中进行热处理。改变热处理温度和热处理时间，研究热处理温度和时间对氧化后薄膜的结晶性能、表面形貌、表面成分、导电能力、光学性能、亲水性和光催化性能等的影响。探讨热处理后 TiN 薄膜在高效节能领域应用的可行性，寻求合适的工艺条件，以取得最佳的效果。

## 1.2 节能薄膜玻璃的理论基础和研究现状

节能薄膜玻璃包括低辐射薄膜玻璃和阳光控制薄膜玻璃。两种节能薄膜玻璃有着不同的节能原理和应用区域。图 1.1 为太阳辐射和黑体辐射能量分布图<sup>[5]</sup>。从图中可以看出，太阳辐射的热量有近 50%由波长为 800-2500nm 的近红外波段的辐射携带。在夏季或者日照充足的地区，这部分能量通过建筑门窗的玻璃辐射进入室内，使室内温度上升，增加了制冷设备的负荷和能源消耗。低辐射薄膜玻璃在近红外光区有较高的反射率，采用低辐射薄膜玻璃作为窗玻璃使用时，可以把近红外波段携带的能量阻挡在窗外，维持室内的清凉，节省空调等制冷设备的能源消耗。

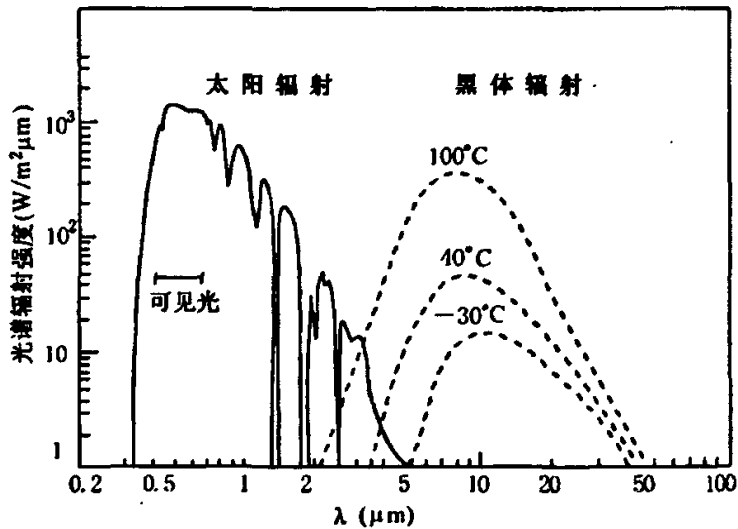


图 1.1 太阳辐射和黑体辐射能量分布示意图

同时，房间内部的取暖设施以及物体也在不停地向外辐射能量，这种辐射成为黑体辐射。图 1.1 也给出了这种黑体辐射分布的范围，在正常的室温范围内，这种黑体辐射主要分布在波长为 2500nm-5000nm 的波段范围内。对于寒冷的冬季或者日照稀少的地区来说，这部分黑体辐射可以提高室内的温度。阳光控制薄膜玻璃在中远红外波段具有较高

的反射率。当采用阳光控制薄膜玻璃作为窗玻璃使用时，阳光控制薄膜可以将室内的黑体辐射反射回室内，提高室内的温度，减少取暖设施的能耗，达到节能的目的。

综上所述，低辐射薄膜玻璃和阳光控制薄膜玻璃是两种应用区域不同的节能薄膜。低辐射薄膜玻璃适用于夏季或者日照充足的低纬度地区，可以起到隔热的作用。而阳光控制薄膜玻璃适用于冬季或者日照稀少的高纬度地区，起到保暖的作用。下面将分别论述这两种不同节能薄膜玻璃的节能原理和研究现状。

### 1.2.1 低辐射薄膜的节能原理和研究现状

低辐射薄膜的节能原理主要来自于其在近红外波段较高的反射率。低辐射膜本质上是一种透明导电薄膜，它在可见光波段有良好的透光性，在近红外光区有很高的反射率，它的光学特性与电学性能密切相关<sup>[6]</sup>。当电磁波射入散射体，由于电磁波的磁场作用，在散射体的表面层，垂直于磁场方向会产生感生电流。这种感生电流形成波源，在感应电流周围连续发出磁场和与其垂直的感生电场。这种向电磁波到来方向辐射的现象就是电磁波的反射。导体中的电子密度由于热的波动而产生稀疏部分，发生使其还原状态的电场。凭借这种电场，电子向密度小的地方移动。但是由于惯性，电子会产生振动，这就是等离子体振动。

由 Drude 理论<sup>[7]</sup>可知，自由电子吸收的最大等离子波长  $\lambda_p$  可用下式表示：

$$\lambda_p = 2\pi c_0 \left( \frac{Ne^2}{\epsilon_0 \epsilon_1 m^*} - \gamma^2 \right)^{-1/2} \quad (1-1)$$

式中，N 是自由电子浓度， $\epsilon_0$ 、 $\epsilon_1$  分别是真空介电常数和薄膜的高频介电常数， $\gamma$  为阻尼系数， $\gamma = e/m^* \mu$ ， $\mu$  为自由载流子迁移率， $m^*$  为导带中自由电子有效质量， $e$  为电子电荷。 $\lambda_p$  对光波起截止作用，位于可见近红外光处。膜对波长较大的波段 ( $\lambda > \lambda_p$ ) 高反射；对波长较小的波段 ( $\lambda < \lambda_p$ ) 高透射。这种低频和高频反射率情况的突变为等离子共振。在光波高频或短波辐射的情况下，由于电场变化太快，等离子体跟不上响应，因此出现对可见光波段的透过。而在低频或长波长辐射情况下，电场变化较慢，等离子体对电场有响应，因此对红外反射的就高。

对于低辐射薄膜而言，其等离子共振点恰好出现在可见光和近红外波段附近。这就使得低辐射薄膜能够在近红外波段有较高的反射率，而在可见光区域有较高的透射率。

低辐射薄膜目前主要分为两大体系：一种是以介质层/功能层/介质层为主的多层复合膜；另一种是以宽禁带半导体 ( $\text{SnO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ ) 为主的单层膜。

介质层/功能层/介质层为主的多层复合低辐射镀膜玻璃已成为目前世界上最为广泛使用的低辐射玻璃，其膜层材料通常采用真空磁控溅射法制得，相比于半导体单层膜，它具有更优异的低辐射性能，辐射率一般小于 0.15，但其设备投入大，原料价格昂贵，生产成本低，难以普及，多用于高档建筑、宾馆和写字楼等。

对于这种复合结构的低辐射薄膜，与玻璃基底直接相附着的一层介质膜一般是金属氧化物膜(如 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 等)或类似的绝缘膜，用来提高银与玻璃表面的附着力，同时兼有调节膜系光学性能和颜色的作用。最外面直接与空气接触的一层介质膜也是金属氧化物膜或类似绝缘膜，它既是减反射膜，也是一层保护膜。在可见光和近红外线、太阳能光谱中起减反射作用，与此同时也保护了银膜层提高了膜系的物化性能<sup>[8-11]</sup>。

处于两层介质膜之间的功能膜一般是采用金、银、铜、铝等金属元素作为该层的材料。由于它决定了整个膜系的辐射率，并直接影响了膜系的透射率和反射率，故在整个复合膜系中起关键作用<sup>[12]</sup>。从生产成本考虑，使用银、铜、铝更为经济些。此外，在金属功能膜与外层介质膜层之间通常还加入一层很薄的金属或合金膜(如Ti或Ni、Cr等)作为遮蔽层<sup>[13]</sup>，其作用是防止银膜层被氧化而损失。

半导体单层低辐射薄膜材料主要为具有可见光高透射、红外光高反射性能的半导体材料。掺杂宽禁带半导体如 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CdO}$ 、 $\text{ZnO}$ 和 $\text{Cd}_2\text{SnO}_4$ 等具有这种性能，得到较为广泛的研究<sup>[14]</sup>。这些材料都属于N型半导体，其载流子浓度N一般为 $10^{18}\sim 10^{20}\text{cm}^{-3}$ ，处于简并或接近简并状态，霍尔迁移率 $\mu_H$ 为 $10\sim 100\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ 左右，由离子化杂质的扩散状况而定，电阻率大约为 $10^{-3}\sim 10^{-4}\Omega\cdot\text{cm}$ ，但如杂质含量超过一定值就会损害膜的结晶性，反而导致载流子浓度N和霍尔迁移率 $\mu_H$ 的减少，电阻率增大，低辐射性能受到破坏<sup>[15]</sup>。

## 1.2.2 阳光控制薄膜的节能原理和研究现状

和低辐射薄膜相仿，阳光控制薄膜玻璃的节能性能主要也是依靠其中远红外波段的高反射率来保证的。根据 Drude 理论还可以知道，对于满足 $\omega > \gamma$  ( $\omega = 2\pi c_0 / \lambda$ ) 的长波高反射膜，红外反射率 $R_R$ 随电阻率 $\rho$ 的减小而增大。另外，在膜的厚度比较小时，方块电阻 $R_s$ 越小，红外反射率 $R_R$ 就越大，并可用近似公式表示为<sup>[16]</sup>：

$$R_R = (1 + 0.0053R_s)^{-2} \quad (1-2)$$

阳光控制薄膜一般都是导电性能良好的薄膜，良好的导电能力能够保证其中远红外光区拥有较高的反射率，从而保证了其阳光控制功能的实现。

阳光控制膜玻璃的膜层可以由单层金属(合金)膜或化合物—金属双层膜组成，但是目前最流行的还是三层膜系，因为它能保证幕墙玻璃获得优良的光学特性，典型的阳光控制低辐射膜系为介质层/金属膜/屏蔽层/化合物<sup>[17]</sup>，一般采用二氧化锡( $\text{SnO}_2$ )作介质膜，正是这层膜的干涉作用使幕墙玻璃能呈现出各种反射色彩。厚度为几十纳米的金属膜，依靠其对近红外线的反射和对可见光的吸收来完成太阳光辐射的控制功能。化合物保护膜，旨在将前述两层膜与大气环境隔离，使所镀膜层具有较好的耐老化性能及抗磨损性能。在单银膜系基础上，增加银膜层的厚度或增加银膜外侧起屏蔽作用的金属膜层的厚度，来达到降低可见光透射比，增加阳光控制功能的目的，适用于夏季炎热的地区使用<sup>[17,18]</sup>。

## 1.3 节能型薄膜玻璃的制备方法

对于节能型薄膜玻璃而言，在玻璃表面镀膜的工艺和方法是很关键的。因为不同的制备方法和工艺参数会影响沉积在玻璃表面薄膜的结晶性能，进而影响沉积在薄膜表面的节能型薄膜的性能。此薄膜的沉积，由于要结合玻璃本体影响以及浮法玻璃生产线的制约，因此不能简单沿用传统的薄膜制备技术，必须加以改进后才能应用于节能镀膜玻璃的制备中。玻璃镀膜技术从二十世纪七十年代开始发展到现在，已经形成了一套成熟完备的技术，主要有离线镀膜技术如真空蒸镀法、溅射法、溶胶-凝胶法，以及在线镀膜技术如喷涂法、电浮法和化学气相沉积法等，其中有些方法离线在线都可以使用。本节将介绍几种比较典型的节能型薄膜玻璃的镀膜方法。

### 1.3.1 喷涂镀膜法 (Spray Coating)

喷涂法镀膜主要原理是将一种或几种可在高温下易分解的有机金属盐溶液的雾化颗粒或有机金属盐粉末，用喷枪将其喷涂于移动的热玻璃表面，有机金属盐在热玻璃表面被迅速汽化，依靠玻璃本身的热量使其分解成金属氧化物并与玻璃表面结合，从而形成一层金属氧化物膜。喷涂法有液相喷涂和粉末喷涂两种。液相喷涂时的喷涂物为有机金属盐的有机溶液，粉末喷涂时的喷涂物料为有机金属粉末。

液相喷涂时，喷涂的雾化介质可用空气、氮气或两者的混合气体。氮气对于热反应可提供更好的反应气氛，但供应气源比空气的成本高得多。有机金属盐的溶剂通常采用二氯甲烷、甲醇、乙酰丙酮、苯丁醇及它们的混合液。一般要求溶剂的溶解度要高、毒性小或无毒以及不易燃烧。但溶剂的选择溶解度与毒性往往成为矛盾，溶剂蒸发会污染工作环境，有效地排除废气容易造成对镀膜环境气流及环境温度的影响，而且，溶剂蒸发所耗的潜热降低了玻璃温度，导致金属盐不能充分热解，形成的薄膜性能不良，反射能力和抗磨损能力不足。另外，在实际生产中溶剂较为易燃，有一定的潜在危险性。美国 PPG 公司和比利时格拉威伯尔公司掌握着较多的也较为先进的技术，日本和西欧等国也采用此法进行在线喷涂。我国在此项技术上也进行过研究和试验，但一直未投入实际应用。

粉末喷涂技术是 30 年代初美国福特公司首先开发成功的。目前只有美国、德国、比利时等少数几个国家的此项技术较为成熟。粉末喷涂时影响膜层质量的工艺参数有：粉末的组成和粒度、送粉量、玻璃镀膜温度、喷涂速度、喷枪运行速度、玻璃拉引速度、喷嘴与玻璃板面之间的距离和角度、喷涂区沿玻璃板运动方向的长度以及收尘装置阀门开度等。只有做到各个工艺参数匹配，才能有效地提高粉料利用率，获得高质量的均匀涂层。用粉末喷涂法生产热反射镀膜玻璃，设备投资少、成本低、操作简单，而且膜层质量好，热反射效果适中，与 CVD 法生产的镀膜玻璃一样，可单独使用，还可进行钢化、热弯、夹层等深加工制作汽车玻璃、装饰玻璃及特种建筑玻璃等。



此外，热喷涂法的喷涂物质也可以是金属化合物，此时通过电磁力将粉状金属化合物撒到玻璃基片表面，在玻璃热的作用下热解而成玻璃表面的金属氧化物涂覆薄膜层。这种方法的优点是可以在平板玻璃生产在线增设涂层装置即可生产镀膜玻璃。因此投资少，产品成本低，改变颜色方便，不生产镀膜玻璃时照样可生产平板透明玻璃；它的缺点是镀膜玻璃的品种性能受到可以采用的金属氧化物的限制，并且只能单层涂覆。所以光学性能不理想，耐久性差，生产工艺受喷液温度、浓度、速度、压力以及排气速度影响，并较难控制。涂覆的颜色也不易控制，环境污染较为严重<sup>[19-22]</sup>。

### 1.3.2 溅射法 (Sputtering)

溅射镀膜法是物理气相沉积法 (PVD) 中的一种。惰性气体在直流高压或高频发生电离，产生辉光放电等离子体，由电离产生的荷能粒子 (如正离子、电子等) 轰击靶材，使靶材表面原子或原子团逸出，逸出的原子在工件的表面形成与靶材成分相同的薄膜。在镀膜玻璃领域中较为典型的溅射技术是真空溅射镀膜法和真空磁控溅射镀膜法<sup>[23-27]</sup>。

从 1880 年起生产镜子，就使用了两极管溅射，经过不断发展形成了今天真空溅射镀膜技术，即在真空条件下电离惰性气体 (如 Ar) 在阳极上加高负电压，一般在 2000-5000 伏之间，惰性气体在电场的作用下产生辉光放电等离子体。此时以金属、金属氧化物、合金作为阴极靶材，气体在电场作用下，电离产生正离子和电子，正离子高速轰击阴极靶材使金属原子溅射到玻璃基片表面形成薄膜。这种生产方法由于成膜速率较低，加工速度缓慢，不适应商业性大规模生产，如今已很少采用这种生产方法。

溅射技术的最新成就是磁控溅射，是建立在气体辉光放电基础上的一种薄膜制备技术，磁控溅射按工作电源的不同可分为直流 (DC) 磁控溅射和射频 (RF) 溅射两种。真空溅射系统的主要缺点是溅射速率较低，特别是阴极溅射，因为它在放电过程中只有 0.3~0.5% 的气体分子被电离。为了在低气压下进行高速溅射，必须有效的提高气体的离化率。磁控溅射由于引入了正交电磁场，使离化率提高到 5~6%，于是溅射速率比三极溅射提高十倍左右。对许多材料，溅射速率达到了电子束的蒸发速率。美国 Aicro 公司在七十年代中期发明并采用了平面磁控电子阴极真空镀膜技术，引起了世界玻璃工业界瞩目。德国利伯德公司 (LH 公司) 也研究并发展了类似的方法。磁控溅射技术目前在镀膜玻璃的大批量生产中被广泛应用。

该技术的主要优点有：具有很高的镀膜速度，与直流溅射相比，提高了 30-100 倍。适用于多种涂覆材料，包括各种合金及化合物。适用于各种不同的基材和形状，如曲面、塑料、瓷、金属。镀膜基材尺寸可以大到 3.2×6 米。工艺重复性好，可控性好。但是磁控溅射存在三个问题：第一，不能直接地实现强磁性材料的低温高速溅射，因为几乎所有磁通都通过磁性靶子，所以在靶面附近不能外加强磁场，如果一定要在强磁性材料上镀膜，可以预先使强磁性材料达到磁饱和，这样磁力线也能穿过，同样能达到磁控的目的；第二，绝缘靶会使基板温度上升；第三，靶子的利用率低 (约 30%)，这是由于靶

子侵蚀不均匀的原因；第四，就是设备昂贵，投入大，生产成本低。

### 1.3.3 真空蒸镀法 (Vacuum Evaporation)

真空蒸镀法是在真空条件下，把金属合金或金属氧化物加热使其分子蒸发并沉积到玻璃表面，形成涂覆薄膜。这种方法发展较早，设备造价低廉，工艺操作简便，技术难度小，成本较低，但存在一些缺点：一是薄膜的品种受到可蒸发材料的限制；二是进行大面积的玻璃镀膜需要多个蒸发源，这样薄膜的均匀性比较难控制，成品的光学性能和膜的稳定性都不尽如人意，特别是膜层与玻璃基板间的附着很不牢固，产品使用寿命短。不适应商业性大规模生产，如今已很少采用这种生产方法。

### 1.3.4 电浮法镀膜 (Electro Float)

电浮法技术最先由英国 Pilkington 公司研发成功的，其镀膜原理是在浮法玻璃生产线的锡槽内，玻璃温度为 700-900°C 的区域，由浸润在电极与玻璃表面之间的金属或合金熔体所提供的金属离子在一定的电流作用下迁移到玻璃表面，聚集成金属胶态所致。由于电浮法采用的是电化学作用的原理，金属离子渗透后再还原为金属，渗入深度有限，一般为 2-15 $\mu\text{m}$ ，相对金属氧化物或非金属涂层来说，其金属膜层较软。故镀膜玻璃的耐久性、耐磨性较差，一般不能单独使用，只能用在夹层玻璃和中空玻璃的内表层。目前使用电浮法技术的国家已不多。作为单层镀膜已被其它方法取代。但是利用电浮法金属膜作为底层薄膜的复合膜镀膜技术仍在被继续研究。

### 1.3.5 溶胶-凝胶法 (Sol-Gel)

溶胶-凝胶法 (Sol-Gel 法) 是在常温下把无机盐或者金属醇盐溶液溶于溶剂 (水或有机液体)，通过在溶剂内发生水解或醇解作用，反应生成物缩合聚集形成溶胶，当玻璃浸渍溶胶后，先在玻璃上形成凝胶，然后再送到热处理炉保温一段时间，控制温度在 350-400°C 范围，无机盐或有机金属盐就转变成为金属氧化物薄膜，形成涂覆薄膜。由于元素周期表中的大部分元素都能制成醇盐，故醇盐溶胶-凝胶法镀膜的应用范围很广。目前，Sol-Gel 法工艺主要是制造金属氧化物薄膜<sup>[19,28]</sup>。虽然这个方法具有制品均匀度高、纯度高、反应过程容易控制等优点，但是它同时也具有成本高、处理时间长、制品易开裂以及无法实现工业化连续生产等不足，因此主要用于实验室样品的制备，在实际生产中应用不多。

### 1.3.6 化学气相沉积法 (Chemical Vapor Deposition)

从上个世纪六十年代开始,随着浮法玻璃生产技术的迅速普及,为离线玻璃镀膜提供了大量的优质原片,也为在线沉积各种薄膜提供了良好的条件,因此各种玻璃镀膜技术迅速发展。在浮法玻璃生产线的锡槽和退火窑内,新成形的移动的热玻璃带表面是清洁的,不需要离线镀膜的运输、前处理程序和加热或真空等工序,其特定的气氛和温度为大批量、低成本生产镀膜玻璃提供了良好的基础。可利用的优越条件使得浮法在线玻璃镀膜引人注目,相继出现了电浮法、热喷涂和化学气相沉积等技术。由于在线 CVD 法制得的低辐射玻璃<sup>[29,30]</sup>膜层均匀,热稳定性好,可像普通浮法玻璃那样进行清洗、热弯、钢化、中空和夹层,热弯或钢化后膜面也不会变化,可以在大气环境下单片使用,存储时间不受限制,且生产过程简单,成本低廉,产品规格丰富多样,生产效率高,耗能低,污染相对较少,因此市场竞争优势较明显,成为各大公司竞相开发和引进的技术之一。

所谓在线CVD法镀膜技术就是指在浮法玻璃生产在线利用洁净的、高温的、高速牵引的浮法玻璃为基板,将镀膜气体引入反应器,在玻璃基板表面经过沉积、扩散、成膜、解析四个CVD反应过程进行镀膜。镀膜实施部位可以在浮法玻璃生产线的锡槽、过渡辊合或退火窑前端,反应温度在400~700℃之间。

