摘 要

太阳光谱选择性吸收薄膜是太阳能光热转换应用中极为重要的关键材料，具有环保、光热转换效率高等优点，并且可与建筑一体化结合，有市场前景。当今，世界上许多国家都在积极研究它的制备工艺，以期获得具有简单的工艺、低廉的成本、优良稳定的性能的太阳光谱选择性吸收薄膜。本论文在调研国内外研究发展的基础上，针对目前国内太阳能集热器的现状和发展趋势，开展了磁控溅射制备太阳光谱选择性吸收薄膜的研究。

本论文采用直流反应磁控溅射方法，以 Ti 为靶材，Ar 气为工作气体，O_2 气和 N_2 气为反应气体，在 Si 基底上制备了单层 TiNx 薄膜，分别在 Cu 基底和载波片上制备了单层 TiO_{2-x} 薄膜以及 Ti-TiNx -TiO_{2-x} 多层薄膜，并对这些薄膜结晶结构、表面形貌和光学性质进行分析。

1．在各种工艺参数下制备的 TiNx 薄膜，发现当氩气流量为 30sccm，氮气流量为 2.0sccm，基底温度为 300°C，溅射电流为 0.35A 时，用反应磁控溅射法在 Si 基底上制备的 TiNx 薄膜为多晶结构的立方相，并呈现为(200)择优取向，颗粒致密，膜表面均匀，结晶度最好；在测试波长(350-1000nm)范围内，所有样品的反射光谱都在 455nm 附近存在一个反射极小值，而在近红外波段都表现了高反射。

2．氧气流量对反应溅射沉积单层 TiO_{2-x} 膜的透过率、折射率和消光系数影响显著。随 O_2 气流量增大，薄膜透过率逐渐增大，当 O_2 气流量为 16sccm 时，薄膜在 500nm 波长处的透过率达到了 85%。在可见-近红外波段内(400-1000nm)，薄膜折射率和消光系数随氧气流量增大而减小。

3．在铜片上沉积 Ti-TiNx -TiO_{2-x} 多层膜。该多层膜在 300-2500nm 波段内平均吸收率 α=82%，有良好的光谱选择特性，可作为太阳光谱选择性吸收薄膜。

关键词：直流反应磁控溅射；TiNx；TiO_{2-x}；太阳光谱选择性吸收薄膜

Abstract

Solar spectra selective absorption thin film (SSSATF), having advantages such as environmental protection, high efficiency of light-heat conversion, is a extremely important and crucial material in the application of solar energy. At present, solar is investigated in many countries, to obtain high and stable performance SSSATF with simple and low cost technology. In this paper, the research and development of SSSATF , combine with solar collectors and solar water-heater are detaily introduced.

In this paper, we choosed the Ti as the target, Ar as working gas, O_2 and N_2 as reactive gases, using DC reactive magnetron sputtering method to prepare TiNx thin films on Si substrates, and Ti-TiNx-TiO_{2-x} multi-layer thin films on Cu substrates.

1. TiNx thin films are prepared on Si substrates. Under the condition of the argon gas flow is 30sccm, nitrogen flow is 2.0sccm, substrate temperature is 300°C, and the sputtering current is 0.35A, the as-deposited TiNx thin films are cubic phase, polycrystalline with (200) preferred orientation. And a low reflectance is presented nearby wavelength 455nm in all the TiNx thin films prepared under various process parameters, while high reflectance is presented in the near-infrared band.

2. Single-layer TiO_{2-x} thin film is deposited on glass substrates. Transmittance, refractive index and extinction coefficient of TiO_{2-x} thin film were significantly affected by the oxygen flow, within wavelength range 400-1000nm, transmittance increase gradually with increasing O_2 flow, however, refractive index and extinction coefficient decrease with increasing O_2 flow.

3. Ti-TiNx-TiO_{2-x} multi-layer thin films were deposited on Cu substrates. The average absorptance within the band of wavelength 300-2500nm is α = 82%. These multilayer thin films can be used for solar spectra selective absorption thin films.

Key words: DC reactive magnetron sputtering; TiNx; TiO_{2-x}; Solar spectra selective absorption thin-film.

学位论文独创性声明

本人声明所呈交的学位论文是本人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。据我所知，除了文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得 南昌大学 或其他教育机构的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示谢意。

学位论文作者签名(手写): 钟淑英 签字日期： 2010 年 1 月 4 日

学位论文版权使用授权书

本学位论文作者完全了解 南昌大学 有关保留、使用学位论文的规定，有权保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和磁盘，允许论文被查阅和借阅。本人授权南昌大学可以将学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存、汇编学位论文。

(保密的学位论文在解密后适用本授权书)

学位论文作者签名： 钟淑英 导师签名： 赖珍荃

签字日期： 2010年 1 月 4 日 签字日期： 2010年 1 月 4 日

学位论文作者毕业后去向：

工作单位： 韩山师范学院 电话：13690011601

通讯地址：广东省潮州市桥东韩山师范学院物电系 邮编：521041

第 1 章　文献综述

1.1　我国的能源现状

能源是发展国民经济、提高人民生活水平的重要物质条件。

我国正处在工业化中期，重工业、经济加速增长，消费结构升级、城市化步伐加快，种种这些都加快加大了中国的能源需求。近年来，我国虽然投入了巨大规模的能源建设，如2004年电力新增装机50.5GW，2007年又超过70GW，然而能源仍然短缺！2007年的最大电力缺口高达2500万千瓦。预计到2020年，我国的能源需求可能将超过36亿甚至还将高于60亿吨标煤，电力需求更是一直呈持续增长的态势，但预计我国的发电量至2020年可能仅能达到5万亿千瓦时，煤炭可能的合理生产上限仅22－24亿吨[1]。

我国目前主要的能源消费依然来自于煤，但我国大气污染的主要来源也正是源于煤炭的巨量消费。在传统能源存在巨大的缺口我国，新能源的开发利用具有重大的战略意义，越来越受到政府和业界的高度重视，上世纪70年代末，有关部门开始支持引进、吸收并消化国外的太阳能先进设备和技术，采取各种举措推动我国太阳能等新能源产业和技术的发展[2]。

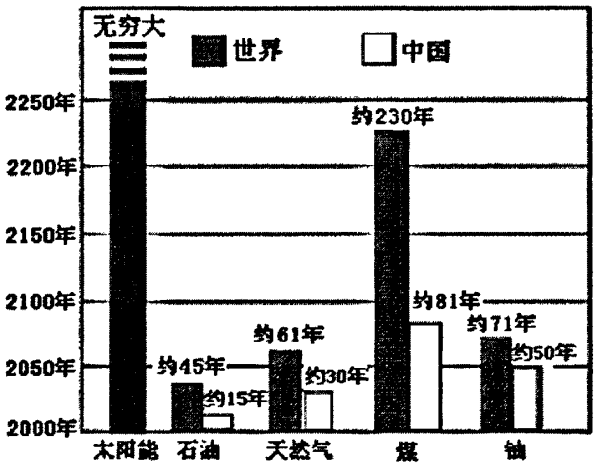


图 1.1　世界和中国主要常规能源储备状况预测[2]

