

低辐射薄膜 $\text{TiO}_2\text{-Ag-TiO}_2\text{-SiO}$ 的纳米尺度显微结构*

詹倩 于荣 贺连龙 李斗星

(中国科学院金属研究所固体原子像开放研究实验室, 沈阳 110016)

郭晓楠

(上海交通大学材料学院, 上海 200030)

摘要 成功地制备了 $\text{TiO}_2\text{-Ag-TiO}_2\text{-SiO}$ 超薄多层膜的截面样品, 并对其微观结构进行 TEM, HREM 及纳米束 EDS 分析. 结果表明, 薄膜各层厚度均匀, 界面明锐、光滑. Ag 层由纳米晶组成, 而 TiO_2 和 SiO 层为非晶. Ag 在膜层中没有扩散或聚团. 这也正是保证整个薄膜性能指标的一个重要因素.

关键词 低辐射薄膜, 微观结构, HREM, 纳米束分析

中图分类号 O484.1, TG115.21 **文献标识码** A **文章编号** 0412-1961(2001)04-0337-03

MICROSTRUCTURE STUDIES OF $\text{TiO}_2\text{-Ag-TiO}_2\text{-SiO}$ LOW-EMISSIVITY FILMS AT NANOMETER SCALE

ZHAN Qian, YU Rong, HE Lianlong, LI Dourong

Laboratory of Atomic Imaging of Solids, Institute of Metal Research, The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016

GUO Xiaonan

Institute of Materials, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200030

Correspondent: ZHAN Qian, Tel: (024)23843531-55243, Fax: (024)23891320, E-mail: qzhan@imr.ac.cn

Manuscript received 2000-09-12, in revised form 2001-01-04

ABSTRACT The cross-sectional samples of $\text{TiO}_2\text{-Ag-TiO}_2\text{-SiO}$ multilayer films are prepared and their microstructures are studied by TEM, HREM and nanobeam EDS analysis. The results show that the thickness of every layer is uniform and the interface is sharp and smooth. The Ag layer is nanocrystal while TiO_2 and SiO are amorphous. Nanometer-beam EDS analysis demonstrated that diffusion of Ag did not occur, which is a strong factor to ensure the whole film's properties.

KEY WORDS low-emissivity film, microstructure, HREM, nanometer-beam analysis

低辐射薄膜具有良好的反射红外光和透过可见光的特性, 被广泛应用于汽车玻璃和建筑行业中. 这种高性能的低辐射膜通常为 sandwiched 类型: 中间为 Ag 膜层, 两边为减反射层. 在低辐射金属中, Ag 具有最高的反射率^[1], 可有效抵御红外热辐射. Ag 层的厚度及其质量决定着整个薄膜的性能, 其厚度必须严格控制在纳米量级, 为较好地协调红外光反射和可见光透过性, 通常以 8—15 nm 为宜^[2-4]. 另外, 如果 Ag 在薄膜中扩散, 将导致大面积区域硬化或聚集成团, 则整个薄膜的使用性能就会弱化, 薄膜呈现斑迹且表面模糊^[2,5]. 减反射层一般是

金属氧化物, 具有较高的折射率, 能有效减少 Ag 中间层的可见光反射而提高透光性, 并保护相对较软的 Ag 层不被刮伤. 目前, 在新的低辐射膜中, 人们尝试用折射率较高的 TiO_2 减反射层取代常用的 ZnO 或 SnO_2 ^[4,6,7]. ZnO 和 SnO_2 的折射率大约为 2, 而 TiO_2 的折射率可达到 2.5^[4,8]. 另外, 通常在薄膜系统的最外层覆盖一层保护层, 以保证整个薄膜的化学稳定性和机械稳定性, 而且耐磨、耐蚀.