在线CVD法生产的低辐射镀膜玻璃由于其外形美观,控光能力强,已成为现代建筑中不可缺少的、具有独特性能的建筑材料,其投入少、产品附加值高,生产方式灵活。另外,在线镀膜法适应范围广,可用半连续、连续生产过程,能在垂直引上、水平压延、平拉及浮法生产线中实现在线生产。对于陷入困境的玻璃企业来说,利用在线镀膜技术生产具有优良光学性能的镀膜玻璃是企业摆脱困境的有效途径。可以预见,在当今节能要求越来越高的时代,会有更多的工厂利用在线镀膜技术大规模地生产出品种繁多的隔热和遮阳玻璃,以满足建筑物节能和装饰业的需要。

## 1.4 高效节能用 TiN 薄膜的节能原理和制备方法

如前所述,在现有的两类节能型薄膜玻璃中。低辐射薄膜玻璃主要应用于炎热的夏季或者日照充足的低纬度地区,而阳光控制薄膜玻璃主要应用于寒冷的冬季或者日照稀少的高纬度地区。对于夏季炎热冬季寒冷的中纬度地区来说,需要一种可以兼具低辐射薄膜玻璃和阳光控制薄膜玻璃两种功能的新型节能薄膜。这种新型的薄膜需要同时在近红外光区和中远红外光区都有较高的反射率,同时在可见光区有一定的透射率。这样就能够集成低辐射薄膜玻璃和阳光控制薄膜玻璃的功能于一体。达到对阳光辐射和黑体辐射有选择地吸收和反射,在中纬度地区夏季隔热,冬季保暖的目的。TiN 薄膜就是这种可以兼具低辐射功能和阳光控制功能于一体的薄膜,可以应用于高效节能领域。Zhao GL 等<sup>[1]</sup>人采用 APCVD 法制备在玻璃基板上制备得到 TiN 薄膜并发现 TiN 薄膜可以作为高效节能薄膜使用。G. B. Smith 等人也采用磁控溅射法制备得到的 TiN 薄膜,认为 TiN 薄

膜可以用于阳光控制镀膜玻璃领域<sup>[31]</sup>。

### 1.4.1 高效节能用 TiN 薄膜的节能原理

氮化钛是属于难熔的过渡金属氮化物家族中的一员，由金属键、离子键和共价键混合组成的。其中氮的 P 轨道能级低于费米能级，这将导致自由电子的运动有些类似于在金属的 d 轨道上的电子运动。因而氮化钛薄膜既带有共价化合物的高熔点、高硬度、良好的热力稳定性以及耐腐蚀性等特点，又具备金属所特有的良好热导性和电导性。氮化钛具有极高的熔点、硬度、以及很好的耐腐蚀性和牢固性，它的电导性和热导性都近似于纯金属。一般的氮化钛呈现为金色，但会随着氮化钛中的化学计量比的不同有一定的变化<sup>[32,33]</sup>。

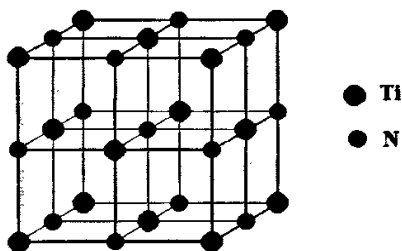


图 1.2 TiN 的晶体结构示意图

图 1.2 为 TiN 的晶体结构示意图，从图中可以看出，TiN 具有面心立方结构，其中 Ti 原子占据面心立方的晶格位置，N 原子占据八面体间隙位置。氮化钛是由金属键、离子键和共价键混合结合而成的。其中氮的 p 轨道能级低于费米能级，这将导致自由电子的运动有些类似于在金属的 d 轨道上的电子运动。N<sub>p</sub>-Ti<sub>d</sub> 电子轨道杂化是 Ti 原子分散的 s 轨道电子转移到 N 原子受束缚的 p 轨道上面，延伸出来的 Ti 的 d 轨道上的电子会向外转移到由 N<sub>p</sub>-Ti<sub>d</sub> 杂化形成的键态上。因而氮化钛的电导性和热导性类似于金属，即有良好的电导性。块体材料的电阻率一般为 22μΩ·cm，而薄膜的电阻率随生长条件不同变化范围很大。电阻率随成分、反应气体流量和分压变化而变化，在 N/Ti 比接近符合化学计量比时，电阻率出现极小值，氮化钛薄膜电阻率的最小值一般都低于纯钛膜的电阻率。

氮化钛薄膜的光学特性可归纳为两点：红外区的高反射和可见区的吸收<sup>[34]</sup>。根据分态密度和原子选择定则，解释了氮化钛膜层的这一特性：能隙小，反射曲线呈 Drude 特性，也可用带内的跃迁来解释，因为能隙只有 2.5eV，说明全是带内跃迁，这种跃迁可认为是发生在费米能级以下 2.5eV、数量较高的 p 态和位于 E<sub>F</sub> 的 d 态之间。

对于透明导电膜，它在可见光区有良好的透光性，对红外光有很高的反射率，并且它的光学特性与电学性能密切相关。Drude<sup>[35]</sup>提出了在一定光谱范围内能够很好地描述金属和掺杂半导体光学性能的电子云光谱响应模型。该模型可以分为如下三个光区来描述：

吸收—反射区：入射光波具有很低的频率，在每个交变电场的半周期电子受到很多次碰撞，导致电子在电场方向产生一个净速度和高吸收。极化的电子云屏蔽掉外电场并反射入射光波。这就是透明导电薄膜在中远红外区高反射的本质。

高反射和低吸收区：入射光波频率的大幅增加就意味着在单个电子遭受两次随机散射期间入射光场改变了许多次方向，那么散射机制对光场中电子响应的影响将很小，此时电子的行为主要表现为自由电子气。这就意味着电子的惯性行为导致在光场和电子速度之间出现了延时，表现为低吸收，这就是许多透明导电薄膜表现出来的所谓驰豫区。极化的电子云依然会屏蔽掉外电场，所以反射较高。对应于薄膜近红外光区的反射性能。

低吸收—低反射区：当入射光波频率进一步增加，电子的惯性根本就阻止了它们对交变电场的回应。在等离子共振频率  $\omega_p$  点（它正比于电子密度的平方根），反射率迅速减小。就是薄膜的低吸收和低反射区。即使是较厚的薄膜样品在这一光区也是透明的。

TiN 薄膜的节能原理就是来自于其特殊的光学性能和电学性能，即红外区的高反射和可见光区的高吸收。因为在近红外光区有较高的反射率，能够保证其低辐射性能。因为 TiN 良好的导电能力，在中远红外光区也有很高的反射率，能够保证其阳光控制性能，同时因为 TiN 薄膜在可见光区有较高的吸收，可以保证其在可见光区有较高的透过，在作为窗玻璃使用时候可以保证室内的采光。

## 1.4.2 TiN 薄膜的制备方法

目前在玻璃基板表面制备 TiN 薄膜的方法主要有物理气相沉积法（PVD）和化学气相沉积法（CVD）两种。PVD 法制备的 TiN 薄膜相对而言结构均匀单一，纯度较高。但 PVD 法有设备复杂，成本高，生长速率低等不利之处。而 CVD 法制备的 TiN 薄膜，其膜的质量与沉积条件（基板温度、气压、流量、激发功率等）密切相关。成膜设备简单、操作容易、成本低、易大面积成膜。

**磁控溅射法（Magnetron Sputtering）**：磁控溅射是利用磁场改变电子的运动方向，束缚和延长电子的运动轨迹（即磁控管模式），从而提高了电子对工作气体的电力几率和有效的利用电子的能量。因此在形成形成高密度等离子体的异常辉光放电中正离子对靶材轰击所引起的靶材溅射更加有效，同时受正交电磁场束缚的电子只能在其能量将要耗尽时才能沉积在衬底上。其结果是导致轰击衬底的高能电子的减少和轰击靶材的高能离子的增多，使磁控溅射镀膜具备了“低温”、“高速”两大特点。磁控溅射镀膜装置总是需要在溅射靶上加一负电压，因而只能溅射良导体，而不能制备绝缘体。为了提高对电子的束缚效应，磁控溅射装置应当尽可能满足磁场和电场相互正交和利用磁力线及电极封闭等离子体的两个主要条件。由于束缚效应的作用，磁控溅射的放电电压和气压都比较低，通常分别为 500~600V 和  $10^{-1}$  Pa。

**等离子增强化学气相沉积法（PECVD）**：等离子体增强化学气相沉积技术是沉积 TiN 薄膜的技术之一。它是指在低真空条件下，利用  $N_2$ 、 $NH_3$ ，通过射频电场而产生辉光放

电形成等离子体，以增强化学反应，降低沉积温度，从而低温沉积在一般条件下需高温才能沉积的薄膜。在辉光放电的低温等离子体内，“电子气”的温度比普通气体分子的平均温度高10~100倍，而这时的电子能量足以使气体分子键断裂并导致化学活性粒子(活化分子、离子、原子等基团)的产生，使本需要在高温下进行的化学反应由于反应气体的电启动能而大大降低了反应温度，所产生的活化分子、原子基团之间经过相互反应最终沉积生成薄膜。这种过程称之为等离子增强化学气相沉积。

**常压化学气相沉积法 (APCVD):** 常压化学气相沉积法是最早研发的CVD系统。在大气压环境下操作，APCVD技术主要是利用含有薄膜元素的一种或几种气相化合物或单质在衬底表面上进行化学反应生成薄膜的方法。其薄膜形成的基本过程包括气体扩散、反应气体在衬底表面的吸附、表面反应、成核和生长以及气体解吸、扩散挥发等步骤。CVD内的输运性质(包括热、质量及动量输运)、气流的性质(包括运动速度、压力分布、气体加热、启动方式等)、基板种类、表面状态、温度分布状态等都影响薄膜的组成、结构、形态与性能。由于可以在大气压环境下操作，适合于大批量、连续生产。

### 1.5 自清洁薄膜的理论基础

TiO<sub>2</sub> 因为其良好的光催化性能和表面亲水性，是目前应用最为广泛的自清洁薄膜。自然界中，当在相对低的温度下、没有掺杂的前驱体或没有进行球磨时制备样品中，二氧化钛以三种同质异相结构：板钛矿(Brookite)、锐钛矿(Anatase)及金红石(Rutile)存在<sup>[36]</sup>，并且它们均是短程有序的。尽管目前已发现板钛矿结构存在于二氧化钛薄膜中<sup>[37-40]</sup>，但是在二氧化钛中具有光致特性的，主要是锐钛矿和金红石两种结构。无论是板钛矿、锐钛矿还是金红石都是呈八面体结构形式，了解分析构成这些八面体的键长有助于理解这些材料的微观性质。三种晶型结构、氧原子和钛原子的位置坐标及晶格常数分别如图 1.3 所示。从图 1.3 可看到：虽然 TiO<sub>2</sub> 的板钛矿、锐钛矿和金红石三种结构均呈八面体结构。板钛矿结构中，原子的近程分布可认为是一个扭歪的八面体结构，其中钛原子近似位于单元的中心，氧原子位于结构单元的各顶点，每个氧原子和钛原子之间具有不同的键长；每个八面体有三条共享边，一条决定晶体沿[100]方向的分布，另两条决定沿[001]方向的分布。

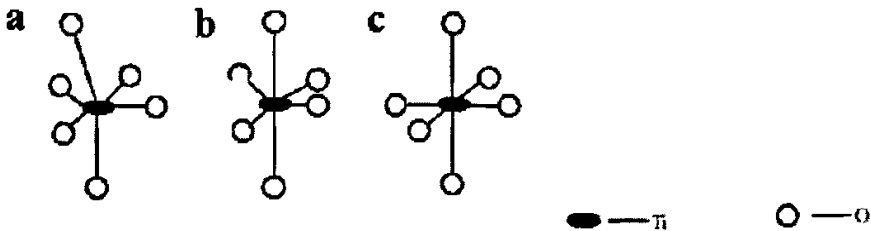


图 1.3 TiO<sub>2</sub> 的三种同质异相

a) 板钛矿(Brookite); b) 金红石 (Rutile); c) 锐钛矿 (Anatase)

与板钛矿相比，锐钛矿具有更高的对称性，是一个典型的八面体结构(图 1.3(b)) 该结构中钛原子位于结构单元的中心位置，而氧原子则位于各顶点处，氧原子和钛原子间有两种不同的键长。锐钛矿结构中有四条共享边，它们决定了晶格图形的对称轴 a 和 b 金红石则是一个四面体的晶格结构形式(图 1.3(c))，钛原子位于结构单元的中心，而氧原子则位于单元的顶点位置，与锐钛矿结构一样，氧原子和钛原子间有两种不同的键长。与板钛矿和锐钛矿结构相比，金红石具有更高的对称性，有两条共享边，其密度也最大，为  $4.26\text{g/cm}^3$  [41]。

$\text{TiO}_2$ ，因为其优良的电子结构和光电转化特性，具有超亲水、自清洁和光催化性能。是一种在太阳能电池、光催化、自洁、抗菌等领域有着广泛应用的功能材料。对于作为窗玻璃使用的节能薄膜玻璃而言，如果能够在薄膜表面生成一层  $\text{TiO}_2$  薄膜，则可以使玻璃窗同时具备高效节能和自清洁的性能，节省清洁玻璃所需要的人力物力。除了自洁之外，这种薄膜玻璃还具备防雾、防露等性能，是一种节能环保的优良建筑材料。

超亲水作用是光照条件  $\text{TiO}_2$  表面水的接触角不断减小并最终变为完全浸润的一种现象。这种光致亲水性机理示意图如图 1.2 所示。其作用原理是由于光生空穴迁移至表面后与  $\text{TiO}_2$  表面上的桥位氧发生反应，使  $\text{Ti-O}$  键断裂形成氧空位，吸附水与氧空位反应形成氢氧基  $-\text{OH}$ ，同时光生电子与氧空位处的  $\text{Ti}^{4+}$  反应形成  $\text{Ti}^{3+}$ ， $\text{Ti}^{3+}$  和  $-\text{OH}$  都有很好的吸附水的能力，从而在局部形成一亲水区域，进而在宏观上薄膜表现出亲水性，也就是说， $\text{TiO}_2$  薄膜的亲水性是由于在紫外光照射下表面结构发生变化所致。利用  $\text{TiO}_2$  表面的超亲水性可使其表面具有防污、防雾、易洗、易干等特性，由此可以制成防雾玻璃。

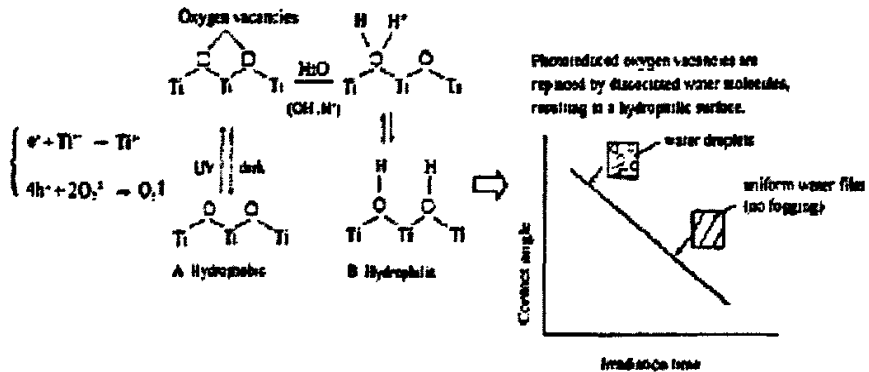


图 1.4  $\text{TiO}_2$  薄膜光致亲水原理示意图

半导体的光催化性质与其能带结构是分不开的。半导体的能带结构通常是由一个充满电子的最高占有能带（价带）和一个最低空能带（导带）构成，他们之间的区域称为禁带。禁带是一个不连续区域，当半导体被能量大于其禁带宽度的光子照射时，价带上的电子被激发跃迁到导带形成导带电子，并在价带上生成空穴，从而在价带与导带间形成高活性的电子-空穴对。该电子-空穴对在半导体中形成较强的氧化-还原体系，当其迁

移至半导体表面后可将吸附在半导体表面上的有机物氧化或还原。半导体的光吸收阈值  $\lambda_g$  与禁带宽度  $E_g$  的关系如下:

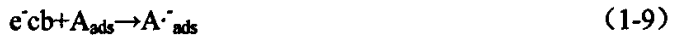
$$\lambda_g = 1240/E_g (\text{eV}) \quad (1-3)$$

由于光催化半导体都是宽带半导体, 其吸收波长阈值都在紫外光区域, 如锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  的带宽为 3.2eV, 其吸收波长小于 387.5nm<sup>[42,43]</sup>, 当  $\text{TiO}_2$  受到波长小于 387.5nm 的紫外光照射时, 价带上的电子跃迁到导带上, 形成空穴-电子对; 而金红石结构的带宽为 3.0eV, 其吸收边为 413nm。研究发现: 在绝大多数情况下, 锐钛矿结构比金红石结构具有更高的光催化活性。

如前所述: 当能量大于  $\text{TiO}_2$  禁带宽度的光照射半导体时, 光激发价带电子跃迁到导带形成导带电子( $e^-_{cb}$ ), 同时在价带形成空穴( $h^+_{vb}$ )。电子和空穴在电场作用下或通过扩散方式迁移至  $\text{TiO}_2$  表面, 与吸附在  $\text{TiO}_2$  催化剂粒子表面上的物质发生氧化-还原反应, 或者被表面晶格缺陷俘获形成捕获空穴(当然空穴和电子在催化剂粒子内部或表面也有可能重新复合)。空穴同吸附在催化剂粒子表面的 OH-或  $\text{H}_2\text{O}$  发生作用生成  $\text{HO}\cdot$ ,  $\text{HO}\cdot$  是一种活性很高的粒子, 是光催化反应体系中主要的氧化剂, 可对多种有机物无选择性地氧化甚至矿化。光生电子还可能与  $\text{O}_2$  发生作用生成  $\text{HO}_2\cdot$  和  $\text{O}_2^{\cdot-}$  等活性氧, 这些活性氧自由基也能参与氧化还原反应。该过程如下反应表达式<sup>[43-50]</sup>:



$\text{HO}\cdot_{\text{ads}}$  能与电子给体作用将之氧化,  $e^-_{cb}$  能够与电子受体作用将之还原, 同时  $h^+_{vb}$  也能够直接与有机物作用将之氧化:



电子受体也可以是其它易于氧化的金属离子(如 Cr), 此时表达式为:



光催化反应的量子效率低( $\sim 10^{-2}$ )是其难以实用化的最为关键因素之一。光催化反应的量子效率取决于光生载流子的复合几率, 而载流子复合过程则主要取决于: 一是载流子在催化剂表面的俘获过程; 二是表面电荷迁移过程。增加载流子的俘获或提高表面电荷迁移速率可以有效抑制光生电子与空穴的复合, 从而增加光催化反应的量子效率。因为锐钛矿结构  $\text{TiO}_2$  的禁带宽度为 3.2eV, 使其只能响应波长小于 385.2nm 的紫外光。在太阳辐射中, 紫外光的含量较少(仅占 4%), 为了提高  $\text{TiO}_2$  的光催化效率, 使其吸收边从紫外光区移动到红外光区, 有机染料敏化、复合半导体、金属沉积和金属离子修饰等方



法都被采用。Asahi 等人研究发现, 将  $\text{TiO}_2$  用 N 进行掺杂, 可以使其禁带宽度变窄, 吸收边红移到可见光区, 这样就能提高  $\text{TiO}_2$  薄膜对太阳辐射的吸收效率, 进而大大增加了  $\text{TiO}_2$  的光催化能力。

因为  $\text{TiO}_2$  薄膜同时具有表面超亲水性和光催化能力, 这就使得  $\text{TiO}_2$  薄膜具有自清洁的性能。可以设想, 将  $\text{TiO}_2$  薄膜镀在建筑玻璃表面。通过玻璃表面  $\text{TiO}_2$  薄膜的光催化能力分解附着在玻璃上的有机物, 并通过表面的亲水性将分解后的有机物冲洗下去, 达到自清洁的效果。这种表面附有  $\text{TiO}_2$  的玻璃还具有防雾和防露的效果。

## 1.6 $\text{TiO}_2$ 薄膜的制备方法

### 1.6.1 物理气相沉积法 (Physical Vapor Deposition, PVD)

物理气相沉积(PVD)是薄膜制备的常用技术, 与化学气相沉积法(沉积粒子来源于化合物的气相分解反应)相比, PVD 的沉积温度较低, 不易引起基底的变形与开裂以及薄膜性能的下降。 $\text{TiO}_2$  薄膜可以通过电子束蒸发、活化反应蒸发、离子束溅射、离子束团束(ICB)技术、直流/交流反应磁控溅射、高频反应溅射、分子束外延等物理气相沉积的方法制备。其中反应磁控溅射金属 Ti 靶的方法, 能制备出具有较高折射率的高质量的  $\text{TiO}_2$  薄膜, 其制备工艺稳定、制备条件易于控制, 能够在建筑玻璃等大规模生产中得到应用。

除磁控溅射之外, 可以用于制备  $\text{TiO}_2$  薄膜的物理气相沉积法还包括脉冲激光沉积法(Pulsed Laser Deposition, PLD)和活化反应蒸发法(Active Reactive Vaporation, ARV)等。