1.2　太阳能的利用

能源问题已开始并日益成为制约国际社会经济发展的瓶颈，越来越多的国家都已开始实施“阳光计划”，即开发太阳能资源。太阳能作为一种清洁的新能源，已越来越引起人们的高度关注[3]。美国科学家特拉维斯·布拉德福德在其出版的《太阳革命》一书中预言，未来20年内，太阳能将成为功效最佳、价格最低廉的新能源。

太阳能一般指太阳光的辐射能量，是太阳内部连续不断的核聚变反应过程产生的能量。依据目前太阳产生的核能速率估算，太阳内部的这种核聚变反应能够维持几十亿到上百亿年的时间，这相对于寿命仅约为几十亿年的地球来说，可以说太阳的能量是用之不竭的。目前太阳能的主要转化利用形式有：光化学转换、光热转换以及光电转换。通过转换装置把太阳辐射能转换成热能利用的属于太阳能热利用技术。

当前太阳能热利用领域最活跃、并已形成产业的当属太阳能热发电以及太阳能热水器。

20世纪50年代，以色列Tabor提出选择性吸收表面的概念和理论，并依此成功研制出了选择性太阳吸收涂层。这一技术奠定了太阳能热利用进入现代发展时期。当今国际上，太阳能热水器技术已很成熟，并且已经形成产业，太阳能热水器正以其优良的性能给传统的电热水器市场和燃气热水器市场形成强大的冲击。从能源清洁利用和安全供应的角度出发，目前世界各国的发展趋势都是将太阳能的商业化开发及利用作为重点。日本、欧盟以及美国更是把太阳能等可再生能源作为2030年以后能源供应安全的重点[4,5]。

我国太阳能热利用中产业化发展最迅速、应用最广泛的领域当属太阳能热水器。而直接催生中国太阳能热水器形成市场的，则是清华大学殷志强教授发明的“磁控溅射渐变铝-氮/铝太阳选择性吸收涂层”[6]。到2005年，我国的太阳能热水器产量已经超过1600万台，产品更是出口达90多个国家和地区以及近8万台的出口量等使得该行业生产总值超过100亿元。随着太阳能热水器生产规模的扩大和企业技术改造的深入进行、集团化热水器企业的建立，这些都将使我国太阳能热水器在今后相当长的时期内有一个高速的发展速度。但从热水器的房屋安装率来看，目前以色列达到了80%，日本是11%，我国大陆仅有千分之几左右，户用比例只有3%。由此可见，在我国推广太阳能热水器的潜力是巨大的[7]。

1.3　光谱选择性吸收薄膜

太阳能热水器装置的关键部分是太阳能集热器(solar collector)，而太阳能集热器的核心部件就是光谱选择性吸收涂层(薄膜)，该涂层的性能对太阳能热水器的加工成本及集热效率都造成直接影响。一般地说，不透明材料可分为三种不同类型的选择性表面：一是黑体表面，以涂黑漆的吸热板为代表，它对太阳光的发射率和吸收率相等；二是选择性吸热涂层，这一类表面对太阳能有着较高的吸收率和红外发射率；三是选择性放热涂层，它能够有效地吸收太阳能，而受热后其自身长波造成的热损失却很小。

过去较早使用的各类太阳能集热器大多是用那种没有光谱选择性的油漆或黑色涂料作为表面涂层，这些涂层的耐腐蚀性较差，在运行温度较高或环境温度较低等情况下，其转换效能很低。自从上世纪50年代以色列专家泰勒、美国专家吉尔顿柯尔首次分别提出黑镍和黑铬两种表面涂层后，一系列的涂层系统渐渐被开发出来[8]。我国太阳能选择性吸收表面的研究也较早，上世纪50年代葛新石教授就已开展了相关的研究工作，其出版的专著《太阳能利用中的光谱选择性吸收涂层》对光谱选择性吸收涂层的发展、原理、制备手段及测试方法等都做了较为详尽的介绍。自此，我国在太阳能吸热材料方面的研究有了新的更快的发展。

1.3.1　基本类型

用作光热转换的材料，应该是既要对太阳能的吸收尽量的大，而同时又要其发出的热辐射尽量的小，就是说应该要有一定的选择性。太阳能选择性薄膜的吸收光谱与太阳发射光谱相匹配，能极大地提高太阳能集热器的利用效率和集热效率，因而世界各国的科学家和学者正愈来愈关注并已在积极研究它的这一独特性能。

常见的选择性吸收薄膜，依据其作用机理，大体可分为以下五类[9-12]。

①本征吸收膜：包括半导体和过渡金属膜，是利用金属基体的高反射特性，构成半导体膜的光谱选择性吸收作用。半导体存在着一个禁带宽度 E_g，对应截止波长 λc [$\lambda c(\mu m)=1.24E_g(eV)$]。只有波长 $\lambda<\lambda c$ 的可见光和紫外光，才能使半导体中的电子发生跃迁，引起电子与晶格中的质点碰撞，从而将光能转化为热能；

而波长 λ>λc 的红外光则因其能量低不被吸收从而透过膜层。

②光干涉膜：从光学角度来看，它由可见－近红外光在膜系中的吸收、干涉效应共同组成。此类薄膜通常在可见－近红外波段有两个反射率极小值[13]，这使得它在可见－近红外波段能够有高吸收的性能。

③光学陷阱膜：通过控制薄膜表面的结构和形貌，使表面不连续性的尺寸与可见光谱峰值相匹配，对可见光起陷阱作用，能很好的反射掉长波的辐射，从而提高对太阳能的吸收。

④金属陶瓷膜：是金属颗粒分散在陶瓷介质基体中，也形成类似的选择性吸收复合膜。这种膜由于其金属的带间跃迁和小颗粒的共振使薄膜对太阳光谱有很强的吸收作用，但它在红外光区是透明的。

⑤多层渐变膜：指的是由若干层光学薄膜构成的膜系，这类膜系从表层到底层折射率 n、消光系数 k 都逐渐增加。它利用对入射光线的逐层吸收来获得较高的太阳光谱吸收率。吸收层是从紧靠底层金属处近于纯金属逐渐变化到靠减反层的不含金属的介质层。

实际上，优质的选择性吸收薄膜常由几种机理结合在一起设计而成，目前应用最广泛的当属复合材料膜系。这一类的典型有双层吸收膜系和多层金属陶瓷膜。双层吸收膜系是在高反射金属衬底上生成两层吸收层和一至两层介质减反层，在不损失吸收率的情况下获得较低的发射率。而多层金属陶瓷膜也是以金属材料为衬底，吸收层则由金属和介质组成[14-17]。