研究者在制备低辐射薄膜方面已经开展了许多工作^[2-8], 但对此种类型薄膜微观结构的研究迄今未见详细报道, 主要是由于膜层太薄, 制样困难, 而且如此薄的膜必须用高空间分辨分析电镜来观察和分析. 本工作成功制备出 $\text{TiO}_2\text{-Ag-TiO}_2\text{-SiO}$ 膜的横截面样品, 并用 TEM, HREM 及纳米束 EDS 分析了其显微结构和成分

* 国家自然科学基金 50071063 和 59831020 资助项目

收到初稿日期: 2000-09-12, 收到修改稿日期: 2001-01-04

作者简介: 詹倩, 女, 1973 年生, 博士生

1 实验方法

采用真空蒸镀(沉积)技术制备薄膜样品,真空度为 1×10^{-4} Pa,沉积温度为室温.靶材分别采用 TiO_2 , Ag 和 SiO 块体,衬底为经抛光处理的 Si 单晶,沉积面积为 (001).其中 TiO_2 为减反射层, SiO 为保护层.

适于 TEM 和 HREM 观察的横截面样品采用标准技术制备.用金刚石低速锯将沉积有 TiO_2 -Ag- TiO_2 - SiO 的单晶 Si 片切割成约为 $3 \text{ mm} \times 0.5 \text{ mm}$ 的小片,再用环氧树脂将样品膜面对膜面粘接起来,且夹紧直到环氧树脂固化,然后将试样仔细机械研磨至 $80 \mu\text{m}$,并利用 Gatan 微凹仪挖坑至 $20 \mu\text{m}$ 左右,最后用离子薄化器进行减薄.为了减少氩离子轰击时对样品的损伤,减薄初始采用 5 kV 氩离子, 17° 入射角,然后逐步降低电压并减小入射角,最后调整至 2.8 kV , 8° 入射.同时,为了减轻基材和薄膜以及不同薄膜之间减薄速率差别的影响,在样品台上固定两个遮挡物,以挡住平行于界面方向入射的氩离子束.

对薄膜样品的结构以及成分的特征工作在 HF-2000FEG 冷场发射电镜上进行,操作电压为 200 kV ,电镜点分辨率为 0.24 nm .高分辨工作采用 TEM 模式,且高分辨像用慢扫描 CCD 记录.在分析模式下,对薄膜成分进行分析,所用电子束斑直径为 $2\text{--}3 \text{ nm}$,这时可对各层分别进行成分分析,而不受相邻膜层和界面的影响.成分分析使用 Oxford link ISIS X 射线能谱分析附件,其探头采用超薄窗(ATW, atmosphere thin window)Si(Li)探头,系统分辨率为 120 eV .

2 实验结果与分析

图 1 为 Si 衬底上的 TiO_2 -Ag- TiO_2 - SiO 薄膜的典

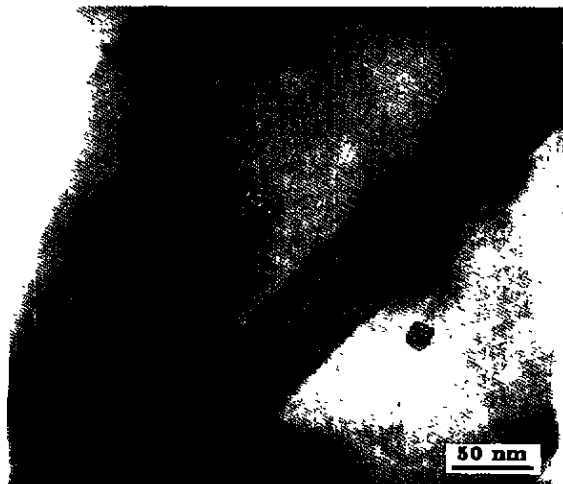


图 1 薄膜横截面 TEM 形貌

Fig.1 Cross-sectional morphology of the multilayer film, showing the sharp and flat interfaces

型形貌.从图可以看出薄膜厚度均匀,界面较平直,光滑.其中, Ag 层厚度约为 13 nm , TiO_2 减反射层约为 16 nm , SiO 保护层约为 170 nm .值得注意的是, Ag 层内并未发现团簇聚集,衬度比较均匀.

薄膜中 Ag 层与其它层衬度差别显著,这主要是因为 Ag 层减薄速度较慢,以及它对电子的吸收与散射比 Ti 和 Si 强很多.这种显著的衬度差别使得无法用通常的照相底片清晰地记录各层的高分辨像,因此,本文采用具有更大动态范围的慢扫描 CCD 记录.