### 1.6.2 溶胶-凝胶法 (Sol-Gel)

溶胶-凝胶法制备薄膜时, 先将金属有机醇盐或无机盐进行水解、聚合, 形成金属盐溶液或溶胶, 然后用提拉法、旋涂法或喷涂法等将溶胶/溶液均匀涂覆于基板上形成多孔、疏松的干凝胶膜, 最后再进行干燥、固化及热处理即可形成致密的薄膜。用溶胶-凝胶技术制备  $\text{TiO}_2$  薄膜常用的含钛的前驱体主要是钛醇盐, 如钛酸四丁酯  $\text{Ti}(\text{O}-\text{Bu})_4$ 、 $\text{TiCl}_4$ 、 $\text{TiCl}_3$  和  $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$  等, 催化剂常用无机酸, 如硝酸、盐酸。先将钛酸四丁酯与有机溶剂如异丙醇或乙醇等混合均匀, 在不断搅拌下将混合溶液滴加到含适量酸的水中, 形成透明的  $\text{TiO}_2$  的胶体。醇溶液中的钛醇盐首先被加入的水水解, 然后水解醇盐通过羟基缩合, 再进一步发生交联、支化从而形成聚合物。聚合物的大小和支化度以及交联度对凝胶和最终二氧化钛薄膜的孔隙、比表面积、孔体积、孔径分布和凝胶在焙烧时的热稳定性都有很大的影响。一般地, 如果凝胶聚合物链的支化和交联程度显著, 那么结构就很牢固。如果凝胶聚合物链的支化和交联程度不高, 结构就脆弱, 在焙烧时很容易破碎, 比表面积也较小。聚合物的支化程度以及凝胶中胶体的团聚情况则是由水解和缩合的相对反应速率决定的。如果水解比缩合速度稍慢, 则会形成长高度支化的聚合物链; 如果水解和

缩合的速度相当,那么聚合物的链较短,且支化和交联度不大;如果缩合速度小于水解速度,钛离子紧紧地结合在一起,结果形成氢氧化物沉淀。当将基板浸入溶胶/溶液时,由于毛细管力的作用,溶胶颗粒沉积在基板上。当基板从溶胶中移走后,水/醇的蒸发使溶胶浓缩,与此同时,颗粒间出现胶凝。在干燥阶段,凝胶孔隙中的溶剂被除去,孔内形成液-气接口,伴随的表面张力使得凝胶孔结构坍塌;与此同时,胶凝过程继续进行,由于凝胶层的收缩也会使孔坍塌。直至凝胶网络坍塌而形成膜,最后在焙烧后形成氧化物薄膜。

溶胶-凝胶法是最常用的制膜技术,具有纯度高、均匀性好、合成温度低、反应条件易于控制及可实现化学计量比等优点。但技术难度大,膜厚不容易控制,并且在薄膜干燥过程中容易出现龟裂现象。

### 1.6.3 通过 TiN 的热处理制备 TiO<sub>2</sub> 薄膜

将 TiN 薄膜在含氧气氛中进行退火处理后, TiN 薄膜将会发生氧化,反应方程如下:



在反应过程中, O 原子将取代 TiN 薄膜中 N 原子的位置,形成 TiN<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 结构。因为 N 原子和 O 原子晶格常数相差较小,故这种取代不会造成晶格的严重畸变。取代 N 原子的 O 原子数量取决于反应温度、反应时间等工艺参数。Hong-Ying Chen 等人将 TiN 薄膜在空气中进行退火处理并研究了 TiN 薄膜的氧化过程,研究表明,在退火温度为 600°C 时, TiN 薄膜开始氧化,而在 800°C 时,薄膜表面被完全氧化为 TiO<sub>2</sub><sup>[51]</sup>。Fu-Hsing Lu 等人也将 TiN 薄膜在氮气流中进行退火处理,研究氮气流中混入的少量氧气对退火过程的影响,在退火温度为 700°C 时,经退火处理的样品的 XRD 图谱中开始出现金红石相的 TiO<sub>2</sub> 峰,在退火温度为 1100°C 时,样品表面被完全氧化, XRD 图谱中 TiN 峰完全消失<sup>[52]</sup>。根据这些研究结果,我们可以通过控制反应温度来控制 TiN 的氧化程度,达到对 TiN 薄膜进行表面修饰的目的。

Asahi 等人<sup>[53]</sup>研究发现,在 N 原子掺杂 TiO<sub>2</sub> 的过程中, N<sub>2p</sub> 电子能级和 O<sub>2p</sub> 电子能级将发生重迭,导致禁带宽度变窄。可以推论在用 O 原子掺杂 TiN 的过程中,因为 O 原子的掺入将发生电子能带的重迭,禁带宽度变窄。但当掺入的 O 原子达到一定数量之后,继续掺入将会导致重迭能带的逐渐减少,禁带宽度也将随之逐渐变宽。S. H. Mohamed 等人采用磁控溅射的方法制备得到 TiN<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 薄膜<sup>[54]</sup>,并在不同气氛中对薄膜进行退火处理,发现在空气气氛中,薄膜的禁带宽度随着退火温度的升高而逐渐增加。这主要是由于 N 原子被 O 原子取代,电子能级交迭的部分减少,故禁带宽度增加。因为 O 的掺入将对薄膜的禁带宽度和反射光谱发生影响,故可以通过控制掺入的 O 原子的数量对薄膜的光电性能加以控制。而 O 原子的掺入量可以通过工艺参数来加以控制。

## 1.7 课题的提出

如前所述,随着能源短缺问题的逐渐暴露,建筑节能问题受到越来越多的关注,新型环保的节能型建筑材料的研究也逐渐深入。TiN 薄膜,因为其特殊的电子结构,在近红外光区和中远红外光区都有较高的反射率,是一种优良的高效节能型薄膜。同时,玻璃是一种极为重要的建筑材料,在新型建筑中玻璃得到越来越广泛的采用,很多建筑甚至采用了全玻璃幕墙。对于这些玻璃的清洁,就需要耗费越来越多的人力和物力。如果能够在玻璃表面镀上一层具有自清洁能力的薄膜,就可以达到美化环境、清新空气、改善环境等效果。

将 TiN 薄膜在含氧气氛中进行热处理, TiN 薄膜会被氧化生成  $\text{TiO}_2$ 。 $\text{TiO}_2$  是一种良好的催化剂,可以降解很多的有机物分子。因为其特殊的电子结构,  $\text{TiO}_2$  还有特殊的光致亲水性能。良好的光催化能力和表面的超亲水性,就会使得涂敷有  $\text{TiO}_2$  薄膜的玻璃就能达到自清洁的效果。改变 TiN 热处理的温度和时间,可以控制 TiN 薄膜氧化的程度。在合适的工艺条件下,可以得到 N 掺杂的  $\text{TiO}_2$  薄膜。N 的掺入使可以降低  $\text{TiO}_2$  的禁带宽度,将  $\text{TiO}_2$  的吸收边从紫外光区移动到可见光区,这样可以大大提高镀膜玻璃的光催化效率。本文设想,在适当的工艺条件下,可以制备得到兼具低辐射、阳光控制和自清洁性能于一身的新型高效节能型薄膜玻璃。

考虑到和玻璃浮法生产线的结合,本文采用常压化学气相沉积法 (APCVD),利用  $\text{NH}_3$  和  $\text{TiCl}_4$  为原料,在玻璃基板表面制备得到 TiN 薄膜。并将制备得到的 TiN 薄膜在空气气氛中进行热处理,改变热处理的温度和时间,研究热处理条件对 TiN 薄膜表面热处理的影响。并寻求可以制备得到兼具低辐射、阳光控制和自清洁性能于一体的新型高效节能薄膜的合适工艺条件。

## 第二章 样品制备及表征

### 2.1 样品的制备

本文中样品的制备包括两个步骤。先采用  $\text{NH}_3$  和  $\text{TiCl}_4$  为原料，利用 APCVD 法制备得到 TiN 薄膜。再将制备得到的 TiN 薄膜在空气气氛中进行表面热处理，得到氧化后的薄膜，并研究热处理温度及时间对氧化后薄膜性能的影响。

#### 2.1.1 TiN 样品的制备

制备 TiN 薄膜最常用的方法有物理气相沉积法 (PVD) 和化学气相沉积法 (CVD)。这两种方法又根据辅助方式和制备环境的不同分为很多种更加具体的制备方法。基于以下考虑，本文采用常压化学气相沉积法 (APCVD) 在玻璃基板表面制备 TiN 薄膜。

本文的目的是想通过对 TiN 薄膜表面进行热处理，在合适的工艺条件下生成兼具高效节能性能和自清洁性能的薄膜。以便能够广泛应用于建筑玻璃中，达到节能的目的。这就需要制备方法能够紧密地和连续、大规模的玻璃工业生产线联系起来。常压化学气相沉积法可以和玻璃浮法生产线结合起来，还可以利用出炉玻璃的余温作为沉积薄膜的热源进行薄膜的沉积，能够节省能量。和其他制备方法相比，常压化学气相沉积法还具有成膜速度快、能够在较低温度下成膜、装置简单、成本低等优点。

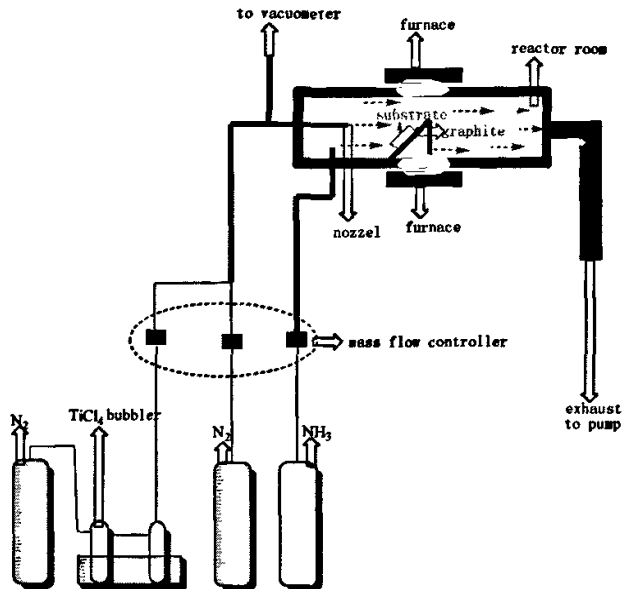


图 2.1 常压化学气相沉积装置示意图

图 2.1 为本文采用的 APCVD 装置示意图, 该装置主要由三个部分构成。

由 2XZ-8B 直联真空泵 (2XZ SERIES DIRECT-DRIVE ROTARY-VANE VACUUM PUMPS, 上海真空泵厂) 和 DDJ-JQ 型电磁真空带充气阀 (上海阀门二厂) 组成的真空系统。其作用主要是为了排除反应室中的杂质气体, 为反应室提供适当的气氛。采用 FB-2h 型复合真空计 (北京真空仪表厂) 和 DZ-2 型皮拉尼规管 (北京兴华真空仪表厂) 来表征系统的真空度。

由三段可控扩散炉 (株洲时代电力机车厂)、直径 60mm 石英管、石墨舟、不锈钢喷头构成的反应系统。

由 D07-7A/ZM 型质量流量计 (北京七星华创有限公司) 和 D08-4C/ZM 型流量显示器 (北京七星华创有限公司) 构成的气体流量和显示系统。其作用是控制沉积过程中气体的流量。

本文用于制备 TiN 薄膜的原料主要有  $\text{NH}_3$ 、 $\text{TiCl}_4$  和  $\text{N}_2$ 。

氨气 ( $\text{NH}_3$ ): 浓度 99.999%, 大连特种气体有限公司。

氮气 ( $\text{N}_2$ ): 浓度 99.999%, 浙江大学气体厂。

四氯化钛 ( $\text{TiCl}_4$ ): 分析纯。无色透明或淡黄色吸湿性液体。吸收水分会发出白色浓烟, 不可燃。20℃时蒸气压为 9.6 托。沸点: 136℃、冰点: -25℃、蒸气比重(空气=1): 6.5、比重(水=1): 1.726、挥发性体积百分比: 100%。易于与无机/有机分子反应。上海美兴化工有限公司。

采用 APCVD 法制备 TiN 薄膜的步骤如下。

1. 玻璃基板的预处理。将载玻片先用 10% 氢氟酸刻蚀。然后用去离子水清洗。接着将载玻片放入乙醇溶液中, 用超声波清洗器浴洗 15 分钟, 再用去离子水清洗, 干燥。

2. 将清洁的玻璃基板放在石墨舟上的石英支架上, 将石墨舟放入反应室中, 关闭反应室。

3. 打开机械泵, 将反应室内抽到真空到复合真空计读数为 10Pa, 用  $\text{N}_2$  清洗反应室三次, 对反应室进行加热。

4. 用 40℃ 水浴加热  $\text{TiCl}_4$  鼓泡器, 用加热带加热输送  $\text{TiCl}_4$  的管道, 加热带温度设定为 60℃。

5. 当反应室温度达到预定反应温度时, 再用  $\text{N}_2$  清洗反应室一次, 并抽真空至真空表读数为 -0.02MPa (实际压强为 0.98Mpa)。

6. 通入反应气体, 进行薄膜沉积。

7. 沉积结束后, 抽去反应室中残余气体, 通入  $\text{N}_2$  进行保护。

8. 待反应室冷却至室温时, 打开反应室, 取出样品。

本文制备 TiN 薄膜的实验参数如下。

作为载气的  $\text{N}_2$  流量为 900sccm;  $\text{NH}_3$  流量为 75sccm; 携带  $\text{TiCl}_4$  的  $\text{N}_2$  流量为 200sccm; 沉积温度为 600℃; 沉积时间为 90s; 喷涂距离为 13cm。

## 2.1.2 TiN 薄膜的表面热处理

将制备得到的 TiN 薄膜放入 APCVD 装置的反应室，在空气气氛中对薄膜进行表面热处理。改变热处理的温度和时间，研究热处理温度和时间对氧化后薄膜性能的影响。

TiN 薄膜表面热处理的参数如下。

热处理温度系列：分别在 400°C、450°C、500°C、550°C、600°C 下对 TiN 薄膜热处理 15min。

热处理时间系列：在 400°C 下对 TiN 薄膜分别热处理 15min、30min、60min、90min 和 120min。

## 2.2 样品的测试和表征

### 2.2.1 X 射线衍射仪 (XRD)

本文采用日本理学电机株式会社生产的 D/max-RA 转靶 X 射线衍射仪对 TiN 及热处理后薄膜的结晶性能和物相成分进行分析。此仪器使用的铜靶作为 X 射线源，所激发出来的波长为： $\lambda(\text{CuK}\alpha)=0.154\text{nm}$ 。实验所用滤波片为 Ni，管电压、管电流分别为 40Kv、30mA，扫描速度为 4 度/分，在 30°到 70°范围内扫描。

### 2.2.2 场发射扫描电镜 (FESEM)

本文采用日本日立公司生产的 S-4800 型场发射扫描电子显微镜 (FESEM) 对薄膜的表面形貌进行分析。

### 2.2.3 X 射线色散能谱仪 (EDX)

用扫描电镜自带的 X 射线能量色散谱 (EDX) 测定薄膜的组成元素分布和均匀性，结合电镜形貌较准确地判定相关微区结构的成分。通过定量计算能获得各组分的相对百分含量。

仪器： S-4800 扫描电子显微镜

工作电压： 15KV

分析软件： FINDER1000X 射线能谱仪

### 2.2.4 四探针电阻测试仪

本文采用广州半导体材料厂所生产的 XX-2 型四探针电阻测试仪来测量 TiN 以及热

处理后薄膜的方块电阻。并通过薄膜的方块电阻来计算薄膜在中远红外光区的反射率。

### **2.2.5 紫外-可见分光光度计 (UV/Vis Spectrometer)**

本文采用日本日立公司生产的 U-4100 型紫外-可见分光光度计来测量 TiN 以及热处理后薄膜在可见及近红外光区的反射率、可见光区的透过率，以及薄膜的吸收光谱。

### 第三章 热处理温度对 TiN 薄膜表面氧化的影响

在 TiN 薄膜的表面氧化热处理中, 热处理温度是影响氧化热处理后薄膜性能的主要参数。在不同的热处理温度下, 氧化后的薄膜性能会发生较大的改变。本章将具体论述热处理温度对薄膜的结晶性能、表面形貌、表面成分、电阻率、光学性能以及亲水性和光催化性能的影响。

将采用 APCVD 法制备得到方块电阻为  $40\Omega$  的 TiN 薄膜在空气气氛中进行表面氧化热处理, 并改变表面氧化热处理的温度, 研究热处理温度对氧化后薄膜性能的影响。样品的表面氧化热处理实验条件如表 3.1 所示。

表 3.1 不同热处理温度下薄膜样品表面氧化热处理实验条件

样品编号	热处理温度/ $^{\circ}\text{C}$	热处理时间/min
A1	400	15
A2	450	15
A3	500	15
A4	550	15
A5	600	15

#### 3.1 表面热处理温度对热处理后薄膜表面成分的影响

表 3.2 为不同热处理温度下氧化样品的表面原子成分, 图 3.1 为不同热处理温度下氧化后薄膜的表面 EDX 能谱。因为薄膜的厚度不均匀, 所以在 EDX 能谱中, 有的薄膜中出现玻璃基板中的  $\text{SiO}_2$  的峰, 排除玻璃中  $\text{SiO}_2$  峰的干扰, 可以计算不同热处理温度下热处理后薄膜中元素的相对含量。

表 3.2 不同热处理温度下氧化样品的原子成分

热处理温度/ $^{\circ}\text{C}$	Ti 原子 百分比	N 原子 百分比	O 原子 百分比	Si 原子 百分比
without heat treatment	49.70	50.30	—	—
400	21.94	21.00	35.14	21.92
450	38.31	25.16	36.53	—
500	31.68	4.06	64.26	—
550	32.94	9.51	52.55	—
600	21.32	—	67.06	11.59



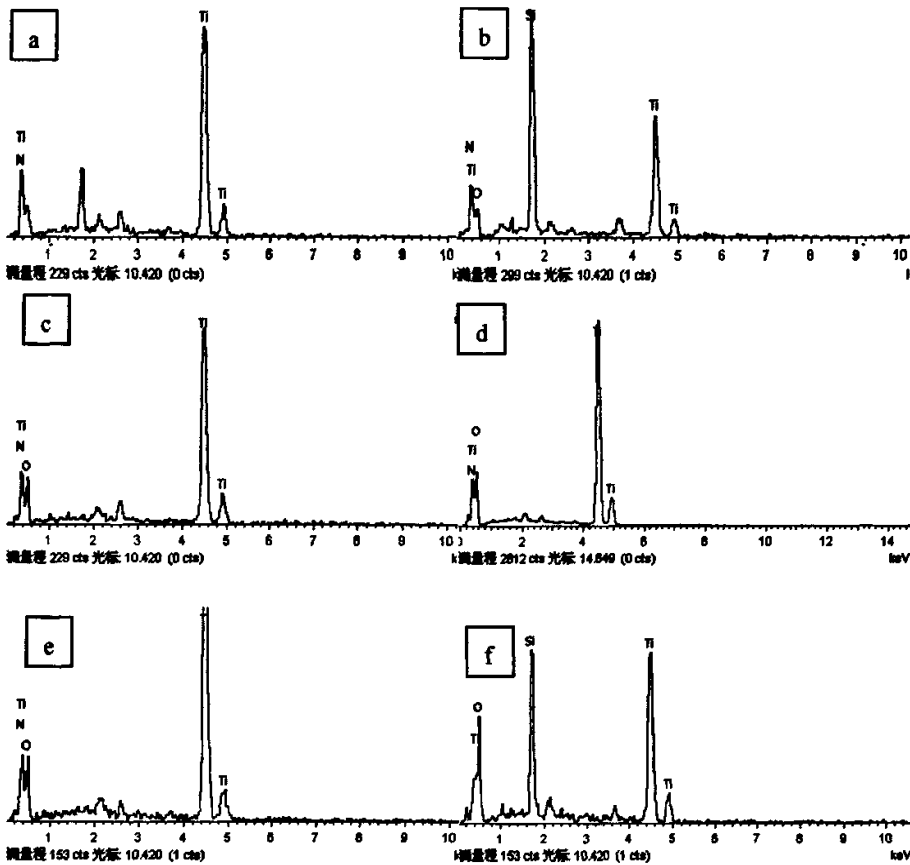


图 3.1 不同热处理时间下氧化样品的 EDX 能谱图

a) without heat treatment; b) 400°C; c) 450°C; d) 500°C; e) 550°C; f) 600°C

TiN 薄膜在含氧气氛中热处理的过程中，Ti-N 键逐渐断裂，O 原子取代 N 原子的位置和 Ti 原子结合，本章后面的讨论将进一步印证这一点。随着热处理温度的升高，TiN 的氧化逐渐进行。可以通过两种不同的方法计算热处理后薄膜的分子式。一种方法是假设薄膜的分子式为  $TiN_xO_y$ 。通过薄膜的表面原子成分数据，分别用 N 的原子百分比和 O 的原子百分比比 Ti 的原子百分比，计算出热处理后薄膜分子式中的 x 和 y。对于表面成分中含 Si 的薄膜来说，按 Si:O=1:2 的规律除去玻璃基板中携带的 O，计算结果如表 3.3 所示。

另一种方法是假设热处理后薄膜的分子式为  $TiN_xO_{2-x}$ ，通过热处理后薄膜表面原子成分数据，利用 N 的原子百分比比 O 的原子百分比，计算出热处理后薄膜分子式中的 x。对于表明成分中含 Si 的薄膜，采用和计算方法一相同的方法排除玻璃基板中携带的 O 的干扰。计算结果如表 3.4 所示。

比较表 3.3 和表 3.4 中的计算结果可以发现，采用两种不同计算方法得出的热处理后薄膜的分子式有微小的差别。但采用两种方法计算出来的结果都表明，随着热处理温度

的逐渐升高, TiN 薄膜被氧化的程度也逐渐增加, 并最终于 600°C 时被完全氧化为 TiO<sub>2</sub>。

表 3.3 不同热处理温度下氧化样品中元素相对含量 (计算方法一)

