

TiAlON 涂层微观结构与光学性质研究

杜 淼, 米 菁, 张 科, 杨海龄, 李世杰, 于庆河

(北京有色金属研究总院能源材料与技术研究所, 北京 100088)

摘 要: 通过控制氧气与氮气流量比,使用反应磁控溅射技术在抛光硅片表面制备 TiAlON 涂层。利用 X 射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)、光谱椭偏仪(SE)分析氧氮比对涂层的微观结构与光学性能的影响。结果表明,TiAlON 涂层具有与 TiAlN 涂层相同的面心立方结构(NaCl 型)。随着溅射氧气分压的升高,涂层的柱状晶结构变得模糊。通过控制涂层的成分,TiAlON 涂层的光学性质可由类金属特性向半导体特性以及陶瓷特性转变,说明 TiAlON 涂层具有可控的光学常数,可作为太阳能光谱选择性吸收涂层的候选材料。

关键词: TiAlON 涂层; 微观结构; 光学性质; 椭偏光谱

中图分类号: TG430.15

文献标识码: A

0 引 言

TiAlON 涂层中由于引入氧元素,有着较 TiAlN 涂层更为优异的高温稳定性以及抗磨损性能,已应用于刀具、磨具、黑色装饰涂料^[1-3]等领域。近年来,由于 TiAlN 具备可控的光学性质,已成功应用于太阳能光谱选择性吸收涂层中^[4-7],通过调节 TiAlN 的光学常数,通过多层膜的干涉作用达到优异的光学性能,但该涂层的高温稳定性尚不能满足实用要求^[8,9]。TiAlON 有着更为优良的高温稳定性^[10],并且由于是四元化合物,在成分控制以调节光学性能方面有着更为宽泛的调整空间,上述特点使 TiAlON 涂层在光谱选择性吸收涂层方面有着一定应用潜力。

使用磁控溅射方法制备 TiAlON 涂层,详细分析了氮气与氧气流量比对 TiAlON 涂层的微观结构和光学性质的影响。采用 X 射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)光谱椭偏仪((SE)观察与表征 TiAlON 涂层的物相结构、微观形貌与结构以及光学性能。

1 实 验

采用直流磁控溅射方法在 Si 基底上制备一系列 TiAlON 涂层。基底进行抛光后,分别使用丙酮

与酒精超声清洗,烘干后在真空腔室内使用氩离子轰击,去除表面氧化层。分别采用纯度均为 99.999%的氩气、氮气与氧气作为起辉气体与反应气体,纯度均为 99.95%的金属 Ti 靶和金属 Al 靶作为溅射靶材。固定氩气流量为 60 mL/min,氮气流量为 5 mL/min,通过改变氧气流量来调整 TiAlON 涂层的成分。调整溅射气压为 0.6 Pa,钛靶溅射功率为 1750 W,铝靶溅射功率为 700 W,具体的溅射参数如表 1 所示。

表 1 TiAlON 涂层的溅射参数

Table 1 Sputtering parameter of TiAlON coatings

编号	O ₂ 流量/ mL·min ⁻¹	N ₂ 流量/ mL·min ⁻¹	涂层厚度/ nm
1#	5	5	541.6
2#	10	5	260.4
3#	12	5	231.0
4#	15	5	205.8
5#	20	5	183.0
6#	25	5	151.8

使用 X 射线衍射仪(XRD, Philips X'Pert)观察涂层的晶体结构,入射角为 0.5°。涂层表面与截面形貌采用扫描电子显微镜(SEM, Hitachi S-4800)表征。使用透射电子显微镜(TEM, JEM 2010)观察涂

收稿日期: 2016-08-15

基金项目: 国家科技支撑计划(2015BAA02B04)

通信作者: 杜 淼(1984—), 男, 硕士、高级工程师, 主要从事太阳能选择性吸收涂层、光热利用方面的研究。dumiao23@hotmail.com

层的微观结构。涂层的光学常数由光谱椭偏仪 (Model UVISLTM Ihr320, HORIBA JOBIN YVON) 测量,通过获取椭偏角(振幅 Ψ 、相位 Δ)数据,经过数学计算得到 $\tan \Psi_{\text{exp}}(i\Delta)$,其意义是 p 偏振光(平行于入射面)和 s 偏振光(垂直于入射面)的反射系数之比^[11,12],由式(1)给出:

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \tan \Psi_{\text{exp}}(i\Delta) \quad (1)$$

式中, r_p ——p 分量的反射系数; r_s ——s 分量的反射系数;

使用 Tauc-Lorentz 模型研究在硅基底上沉积的 TiAlON 涂层的反射特性,表达式为:

$$\varepsilon_2(E) = 2nk = A_T \frac{(E - E_g)^2}{E^2} \Theta(E - E_g) \quad (2)$$

式中, ε_2 ——复介电常数的虚部; E ——光子能量; n ——折射率; k ——消光系数; E_g ——材料的带隙; A_T ——Tauc 系数; Θ ——Heaviside Theta 函数,其中 $\Theta(X < 0) = 0$ 和 $\Theta(X \geq 0) = 1$ 。

根据涂层的性能,选择合适的结构与数学模型,采用仪器自带的软件对 Ψ 、 Δ 进行拟合,通过拟合的结果可得到涂层厚度、 n 及 k 等值。为表征光谱椭偏仪拟合精度,定义试验光谱曲线和拟合光谱曲线之间的平方差 (χ^2) 为:

$$\chi^2 = \frac{1}{(2N - P)} \sum_{i=1}^N \left[(I_{S_i}^{\text{Exp}} - I_{S_i}^{\text{Cal}})^2 + (I_{C_i}^{\text{Exp}} - I_{C_i}^{\text{Cal}})^2 \right] \quad (3)$$

式中, I_{S_i} 、 I_{C_i} ——强度信号的直流、交流分量; N ——测试数据个数; P ——拟合模型中参数数量;上标 Exp——测试值,Cal——拟合值。一般认为,平方差小于 10 时,拟合结果能较准确地表达涂层的光学常数。

2 结果与讨论

图 1 为氧氮体积比为 15/5 (mL/min) 的 TiAlON 涂层与 TiAlN 涂层的 X 射线衍射图谱,从图 1 中可看出, TiAlON 与 TiAlN 的晶体结构一致,说明氧的加入,并未改变涂层的晶体结构,仍为面心立方结构 (NaCl 型),但 TiAlON 涂层改为 (111) 与 (220) 择优取向。据报道,氧在 TiAlN 涂层中会取代部分氮原子的位置,形成置换固溶体,由于氧原子比氮原子大,导致晶格尺寸变大,从而 TiAlON 涂层的衍射峰较 TiAlN 衍射峰左移。

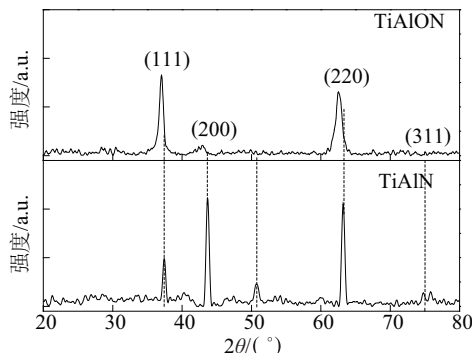


图 1 TiAlON 与 TiAlN 的 X 射线衍射图谱

Fig. 1 XRD patterns of TiAlON and TiAlN coatings

图 2 为氧氮体积比为 15/5 (mL/min) 的 TiAlON 涂层表面形貌,从图中可以看出, TiAlON 薄膜呈现不规则晶粒,并未出现 TiAlN 的类金字塔状颗粒^[13],说明涂层由于氧的掺入,改变了涂层晶粒尺寸,同时使择优取向消失,表现出不规则状晶粒。

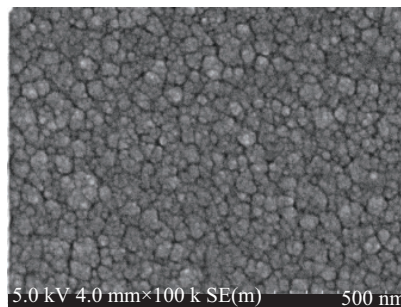


图 2 氧氮体积比为 15/5 (mL·min⁻¹) 的 TiAlON 涂层表面形貌
Fig. 2 Scanning electron micrographs of TiAlON coating when oxygen nitrogen ratio is 15/5 (mL·min⁻¹)