图 2 即为慢扫描 CCD 记录的各层界面区域的高分辨像,照片右侧的小插图为相应高分辨像的光学衍射图,

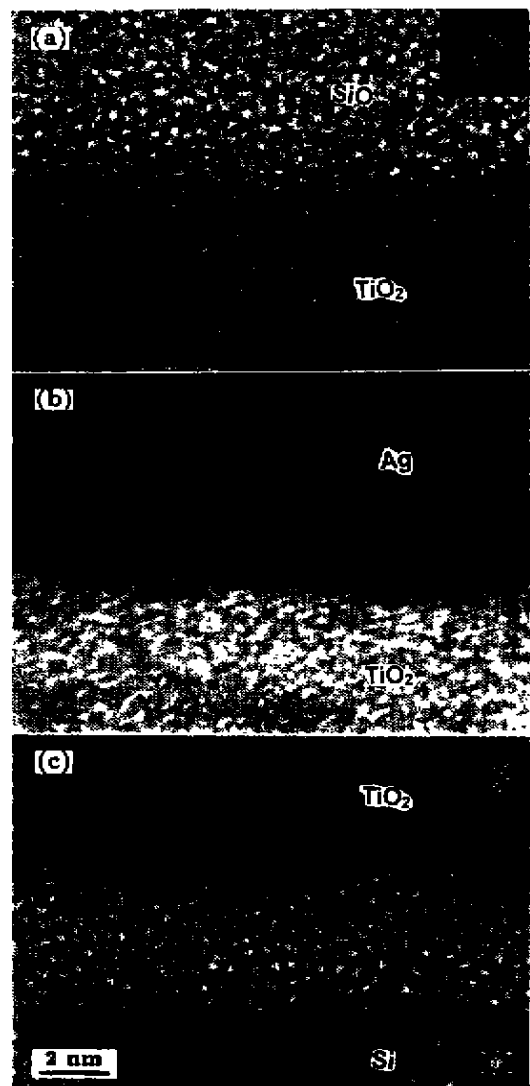


图 2 薄膜各层界面区域的高分辨像

Fig.2 Digital HREM images of the interfaces SiO/TiO_2 (a), Ag/TiO_2 (b) and TiO_2/Si (c), showing layer Ag is nanocrystal while TiO_2 and SiO are amorphous (the insets are optical diffractograms of the corresponding layers)

表明保护层 SiO 和减反射层 TiO_2 均为非晶, 相应的光学衍射图给出非晶环. Ag 层的高分辨像如图 2b 所示. Ag 以晶态形式存在, 其晶粒度受薄膜厚度的限制, 大约为几个纳米, 但在平行于薄膜方向亦未观察到显著长大的倾向, 表明 Ag 在制备过程中没有发生明显的横向扩散, 从而聚集成团的现象也被抑制了^[2,5]. 在同样的沉积条件

和温度下, Ag 为纳米晶而 TiO_2 和 SiO 为非晶, 这取决于在制备薄膜材料时, 为了提高薄膜的形核率而采用的较高的沉积速率和较低的衬底温度, 而这两个条件也正是提高相变过程的过冷度、抑制原子扩散, 从而形成非晶结构的条件. 除制备条件外, 材料形成非晶的能力也取决于其化学成分^[9]. 一般来说, 金属元素不容易形成非晶结构, 这是因为金属原子间的键合不存在方向性, 因而要抑制金属原子间形成有序排列, 需要的过冷度也更大. 因而 Ag 层形成纳米晶结构, 而 TiO_2 和 SiO 层为非晶层. 由图 2c 可见衬底 Si 表面存在一层厚约 4 nm 的非晶层, 这是由于抛光过程使 Si 点阵产生严重变形而引起的.

在衬底和薄膜的每一层内中心区域附近, 选取数个测试点, 对其进行纳米尺度成分分析, 典型结果如图 3 所示. 除 Ag 层外其它各层中均未探测到 Ag 的存在, 表明在沉积过程中 Ag 没有向邻近层发生显著的扩散. 这也是保证薄膜具有良好性能的前提. 能谱中出现 C 峰是污染所致, 而薄膜层中均出现 Si 峰可能是在离子减薄过程中基体 Si 被溅射所致.