热处理温度/°C	氧化后薄膜分子式
400	TiN
450	TiN <sub>0.66</sub> O <sub>0.95</sub>
500	TiN <sub>0.27</sub> O <sub>1.74</sub>
550	TiN <sub>0.12</sub> O <sub>2</sub>
600	TiO <sub>2</sub>

表 3.4 不同热处理温度下氧化样品中元素相对含量 (计算方法二)

热处理温度/°C	氧化后薄膜分子式
400	TiN
450	TiN <sub>0.81</sub> O <sub>1.19</sub>
500	TiN <sub>0.28</sub> O <sub>1.72</sub>
550	TiN <sub>0.11</sub> O <sub>1.89</sub>
600	TiO <sub>2</sub>

图 3.2 为不同热处理温度下热处理后薄膜中 N 和 O 含量随热处理温度变化的曲线。从曲线中可以看出, 当热处理温度在 400°C 到 500°C 范围内变化时, 热处理后薄膜中 O 原子的增加速率和 N 原子的减少速率均较快, 说明这个时期是薄膜迅速氧化的阶段。当热处理温度升高到 500°C 之后时, 热处理后薄膜中 O 原子的增加速率和 N 原子的减少速率变缓, 薄膜成分变化趋于饱和, 说明这个时期是薄膜调整结构并改善结晶性能的时期。

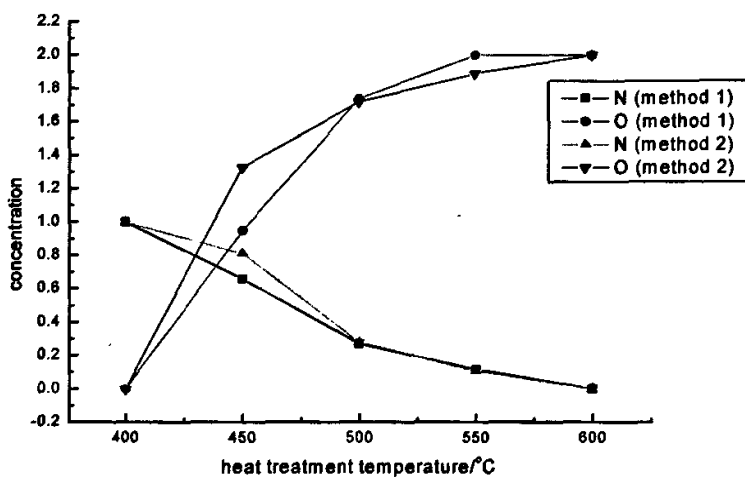


图 3.2 不同热处理温度下氧化样品中 N 和 O 含量随温度变化曲线

### 3.2 表面热处理温度对热处理后薄膜结晶性能的影响

图 3.3 是不同热处理温度下氧化得到薄膜的 X 射线衍射 (XRD) 图样。从图样中可以看出,采用 APCVD 制备得到的 TiN 薄膜的 XRD 图样中出现了 TiN(111)、(200)、(220) 晶面方向的衍射峰,且制备得到的薄膜沿 (200) 晶面方向择优生长(见图 4.1 中 without heat treatment 曲线)。当表面热处理温度为 400°C 时,氧化后薄膜的 XRD 图样中出现锐钛矿结构 TiO<sub>2</sub> (101) 晶面方向的衍射峰。当热处理温度增加到 450°C 时,氧化后薄膜的 XRD 图样中出现锐钛矿结构 TiO<sub>2</sub> 的衍射峰,且 TiN (200) 晶面方向的衍射峰强度明显减弱。随着表面热处理温度进一步增加,氧化后薄膜的 XRD 图样中, TiN 的峰强度逐渐减弱并消失, TiO<sub>2</sub> 的峰强度逐渐增强。当表面热处理温度为 550°C 时,氧化后薄膜的 XRD 图样中出现金红石结构的 TiO<sub>2</sub> (110) 晶面方向的衍射峰。

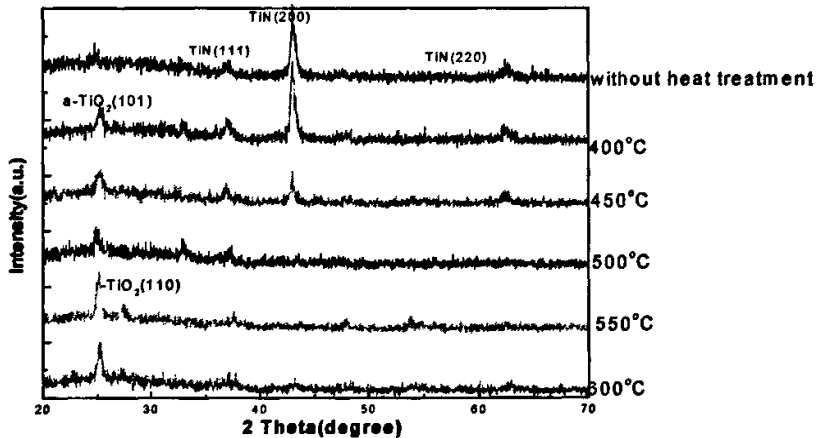


图 3.3 不同热处理温度下氧化样品的 XRD 图样

当热处理温度从 400°C 上升到 500°C 时,热处理后薄膜的 XRD 图样中, TiN 的特征峰强度逐渐减弱并消失。当热处理温度在 500°C 到 600°C 范围内变化时,热处理后的薄膜的 XRD 图样中, TiO<sub>2</sub> 的特征峰逐渐增强。结合薄膜表面成分和表面形貌随热处理温度变化的规律,从动力学角度看, TiN 薄膜在不同温度下的热处理可以分为两个不同的时期。从 400°C 到 500°C 是薄膜迅速氧化的时期,在这个时期内,热处理后薄膜中 O 含量的增加速率和 N 元素的减少速率均较快。当热处理温度达到 500°C 时,热处理后薄膜的 XRD 图样中, TiN 的特征峰消失,薄膜的氧化进入结构调整和结晶性能改善的时期。当热处理温度在 500°C 到 600°C 范围内变化时,热处理后薄膜中 O 含量的增加速率和 N 含量的减少速率趋于饱和(如图 3.2),在 550°C 下热处理后薄膜的 XRD 图样中,出现了金红石结构的 TiO<sub>2</sub> 特征峰,进一步映证了薄膜此时进入结构调整的时期。

图 3.4 给出了不同热处理温度下热处理后薄膜在  $2\theta$  为  $42^\circ$ - $46^\circ$  及  $22.5^\circ$ - $27.5^\circ$  范围内慢速扫描 ( $0.5^\circ/\text{min}$ ) XRD 图样, 从图中可以看出, 将 TiN 薄膜在  $400^\circ\text{C}$  下热处理 15min 后, 热处理后薄膜的 XRD 图样中 TiN (200) 晶面方向的特征峰的位置有一定程度的偏移, 这是因为原子半径不同的 O 的掺入改变了 TiN 的晶体结构, 导致薄膜的晶格发生畸变, 从而使 TiN 的特征峰发生偏移。从  $\text{TiO}_2$  的特征峰里也可以发现这种由于晶格畸变导致的特征峰位置发生移动的现象。

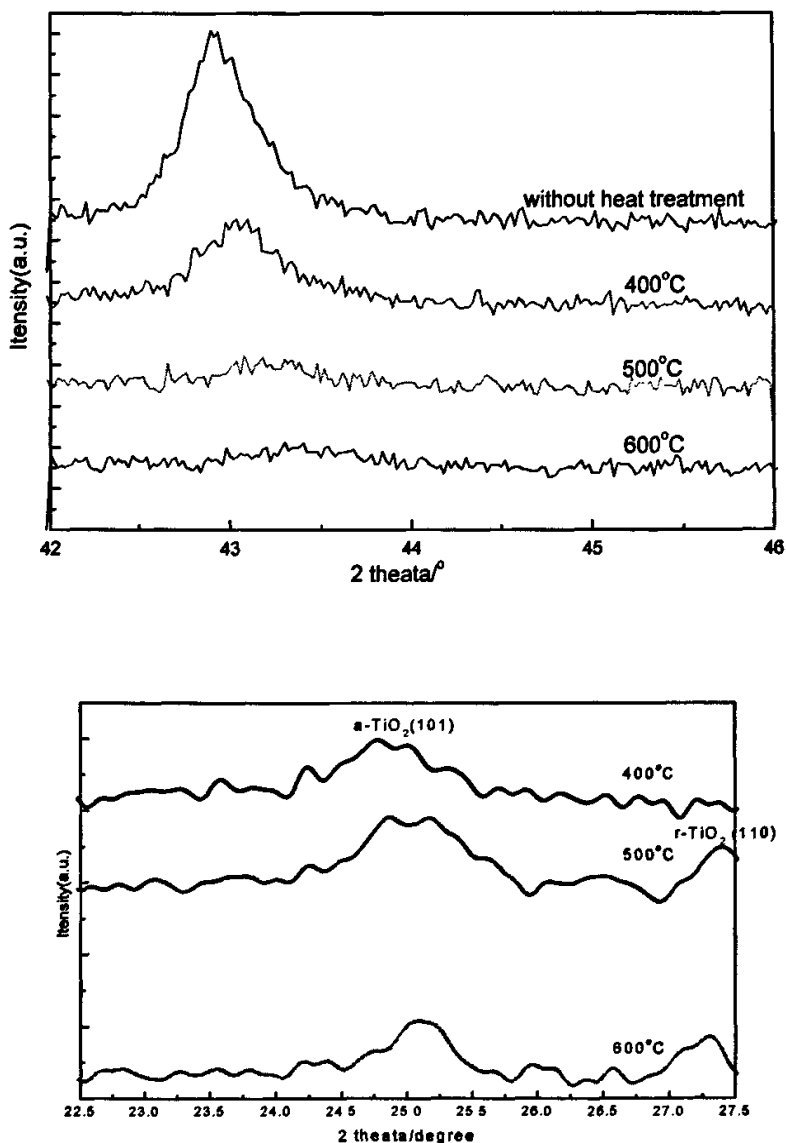


图 3.4 不同热处理温度下氧化样品在  $2\theta$  为  $42^\circ$ - $46^\circ$  及  $22.5^\circ$ - $27.5^\circ$  范围内慢速扫描 XRD 图样

TiN 具有面心立方晶体结构, 对于立方晶系的晶体来说, 可以通过 XRD 图样中特征峰的位置, 根据 Bragger 衍射公式可以计算出晶体的晶格常数。通过图 3.5 中 TiN (200) 晶面方向的特征峰, 可以计算出不同热处理温度下热处理后薄膜的晶格常数和晶粒尺寸。对于面心立方晶系的  $TiN_xO_y$  的 (200) 晶面特征峰而言, 计算公式可以简化为  $a=\lambda/\sin\theta$ , 其中  $\lambda$  为 X 射线波长, 在本文中为 0.154nm,  $\theta$  为衍射角。计算结果如表 3.5 所示。

从表 3.5 中可以看出, 未经热处理的 TiN 薄膜的晶格常数为 0.424nm, 接近文献报导的 0.425nm<sup>[56]</sup>。将 TiN 薄膜在 400°C 下热处理 15min 后, 薄膜的晶格常数略有减小, 这主要是由于随着 TiN 薄膜氧化的进行, O 逐渐掺入到 TiN 的晶格中来。锐钛矿结构的  $TiO_2$  属于正方晶系, 其晶格常数为  $a=b=0.3785nm$ ,  $c=0.9514nm$ <sup>[57]</sup>。因为在 a 和 b 方向上的晶格常数小于 TiN 的晶格常数, 所以 O 的掺入使得 TiN 的晶格常数变小, XRD 图样中特征峰发生偏移。

表 3.5 不同热处理温度下  $TiN_xO_y$  薄膜的晶格常数和晶粒尺寸

热处理温度/°C	$2\theta/^\circ$	晶格常数 a/nm	衍射峰半高宽 $B/^\circ$	晶粒尺寸 L/nm
without heat treatment	42.6	0.424	0.475	17.61
400	43	0.42	0.625	13.41
500	43.2	0.418	0.8	10.74
600	43.3	0.417	0.9	9.48

表 3.5 还根据 Scheer 公式 ( $L=K\lambda/B\cos\theta$ , 其中 K 为常数, 本文中取为 0.9,  $\lambda$  为 X 射线波长,  $\theta$  为衍射角, B 为衍射峰的半高宽) 计算出了不同热处理温度下热处理后  $TiN_xO_y$  薄膜的晶粒尺寸。从表中可以看出, 随着热处理温度的升高, TiN 薄膜的氧化程度逐渐增加, TiN 逐渐被氧化成为  $TiN_xO_y$ , 进而被氧化成为  $TiO_2$ , 所以  $TiN_xO_y$  的晶粒随着热处理温度的升高逐渐变小。

从图 3.4 中还可以看出, 随着热处理温度的升高, 热处理后薄膜的 XRD 图样中, 锐钛矿结构  $TiO_2$  的特征峰也发生了偏移。这种偏移是由于  $TiN_xO_y$  结构向  $TiO_2$  结构转变时, 随着 N 原子的逐渐脱离, 使得晶胞参数发生了变化, 进而使薄膜 XRD 图样中特征峰的位置发生偏移。且  $TiO_2$  特征峰的半高宽逐渐减小, 说明随着热处理温度的上升, 薄膜的晶粒尺寸逐渐增大, 薄膜的结晶性能有所改善。从图中还可以发现, 随着热处理温度的升高, 锐钛矿结构  $TiO_2$  的特征峰半高宽逐渐变小, 说明薄膜的晶粒尺寸有所增加。在 600°C 下热处理 15min 的薄膜也出现了金红石结构  $TiO_2$  的特征峰。

### 3.3 表面热处理温度对热处理后薄膜表面形貌的影响

图 3.5 为不同热处理温度下氧化后得到薄膜的 20000×FESEM 照片。从图中可以看出, APCVD 法制备得到的未经氧化的 TiN 薄膜为连续、致密且分布均匀的片状结构。在 400°C 下表面热处理后的薄膜, 依然为连续且分布均匀的片状结构。随着表面热处理温度的逐

渐升高, TiN 薄膜被逐渐氧化, 薄膜的表面形貌也逐渐发生变化。在 450°C 下热处理后的薄膜中, 在狭长的片状结构中可以看到有针絮状结构生成, 且薄膜表面逐渐变得疏松。当热处理温度升高到 500°C 时, 热处理后的薄膜表面变得更为疏松, 且有针絮状结构均匀分布。在 550°C 下热处理后的薄膜表面有更多的针状结构生成, 但薄膜表面依然疏松多孔。当表面热处理温度上升到 600°C 时, 薄膜表面为连续且分布均匀的针状结构。

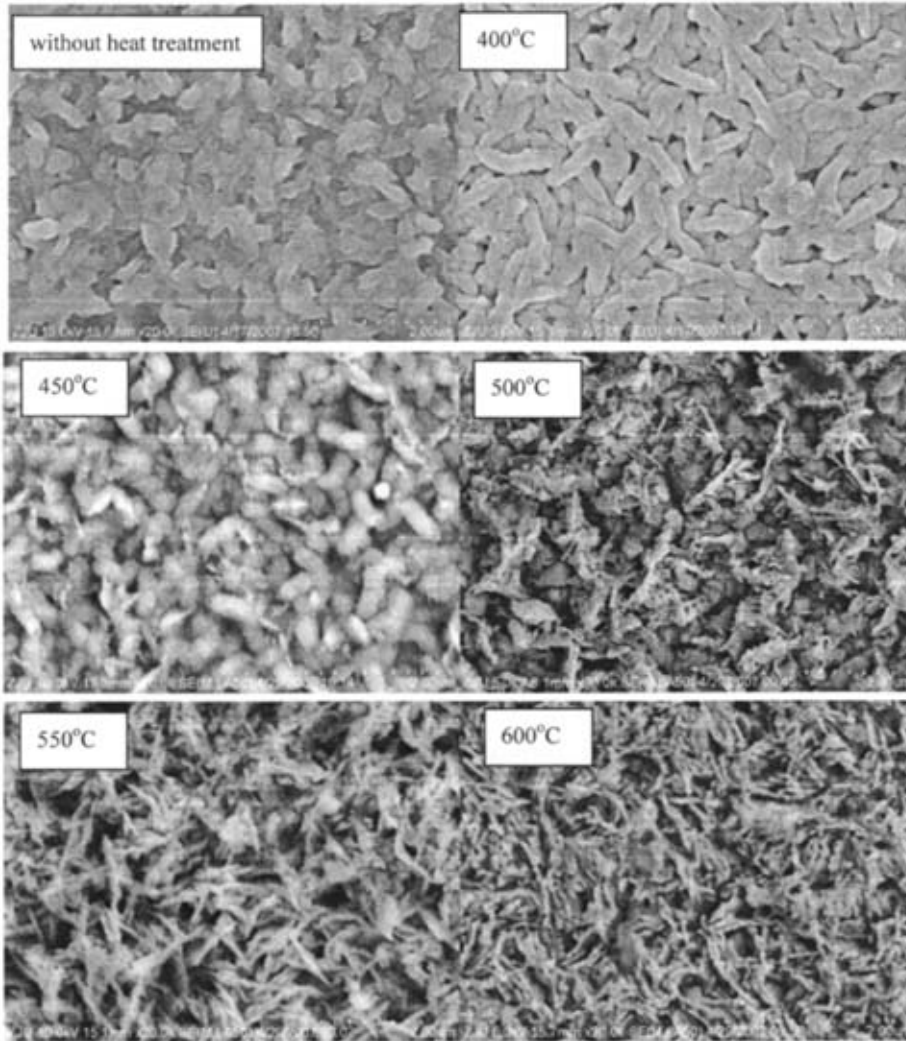


图 3.5 不同表面热处理温度下氧化样品的 FESEM 照片

由 XRD 结果可知, 未经氧化的 TiN 薄膜为沿 (200) 晶面择优生长的薄膜, 许多沿 (200) 晶面生长的 TiN 晶粒互相毗连形成致密的薄膜, 所以未经氧化的 TiN 薄膜呈片状结构 (图 3.5 without heat treatment)。随着热处理的进行, TiN 薄膜被氧化, O 逐渐掺入到 TiN 晶格中, 形成晶格常数较小的  $TiN_xO_y$  面心立方结构, 因为薄膜依然由沿 (200) 晶面择优生长的 TiN 晶粒构成, 所以在 400°C 下热处理 15min 的薄膜依然为片状结构(图

3.5 400°C)。随着热处理温度的增加  $TiN_xO_y$  结构被逐渐氧化成为沿 (101) 晶面择优生长的正方晶系锐钛矿结构的  $TiO_2$  薄膜, 所以在 450°C 下热处理 15min 后的薄膜中有针絮状结构生成, 且薄膜变得疏松 (图 3.5 450°C)。随着热处理温度的逐渐升高,  $TiN$  的氧化程度逐渐增加, 且结晶性能不断改善, 薄膜的表面形貌也逐渐转化为狭长的针状结构, 并变得连续、均匀、致密 (图 3.5 550°C, 600°C)。

如前所述, 当热处理温度在 400°C 到 500°C 范围内变化的时期, 是薄膜迅速氧化的时期, 此时薄膜的表面形貌也随着热处理温度的升高发生较大的变化。从 400°C 下热处理后薄膜的片状结构变化到 450°C 下热处理后的薄膜的针絮状结构, 再变化到 500°C 下热处理后薄膜的针状结构。当热处理温度进一步上升, 在 500°C 到 600°C 范围内变化时, 是薄膜调整结构的时期, 在此范围内不同热处理温度下热处理后的薄膜表面均为针状结构, 但随着热处理温度的逐渐上升, 条状结构的数量逐渐增多, 且分布逐渐均匀。

### 3.4 表面热处理温度对氧化后薄膜导电性能的影响

表 3.6 为不同热处理温度下氧化前后薄膜的方块电阻。采用 APCVD 法制备得到的未经氧化的  $TiN$  薄膜的方块电阻为 40Ω。当热处理温度为 400°C 时, 所以薄膜的方块电阻并没有发生改变。当热处理温度上升到 450°C 时, 由于导电能力不如  $TiN$  的  $TiO_2$  的生成, 薄膜的方块电阻上升, 导电性能下降。当热处理温度进一步上升到 500°C 时, 氧化后薄膜的方块电阻锐增, 由氧化前的 40Ω 迅速上升到 95Ω。随着热处理温度的进一步上升到 550°C,  $TiN$  薄膜的氧化程度进一步增大, 氧化后薄膜的方块电阻剧增, 由未经氧化的 40Ω 变化为氧化后的 155Ω。当热处理温度上升到 600°C 时,  $TiN$  薄膜被完全氧化为  $TiO_2$  半导体薄膜, 热处理后的薄膜方块电阻在本测试范围内无法显示。

表 3.6 不同热处理温度下氧化样品的方块电阻

热处理温度/°C	热处理后薄膜方块电阻/Ω
400	40
450	70
500	95
550	155
600	—

$TiN$  薄膜是一种导电薄膜, 其导电机理为以电子为多数载流子的 N 型半导体导电机理。将  $TiN$  薄膜在含氧气氛中进行表面热处理, 随着  $TiN$  逐渐被氧化和  $TiN_xO_y$  的逐渐生成, 新的相界和晶界不断出现, 会对薄膜内部自由载流子形成散射, 从而降低自由载流子的迁移速率, 导致薄膜的电阻率提高。因为  $TiN$  薄膜是导电薄膜, 而  $TiO_2$  为半导体薄膜, 随着热处理的进行,  $TiN$  不断被氧化, 导电性能相对较差的  $TiO_2$  不断生成, 这也会导致薄膜的电阻增大。不同的热处理温度会影响  $TiN$  薄膜的氧化程度, 从而影响热处理