不同氧氮比的 TiAlON 涂层的截面形貌如图 3 所示。随着氧氮比的升高,涂层虽均表现出柱状晶的结构特点,但柱状晶之间的界面变得模糊,晶粒尺寸在逐渐减小。

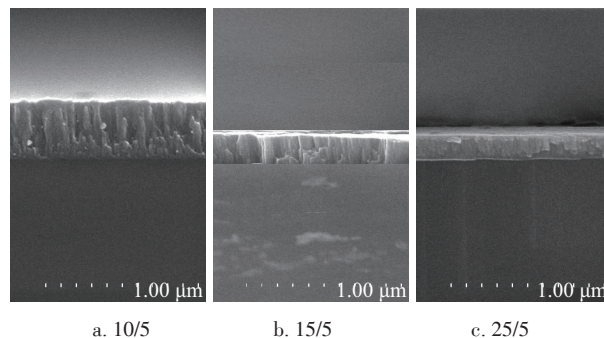


图 3 不同氧氮体积比 (mL·min⁻¹) 的 TiAlON 涂层截面形貌
Fig. 3 Sectional morphology of TiAlON coatings with different oxygen nitrogen ratio (mL·min⁻¹)

氧氮体积比为 15/5 (mL/min) 的 TiAlON 涂层的截面透射电子显微图像见图 4 所示,在沉积初期由于基底温度较低,涂层仍为非晶态;当涂层生长到一定厚度时,基底温度随着溅射过程升高,涂层发生结晶,转变为多晶态,并表现出柱状晶结构。在高分辨透射电子显微图像中可以看到,涂层表现出多晶的晶格条纹并形成了多晶衍射环,通过标定,衍射环分别对应 Ti_3AlN 相的 (111)、(200)、(220) 与 (311) 晶面^[14],这与 XRD 结果一致。

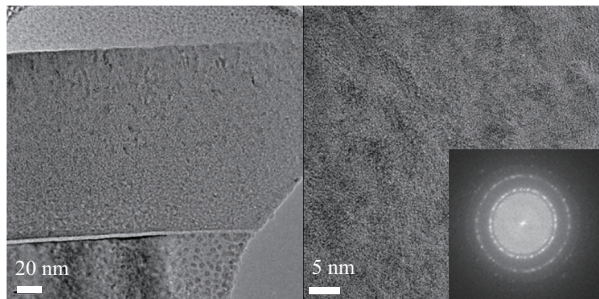


图4 氧氮体积比为 15/5 (mL/min) 的 TiAlON 涂层 HRTEM 图像与电子衍射图

Fig. 4 Transmission electron micrographs of TiAlON coatings when oxygen nitrogen ratio is 15/5 (mL/min)

氧氮体积比 15/5 (mL/min) 的 TiAlON 涂层的椭圆光谱 (Ψ 和 Δ) 和波长对应关系见图 5,为了对比,经过模型拟合的椭圆光谱和拟合过程采取的近似处理也列在图 5 中。考虑到涂层的实际情况,表面状态不可能和内部的性质相同,所以在涂层顶部添加了一薄层表面粗糙层(约 9 nm)。由图 5 可知,拟合曲线具有很好的拟合精度,经过计算,试验曲线和拟合曲线之间的平方差 (χ^2) 为 4.23,说明拟合得