3 结论

本实验制备了厚度为纳米量级的超薄 $\text{TiO}_2\text{-Ag-TiO}_2\text{-SiO}$ 多层膜的横截面样品, 并通过截面样品的高分辨观察和纳米尺度成分分析表征了这种多层膜的纳米结构. 薄膜各层厚度均匀, 界面明锐、光滑; 且 Ag 层为纳米晶而 TiO_2 和 SiO 为非晶. 重要的是 Ag 层并未聚团或扩散, 从而保证薄膜具有良好的性能.

参考文献

- [1] Dobrowolski J A. In: Bass M, van Stryland E W, Williams D R, Wolfe W L eds., *Handbook of Optics*, Vol. I, 2nd ed., New York: McGraw-Hill, 1995: ch42
 - [2] Arbab M. *MRS Bull.* 1997; 9: 27
 - [3] Finley J J. *Thin Solid Films*. 1999; 351: 264
 - [4] Szczyrbowski J, Bräuer G, Ruske M, Schilling H, Zmelty A. *Thin Solid Films*, 1999; 351: 254
 - [5] Ross R C, Sherman R, Bunger R A. *Sol Energy Mater.* 1989; 19: 55
 - [6] Gillery F H. *US Pat.* 4 610 771, 1986
 - [7] Gillery F H, Criss R C, Finley J J. *US Pat.* 4 716 086, 1987
 - [8] Gillery F H, Criss R C, Finley J J. *US Pat.* 4 786 563, 1988
 - [9] Ohsaki H, Kokubu Y. *Thin Solid Films*. 1999; 351: 1
 - [9] Tang W Z. *The Preparation Principles, Technique and Applications of Film Materials*. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1998: 126
- (唐伟忠. 薄膜材料制备原理、技术及应用. 北京: 冶金工业出版社, 1998: 126)

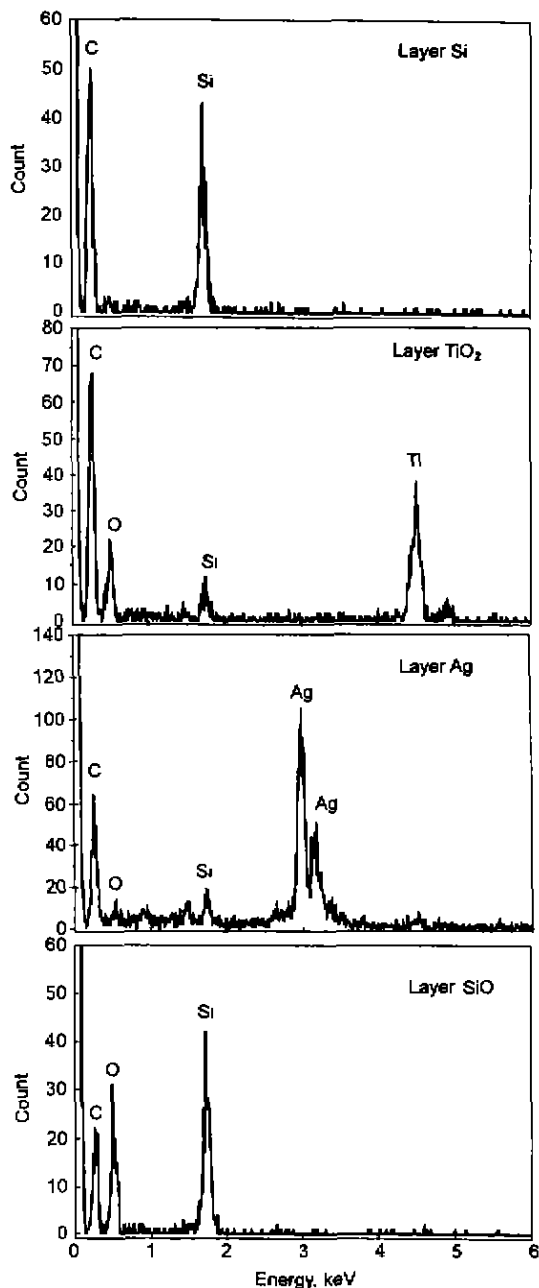


图 3 薄膜各层纳米尺度的 EDS 分析

Fig.3 EDS profiles of every layer in the film measured on a nanometer scale. There is no Ag except in Ag layer. These results reveal that no diffusion of Ag atoms into neighboring layers during the deposition