1.3.2　吸收原理

传统观点认为，相对其它颜色表面来说，黑色表面的吸光能力最强，所以太阳能热水器的集热板通常都涂成黑色。但这种黑色表面虽然吸收的能量多，但同时它辐射的能量也多，所以它的转化效率是很低的。选择性吸收薄膜是一种“非全黑”的表面，这种“非全黑”表面它对太阳光是黑的，对红外光却是白的，这样，它既保留了普通黑色表面对太阳光吸收最强的能力，同时也弥补了普通黑色表面热损失大的不足。

在分析、设计和计算太阳能热利用的有关问题中，辐射转换热占有特殊的地位。热辐射指的是物体因具有一定的温度而辐射的能量。因为任何物体都具有一定的温度，所以任何物体都在不断对外辐射能量，同时也在不断接受外界

的辐射能，在热平衡状态下，辐射与吸收达到动态平衡。

投落到一个物体表面的辐射能，通常分为三部分。其中，一部分被物体表面反射，一部分被物体吸收，剩下的则全部通过物体。它们满足关系式：

$$\alpha+R+T=1 \tag{1.1}$$

式中：α、R、T 分别为物体的吸收率、反射率和透过率。

若一定波长范围内的辐射不能透过某物体，则有 $T=0$，这时：

$$\alpha+R=1 \tag{1.2}$$

对黑色物体表面，其反射率 $R\approx0$，因而吸收率 $\alpha\approx1$。

显然，最为有效的太阳能光热转换材料应是在太阳光谱内吸收率 $\alpha\approx1$，而在转换材料本身的热辐射波长范围(一般波长 $\lambda>2000$nm)内，其热发射率 $\varepsilon\approx0$。此即为选择性吸收材料。因此，在地面上，光热转换实际可利用的是 250-2500nm 范围内的太阳能。

选择性吸收表面的理想状态应该是半灰表面，它在250-2500nm的太阳光谱内是灰的，在2000nm以外更长的波长范围内也是灰的，但性质有所不同。这种表面存在着一个截止波长λ_c，当$\lambda\leq\lambda_c$时，单色吸收率$\alpha(\lambda)=1$；而当$\lambda>\lambda_c$时，其单色吸收率$\alpha(\lambda)=0$。所以要确定在不同温度下理想的选择性吸收表面的最佳截止波长λ_c，这对于指导和评价各种实际的选择性吸收表面是有利的。

1.3.3　设计

利用光的干涉原理制备的各种薄膜系统，能广泛应用于控制或改变薄膜的吸收率、反射率及透过率。薄膜各分层结构界面上反射和透射间的相互干涉决定了薄膜表层的光谱特性。对由介质和金属组成多层薄膜系统，在膜系内太阳辐射是通过多次反射方式被吸收的，长波则被反射。

悉尼大学Zhang Q.C.等人结合AlN金属陶瓷选择性吸收薄膜的实验研究，用计算机模拟，提出了结构如图1.2所示的双吸收层金属陶瓷膜层结构，该膜系的性能比单层的优良[18-21]。膜系的折射率受到介质基体中金属含量的影响而随之发生变化，从而形成良好的选择性吸收表面。这种双吸收层的结构减少了薄膜的膜层层数，又减小了膜厚，因而使薄膜的热反射率降低。但前提是必须调整好各层的厚度以及折射率才能使它有优良的选择性吸收性能。所以，设计时必须综合考虑各膜层的层数、膜厚以及膜层之间的干涉作用等因素。

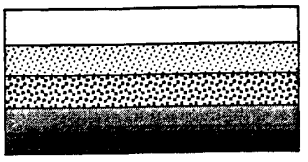


图 1.2　双吸收层金属陶瓷膜层结构图

对双吸收层结构的薄膜，光程是分析其光学性能的重要参量。相干光产生干涉相消的条件是它们的光程差为$\lambda/4$的奇数倍，等于$\lambda/4$的偶数倍时则产生干涉相长。但吸收膜的吸收作用是会部分掩盖它的干涉作用的，因此，即使在相位上相干光已发生了干涉相消，但结果却并不会使反射光为零。同样的道理，干涉相长时也会因膜的吸收作用而令干涉峰并不明显。因此得出结论，薄膜的吸收能力越强，其干涉效应就越不明显[14]。

曹韫真等人从菲涅耳方程出发，推导并讨论了选择性吸收涂层中的干涉作用[13,14]，结论有：由金属底层、吸收膜和介电减反射膜组成的太阳光谱选择性吸收膜系在可见一近红外光波段能够形成两个反射率极小值点甚至零反射率点；短波方向的反射率极小值主要是由吸收层和介电膜之间的干涉作用形成，长波方向的反射率极小值则由金属底层、吸收层、介电膜它们共同的干涉作用形成。导致太阳光谱选择性吸收薄膜在可见一近红外光区域的高吸收的正是这两个反射率极小值。该模型是干涉型太阳光谱选择性吸收薄膜的光谱反射特性的一个较为满意而合理的解释与分析，它对膜系的设计有着积极的指导意义。

对由多层结构组成的膜系，在讨论其各层均匀薄膜对太阳光的吸收、透射与发射等性能，并进行计算和优化时，首先应该确定出这些薄膜的光学常数(即折射率n和消光系数k)随太阳光波长的变化关系。在250-2500nm这么宽的波长范围内，一般采用分光光度计法测定各层均匀薄膜的n和k值。方法是用紫外一可见一近红外分光光度计测量镀有薄膜的玻璃基片的透过率和反射率与波长的关系，并用测厚仪(如台阶仪)测量薄膜的厚度，然后根据Hadley方程，用计算机反演即可以确定折射率n和消光系数k对波长λ的值[22]。

对于沉积在玻璃基片上的单层均匀薄膜，当光线从空气中垂直入射到镀有薄膜的样品上时，薄膜表面的反射率R与薄膜一玻璃界面的透射率T满足Hadley方程：

$$R=\frac{Ach\alpha+Bsh\alpha-C\cos\beta+D\sin\beta}{Ech\alpha+Fsh\alpha-G\cos\beta+H\sin\beta} \tag{1.3}$$

$$T=\frac{8n_0(n^2+k^2)}{Ech\alpha+Fsh\alpha-G\cos\beta+H\sin\beta} \tag{1.4}$$

式中：n_0为玻璃基片的折射率(取1.50)，λ为真空中的波长，$\alpha=4\pi kd/\lambda$，n、k、d分别为薄膜的折射率、消光系数和厚度。并且：

$$A=(n^2+k^2+1)(n^2+k^2+n_0^2)-4n^2n_0;\quad B=2n[n_0(n^2+k^2+1)-(n^2+k^2+n_0^2)]$$
$$C=(n^2+k^2-1)(n^2+k^2-n_0^2)+4k^2n_0;\quad D=2k[n_0(n^2+k^2-1)-(n^2+k^2-n_0^2)]$$
$$E=(n^2+k^2+1)(n^2+k^2+n_0^2)+4n^2n_0;\quad F=2n[n_0(n^2+k^2+1)+(n^2+k^2+n_0^2)]$$
$$G=(n^2+k^2-1)(n^2+k^2-n_0^2)-4k^2n_0;\quad H=2k[n_0(n^2+k^2-1)+(n^2+k^2-n_0^2)]$$