后薄膜的导电性能。

图 3.6 为不同热处理温度下氧化后薄膜方块电阻随热处理时间变化关系图。从图中可以看出,将采用 APCVD 法制备得到 TiN 薄膜热处理之后,因为导电性能相对较差的  $\text{TiO}_2$  的生成,薄膜的方块电阻都有所上升。且随着热处理温度的升高,热处理后薄膜的方块电阻也迅速增加。在  $400^\circ\text{C}$  下热处理后的薄膜,尽管其 XRD 图样中已经有锐钛矿结构的  $\text{TiO}_2$  的特征峰生成,说明此时薄膜已经部分被氧化,但从薄膜的 FESEM 照片中可以看出,此时薄膜的形貌依然为致密的片状结构。且此时薄膜 XRD 图样中,  $\text{TiO}_2$  特征峰的半高宽较大,说明此时  $\text{TiO}_2$  的晶粒尺寸较小,这种尺寸较小的  $\text{TiO}_2$  分散在 TiN 的表面,但不影响 TiN 薄膜的导通,所以此时热处理后薄膜的方块电阻没有发生变化。有文献报导, TiN 被部分氧化后其导电性能变化不大<sup>[58]</sup>, 本文的结果映证了这种说法。

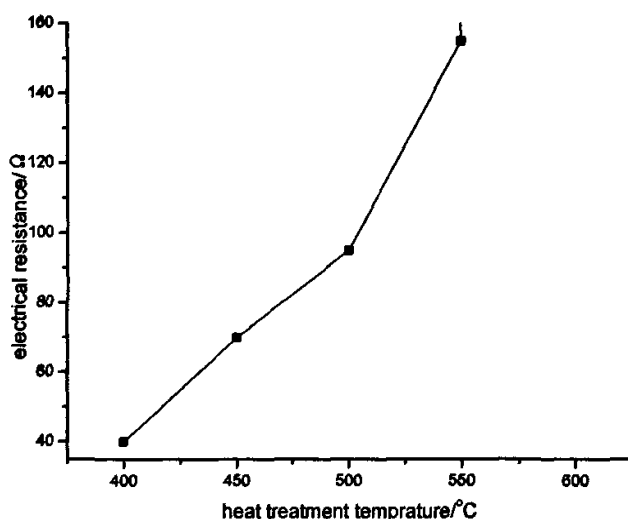


图 3.6 不同热处理温度下氧化样品的方块电阻随温度变化曲线

当热处理温度升高到  $450^\circ\text{C}$  时,热处理后薄膜的 XRD 图样中, TiN 的特征峰强度明显减弱,薄膜的表面形貌也发生较大的变化,说明此时有较多的导电性能相对较差的  $\text{TiO}_2$  生成,所以热处理后薄膜的电阻上升到  $70\Omega$ 。随着热处理温度的进一步升高, TiN 薄膜被氧化的程度也逐渐增加,薄膜的电阻也随着热处理温度的升高而升高。

对于高效节能薄膜而言,薄膜的导电性能是一个极为重要的衡量标准,因为根据 Drude 理论,薄膜在中远红外光区的反射率由其电阻率决定,并且和薄膜方块电阻的平方根成反比。所以只有当薄膜具有一定的导电性能,才能保证薄膜在中远红外光区具有一定的反射率,如此才能保证高效节能镀膜玻璃将中远红外波段的室内黑体辐射反射回来,阻止这部分能量通过窗玻璃泄漏,在冬季达到保暖的目的。当热处理温度过高时,将使导电的 TiN 薄膜被完全氧化成为导电性能相对较差的  $\text{TiO}_2$  薄膜,从而无法保证薄膜在中



远红外光区的反射率，达不到高效节能薄膜的要求。所以在对高效节能 TiN 薄膜进行表面氧化热处理时，必须保持一个适宜的热处理温度，不至于过于破坏薄膜的导电性能，进而破坏薄膜的高效节能性能。

### 3.5 表面热处理温度对氧化后薄膜光学性能的影响

图 3.7 为不同热处理温度下氧化后薄膜的紫外—可见吸收光谱。由图 3.6 可以看出，采用 APCVD 法制备得到的 TiN 薄膜的吸收边出现在可见光区 575nm 附近。在 400°C 下热处理后的薄膜，其吸收边相对于未经氧化热处理的 TiN 薄膜发生了一定程度的蓝移。且随着热处理温度的逐渐升高，氧化后薄膜在紫外—可见光区的吸收边也逐渐蓝移。当热处理温度上升到 500°C 及以上时，氧化后薄膜的吸收边蓝移到紫外光区 390nm 附近，接近文献报道的锐钛矿结构 TiO<sub>2</sub> 紫外—可见吸收边<sup>[59]</sup>。

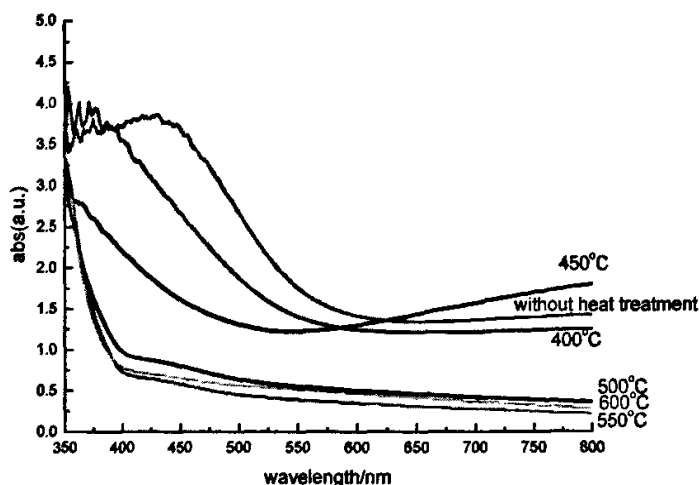


图 3.7 不同热处理温度下氧化样品的紫外—可见吸收光谱

将 TiN 薄膜在空气气氛中进行表面热处理，随着热处理温度的逐渐升高，TiN 被逐渐氧化成为 TiO<sub>2</sub>。这一点可以通过不同热处理温度下氧化后薄膜的 XRD 图样以及 FESEM 照片得到印证。将 R. Asahi 等人<sup>[53]</sup>研究发现，将 N 掺杂到 TiO<sub>2</sub> 中，N 的 1s 轨道电子能级和 O 的 2p 轨道电子能级将发生重叠，从而使得 TiO<sub>2</sub> 的禁带宽度变窄，进而使 TiO<sub>2</sub> 的吸收边发生红移。可以设想，将 TiN 薄膜在含氧气氛中热处理之后，因为 O 的掺入，N 逐渐被取代，是一个与 TiO<sub>2</sub> 被 N 掺杂过程相逆的过程，热处理后薄膜的禁带宽度变宽，吸收边发生蓝移。图 3.6 印证了这种说法。随着 TiN 被逐渐氧化为 TiO<sub>2</sub>，薄膜的吸收边逐渐向短波长方向发生蓝移。

表 3.7 给出了不同热处理温度下热处理后薄膜吸收边的位置。从表 3.6 中可以看出，

当热处理温度从 450°C 上升到 500°C 时, 热处理后薄膜的吸收边从 525nm 迅速蓝移到 425nm 处。结合薄膜的表面成分数据看, 当热处理温度从 450°C 上升到 500°C 时, 热处理后薄膜中 N 的含量锐减, 此时薄膜中 N1s 电子能级轨道的状态密度也随之减少, 能级交叠部分也随之减少, 从而禁带宽度迅速增大, 吸收边迅速蓝移。据文献报道, TiN 的禁带宽度为 3.35-3.45eV<sup>[60]</sup>, 如果 TiN 为纯粹的半导体材料, 则其吸收边应该出现在 360nm-370nm 范围的紫外光区。从图 3.7 中可以看出, 未经热处理的 TiN 薄膜的吸收边出现在 575nm 处的可见光区, 这主要是由于 TiN 薄膜是由金属键、离子键和共价键混合结合而成的, 这就使得 TiN 薄膜具有一定的金属性, 进而使其吸收边出现在可见光区而不是紫外光区。随着热处理的进行, O 不断掺入到 TiN 的晶格结构中, 使得 TiN 的电子能级结构逐渐发生变化, 金属性逐渐消失, 使薄膜的吸收边逐渐向紫外光区移动。

表 3.7 不同热处理温度下氧化样品的吸收边位置

热处理温度/°C	吸收边位置/nm
without heat treatment	575
400	550
450	525
500	425
550	390
600	400

对于高效节能薄膜而言, 衡量其节能性能的一个极其重要的指标为其在近红外光区的反射率。因为太阳光中的热量大部分都是近红外波段的辐射携带的, 高效节能薄膜必须能够在红外光区有较高的反射率, 才能保证在日照充足的夏季, 能够把太阳辐射产生的热量阻挡在窗外, 起到隔热的效果。

图 3.8 为不同热处理温度下氧化后薄膜在可见和近红外光区的反射光谱。采用 APCVD 法制备得到的 TiN 薄膜, 在波长为 750nm 附近有一个反射率的最低点, 为透明导电薄膜的等离子共振点。等离子共振点对应的等离子共振波长是透明导电薄膜由高透射区向高反射区过渡的主要指标。根据 Drude 理论, 对透明导电薄膜而言, 等离子共振波长与薄膜内载流子浓度的平方根成反比。对于在空气气氛中热处理后的薄膜而言, 随着 TiN 逐渐被氧化, TiO<sub>2</sub> 逐渐生成, 薄膜内载流子浓度逐渐降低。所以在 400°C 和 450°C 下氧化后的薄膜, 其反射光谱中的等离子共振点均红移到近红外光区 1100nm 附近。随着表面热处理温度的上升, TiN 被完全氧化为 TiO<sub>2</sub>, 从 XRD 图样中可以看出, 当热处理温度为 500°C 时, 薄膜中 N 含量较小, 而 O 含量较多, XRD 图样中 TiN 特征峰已经消失, 此时热处理后薄膜电阻率迅速上升, 薄膜逐渐由透明导电薄膜过渡为透明绝缘薄膜。此时在薄膜的反射光谱中, 等离子共振点消失, 而出现对应薄膜吸收边的一个反射谷。当热处理温度为 550°C 和 600°C 时, 氧化后薄膜的反射光谱中反射谷的位置在 390nm 附近

出现，和锐钛矿结构  $\text{TiO}_2$  的吸收边位置基本相同<sup>[58]</sup>。

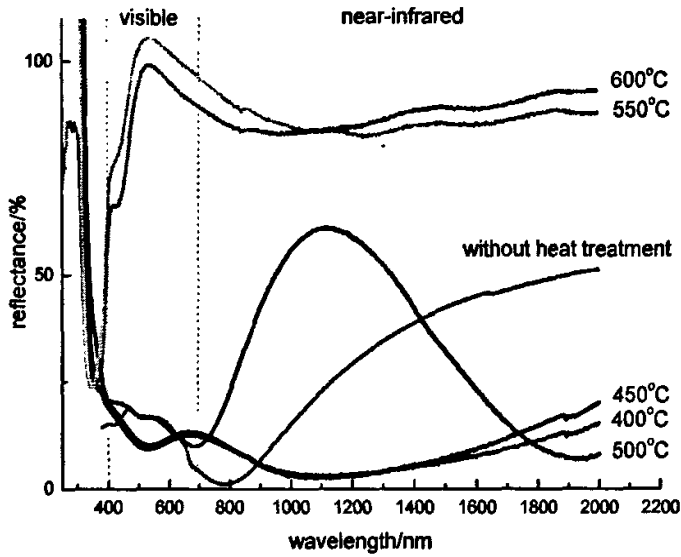


图 3.8 不同热处理温度下氧化样品的反射光谱

从图 3.8 中还可以看出，在等离子共振点之后，未经氧化的 TiN 薄膜的电阻率随波长增加迅速增加，在波长 2000nm 附近反射率为 50% 左右。在较低温度下将 TiN 薄膜氧化热处理后，薄膜在近红外光区的反射率有所下降。当热处理温度为 400°C 和 450°C 时，氧化后薄膜在 2000nm 波长处反射率下降到 25%。但随着热处理温度的升高，氧化生成的  $\text{TiO}_2$  的量也迅速增大。当热处理温度为 550°C 和 600°C 时，氧化后薄膜在近红外光区的反射率接近 100%，接近完全反射。从不同热处理温度下氧化后薄膜在可见和近红外光区的反射光谱图中可以发现，将 TiN 薄膜在较低温度下进行表面氧化热处理时，会降低其在近红外光区的反射率，从而对其高效节能性能造成一定影响。提高反应温度会提高薄膜在近红外光区的反射率，但也会降低薄膜的导电性能，从而影响薄膜在中远红外光区的反射率。

如前所述，薄膜在中远红外光区的反射率与薄膜方块电阻的平方成反比。对于高效节能薄膜而言，要保证能够在寒冷的冬季能够把室内黑体辐射产生的热量反射回室内，就要求薄膜在中远红外光区有一定的反射率。通过氧化后薄膜的方块电阻可以计算出薄膜在中远红外光区的反射率，计算公式如下。

$$R_{IR} = (1 + 0.0053R_s)^{-2} \quad (3-1)$$

计算结果如表 3.8 所示。当热处理温度为 550°C 和 600°C 时，热处理后的薄膜的反射光谱中已经没有等离子共振点出现，所以不能用上述公式计算薄膜在中远红外光区的反射率。从表 3.7 中可以看出，当热处理温度在 400°C 到 500°C 范围内变化时，热处理后的

薄膜尽管方块电阻有所增加，但依然在中远红外光区有一定的反射率，可以满足节能薄膜的需求。

表 3.8 不同热处理温度下氧化样品在中远红外光区的反射率

热处理温度/°C	热处理后薄膜在中远红外光区反射率
400	68%
450	53%
500	44%
550	—
600	—

对高效节能薄膜而言，在可见光区需要有一定的透射率，这样才能够使高效节能镀膜玻璃在作为窗玻璃使用时，能够保证窗户的正常采光。图 3.9 为不同热处理温度下氧化后薄膜在可见光区的透射光谱。未经氧化处理的 TiN 薄膜在可见光区有一透射峰，透射率为 10%。当热处理温度为 400°C 时，氧化后薄膜在可见光区透射率降低到 5% 左右。随着热处理温度的升高，氧化后薄膜在可见光区的透射率有所回升，当热处理温度为 500°C 时，氧化后薄膜在可见光区透射率接近 30%，基本可以满足作为窗玻璃使用时的采光需求。当热处理温度进一步上升时，薄膜在可见光区的透过率迅速下降。当热处理温度为 550°C 和 600°C 时，氧化后的薄膜在可见光区基本失透。

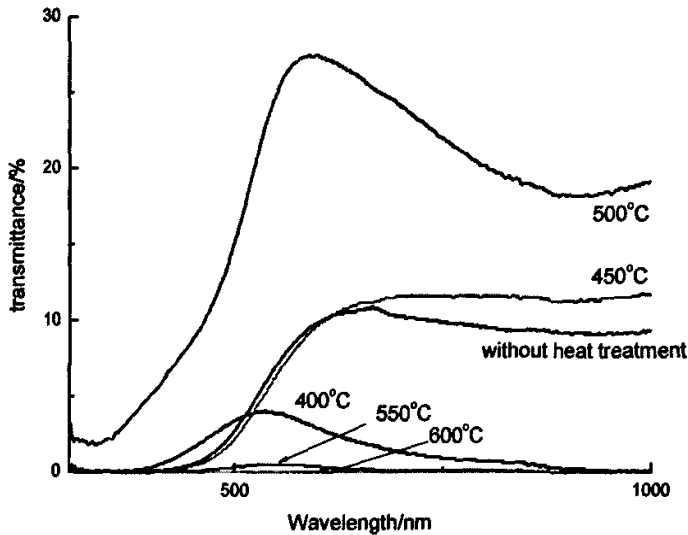


图 3.9 不同热处理温度下氧化样品在可见光区透射光谱

对作为窗玻璃使用的高效节能镀膜玻璃来说，需要在可见光区有一定的透过率，才能够保证作为窗玻璃使用的采光性能。在本文中，为了制备得到电阻较低的 TiN 薄膜，

延长了沉积时间，增加了薄膜的厚度。在一定程度上牺牲了薄膜在可见光区的透过率。对常压化学气相沉积法制备 TiN 薄膜而言，同时兼顾薄膜的电导性能和透光性能是一个亟待解决的问题。

### 3.6 热处理温度对热处理后薄膜光催化性能及表面亲水性的影响

图 3.10 为不同热处理温度下氧化后薄膜在紫外光照射 180min 后对  $25\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  甲基橙溶液的降解曲线。未经氧化的 TiN 薄膜没有光催化能力，在紫外光的照射下不能降解甲基橙溶液。在  $400^\circ\text{C}$  下热处理 15min 后的薄膜开始具有一定的光催化性，在 180min 紫外光的照射后，甲基橙溶液的吸收峰强度由 1.95 降低到 1.65。随着热处理温度的逐渐升高，热处理后薄膜的光催化性能也逐渐增强，经氧化后薄膜催化后的甲基橙溶液也逐渐降解，吸收峰强度不断减弱。通过比较甲基橙溶液氧化前后吸收峰强度，可以计算出不同热处理温度条件下热处理后薄膜对甲基橙溶液的降解率。计算结果如表 3.9 所示。

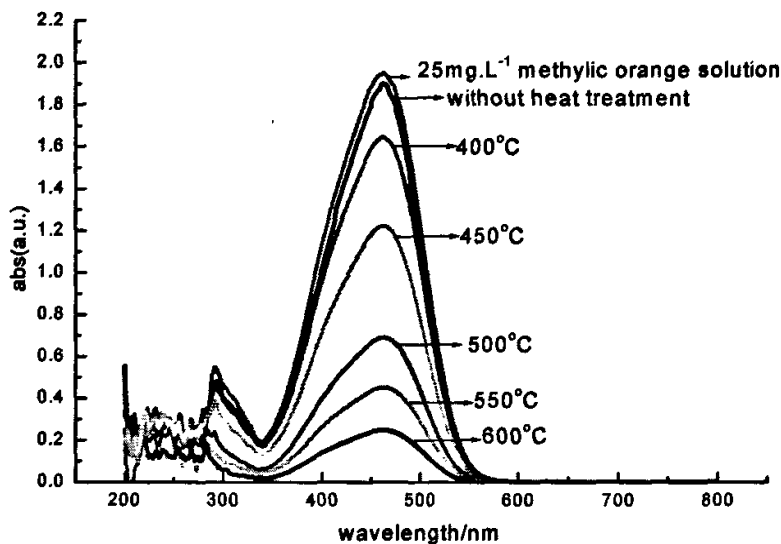


图 3.10 不同热处理温度下氧化样品在紫外光照射 180min 后对甲基橙溶液的降解曲线

从表 3.9 中可以看出，在热处理温度从  $450^\circ\text{C}$  增加到  $500^\circ\text{C}$  时，氧化后薄膜的光催化性能有着较大的提升。结合此时薄膜的 XRD 图样看，在热处理温度从  $450^\circ\text{C}$  增加到  $500^\circ\text{C}$  时，XRD 图样中 TiN 的特征峰完全消失，薄膜的形貌也有较大的改变。通过计算出来的薄膜的分子式中可以看出，当热处理温度从  $450^\circ\text{C}$  上升到  $500^\circ\text{C}$  时，氧化后薄膜的分子式中，N 的含量迅速衰减，薄膜的吸收边也迅速蓝移，所以此时热处理后薄膜对甲基橙溶液的降解速率也迅速上升。随着热处理温度的进一步上升，热处理后薄膜对甲基橙溶

液的降解速率也有所提升。在 600°C 下氧化 15min 后的薄膜，经过 180min 紫外光照射之后，对甲基橙溶液的降解率可以达到 87.7%。

表 3.9 不同热处理温度下氧化样品对甲基橙溶液的降解率

热处理温度/°C	甲基橙溶液降解率 (A <sub>0</sub> -A)/A <sub>0</sub>
400	15.4%
450	37.4%
500	64.6%
550	76.9%
600	87.7%

采用 APCVD 法制备得到的未经热处理的 TiN 薄膜的表面完全疏水，经过 60min 的紫外光照射之后，薄膜表面的亲水性依然没有得到改善。将 TiN 薄膜在不同温度下进行热处理后得到的薄膜表面具有亲水性，且经紫外光照射后这种亲水性有所改善。本文通过测量 0.05ml 水在薄膜表面的铺展直径计算出薄膜的表面接触角，计算公式为  $\theta=32V/\pi d^3$  其中 V 为水滴的体积，d 为水滴在薄膜表面的铺展直径，计算结果如表 3.10 所示。

表 3.10 不同热处理温度下氧化样品的表面接触角

热处理温度/°C	可见光照射下水滴铺展直径 d/cm	可见光照射下薄膜表面接触角 $\theta/^\circ$	经 60min 紫外光照射后水滴铺展直径 d/cm	经 60min 紫外光照射后薄膜表面接触角 $\theta/^\circ$
400	0.3	18.87	1.1	0.38
450	0.4	7.96	1.3	0.23
500	0.5	4.07	1.1	0.38
550	0.6	2.36	1.5	0.15
600	0.5	4.07	1.7	0.1

从表 3.9 中可以看出，当热处理温度高于 450°C 时，热处理后薄膜的表面接触角均小于 10°，说明此时薄膜表面具有亲水性，将热处理后的薄膜在紫外光下照射 60min 后，薄膜表面的接触角迅速减小到接近 0°，此时薄膜表面具有超亲水性。因为热处理后的薄膜同时具有良好的光催化性能和表面超亲水性，所以热处理后的薄膜具有表面自清洁性能，可以用作自清洁环保薄膜使用。