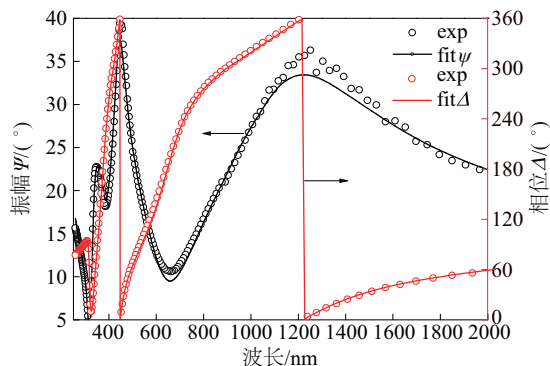
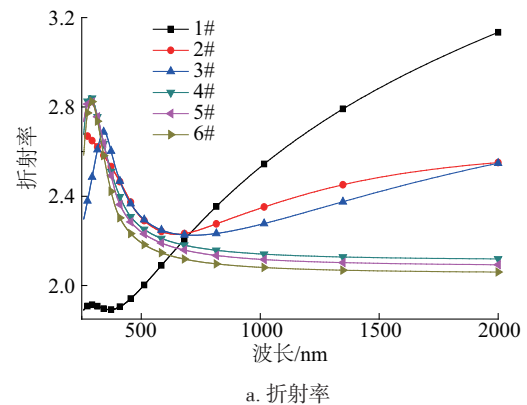


图5 TiAlON 涂层的椭圆光谱曲线和拟合曲线与波长的关系

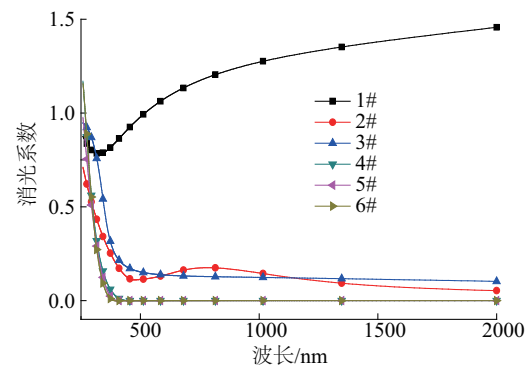
Fig. 5 Changes of Ψ and Δ (experimental and theoretical values) plotted as function of wavelength for TiAlON coating

到一个可以接受的结果,能够代表 TiAlON 的光学常数。

经过拟合后可得到 TiAlON 涂层的光学常数(折射率 n 和消光系数 k),如图 6 所示。当氧氮比为 5/5 (mL/min) 时, TiAlON 薄膜的折射率与消光系数在整个波长范围内随着波长的增加而增大,表现出类似金属的特性。当氧氮体积比为 10/5~12/5 (mL/min) 时, TiAlON 薄膜随着波长的增加,折射率先增长至约 2.7,之后再减小至 2.2,之后随着波长的增加折射率缓慢增加;消光系数在 500~2500 nm 范围内,基本保持在 0.2,呈现出半导体特性。当氧氮体积比超过 15/5 (mL/min) 时, TiAlON 薄膜的折射率与消光系数均随着波长的增加而逐渐减小,消光系数更是达到 0,体现出典型的电介质特性^[15]。



a. 折射率



b. 消光系数

图6 TiAlON 涂层的折射率与消光系数

Fig. 6 Changes of refractive index and extinction coefficient plotted with wavelength for TiAlON coatings

3 结 论

TiAlON 涂层具有与 TiAlN 涂层相同的面心立方结构 (NaCl 型)。随着溅射氧气分压的升高,涂层

的柱状晶结构变得模糊。通过控制涂层的成分, TiAlON 涂层的光学性质可由类金属特性向半导体特性以及陶瓷特性转变,说明 TiAlON 涂层具有可控的光学常数,是作为太阳能光谱选择性吸收涂层的候选材料。

[参考文献]