1.4　氮化钛薄膜(TiNx)简介

氮化钛(TiN)晶体结构由离子键、金属键和共价键混合而成，其中氮的 p 轨道能级低于费米能级，这种结构使得其自由电子的运动与在金属的 d 轨道上运动有些类似于[23,24]，因而氮化钛薄膜有着良好的导电性(比金属 Ti 的还要好)，并且还具有与金、银等贵金属薄膜相近似的光学性能，比如，有金黄色的金属光泽，以及当膜较薄时，薄膜在可见光区半透明而在红外区高反射。此外，TiN 薄膜还有着良好的耐磨、耐腐蚀性等特点。

在可见光区内，氮化钛膜和金属膜都同属于吸收性膜，因而可以通过控制膜厚等工艺参数，调节薄膜对可见光的透过率、反射率以及近红外光的反射率、吸收率等。将氮化钛夹在氧化物膜之间，可以获得良好的光谱选择吸收性。

1.4.1　氮化钛薄膜的结构与性能

TiN 薄膜的晶体结构为类食盐结构，属 NaCl 型面心立方结构，如图 1.3 所示。其中 Ti 原子位于面心立方的晶格位置，N 原子在面心立方晶格的八面体间隙位置。室温下 TiN 晶体的晶格常数为 0.4239nm，熔点 2950℃，比大多数过渡金属氮化物的熔点都高，密度却较大多数过渡金属氮化物的都低，其理论密度值仅 5.39～5.44g/cm^3。弹性模量是 640Gpa，显微硬度 21GPa，抗弯强度 431MPa，

莫氏硬度 8～9，断裂韧性为 6～10MPa·$m^{1/2}$，线膨胀系数 $9.35\times10^{-6}K^{-1}$，热导率 $19.25W\cdot(m\cdot K)^{-1}$，电阻率仅为 $10^{-5}\Omega\cdot cm$ 左右。可见其硬度高和具有优良的导热、导电性能。另外，它的化学稳定性高，抗氧化性较好(开始氧化的温度高达 1000 ℃左右[25])。通常的情况下，它不会与水、水蒸气、盐酸、硫酸等发生反应，不过在氢氟酸(HF)中有一定的溶解度，但会完全溶解在 HF 与氧化剂的共存液，如 $HF+HNO_3$、$HF+KMnO_4$ 中。另外，在强碱溶液中，TiN 会分解放出 NH_3。事实上，TiN 是一个非定比相，准确地说更应该写成 TiNx 的形式，从图 1.4Ti—N 二元相图中可以看出，N 含量在约 38%以上时，都可划分为单一 TiN 相，而其 N 含量的上限未知，即 TiN 相中 N 含量具有一个比较宽的变化范围[26-28](可以有十几个百分点的波动)。因而我们有理由推测：TiN 薄膜中氮、钛原子百分含量比对其性能会有显著影响。

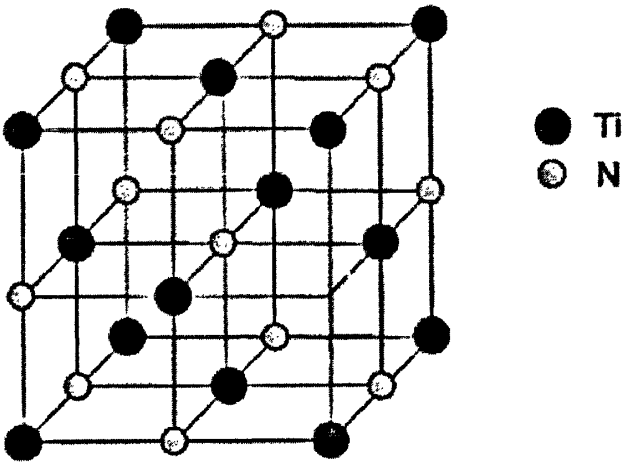


图 1.3　氮化钛薄膜晶体结构

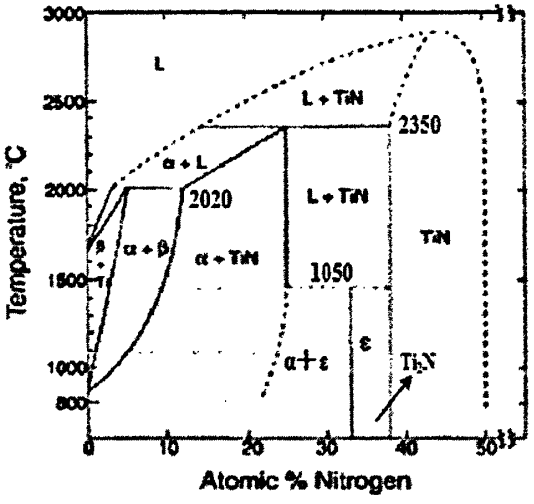


图 1.4　Ti - N 二元相图

1.4.2　影响氮化钛薄膜结构与性能的因素

由 Thorntan 所建立的溅射薄膜膜层结构区域模型[29]有助于我们了解 TiNx 薄膜结构的变化。在这个模型中，即考虑了基底相对温度 T/T_M(T 是基底的温度，T_M 是沉积物的熔点)对薄膜膜层结构的影响，又综合考虑了其受溅射气压的影响。原子的沉积过程可细分为气相原子的沉积、表面的扩散和薄膜内的扩散。各过程都要受到相应过程的激活能控制，所以薄膜膜层结构的形成就将与沉积原子自身的能量以及沉积时基底相对温度密切相关。另外，实验表明，对薄膜结构影响很大的还有溅射气压。溅射气压越高，将使气体分子的碰撞越频繁，因而粒子的能量就越低。

制备方法也对 TiNx 薄膜的结构产生影响，因为制备方法或工艺参数不同，那么单位时间内气相原子沉积的数量以及入射粒子能量、原子的表面扩散还有其在薄膜内的扩散、原子间的化学作用等过程都直接受到影响。一般，不同方法制备的 TiNx 薄膜结构上略有差异，取向上也有所不同。采用物理气相沉积(PVD)方法制备的 TiNx 薄膜一般晶粒细小、形态圆整、组织致密、尺寸均匀，表现为 (111)或(200)择优取向。