### 3.7 本章小结

本章研究热处理温度对 TiN 薄膜热处理的影响。研究了不同热处理温度下热处理后薄膜的结晶性能、表面形貌、表面成分、导电能力、光学性能、光催化性能和表面亲水

性随热处理温度的改变变化的规律。分析了热处理温度影响热处理后薄膜性能的原因。

研究表明,随着热处理温度的升高,可以根据薄膜的氧化动力学把薄膜的氧化分为两个阶段。从 400°C 到 500°C 为薄膜迅速氧化的阶段,在这个时期内,热处理后薄膜中 O 含量的增加速率和 N 含量的减少速率均较快,而薄膜的形貌随着热处理温度的变化也发生较大的改变。在 500°C 条件下热处理后的薄膜的 XRD 图样中, TiN 的特征峰消失。随着热处理温度从 500°C 升高到 600°C,薄膜的氧化进入结构调整和结晶性能改善的阶段,在这个时期内,热处理后薄膜中 O 含量的增加速率和 N 含量的减少速率变缓趋于饱和。尽管热处理温度上升,但薄膜的表面形貌未发生较大改变,热处理后薄膜的 XRD 图样中, TiN 的特征峰消失,而 TiO<sub>2</sub> 的特征峰强度逐渐增加。

随着热处理温度的升高,热处理后薄膜的方块电阻逐渐增大,薄膜的吸收边逐渐蓝移,薄膜的透射和反射光谱也随热处理温度的升高而发生变化。热处理后的薄膜具有光催化性能,且对甲基橙溶液的降解速率随热处理温度的上升而增加,热处理后的薄膜表面具有亲水性,说明薄膜表面具备自清洁性能。

在 450°C 下热处理 15min 后的薄膜在近红外光区有一定的反射率,同时还保留了一定的导电能力,使得薄膜在中远红外光区也有一定反射率,可以在高效节能领域应用。同时薄膜表面具有一定的光催化能力和亲水性,说明薄膜表面具有自清洁性能。在此工艺条件下热处理后的薄膜基本达到了结合高效节能和自清洁性能于一体的目的。

## 第四章 热处理时间对 TiN 薄膜表面氧化的影响

在 TiN 的表面氧化过程中, 和热处理温度一样, 热处理时间也是一个极为重要的参数。随着热处理时间的不断增加, TiN 的氧化程度也逐渐增大, 热处理后薄膜的结构和成分都会随着氧化程度的变化而发生变化。这种结构和成分的变化又会影响氧化后薄膜的性能。本章将讨论在固定的热处理温度下, 热处理时间对氧化后薄膜的结晶性能、表面形貌、表面成分、电导性能、光学性能、亲水性和光催化性能的影响。

本文第三章讨论了热处理温度对热处理后薄膜性能的影响, 发现热处理温度在 400°C 到 500°C 范围内变化时, 是 TiN 薄膜迅速氧化的时期。温度稍微增加就会使热处理后薄膜中 O 含量剧增而 N 含量锐减, 从而使得薄膜的方块电阻上升, 破坏了薄膜的高效节能性能。所以本章将在较低温度下对薄膜进行热处理并延长热处理时间, 研究热处理时间对 TiN 表面氧化的影响, 并探寻适当的工艺条件, 使热处理后的薄膜兼具高效节能和自清洁两种性能。

因为本文所采用的 APCVD 装置制备得到的 TiN 薄膜均匀性不好, 所以尽管在相同的实验条件下制备, 本章未经氧化的 TiN 薄膜的电阻率普遍小于第三章所用的样品。将制备得到的 TiN 薄膜在空气气氛中进行表面氧化热处理, 并改变表面氧化热处理的时间, 研究热处理时间对氧化后薄膜性能的影响。样品的表面氧化热处理实验条件如表 4.1 所示。

表 4.1 不同热处理时间下薄膜样品表面热处理实验条件

样品编号	热处理时间/min	热处理温度/°C
B1	15	400
B2	30	400
B3	60	400
B4	90	400
B5	120	400

### 4.1 热处理时间对热处理后薄膜表面成分的影响

表 4.2 为不同热处理时间下氧化样品的表面原子成分, 图 4.1 为不同热处理时间下氧化后薄膜表面 EDX 能谱图。排除玻璃基板中 SiO<sub>2</sub> 的干扰, 可以根据薄膜的表面成分数据计算出不同热处理时间下热处理后薄膜中元素的相对含量。



表 4.2 不同热处理时间下氧化样品的表面原子成分

热处理时间/min	Ti 原子百分比	N 原子百分比	O 原子百分比	Si 原子百分比
without heat treatment	49.70	50.30	—	—
15	21.94	21.00	35.14	21.92
30	28.37	16.05	47.50	8.08
60	30.29	11.73	57.98	—
90	29.29	9.99	60.72	—
120	32.13	—	67.87	—

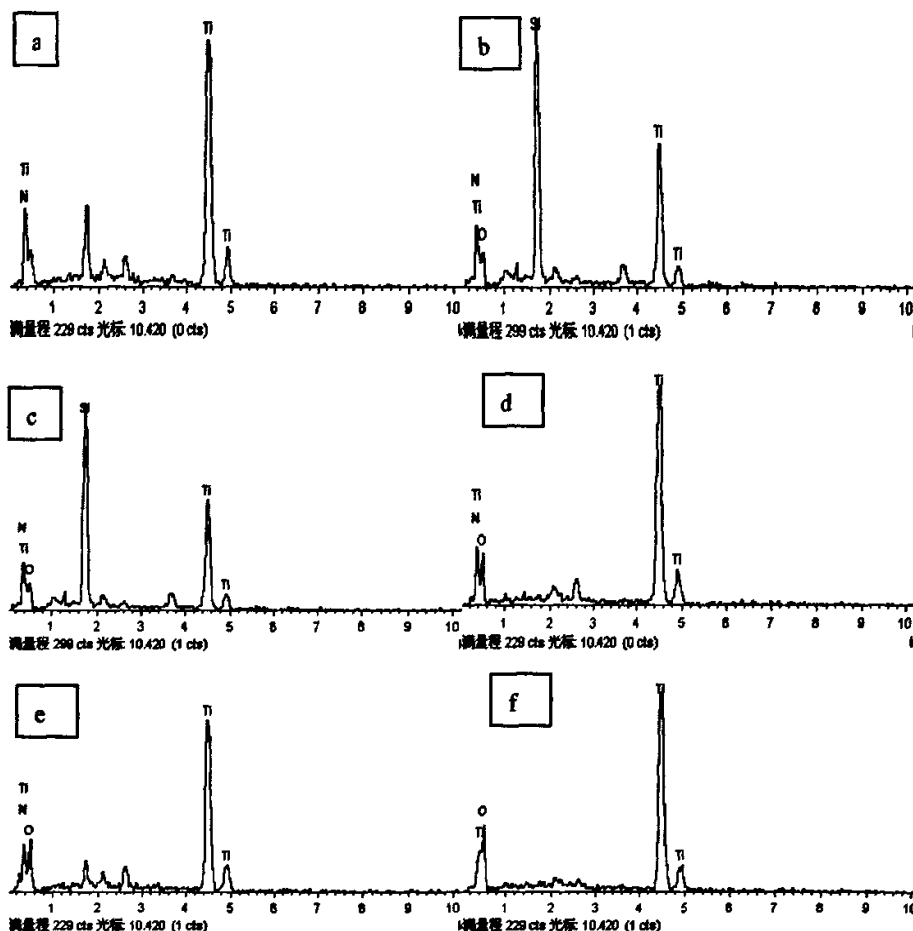


图 4.1 不同热处理时间下氧化样品的 EDX 能谱图

a) without heat treatment; b) 15min; c) 30min; d) 60min; e) 90min; f) 120min

采用和第三章类似的计算方法，可以通过薄膜表面原子百分比数据计算出热处理后薄膜的分子式。采用计算方法一（设热处理后薄膜分子式为  $TiN_xO_y$ ）得出的结果如表 4.3

所示。

表 4.3 不同热处理时间下氧化样品中元素相对含量（计算方法一）

热处理时间/min	热处理后薄膜分子式
15	TiN
30	TiN <sub>0.77</sub> O <sub>1.23</sub>
60	TiN <sub>0.33</sub> O <sub>1.67</sub>
90	TiN <sub>0.28</sub> O <sub>1.72</sub>
120	TiO <sub>2</sub>

采用计算方法二（设热处理后薄膜的分子式为 TiN<sub>x</sub>O<sub>2-x</sub>）得出的结果如表 4.4 所示。

从表 4.3 和表 4.4 中可以发现，随着热处理时间的不断增加，TiN 薄膜的氧化程度也逐渐增加。热处理后薄膜中 O 的含量随时间增加而增多而 N 的含量随时间增加而减少并逐渐消失，当热处理时间增加到 120min 时，薄膜被完全氧化为 TiO<sub>2</sub>。

表 4.4 不同热处理时间下氧化样品中元素相对含量（计算方法二）

热处理时间/min	热处理后薄膜分子式
15	TiN
30	TiN <sub>0.56</sub> O <sub>1.1</sub>
60	TiN <sub>0.39</sub> O <sub>1.91</sub>
90	TiN <sub>0.34</sub> O <sub>1.98</sub>
120	TiO <sub>2</sub>

图 4.2 给出了不同热处理时间下热处理后薄膜中 O 和 N 含量随热处理时间变化的曲线图。从图中可以看出，和热处理温度对薄膜氧化程度影响的规律类似，随着热处理时间的延长，可以把薄膜氧化行为分为两个动力学阶段。热处理时间在 15min 到 60min 范围内变化时，这个时期是薄膜迅速氧化的时期，热处理后薄膜中 O 含量的增加速率和 N 含量的减少速率均较快，热处理后薄膜成分变化迅速。而当热处理时间在 60min 到 120min 的范围内变化时，薄膜的氧化进入结构调整时期，此时薄膜中 O 含量的增加速率趋于饱和，热处理后薄膜的成分变化也随之变缓。

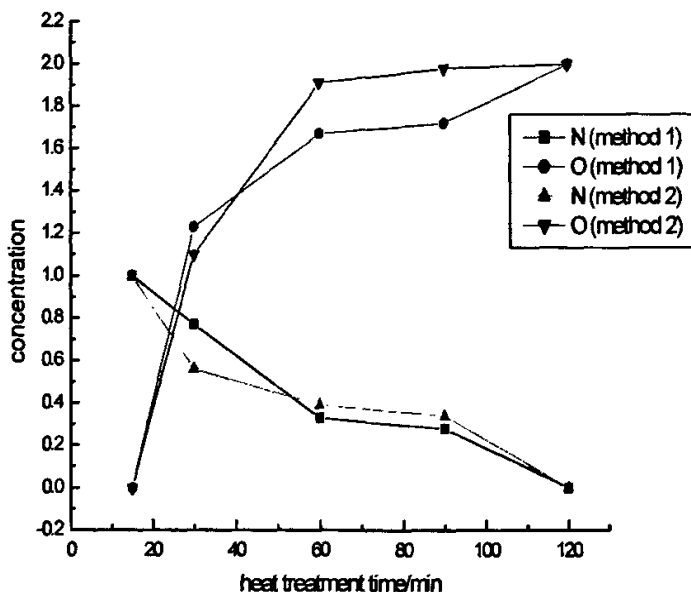


图 4.2 不同热处理时间下氧化样品中 O 和 N 含量随热处理时间变化曲线图

## 4.2 表面热处理时间对热处理后薄膜结晶性能的影响

图 4.3 为不同热处理时间下氧化后薄膜的 X 射线衍射 (XRD) 图样。从图中可以看出, 采用 APCVD 法制备得到的未经热处理的 TiN 薄膜结晶性能良好, 在其 XRD 图样中, 出现 TiN (111)、(200) 和 (220) 晶面方向的特征峰。未经氧化的 TiN 薄膜沿 (200) 晶面方向择优生长 (见图 4.3 中 without heat treatment 曲线)。将制备得到的 TiN 薄膜在空气气氛中 400°C 下氧化 15min, 热处理后薄膜的 XRD 图样中出现了锐钛矿结构 TiO<sub>2</sub> (101) 晶面方向的特征峰, 但图样中依然存在 TiN (111)、(200) 和 (220) 晶面方向的特征峰, 而且 TiN 特征峰的强度依然较强。当热处理时间增加到 30min 的时候, 氧化后薄膜的 XRD 图样中, 锐钛矿结构 TiO<sub>2</sub> (101) 晶面方向特征峰强度有所增加, 而 TiN (111) 和 (220) 晶面方向的特征峰已经消失, 但 (200) 晶面方向的特征峰强度依然较强。当热处理时间增加到 60min 时, 氧化后薄膜的 XRD 图样中, TiN (200) 晶面方向的特征峰强度锐减, 说明热处理时间从 30min 增加到 60min 的时候, 是 TiN 薄膜迅速氧化的时期。当热处理时间进一步增加到 90min 的时候, 氧化后薄膜的 XRD 图样中, TiN 的特征峰已经完全消失, 锐钛矿结构 TiO<sub>2</sub> (101) 晶面方向的特征峰强度迅速增加, 同时还出现了金红石结构 TiO<sub>2</sub> (110) 晶面的特征峰。当热处理时间增加到 120min 时, TiN 薄膜被完全氧化, 成为沿 (101) 晶面方向择优生长的锐钛矿结构的 TiO<sub>2</sub> 薄膜。

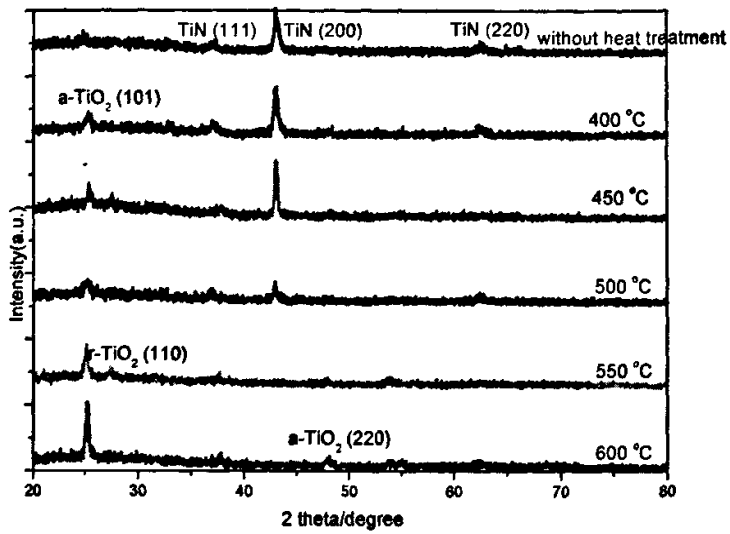


图 4.3 不同热处理时间下氧化样品的 XRD 图样

不同热处理时间下氧化后薄膜的 XRD 图样反映出了随着热处理时间的不断增加，TiN 薄膜的氧化程度也逐渐增大。表现在 XRD 图样中即为 TiN 特征峰强度不断减弱并消失，而锐钛矿结构 TiO<sub>2</sub> 的特征峰出现并迅速增强。不同热处理时间下氧化后薄膜的 XRD 图样中，物相的特征峰均比较尖锐，说明热处理后的薄膜具有良好的结晶性能。

和提高热处理温度相比，在低温下延长时间的热处理方式的氧化速率较低。这表现在 XRD 图样中，即为 TiN 的特征峰消失较慢，在热处理时间延长到 30min 时，热处理后薄膜的 XRD 图样中 TiN 特征峰的强度依然较高，热处理时间延长到 60min 时，热处理后薄膜的 XRD 图样中依然有 TiN 的特征峰出现。延长热处理时间也使得薄膜有足够的时间来调整结构并改善结晶性能，400°C 下热处理 120min 后的薄膜 XRD 图样中，锐钛矿结构 TiO<sub>2</sub> 的特征峰强度较高，且半高宽较小，峰较为尖锐，说明此时薄膜的结晶性能良好。

图 4.4 给出了不同热处理时间下热处理后薄膜在 42°-46° 范围内慢速扫描 (0.5°/min) XRD 图样。从图中可以看出，随着热处理时间的不断增加，热处理后薄膜 XRD 图样中 TiN (200) 晶面的特征峰位置逐渐发生移动。这是由于原子半径较大的 O 原子掺入到 TiN 的晶格中，导致 TiN 的晶格发生畸变，使得热处理后薄膜的 XRD 图样中 TiN 的特征峰位置发生移动。根据 Bragg 衍射公式和 Scheer 公式可以计算薄膜的晶格参数和晶体尺寸，计算结果如表 4.4 所示。

从表 4.5 中可以看出，随着热处理时间的延长，TiN 被氧化程度也随之增加，掺入到 TiN 晶格中的 O 也逐渐增多。因为 TiO<sub>2</sub> 在 a 和 b 方向上的晶格参数小于面心立方结构 TiN 的晶格常数，所以随着 O 掺入 TiN 的晶格，TiN 的晶格常数逐渐减小。而随着 TiN 被逐

渐氧化成为  $TiN_xO_y$ ，进而被氧化为  $TiO_2$ ，所以 TiN 的晶粒尺寸随着热处理时间的延长而不断减小。

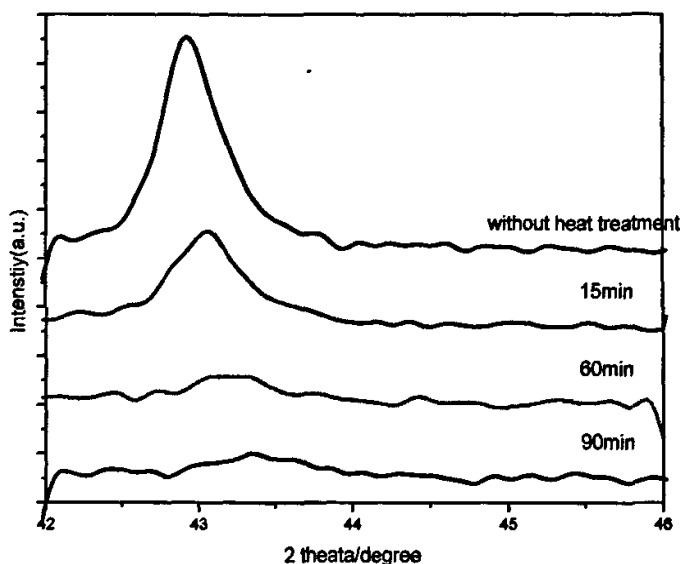


图 4.4 不同热处理时间下氧化样品在  $42^{\circ}$ - $46^{\circ}$  范围内慢速扫描 XRD 图样

表 4.5 不同热处理时间下氧化样品的晶格常数和晶粒尺寸

热处理时间/min	$2\theta/^{\circ}$	晶格常数 a/nm	衍射峰半高宽 $B/^{\circ}$	晶粒尺寸 L/nm
without heat treatment	42.6	0.424	0.475	17.61
15	43	0.42	0.625	13.41
60	43.25	0.419	0.775	11.12
90	43.6	0.415	1	8.33

### 4.3 热处理时间对热处理后薄膜表面形貌的影响

图 4.5 为不同热处理时间下氧化后薄膜的 FESEM 照片。从图中可以看出，采用 APCVD 法制备得到的薄膜为连续、致密且分布均匀的片状结构。将薄膜在  $400^{\circ}C$  下热处理 15min 后，热处理后薄膜表面依然为连续、致密、分布均匀的片状结构。当热处理时间增加到 30min 时，氧化后薄膜的 FESEM 照片中，依然以连续均匀的片状结构为主，但片状结构由狭长形变化成为圆形，且有絮状结构生成。当热处理时间增加到 60min 时，此时薄膜的形貌有较大变化，圆形的片状结构逐渐变化为狭长的针絮状结构。当热处理

时间增加到 90min 时, 薄膜的 FESEM 照片中, 出现了大量分布均匀的针状结构。当热处理时间增加到 120min 时, 氧化后薄膜表面形貌依然以针状结构为主, 但和热处理 90min 的薄膜相比, 此时薄膜变得更加致密, 说明在热处理时间从 90min 变化到 120min 的范围内, 主要是锐钛矿结构  $\text{TiO}_2$  的生长时期。

从薄膜的 XRD 图样中可以看出, 未经氧化的 TiN 晶粒沿 (200) 晶面方向择优生长, 这些晶粒沿着 (200) 晶面互相毗连, 形成片状的致密薄膜。将 TiN 薄膜在含氧气氛中进行热处理时, O 原子掺入到 TiN 晶格结构中, 形成晶格常数较小的  $\text{TiN}_x\text{O}_y$  面心立方结构, 所以在 400°C 下热处理 15min 后的薄膜表面依然为片状结构。当热处理时间, 有更多的  $\text{TiN}_x\text{O}_y$  结构生成, 且晶格常数进一步减小, 此时薄膜的形状由狭长的片状结构转变为圆形的片状结构。当热处理时间延长到 60min 时,  $\text{TiN}_x\text{O}_y$  逐渐被进一步氧化为沿 (101) 晶面择优生长的正方晶系锐钛矿结构  $\text{TiO}_2$ , 此时薄膜的 FESEM 照片中可以观察到絮状结构的  $\text{TiO}_2$ 。当热处理时间进一步延长, 这些沿 (101) 晶面择优生长的  $\text{TiO}_2$  晶粒互相毗连形成致密的薄膜, 絮状结构也转化成为条状结构。

比较在不同热处理时间下热处理后薄膜的表面形貌变化还可以发现, 在热处理时间从 15min 延长到 30min 和热处理时间从 30min 延长到 60min 的两个时期内, 薄膜的表面形貌变化较大。从狭长的片状结构转变为圆形的片状结构, 然后再生成新的絮状结构。当热处理时间进一步延长, 这些絮状结构转化为狭长的条状结构并互相毗连, 当热处理时间延长到 120min 时, 形成连续、致密且分布均匀的  $\text{TiO}_2$  薄膜。