- [1] Tonshoff K, Karpuschewski B, Mohlfel A, et al. Performance of oxygen-rich TiAlON coatings in dry cutting applications[J]. *Surface and Coatings Technology*, 1998, 108-109: 535—542.
- [2] Sjöln J, Karlsson L, Braun S, et al. Structure and mechanical properties of arc evaporated Ti-Al-O-N thin films[J]. *Surface and coatings Technology*, 2007, 201 (14): 6392—6403.
- [3] 张 钧,蔡佳婧,张正贵. TiAlON膜的研究现状与进展[J]. *材料保护*, 2014, 47(12): 42—44.
- [3] Zhang Jun, Cai Jiajing, Zhang Zhenggui. Research status and development of TiAlON coatings[J]. *Materials Protection*, 2014, 47(12): 42—44.
- [4] Barshilia H C, Selvakumar N, Rajam K S, et al. Optical properties and thermal stability of TiAlN/AlON tandem absorber prepared by reactive DC/RF magnetron sputtering[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2008, 92(11): 1425—1433.
- [5] Barshilia H C, Selvakumar N, Rajam K S, et al. Deposition and characterization of TiAlN/TiAlON/Si₃N₄ tandem absorbers prepared using reactive direct current magnetron sputtering[J]. *Thin Solid Films*, 2008, 516 (18): 6071—6078.
- [6] Barshilia H C, Selvakumar N, Rajam K S, et al. TiAlN/TiAlON/Si₃N₄ tandem absorber for high temperature solar selective applications[J]. *Applied Physics Letters*, 2006, 89(19): 191909.
- [7] Du Miao, Hao Lei, Mi Jing, et al. Optimization design of Ti_{0.5}Al_{0.5}N/Ti_{0.25}Al_{0.75}N/AlN coating used for solar selective applications[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2011, 95(4): 1193—1196.
- [8] Du Miao, Liu Xiaopeng, Hao Lei, et al. Microstructure and thermal stability of Al/Ti_{0.5}Al_{0.5}N/Ti_{0.25}Al_{0.75}N/AlN solar selective coating[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2013, 111: 49—56.
- [9] 余 超,冒守栋,汪少杰,等. TiAlN/SiO₂太阳能选择性吸收薄膜的制备与研究[J]. *材料导报*, 2012, 26 (22): 43—46.
- [9] Yu Chao, Mao Shoudong, Wang Shaojie, et al. Preparation and research of TiAlN/SiO₂ solar selective coating[J]. *Materials Review*, 2012, 26(22): 43—46.
- [10] Liu Yan, Dong Yunshan, Zhao Wenji, et al. Microstructure and mechanical properties of (Al,Ti)(O,N) coatings prepared by reactive sputtering[J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2007, 25(3): 271—274.
- [11] Azzam R M A, Bashara N M, Ballard S S. *Ellipsometry and polarized light* [M]. Amsterdam: North-Holland, 1977.
- [12] Tompkins H G, Irene E A. *Handbook of ellipsometry* [M]. New York: William Andrew, 2005.
- [13] Schüler A, Thommen V, Reimann P, et al. Structural and optical properties of titanium aluminum nitride films (Ti_{1-x}Al_xN)[J]. *Journal of Vacuum Science and Technology A*, 2001, 19: 922—929.
- [14] Zhou Min, Makion Y, Nose M, et al. Phase transition and properties of Ti-Al-N thin films prepared by r.f.-plasma assisted magnetron sputtering[J]. *Thin Solid Films*, 1999, 339(1-2): 203—208.
- [15] Biswas A, Bhattacharyya D, Barshilia H C. Spectroscopic ellipsometric characterization of TiAlN/TiAlON/Si₃N₄ tandem absorber for solar selective applications[J]. *Applied Surface Science*, 2008, 254 (6): 1694—1699.

MICROSTRUCTURE AND OPTICAL PROPERTY OF TiAlON COATINGS

Du Miao, Mi Jing, Zhang Ke, Yang Hailing, Li Shijie, Yu Qinghe

(Department of Energy Materials and Technology, General Research Institute for Non-ferrous Metals, Beijing 100088, China)

Abstract: TiAlON coatings are deposited on polished silicon wafer surface by reactive magnetron sputtering technique through controlling oxygen and nitrogen flow ratio. X-ray diffractometry (XRD), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), and spectroscopic ellipsometry (SE) are used to analyze the effect of oxygen-nitrogen ratio on the microstructure and optical property of the coating. The results show that TiAlON coating has the same face centered cubic structure (NaCl type) as TiAlN coating. The columnar crystal structure of the coating becomes ambiguous with the increase of O_2 partial pressure. By controlling the composition of the coating, the optical property of the TiAlON coating can be transformed from metal-like property to semiconductor property and ceramic property. The TiAlON coating has a controllable optical constant and can be used as a candidate for solar spectrum selective absorbing coatings.

Keywords: TiAlON coatings; microstructure; optical properties; ellipsometry spectrum