薄膜的性能与择优取向有关，通常具有强烈(111)择优取向的 TiNx 薄膜力学性能较好，硬度高、耐磨、与基体结合紧密；而具有(200)择优取向的 TiNx 薄膜

则光学、电学性能较优，有较高的光学反射率和低电阻率。择优取向多受如基底温度、气体组分、沉积速率及溅射气压等多种因素影响，通常来说，要获得较好的择优取向，可采取提高基底温度的方法；但沉积速率大，薄膜中晶粒取向的一致性就愈不明显。所以，如果在沉积速率与基底温度之间寻找到一个最佳配合，是可以获得较好的择优取向的[30-33]。

早期人们主要都集中在薄膜的耐磨、耐腐蚀性方面开展对 TiNx 薄膜的研究。最近十多年，人们开始对 TiNx 薄膜优良的电学性能以及独特的光学性能有了广泛的研究兴趣。Budke 等发现，氮化钛薄膜的光学性能随 N_2 流量的增加而改变，并且有一定的变化规律；刘雄飞等人得到溅射功率与 N_2 流量对氮化钛薄膜颜色的影响规律。徐瑛等人研究了工艺参数对薄膜光学性能的影响。金永浩等人研究发现，随着溅射功率的增大，可见光区的透射峰值波长表现为蓝移。J. B.Wu 等人的研究表明，当氮化钛很薄时，薄膜在可见光波长范围内是透明的。杨志远等人研究发现，随着氩氮流量比的增大，薄膜的透光性减小，在 $Ar/N_2=20$ 时表现出良好的光谱选择性透过性能和优异的中远红外反射能力。而镀膜时间的增加则导致薄膜的透光率降低，使薄膜的中远红外反射率大幅增加[34-43]。

近年来，对 TiNx 薄膜的研究已转向复合膜多元多层薄膜等方向。E. Andrade、M. Flores 等在 304 不锈钢上用非平衡反应磁控溅射法沉积了 1.74－9.80μm 厚的 TiN/Ti 多层膜，发现这种多层膜可提高不锈钢的抗蚀性能。S.H.Yao 等人用反应溅射法制备了一系列调制周期在 2.4 至 67.6nm 之间的 TiN/AlN 薄膜，结果显示，这种调制周期小于等于 3.6nm 的薄膜比单层 TiNx 薄膜的硬度更高、粘附力和耐磨性都更强。李春领在制备 $TiO_2/TiN/TiO_2$ 中发现，适当厚度的 TiO_2 与 TiNx 可以构成增透膜。武素梅等在研究 Ti/TiO_2 多层膜时发现这种多层膜的透射率随膜厚的增加而降低，退火后透射率提高。赵青南等在普通玻璃上用直流反应磁控溅射法制备了 $Al_xTi_{1-x}N$ ($x<0.42$) 薄膜，结果是：在 TiNx 薄膜中掺入铝后，薄膜的消光系数和折射率都降低，主要是消光系数明显降低，但对可见光区的透过率则有所改善[44-48]。

1.4.3　氮化钛薄膜的制备方法

要获得高质量的薄膜，前提保证是要有先进的薄膜制备技术。薄膜的制备技术主要有物理气相沉积(PVD)和化学气相沉积(CVD)两大类。物理气相沉积镀

膜技术中主要有热蒸发、电子束蒸发和磁控溅射等。而等离子增强化学气相沉积(PECVD)、激光化学气相沉积(LCVD)和金属有机化学气相沉积(MOCVD)这几种方法在化学气相沉积中应用比较广泛[49]。

溅射镀膜是物理气相沉积 PVD 的重要方法之一。溅射装置示意图见图 1.5。

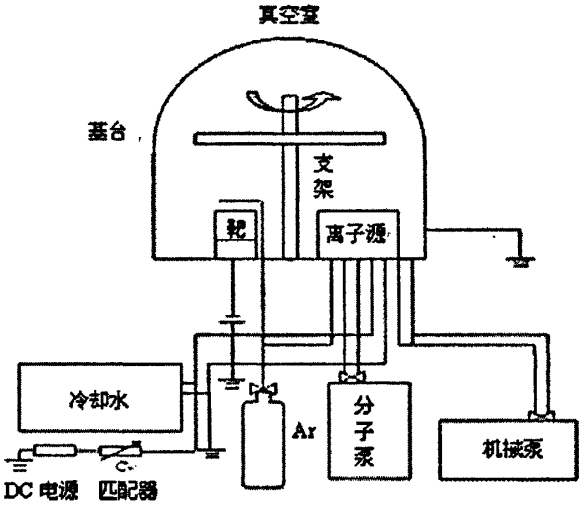


图 1.5　溅射装置示意图

溅射源材料呈板状作为阴极，基片放在环状阳极附近，电极间距离是 1-10cm。当溅射室内抽到高真空后通入氩气(约 1Pa)，接着加几千伏电压，发生直流辉光放电使气体分子电离，高能 Ar^+离子轰击阴极靶材，将靶材原子溅射出来沉积到基片上从而形成薄膜。

溅射镀膜的优点是：①可利用难熔材料制备薄膜；②衬底和薄膜粘着良好；③镀膜均匀并易控制膜厚；④可制备已知成分的合金膜(膜较厚时)。

不同方法制备的薄膜取向有所不同。一般物理气相沉积 PVD 法制备的氮化钛薄膜通常表现的是(111)或(200)择优取向。有研究表明，(111)晶面是 TiNx 晶体最小应变能晶面，而(200)为最小表面能晶面。最小应变能和最小表面能两者的竞争决定了 TiNx 薄膜的结晶取向。表面能与厚度无关，应变能却与膜厚成正比[50]。膜较薄时，TiNx 的择优取向为(200)，随着膜厚的增加，逐渐向(111)晶面过渡。TiN 面心立方体结构中，(111)晶面的六个原子(三个 Ti 和三个 N 原子)交替排列构成六边形如图 1.6 所示。这种六边形结构构成了连通的网络，所以氮化钛一般成层状生长而形成柱状结构[51,52]。

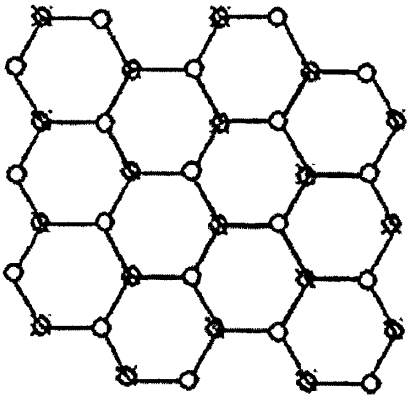


图 1.6　面心立方结构（111）面原子排列方式

1.5　氧化钛(TiO_2)薄膜简介

TiO_2也是一种重要的镀膜材料，它的禁带宽度比较宽 (Eg=3.2eV)，有着机械强度较大、化学性能稳定、折射率较高、光学性质优良的等诸多优点，尤其被广泛应用于光学薄膜中。如应用于光催化一光降解[53]、太阳电池[54-58]、减反射膜、防雾一防露薄膜等领域[59]。常态下TiO_2有三种晶体结构：金红石、锐钛矿和板钛矿。其中，板钛矿是自然存在相，合成起来比较困难，它在650℃下能转变为锐钛矿；金红石与锐钛矿则比较容易合成，大约在915℃时锐钛矿能转变为金红石。它们结构的共同点，都是由基本单元Ti－O_6八面体组成，区别只是八面的畸变程度和这些基本单元的结合方式。板钛矿结构的二氧化钛属于正交晶系，而金红石和锐钛矿相的二氧化钛属于正方晶系[60]。