热处理时间对薄膜表面成分的影响呈现出和热处理温度对薄膜表面成分影响类似的规律。但从热处理后薄膜的表面形貌上看, 热处理时间和热处理温度对薄膜氧化的影响还呈现出了一些差异。本文第三章发现, 当热处理温度迅速上升时, 薄膜的表面形貌迅速从片状变化到狭长的条状结构, 而当热处理时间延长时, 薄膜的表面形貌呈现出从狭长片状到圆形片状到絮状再到狭长的条状结构这样一个转化过程。从化学反应的动力学原理我们可以知道, 温度是影响化学反应速率的重要参数, 大部分化学反应的速率随温度的升高而增加。所以当热处理温度升高时, TiN 薄膜的氧化速率也随之增加, 使得片状结构的 TiN 被迅速氧化成为狭长条状结构的  $\text{TiO}_2$ 。而在低温下延长热处理时间, 在较低的氧化速率下, 则可以观察到 TiN 向  $\text{TiO}_2$  转变的中间过程。

在低温下延长反应时间和在短时间内升高温度的两种不同热处理方式对薄膜形貌影响的差异还表现在, 在低温长时间下热处理后的薄膜较在高温短时间下热处理后的薄膜更加致密。这主要是由于随着热处理时间的延长, 薄膜有足够的时间来进行结构调整并互相毗连, 形成致密的薄膜。

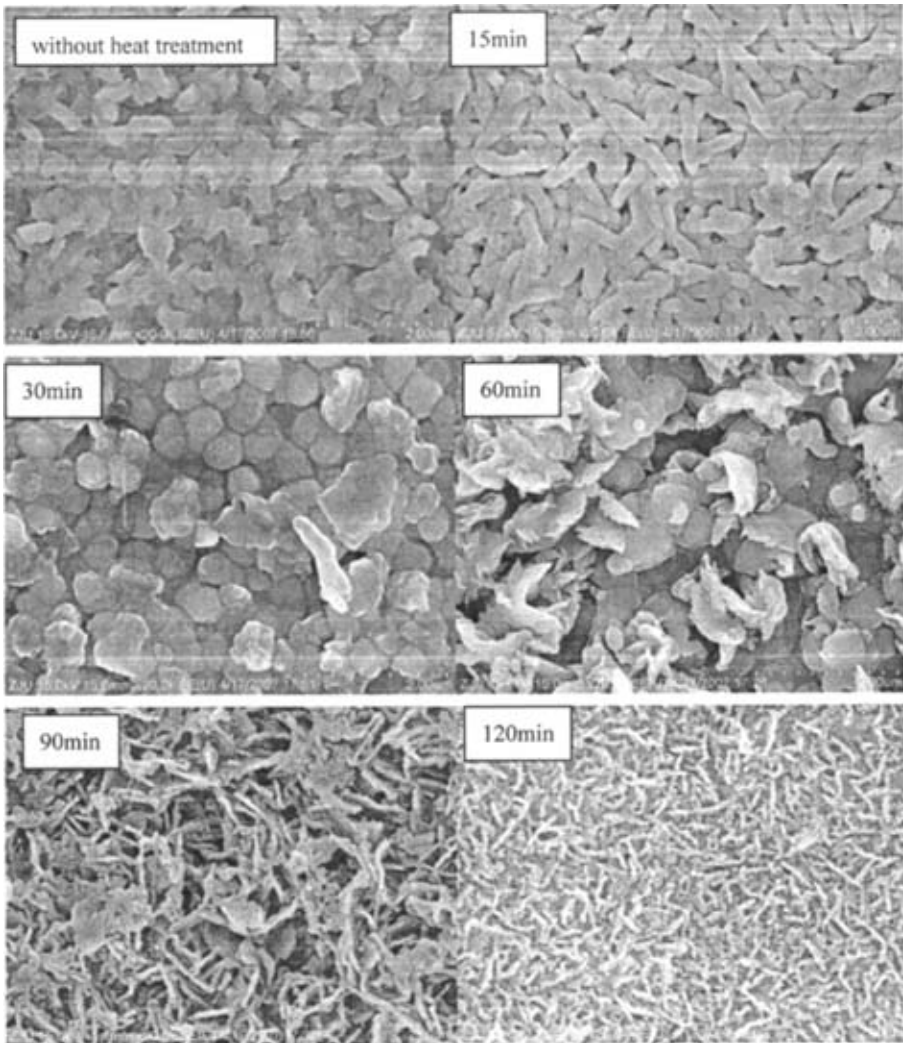


图 4.5 不同热处理时间下氧化样品的 FESEM 照片

#### 4.4 热处理时间对氧化后薄膜导电性能的影响

表 4.6 记录了不同热处理时间下氧化前后薄膜的方块电阻。TiN 薄膜是一种 N 型半导体薄膜，将 TiN 薄膜在空气气氛中一定温度下进行表面热处理，随着热处理时间的增加，氧化程度逐渐增大，导电的 TiN 薄膜被逐渐氧化成为导电性能相对较差的 TiO<sub>2</sub> 薄膜。随着氧化的不断深入，新的物相逐渐生成，薄膜的结晶性能和成分都发生改变，这种改变会影响薄膜的导电性能。从表 4.6 中可以看出，在 400°C 下氧化 15min 的薄膜氧化后薄膜的方块电阻没有发生变化，这主要由于热处理时间为 15min 时，只有极少 TiN 被氧化，氧化生成的 TiO<sub>2</sub> 附着在片状结构的 TiN 上，但并不影响薄膜的导通，所以薄膜的电

导率并没有发生变化。当热处理时间增加时，薄膜的电阻率均有所增加，且电阻增加的量随热处理时间的增加而逐渐增大，这主要是由于在热处理过程中，随着氧化程度的增加，导电的 TiN 薄膜逐渐被氧化，而导电性能相对较差的 TiO<sub>2</sub> 薄膜不断生成。热处理时间的增加表明氧化程度的增加，所以随着热处理时间的增长，薄膜电阻率的增量也逐渐增加。同时，热处理过程中新生成的相界和晶界会影响薄膜内部自由载流子的迁移速率，从而增加薄膜的电阻率。

图 4.6 为不同热处理时间下氧化后薄膜方块电阻增量随热处理时间变化曲线，从图中可以看出，热处理时间从 15min 增加到 30min 和从 60min 增加到 90min 的两个时间段是薄膜方块电阻增加速度最快的两个时期。在热处理时间从 15min 增加到 30min 的时期内，结合薄膜表面成分数据可以发现，这个时期是薄膜被迅速氧化的时期，当热处理时间从 15min 增加到 30min 时，薄膜中 N 的含量锐减而 O 的含量剧增，大量导电能力相对较差的 TiO<sub>2</sub> 生成，从而使薄膜的电阻迅速上升。在热处理时间从 60min 增加到 90min 的过程中，薄膜的形貌由絮状结构变化为条状结构并互相毗连，这个时期内尽管薄膜的表面成分变化较小，但互相毗连的 TiO<sub>2</sub> 条状结构完全覆盖了片状结构的 TiN，影响薄膜的导通，从而提高薄膜的电阻。在热处理时间从 30min 变化到 60min 的时间段内，薄膜的形貌改变较小，所以方块电阻的增加速度也有所减缓。在热处理时间由 90min 增加到 120min 时，薄膜被完全氧化成导电性能相对较差的 TiO<sub>2</sub> 薄膜，薄膜方块电阻无穷大。

对于高效节能薄膜而言，其中远红外光区的反射率与其方块电阻的平方成反比，所以对于高效节能薄膜，必须要有一定的导电能力，才能保证在中远红外光区具有一定的反射率。从表 4.6 和图 4.6 中可以看出，当热处理时间在 15min 到 90min 的范围内变化时，热处理后的薄膜都具有一定的电导性能，可以用于高效节能领域。关于热处理后薄膜在中远红外光区的反射率，本文将在热处理时间对热处理后薄膜光学性能的影响一节中加以讨论。

表 4.6 不同热处理时间下氧化前后样品的方块电阻

热处理时间/min	热处理前薄膜方块电阻/ $\Omega$	热处理后薄膜方块电阻/ $\Omega$
15	40	40
30	13	30
60	15	40
90	13	80
120	8	—



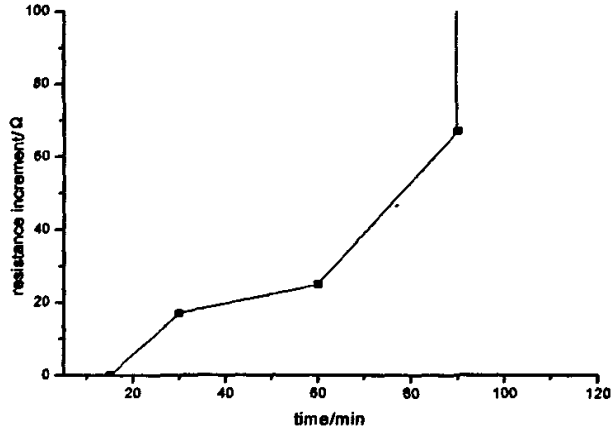


图 4.6 不同热处理时间下氧化样品方块电阻增量随时间变化曲线

#### 4.5 热处理时间对氧化后薄膜光学性能的影响

图 4.7 是不同热处理时间下氧化后薄膜在紫外-可见光区的吸收光谱。从图中可以看出，采用 APCVD 法制备得到的未经氧化的 TiN 薄膜的吸收边出现在可见光区 575nm 附近。将 TiN 薄膜在 400°C 下热处理 15min，得到的薄膜吸收边向短波长方向蓝移到 550nm 附近。当热处理时间增加到 30min 时，薄膜的吸收边蓝移幅度较小，依然出现在 550nm 附近。随着热处理时间的进一步增加，氧化后薄膜的吸收边蓝移幅度开始增大，在 400°C 下热处理 60min 的薄膜，吸收边蓝移到 475nm 附近。而在 400°C 下热处理 90min 和 120min 的薄膜，吸收边均蓝移到 390nm 附近，接近文献报道的锐钛矿结构 TiO<sub>2</sub> 吸收边的值<sup>[58]</sup>。说明此时薄膜被完全氧化。

热处理时间对热处理后薄膜吸收边的影响机理和热处理温度对热处理后薄膜吸收边的影响机理类似。因为热处理时间的延长，使得 TiN 薄膜的氧化程度增加，随着 O 的逐渐掺入，TiN 的金属性逐渐消失，使得薄膜的吸收边逐渐发生蓝移。表 4.6 记录不同热处理时间下热处理后薄膜吸收边的位置。热处理后薄膜吸收边蓝移的变化幅度最大的时期出现在热处理时间从 60min 延长到 90min 的时间段内，这个时期是絮状的 TiO<sub>2</sub> 毗连的过程，这个时期薄膜的电阻也迅速增加，所以吸收边蓝移幅度较大。

如前所述，对于高效节能薄膜而言，其光学性能中最重要的指标是其在近红外及中远红外光区的反射率和其在可见光区的透过率。对红外光的反射和对可见光的透过保证了薄膜的节能性能和采光性能。图 4.8 为不同热处理时间下氧化后薄膜在可见及近红外光区的反射光谱。采用 APCVD 法制备得到的未经氧化的 TiN 薄膜在未经氧化之前在等离子共振点后（800nm 附近）的反射率随入射波长的增加迅速增加。在波长 2000nm 处其反射率大于 50%。将 TiN 薄膜在空气气氛中进行热处理。在 400°C 下热处理 15min 的薄

膜在可见和近红外光区的反射光谱和未经氧化的 TiN 薄膜有着相似的变化趋势，只是反射率比未经氧化的 TiN 薄膜降低了很多。当热处理时间增加到 30min 时，氧化后薄膜的反射光谱和未经氧化的 TiN 薄膜的反射光谱近似。当热处理时间进一步增加，氧化后薄膜的反射光谱发生较大变化，薄膜的反射率在可见（60min）和紫外（90min、120min）光区达到最低点后迅速上升，很快达到饱和，且相对于未经氧化的 TiN 薄膜来说，在近红外光区的反射率有了较大的提高，热处理 90min 和 120min 的薄膜在近红外光区的反射率达到了 70%~80%。

表 4.7 不同热处理时间下氧化样品的吸收边位置

热处理时间/min	吸收边位置/nm
without heat treatment	575
15	550
30	525
60	475
90	390
120	390

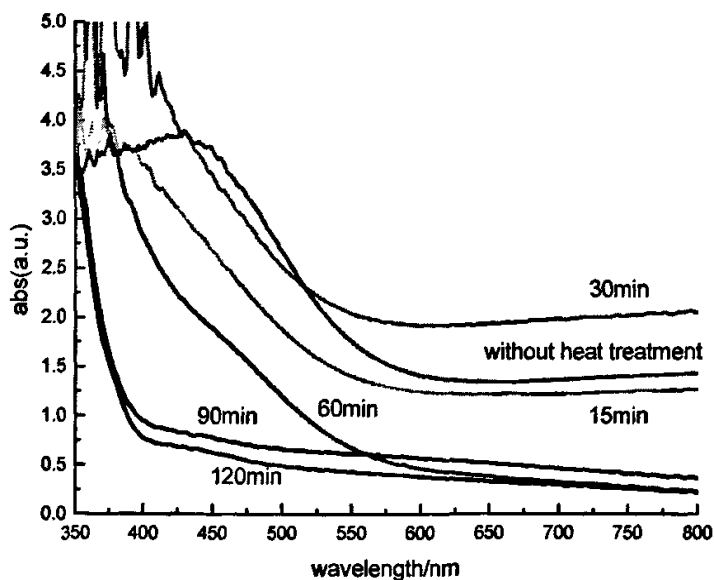


图 4.7 不同热处理时间下氧化样品的紫外-可见吸收光谱

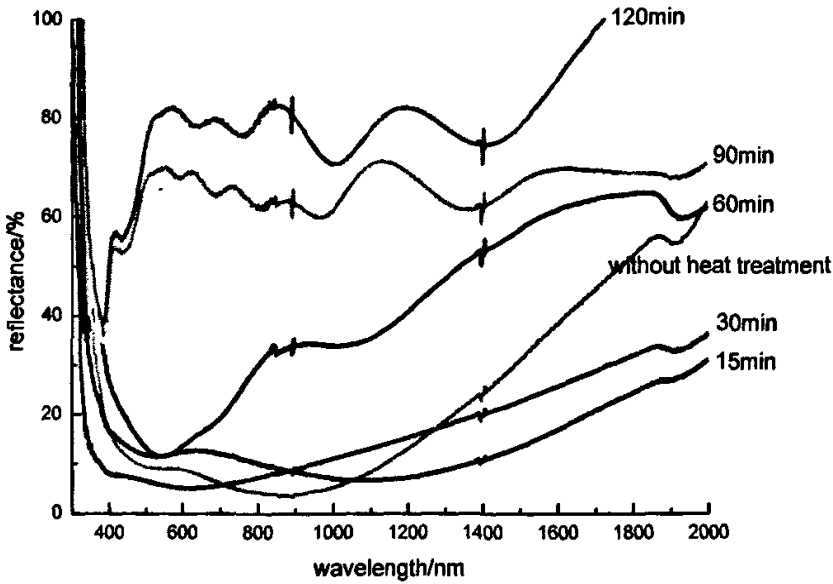


图 4.8 不同热处理时间下氧化样品的反射光谱

从热处理后薄膜的 XRD 图样中可以看出，在 400°C 下热处理 15min、30min 的薄膜的 XRD 图样中，均有较强且较明锐的 TiN 的特征峰出现，所以此时薄膜的反射光谱呈现出和未经氧化的 TiN 薄膜近似的变化规律。当热处理时间延长到 60min 时，薄膜的反射光谱中尽管也出现一个最低点，但此时最低点的位置接近于此时薄膜的吸收边位置，所以这个最低点并不是导电薄膜的等离子共振点，而是因为薄膜吸收造成的反射谷。当热处理时间延长到 90min 和 120min 时，薄膜被氧化程度进一步增加，此时热处理后薄膜的反射光谱类似于 TiO<sub>2</sub> 的反射光谱。

对于高效节能薄膜而言，仅在近红外光区有高反射率是不够的，还需要在中远红外光区有较高的反射率。因为近红外光区的反射率只能保证薄膜在日照充足的夏季起到隔热的作用，而中远红外光区的反射率可以保证薄膜在日照缺乏的冬季或者寒冷地区起到保暖的作用。优秀的高效节能薄膜需要同时在近红外和中远红外光区具有较高的反射率。对于导电薄膜而言，其中远红外光区的反射率由其电阻率决定，并与其电阻率的平方成正比，通过薄膜的方块电阻，我们可以计算出薄膜在中远红外光区的反射率。计算公式如下：

$$R_{IR} = (1 + 0.0053R_s)^{-2} \quad (4-1)$$

计算结果如表 4.8 所示。当热处理时间为 90min 和 120min 时，热处理后的薄膜的反射光谱中已经没有等离子共振点出现，所以不能用上述公式计算薄膜在中远红外光区的反射率。

表 4.8 不同热处理温度下氧化样品在中远红外光区的反射率

热处理时间/min	热处理后薄膜在中远红外光区反射率
15	68%
30	74%
60	68%
90	—
120	—

从表 4.8 中可以看出尽管热处理后薄膜的电阻率有所上升,但氧化后的薄膜依然有一定的电导率,从而保证了薄膜在中远红外光区有着较高的反射率。可以满足高效节能薄膜的需求。

对于高效节能薄膜而言,在可见光区的透过率也是一个重要的指标。因为高效节能薄膜一般都是镀在窗户玻璃上使用,所以保证窗户的正常采光就要求薄膜在可见光区有较高的透射率。图 4.9 为不同热处理时间下氧化后薄膜在可见光区的透射光谱。从图中可以看出,采用 APCVD 法沉积得到未经氧化的 TiN 薄膜在可见光区的透过率为 10%,这是因为在采用 APCVD 法制备 TiN 薄膜时,为了保证薄膜良好的电导性能,延长了沉积的时间,增加了薄膜的厚度,一定程度上牺牲了薄膜在可见光区的透过率。将 TiN 薄膜在 400°C 下热处理 15min 后,薄膜在可见光区的透过率下降到 5%,结合薄膜的反射光谱可以发现,此时薄膜在可见光区的反射率相对于未经氧化的薄膜有所提高。当热处理时间增加到 30min 和 60min 时,氧化后薄膜在可见光区的透过率有所回升,达到 20%到 25%左右。当热处理时间升高到 90min 时,薄膜对可见光完全失透。而在 400°C 下热处理 120min 的薄膜在可见光区的透过率略有回升,但因为此时薄膜没有导电能力,其在中远红外光区没有反射率,不能作为高效节能薄膜使用。

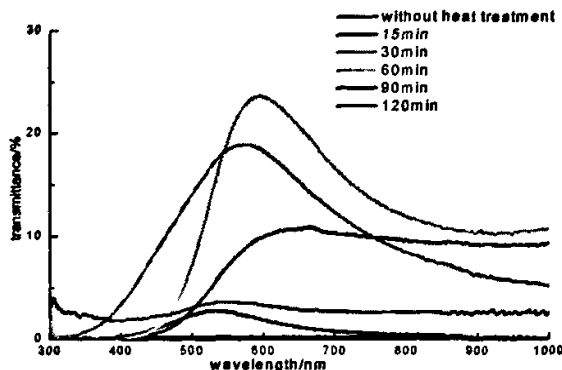


图 4.9 不同热处理时间下氧化样品在可见光区的透过光谱

#### 4.6 热处理时间对氧化后薄膜光催化性能和表面亲水性的影响

热处理后薄膜的光催化性能通过薄膜在紫外光照射的条件下对甲基橙溶液的降解速率来表征。图 4.10 给出了不同热处理时间下热处理后薄膜在紫外光照射下对  $25\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  的甲基橙溶液的降解曲线。从图中可以看出,采用 APCVD 法制备得到的未经热处理的 TiN 薄膜并不具备光催化能力,在紫外光照射的情况下也无法降解甲基橙溶液。将 TiN 薄膜进行表面氧化热处理,热处理后得到的薄膜具有一定的光催化性能,采用热处理后薄膜催化后的甲基橙溶液的吸收峰强度有所下降。可以根据催化前后甲基橙溶液吸收峰的强度来计算热处理后薄膜对甲基橙溶液的降解率,计算结果如表 4.8 所示。

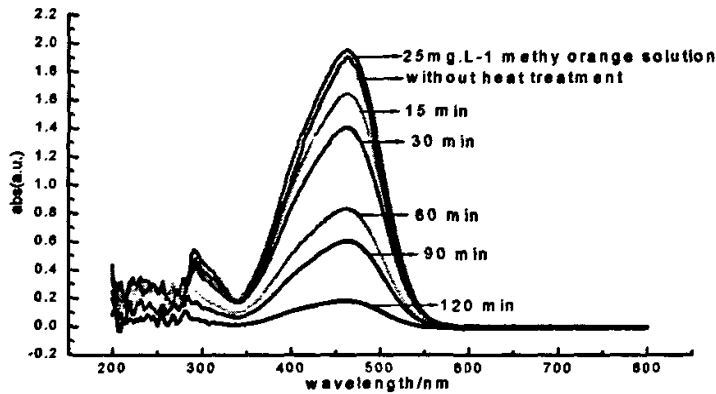


图 4.10 不同热处理时间下氧化样品在紫外光照射 180min 后对甲基橙溶液的降解曲线

从表 4.9 中可以看出,当热处理时间从 30min 延长到 60min 时,热处理后的薄膜对甲基橙溶液的降解率有很大的提升。从薄膜的表面成分数据中可以看出,此时薄膜中 N 的含量锐减而 O 的含量剧增,薄膜的氧化程度明显增加。因为有较多的具有光催化性能的  $\text{TiO}_2$  生成,所以薄膜对甲基橙的降解率也随之有大幅度提升,在紫外光照射 180min 后,薄膜对甲基橙的降解率可以达到 57.2%。