制备TiO_2薄膜的基本方法，目前主要有喷涂法、溶胶一凝胶法、化学气相沉积法和磁控溅射等。用喷涂法和溶胶一凝胶法制备时难于控制TiO_2薄膜的膜厚均匀度；而用化学气相沉积法制备的薄膜与基体的附着力较差因而容易脱落。采用磁控溅射的方法则能克服以上方法上的不足而获得附着力好且膜厚均匀的TiO_2薄膜。

通常光学薄膜中用到的TiO_2薄膜是非晶态结构，而物理气相沉积法制备的TiO_2通常是缺氧体，一般可表示为TiO_{2-x}。

1.6　本课题主要内容和意义

1.6.1　主要内容

本课题的研究内容有以下两部分：

(1)采用直流反应磁控溅射法沉积TiNx和TiO_{2-x}薄膜。分别在沉积时间、氮气分压、溅射电流等方面进行单变量参数控制，通过对TiNx和TiO_{2-x}薄膜溅射沉积过程和薄膜生长过程的分析，研究各个参数控制条件下TiNx和TiO_{2-x}薄膜膜层厚度、形貌、生长取向、光学常数等的变化规律。

(2)研究直流反应磁控溅射各工艺参数控制条件下Ti-TiNx –TiO_{2-x}/Cu多层膜沉积速率、致密性及光学性能等，分析并总结多层膜膜层结构和各种性能之间的密切联系，以期为高性能TiNx多层膜的制备提供依据。

1.6.2　研究意义

太阳能环保、清洁，是目前火红的环保能源之一。在对太阳能光热转换的研究及利用中，太阳光谱选择性吸收薄膜是极为重要的关键材料，也是提高光热转换效率的重要手段。现在，国内外关于各种太阳能选择性吸收薄膜或涂层的研究方兴未艾，综合利用太阳能的研究即是当前和长远的社会发展之需要，也是广大科技工作者深感兴趣的重大研究课题。

第 2 章　实验

本文采用直流反应磁控溅射法制备 TiNx 薄膜、TiO_{2-x} 薄膜和 Ti-TiNx-TiO_{2-x} 多层膜。本章将介绍磁控溅射镀膜技术、实验研究路线、实验设备、实验材料以及相关的实验检测方法。

2.1　磁控溅射技术介绍

溅射现象是 Grove 于 1852 年在研究辉光放电时首次发现。溅射指的是在真空环境下，利用荷能粒子轰击靶材表面，固体原子(或分子)获得足够的能量而从表面射出的现象。用于轰击靶材的高能粒子可以是离子、电子或中性粒子。由于在电场下离子较容易被加速并获得所需的能量，因此实验中用作轰击粒子的大多是离子，称为入射离子，而被轰击出的粒子则沉积在基体表面，形成薄膜。高能粒子轰击靶材表面所产生的各种物理过程如图 2.1 所示。

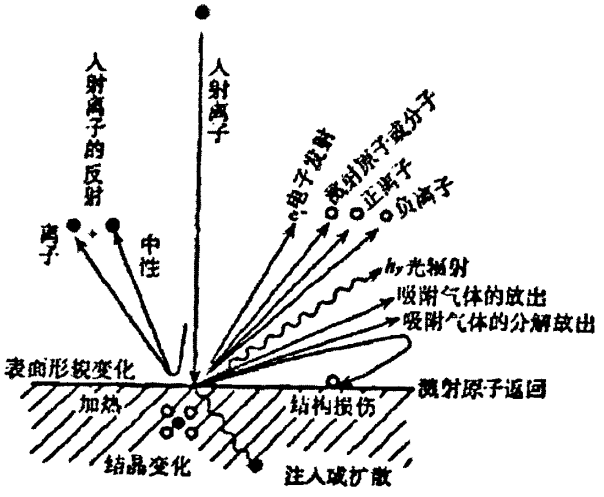


图 2.1　高能离子轰击材料表面各物理过程示意图

磁控溅射是一种低温高速溅射沉积技术，这是一个在电场和磁场共同作用模式下进行的二级溅射。与传统的二级溅射相比，磁控溅射的优点是能在低压

下获得高沉积速率以及高质量的薄膜[49,61]，磁控溅射的工作原理如图 2.2 所示。基片置于阳极，溅射源材料作为靶置于阴极。阴极电极内有永久磁铁，磁场方向与表面平行。在高真空室内充入一定量的惰性气体 Ar 气，给两电极间加上几百～几千伏电压，这样，在靶的表面附近就形成了一个由磁场和高压电场组成的一个正交的电磁场区域，在这个电磁场的作用下，从阴极发出的电子与工作气体 Ar 气碰撞从而增大了其电离的几率，Ar 原子电离后产生 Ar^+离子和电子，形成等离子体；电子继续与其它 Ar 原子碰撞产生新的 Ar^+离子。Ar^+在电场的加速作用下获得高能量后轰击靶表面，从而使大量的原子脱离靶材飞溅出来，同时产生二次电子。这些二次电子在靶表面的电、磁场共同作用下，被约束在阴极靶表面附近，这延长了电子在等离子体中的运动，使电子参与气体分子碰撞和电离的几率提高。因此，磁控溅射可以在较低的工作气压下工作，并且沉积速率较高。

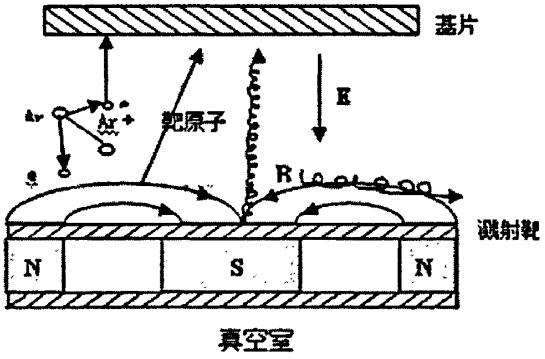


图 2.2　磁控溅射原理图

2.1.1　反应磁控溅射原理

本课题采用直流反应磁控溅射方法制备 TiNx、TiO_{2-x} 及 Ti-TiNx-TiO_{2-x} 多层膜。反应磁控溅射的工作原理如图 2.3 所示。

在溅射过程中充入反应气体，使飞溅出的靶原子与反应气体发生反应生成化合物，进而在基片上沉积形成薄膜。用作反应气体的通常有氧气 O_2、氮气 N_2、甲烷 CH_4 等。等离子体中的流通电流很高，它对反应气体分子的分解、激发和电离都起着重要的作用。所以，在反应溅射中，有一股强大的由载能游离原子

团组成的粒子流伴随着溅射出来的靶原子从靶材流向基片，在基片上克服与薄膜生长有关的激活能并进而形成化合物。实验表明，金属化合物的形成大部分是在基片上发生的。

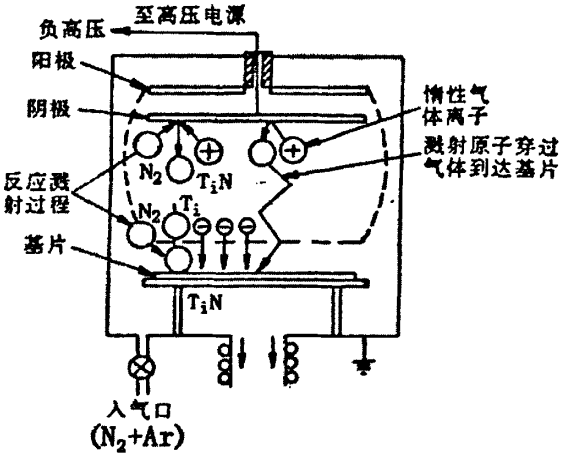


图 2.3　反应溅射的工作原理示意图

直流反应磁控溅射是一种比较理想的选择性吸收薄膜制备方法，其优点是沉积速率高且能在大面积基片上均匀镀膜。在反应溅射过程中，可以通过调节反应气体流量，使溅射产生的薄膜从完全的金属态向完全的介电态过渡。因此，可以通过选择合适的金属作靶材，以及确定实验中的反应气体流量、溅射时间、溅射功率等等，得到在可见一红外波段有适当光学常数的薄膜，使其具有良好的光谱选择吸收特性。

2.1.2　反应溅射过程中的“打火”及“靶中毒”[62]

采用直流反应磁控溅射的方法沉积化合物薄膜时，靶面上不可避免地都会有化合物薄膜的积淀。当靶面上所沉积的绝缘性化合物膜达到一定的厚度时，轰击靶面的正离子便会在这些化合物膜上渐渐积累，使得阴极区的电位不断升高，最终阴极区与阳极的电位差减小到零，导致放电熄灭，溅射终止，这就是所谓的“靶中毒”。靶中毒会大大降低靶面上金属粒子的溅射速率，使反应气体相对富余，这又使靶面的毒化进一步恶化，使镀膜所需的反应气体和金属粒子的比例无法维持长时间的稳定。要想继续维持放电与溅射，只有继续提高溅

射电源的输出电压。当靶面绝缘膜上两边的电压 V 增高到使绝缘膜上的电场强度超过它的击穿场强，绝缘膜便将遭到击穿，从而引起靶电流急剧增至一个很高的数值，在电源内阻一定时，溅射呈现一种高电流低电压的电弧放电，此即“打火”。这时，如此大的电流流过靶面的击穿点，将致使局部靶面转瞬间被加热到很高的温度，靶材有可能在击穿点附近局部熔化、蒸发，甚至喷射，靶的使用寿命也将缩短。另外，打火时滴在靶面的熔化液会在高温放出气体的推动下喷射进入基板上的沉积膜中，这又将导致沉积膜的组分变异和缺陷增加。因而，反应溅射中的靶中毒与打火将导致溅射沉积过程的不稳定。

可以通过将溅射电源的电压由直流改为应交变的方法，来抑制靶面上的靶中毒与打火。

2.2　实验过程

2.2.1　实验研究路线

采用直流反应磁控溅射法制备 TiNx、TiO_{2-x} 及 Ti-TiNx-TiO_{2-x} 多层膜，实验研究的技术路线如图 2.4 所示。

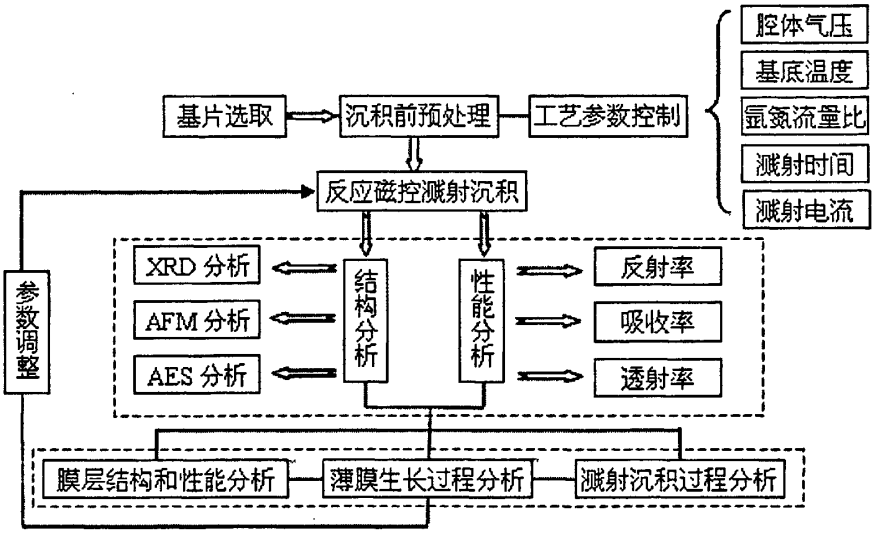


图 2.4　实验研究的技术路线

2.2.2　实验设备

本实验采用南昌大学物理系薄膜材料实验室的 CKJ-500D 多靶磁控溅射镀膜系统(图 2.5)。该镀膜系统由真空系统、溅射系统和控制系统三部分组成。真空系统主要由真空室、机械泵和分子泵三部分组成，其极限真空度为 3×10^{-6} Pa。真空室内装有两个射频（13.6MHz）磁控靶和一个直流磁控靶。本实验采用直流磁控靶溅射镀膜。溅射系统示意图如图 2.6 所示。