表 4.9 不同热处理时间下氧化样品对甲基橙溶液的降解率

热处理时间/min	甲基橙溶液降解率 $(A_0-A)/A_0$
15	15.4%
30	28.3%
60	57.2%
90	69%
120	90.7%

采用 APCVD 法制备得到的 TiN 薄膜表面完全疏水, 经过 30min 的紫外光照射之后, 薄膜的表面依然不具备亲水性。热处理后薄膜表面的亲水性通过薄膜的表面接触角来进行表征, 通过测量 0.05ml 水在薄膜表面的铺展直径, 可以计算出薄膜的表面接触角。计算出的未经紫外光照射的薄膜表面接触角和经 30min 紫外光照射后薄膜的表面接触角数据如表 4.8 所示。

从表 4.10 中可以看出, 在 400°C 下将薄膜进行 30min 的热处理后, 薄膜在未经光照时候的表面接触角为 7.96°, 小于 10°。薄膜表面具有亲水性, 当热处理时间进一步延长, 薄膜的表面接触角进一步减小, 亲水性能得到改善, 这主要是由于随着热处理时间的延长, 具有亲水性能的 TiO<sub>2</sub> 逐渐生成导致的。从热处理后薄膜的 FESEM 照片中可以看出, 未经热处理的薄膜表面为致密的片状结构, 而热处理之后的薄膜表面变得疏松多孔, 这种粗糙的表面也会增强薄膜的亲水性能。将热处理后的薄膜在紫外光下照射 60min 后, 热处理后薄膜表面接触角均接近 0°, 说明此时薄膜表面具备超亲水性能。

表 4.10 不同热处理时间下氧化样品的表面接触角

热处理时间 /min	可见光照射下水滴铺展直径 d/cm	可见光照射下薄膜表面接触角 θ/°	经 60min 紫外光照射后水滴铺展直径 d/cm	经 60min 紫外光照射后薄膜表面接触角 θ/°
15	0.3	18.87	1.1	0.38
30	0.4	7.96	1.5	0.15
60	0.45	5.59	1.5	0.15
90	0.55	3.06	1.3	0.23
120	0.5	4.07	1.1	0.38

由于薄膜表面同时具备光催化性能和超亲水性能, 所以薄膜表面具备了自清洁性能。当薄膜被镀在玻璃上使用时, 可以分解沉积在玻璃上的有机物, 达到环保的目的。

## 4.7 本章小结

通过第三章的讨论发现, 因为 TiN 薄膜的表面热处理对于温度的变化较为敏感, 温度的稍微提升就会造成薄膜氧化程度的迅速增加。所以本章探讨了在低温下延长时间的这种热处理方式对热处理后薄膜性能的影响。

研究结果表明, 和在高温短时间下的热处理类似, 在低温长时间下热处理时, 薄膜的氧化也可以分为两个动力学阶段, 从 15min 到 60min 为薄膜迅速氧化的阶段, 而从 60min 到 120min 是薄膜调整结构并改善结晶性能的阶段。但和高温短时间下的热处理不同, 低温长时间的热处理因为热处理时间较低, 薄膜的氧化速率较慢, 可以从薄膜的 FESEM 照片中观察到薄膜逐渐从狭长的片状结构变化为条状结构。薄膜的 XRD 图样也

表现出了这种慢速渐变的过程。

随着热处理时间的延长，热处理后薄膜的方块电阻有所提升，薄膜的吸收边也逐渐蓝移，薄膜的反射光谱随着热处理程度的不同表现出不同的规律。薄膜的投射光谱也随着热处理时间的延长发生变化。热处理后的薄膜在紫外光照射下可以降解甲基橙溶液，说明薄膜具有光催化能力，同时因为薄膜表面亲水性，所以薄膜具有自清洁性能。

在 400°C 下热处理 30min 后的薄膜是本章得到的最佳样品。热处理后的薄膜在近红外光区的反射率可以达到 60%，在中远红外光区的反射率可以达到 80%，在可见光区的透过率可以达到 30%，可以用作高效节能薄膜。在此条件下制备得到的样品表面呈现超亲水性，经过 180min 的紫外光照射，薄膜对甲基橙溶液的降解率可以达到 57%，说明薄膜表面具有自清洁能力。达到了预期的集成高效节能和自清洁性能于一体的目的。

## 第五章 结论和展望

本文旨在得到兼具节能和环保性能于一体的新型节能薄膜。通过将采用常压化学气相沉积法 (APCVD) 制备得到的 TiN 薄膜在空气气氛中进行热处理, 并改变热处理的温度和热处理时间, 研究了热处理温度和时间对热处理后薄膜表面成分、结晶性能、表面形貌、导电能力、光学性能、光催化性能和亲水性的影响。得出结论如下:

1. 将 TiN 薄膜在空气气氛中进行热处理后, Ti-N 键断裂, O 掺入到 TiN 晶格结构中, 生成  $TiN_xO_y$  和  $TiO_2$  的复合薄膜。

2. 热处理温度的增加会增大薄膜氧化的程度。随着热处理温度的升高, 热处理后的  $TiN_xO_y$  薄膜中 N 的含量减小而 O 的含量增加。热处理温度从  $400^{\circ}C$  到  $500^{\circ}C$  的时期是薄膜迅速氧化的时期, 此时热处理后薄膜中 N 减少速率和 O 增加速率均较快, 薄膜形貌也随热处理温度的增加有较大的改变。热处理温度从  $500^{\circ}C$  上升到  $600^{\circ}C$  的时期是薄膜结构调整和结晶性能改善的时期, 此时热处理后薄膜成分变化速率趋于饱和, 薄膜形貌变化较小。热处理后薄膜的结构和成分随热处理温度的增加而不断发生变化, 这种结构和成分的变化又影响了热处理后薄膜的性能。随着热处理温度的升高, 薄膜的方块电阻增大, 紫外-可见吸收边蓝移, 反射光谱和透射光谱也呈现出不同的变化规律。热处理后的薄膜具有光催化性, 且随着热处理温度的增加而不断改善。热处理使原本完全疏水的 TiN 薄膜表面具有亲水性。因为同时具备光催化性能和亲水性, 热处理后的薄膜表面具有自清洁性能。

3. 热处理时间对薄膜热处理的影响和热处理温度对薄膜热处理的影响有着类似的规律, 热处理时间的延长也会增加薄膜的氧化程度。但因为延长时间的热处理在低温下进行, 薄膜的氧化速率较缓, 可以通过 FESEM 照片看到薄膜从 TiN 逐渐变化到  $TiO_2$  的过程。

4. 在  $400^{\circ}C$  下热处理 60min 后的薄膜是本文制备得到的最佳样品。热处理后的薄膜在近红外光区的反射率可以达到 60%, 在中远红外光区的反射率可以达到 80%, 在可见光区的透过率可以达到 30%, 可以用作高效节能薄膜。在此条件下制备得到的样品表面呈现超亲水性, 经过 180min 的紫外光照射, 薄膜对甲基橙溶液的降解率可以达到 57%, 说明薄膜表面具有自清洁能力。达到了预期的集成高效节能和自清洁性能于一体的目的。

对本研究工作的展望有:

1. 采用常压化学气相沉积法 (APCVD) 制备 TiN 薄膜时, 制备得到的薄膜均匀性不好, 制备过程的可重复性不高。这种不均匀和不可控制性增加了在将制备得到的 TiN 薄膜热处理的实验过程中的不可预测性和不可控因素, 一定程度上影响了实验结果。可以通过改进 APCVD 设备或者采用别的合适的方法 (如 MOCVD), 使沉积得到的 TiN 薄膜均匀且可重复性良好。



2. 制备 TiN 薄膜时, 为了得到具有良好导电能力的 TiN 薄膜, 延长了反应时间, 增加了沉积得到薄膜的厚度。这样就降低了薄膜在可见光区的透过率, 在一定程度上影响了  $TiN_xO_y$  薄膜应用在镀膜窗玻璃领域时候室内的采光。可以通过采用例如掺杂金属离子或者其他方法使得 TiN 薄膜在膜厚较小的时候也有较好的导电能力, 从而保证热处理后的薄膜能够有较高的透射率, 不至于在作为窗玻璃使用时影响室内的采光。

## 参考文献

- [1] Zhao G L, Zhang T B, Zhang T, *et al.* Electrical and optical properties of titanium nitride coating glasses prepared by atmosphere pressure chemical vapor deposition [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, in press.
- [2] S. Malato, J. Blanco, A. Vidal, *et al.* Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: An overview [J]. *Applied Catalysis B: Environment*. 2002: 37(1), 1-15 .
- [3] S-M. Oh, S-S. Kim, T. Ishigaki, *et al.* Effect of additives on photocatalytic activity of titanium dioxide powders synthesized by thermal plasma [J]. *Thin Solid Films*, 2003: 435(1-2), 252-258.
- [4] B. T. Holland, C. F. Blanford, A. Stein. Synthesis of macro-porous minerals with highly ordered three-dimensional arrays of spheroidal voids [J]. *Science*, 1998: 281, 538-540.
- [5] 刘起英,汪建勋,陈华等. 低辐射镀膜玻璃的现状 & 展望[J].*玻璃*, 2002: 6(165), 9-13 .
- [6] J. Szczyrbowski, A. Dietrich, Hartig. K. Bendable silver-based low emissivity coating on glass [J]. *Solar Energy Materials*. 1989:19, 43-53.
- [7] E.Kauer, *Philips Technical Review*, 1965: 26, 2.
- [8] R. J. Martin-Palma, L. Vazquez, J. M. Martinez-Duart, *et al.* Silver-based low-emissivity coatings for architectural windows: optical and structural properties [J].*Solar Energy Materials and Solar Cell*. 1998:53(1-2), 55-66.
- [9] J. Szczyrbowski, G. Brauer, M. Ruske, *et al.* New low emissivity coating based on TwinMag sputtered TiO<sub>2</sub> and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> layers [J].*Thin Solid Films*. 1999:351:254-259.
- [10] J. Szczyrbowski, A. Dietrich, K. Hartig. Evaluation and control of the properties of the sputtered silver films for spectrally selective coatings [J]. *Solar Energy Materials*.1987:6(1), 103-111.
- [11] P. Grosse, R. Hertling, T. Muggenburg. Design of low emissivity systems based on a three layer coating [J]. *Journal of Non-crystalline Solids*. 1997: 218, 38-43.
- [12] T. Minami, H. Nanto, S. Takata. Highly conductive and transparent ZnO thin films prepared by RF magnetron in an applied external DC magnetic field [J].*Thin Solid Films*. 1985:124(1), 43-47.
- [13] R. J. Martin-Palma, J. M. Martinez-Duart. Ni-Cr passivation of very thin films for low-emissivity multilayer coatings [J]. *Journal of Vacuum Science and Technology A*. 1999:17(6), 3449-3451.
- [14] 杨邦朝.薄膜物理与技术[M]. 成都: 电子科技大学出版社. 1994.
- [15] R. Clanget. onized impurity scattering in degenerate In/sub2/O/sun3 [J]. *Applied Physics*.

1973:2(5), 247-256 .

- [16] G.Frank, E.Kostlin, H Kostlin. Transparent heat-reflecting coatings based on highly doped semiconductors [J]. *Thin Solid Films*. 1987:7, 107-1171.
- [17] 张红, 李越. 低辐射镀膜玻璃的膜系结构及其特性 [J]. *玻璃*, 1999:27(3), 39-41.
- [18] 徐美君. 节能、透明的环保型低辐射玻璃 [J]. *建筑玻璃与工业玻璃*. 2002:3, 9-21.
- [19] 陈巧香. 在线生产热反射镀膜玻璃的工艺技术 [J]. *建筑玻璃与工业玻璃*. 2002:1, 19-21.
- [20] M. Soliman, M. M Hussein, S. El-Atawy, *et al*. Effect of fluorine doping and spraying technique on the properties of tin oxide films [J]. *Renewable Energy*. 2002:3, 463-4701.
- [21] B. Thangaraju. Structural and electrical studies on highly conducting spray deposited fluorine and antimony doped SnO<sub>2</sub> thin films from SnCl<sub>2</sub> precursor [J]. *Thin Solid Films*. 2002: 402(1-2), 71-78.
- [22] 周之斌, 崔容强, 徐秀琴等. 一种喷涂 SnO<sub>2</sub> 减反射膜的新工艺及其材料研究 [J]. *太阳能学报*. 2000:21(1), 106-109.
- [23] M. Ruske, G Brauer, J. Szczyrbowski. Properties of SnO<sub>2</sub> films prepared by DC and MF reactive sputtering [J]. *Thin Solid Films*. 1999: 351(1-2), 146-150.
- [24] 张谢群, 余家国, 赵修建, 等. 二氧化锡薄膜的制备和应用进展 [J]. *化学试剂*. 2003:25(4), 203-206.
- [25] 金灏. 镀膜玻璃和 ARICO 公司镀膜技术 [J]. *上海建材*. 1992:3, 3-9.
- [26] J. L. 沃森, W. 恩克. 薄膜加工工艺, 机械工业出版社, 第一版, 1987.
- [27] 顾培夫. 薄膜技术 [M]. 浙江大学出版社, 第一版, 1995.
- [28] D. N. Cledwyn-Davies. Float in glass architecture [J]. *Glass Tech*. 1993:34(6), 223.
- [29] R. Gordon. Chemical vapour deposition of coatings on glass [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1997:218, 81-91.
- [30] R. J. McCurdy. Successful implementation methods of atmospheric CVD on a glass manufacturing line [J]. *Thin Solid Films*. 1999: 351(1-2), 66-72.
- [31] G. B. Smith, A. Ben-David, P. D. Swift, A new type of TiN coating combining broad band visible transparency and solar control [J], *Renewable energy*, 2001:22, 79-84.
- [32] J. H. Kang, K. J. Kim. Structural, optical and electronic properties of cubic TiN<sub>x</sub> compounds [J]. *Journal of Applied Physics*. 1999: 86, 346-350.
- [33] P. Patsalas, S. Logothetidis. Optical, electronic, and transport properties of nanocrystalline titanium nitride thin films [J]. *Journal of Applied Physics*. 2001:90(9), 425-473.
- [34] 田明波, 刘德令. 薄膜科学与技术手册 (下册), 北京机械出版社. 1991:760.
- [35] B. Karlsson. *Optical Materials Technology for Energy Efficiency and Solar Energy Conversion*. 1986:653, 148-153
- [36] X. Bokhimi, A. Morales, M. Aguilar, J. A. Toledo-Antonio, F. Pedraza. Local Order in Titania Polymorphs [J]. *International Journal of Hydrgen Energy*, 2001:26:1279-1287.

- [37] Ren Da-Sen, Bei Zong-Min, Huang Li, Shen Jie, Cui Xiao-Li, Yang Xi-Liang, Zhang Zhuang-Jian. The Effect of Dopant Sb on the Superhydrophilicity and the Microstructure of the Nanoscale TiO<sub>2</sub> Thin Film [J]. *Acta Physico-Chemica Sin.*, 2004;17(4):414-416.
- [38] Yi Hu, H.-L. Tsai, C.-L. Huang. Effect of brookite phase on the anatase-rutile transition in titania nanoparticles. *J. the European Ceramic Society*, 2003;23: 691-696.
- [39] W. F. Zhang, Y. L. He, M. S. Zhang, Z. Yin, Q. Chen. Raman scattering study on anatase TiO<sub>2</sub> nanocrystals [J]. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2000;33:912-916.
- [40] G. A. Tompsett, G. A. Bowmaker, R. P. Cooney, J. B. Metson, K. A. Rodgers, J. M. Seakins. The Raman Spectrum of Brookite, TiO<sub>2</sub> (Pbc<sub>2</sub>, z=8) [J]. *J. Raman Spectro.*, 1995;26:57-62.
- [41] D. W. Kim, N. enomoto, Z. Nakagawa. Molecular Dynamic Simulation in Titanium Dioxide Polymorphs: Rutile, Brookite and Anatase [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1996;79:1095-1100.
- [42] 吴海宝, 董晓. 太阳能-TiO<sub>2</sub> 非均相光催化氧化染料污水脱色研究 [J]. *中国环境科学*, 1997; 17(1): 93-96.
- [43] Marta I. Litter. Heterogeneous photocatalysis Transition metal ions in photocatalytic systems [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1999;23: 89-114.
- [44] Michael R. Hoffmann, Scot T. Martin, Wonyong Choi, Detlef W. Bahnemann. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis [J]. *Chem. Rev.*, 1995;95: 69-96.
- [45] Goslich Roland, Dillert Ralf, Bahnemann Detlef. Solar water treatment: principles and reactors [J]. *Water Science and Technology*, 1997;35(4):137-148.
- [46] Tsutomu Hirakawa, Yoshio Nosaka. Properties of O<sub>2</sub><sup>-</sup> and OH Formed in TiO<sub>2</sub> Aqueous Suspensions by Photocatalytic Reaction and the Influence of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and Some Ions [J]. *Langmuir*, 2002;18, 3247-3254.
- [47] Akira Fujishima, Tata N. Rao, Donald A. Tryk. Titanium dioxide photocatalysis [J]. *J. Photochem. & Photobio. C: Photochem.*, 2000;1, 1-21.
- [48] 唐玉朝, 胡春, 王怡中. TiO<sub>2</sub> 光催化反应机理及动力学研究进展 [J]. *化学进展*, 2002; 14(3), 192-199.
- [49] H. Liu, X. Z. Li, Y. J. Leng, W. Z. Li. An Alternative Approach to Ascertain the Rate-Determining Steps of TiO<sub>2</sub> Photoelectrocatalytic Reaction by Electrochemic Impedance Spectroscopy [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2003;107, 8988-8996.
- [50] Mohammad Muneer, Hemant K. Singh, Detlef Bahnemann. Semiconductor-mediated Photocatalysed degradation of two selected priority organic pollutants, benzidine and 1,2-diphenylhydrazine, in aqueous suspension [J]. *Chemosphere*, 2002;49, 193-203.
- [51] Hong-Ying Chen, Fu-Hsing Lu. Oxidation behavior of titanium nitride films [J]. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 2005;23 (4), 1006-1009.
- [52] Fu-Hsing Lu, Jen-Li Lo. The influence of oxygen impurity contained in nitrogen gas on the annealing of titanium nitride [J]. *Journal of the European Ceramics Society*, 2002;22,

1367-1374.

- [53] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, *et al.* Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides. *Science* [J], 2001: 293(13), 269-271.
- [54] S. H. Mohammed, O. Kappertz, T. Niemeier, *et al.* Effect of heat treatment on structural, optical and mechanical properties of sputtered  $\text{TiO}_x\text{N}_y$  films [J]. *Thin Solid Films*, 2004: 468, 48-56.
- [55] Satoshi Takeda, Susumu Suzuki, Hidefumi Odaka, Hideo Hosono. Photocatalytic  $\text{TiO}_2$  Thin Film Deposited onto Glass by DC Magnetron Sputtering [J]. *Thin Solid Films*, 2001:392, 338-344.
- [56] X. Bokhimi, A. Morales, M. Aguilar, J. A. Toledo-Antonio, F. Pedraza. Local Order in Titania Polymorphs. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2001, 26: 1279-1287.
- [57] 田明波 刘德令 薄膜科学与技术手册（下册）[M], 北京机械工业出版社, 1991: 755
- [58] V. Craciun, D. Craciun, C. Ghica, L. Trupina, C. Flueraru and N. Nastase, Growth of thin transparent titanium nitride layers by reactive laser ablation [J]. *Appl. Surf. Sci.* 1999:138-139, 593-598.
- [59] Marta I. Litter. Heterogeneous photocatalysis Transition metal ions in photocatalytic systems. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1999, 23: 89-114.
- [60] L. I. Johansson, A. Callenas, Bulk-energy-band structure of TiN: An angle-resolved-photoemission study of the (100) surface [J], *Physical Review B*, 1981:24(4),1883-1894.

## 攻读硕士学位期间发表的论文

1. Zhao G L, Zhang T B, Zhang T, *et al.* Electrical and optical properties of titanium nitride coating glasses prepared by atmosphere pressure chemical vapor deposition. *Journal of Non-Crystalline Solids*, in press.
2. 张天播, 赵高凌, 郑鹏飞, 韩高荣. 喷涂距离对 APCVD 制备的 TiN 薄膜性能的影响. *硅酸盐学报*. 录用

## 致谢

值此论文完成之际，首先要感谢我的导师赵高凌教授。本论文是在赵老师的悉心指导下完成的，赵老师严谨求是的治学态度，踏实勤勉的工作作风，循循善诱的教学方式，诲人不倦的指导精神，以及善良和蔼的个人性格，博学多才的学者风范，都是我以后为人的鞭策和鼓励，模板和典范。在两年的硕士生活中，赵老师不论在学术上还是在人格品质上，都让我受益匪浅。借此机会，向赵老师表示最诚挚的感谢。

感谢韩高荣教授、杜丕一教授、翁文剑教授、张溪文副教授、沈鸽高级实验师和徐刚老师的大力指导。

感谢郑鹏飞师兄的指导以及吴历清师弟的协助，感谢李红师姐，感谢吴韡和彭琳硕士，感谢那些在硕士期间帮助过我的所有同窗和朋友。

感谢分析测试中心的老师们，以及那些在样品测试过程中提供过方便和帮助的老师。感谢帮助我维修设备的师傅们。感谢所有在实验和论文过程中用不同方式帮助过我的人。

感谢父母和家人无私的爱，感谢浙大六年的培养，感谢人类历史上出现过的在我心中留下了或深或浅划痕的伟大灵魂。

张天播

二〇〇七年五月于浙大玉泉