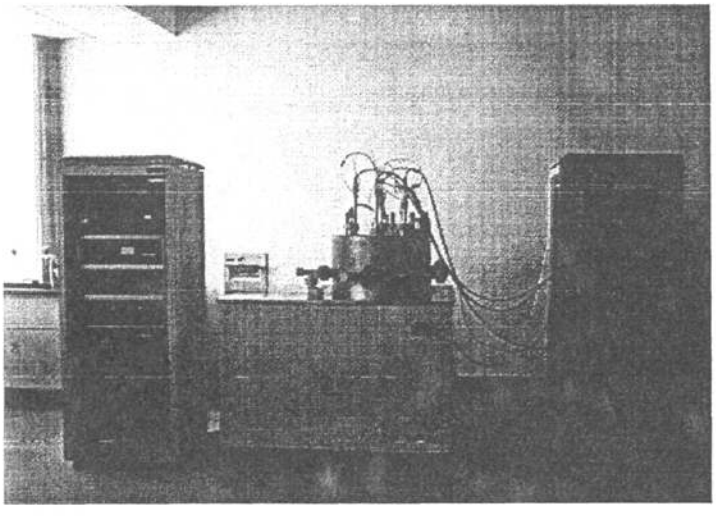


图 2.5　　CKJ-500D 多靶磁控溅射镀膜系统

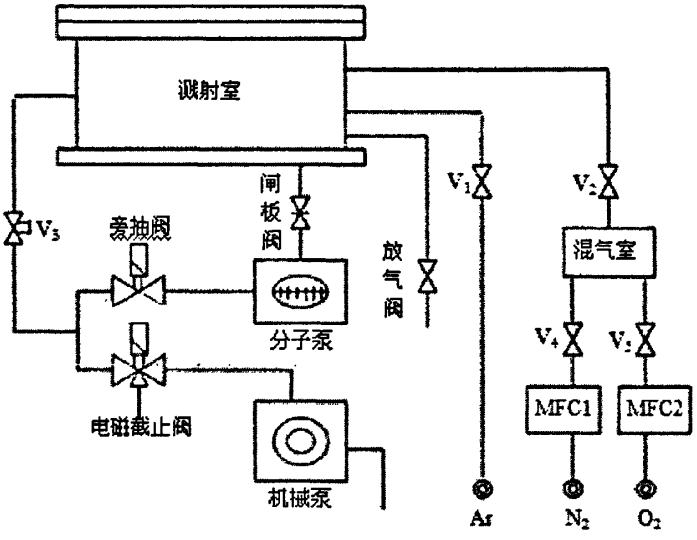


图 2.6　　磁控溅射系统示意图

2.2.3　实验材料

以高纯（99.999%)金属 Ti 靶为源材料，以 Ar 气为工作气体，以 N_2 气和 O_2 气为反应气体(气体的纯度均为 99.99%)，用单面抛光的高纯单晶 Si(111)、载玻片以及铜片做基片，以直流磁控溅射制备相关薄膜。

2.2.3.1　基片的选择

用作太阳能集热器的选择性吸收层对红外是透过的，它主要是通过衬底对紫外波段低吸收和对红外光谱的高反射来实现低热发射率。在多层低热发射体系中金属层起着关键的作用，它决定了整个膜系的辐射率，并直接影响膜系的反射比和透射比。通常是采用金、银、铜、铝等元素作为该金属层的膜材料。图 2.7 为它们的反射率曲线图[62]。在银、铜和铝这些常用的金属薄膜材料中， Al 和 Ag 在长波及紫外波段吸收较小，紫外反射最好的是 Al，但 Al 的红外反射(尤其是 1000～2000nm 波段)较差。由图 2.8 可见，在 300 nm 附近 Ag 有一个强烈的吸收，这一吸收是由带间跃迁引起 d 带电子对其介电性质作用的表现。而从图 2.7 看到，Ag 在整个可见至红外波段都有着良好的反射性，在 400nm 以后的反射率高于 90%。因此，结合生产成本并综合考虑它们的紫外及红外性质，我们选择 Ag 作为该层金属衬底材料。

此外，从它们的导热系数上比较，纯银的是 429W/m℃，纯铜的为 385W/m℃，纯金的是 317 W/m℃，纯铝的则仅有 202W/m℃[62]。显然，在提高光热转换效率上，银最佳，其次是铜。

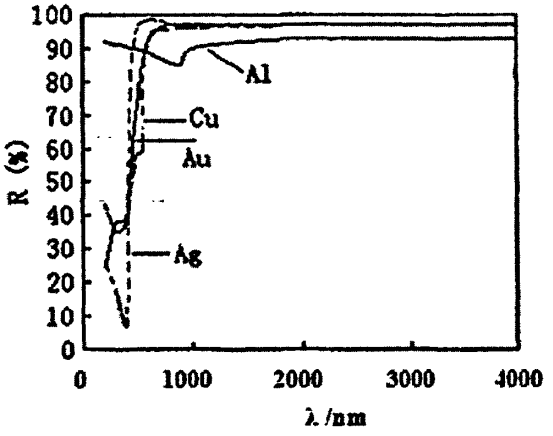


图2.7　常用镀膜金属材料Au、Ag、Cu、Al薄膜的反射率[62]

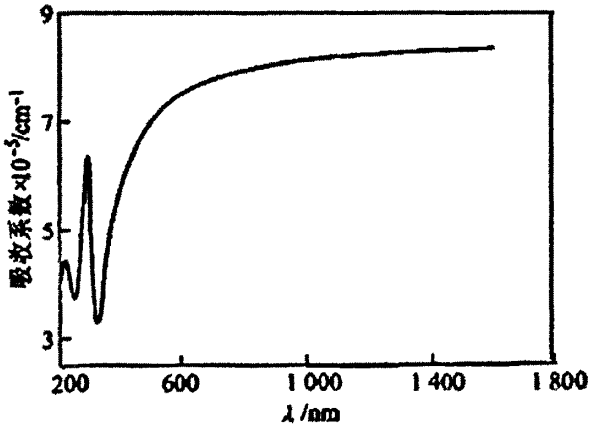


图 2.8　金属 Ag 膜的吸收系数[62]

2.2.3.2　基片的清洗

虽然实验室购买的是免清晰硅片，但硅片表面存在自然氧化层，且基片在存放和切割时，其表面肯定会出现些许微尘、油污等，如不清除，镀膜时就会在这些缺陷处形成污染物沉积甚至还会出现点状针孔、剥落等现象。因此，须除去残存在基片上的各类油污和杂质以提高膜层与基片的附着强度。为此，每

次实验前都必须对基片进行表面处理，才能进行镀膜操作。

实验室中简易的清洗工艺流程是：氢氟酸清洗→丙酮清洗→乙醇清洗→去离子水清洗→烘干。

采用 KQ-50B 型超声波清洗器进行辅助清洗，具体处理流程如下：

1) 将 Si 片放入氢氟酸溶液中，浸 5-10min 后，即可除去基片表面自然生长的 SiO_2。
2) 从氢氟酸溶液中取出 Si 片放入盛有丙酮溶液中，水浴加热 10min，此法可有效去除基片表面的油污。
3) 从丙酮溶液中取出基片放入盛无水乙醇中，水浴加热 10min，这是为去除基片上残留的清洗液。
4) 从无水乙醇溶液中取出基片放入去离子水中，水浴加热 10min，此法可去除基片表面的离子。
5) 最后从去离子水溶液中取出基片，用洗耳球将基片表面附着的水珠吹掉，再在红外灯下烘干。

到此，基片的清洗全部完成，可送入溅射室进行溅射镀膜。

（载波片和 Cu 片的清洗只要步骤 2-5）

2.2.4　实验步骤

先用 Si 和载玻片做基底、选择不同的工艺参数制备单层 TiNx 薄膜，了解 TiNx 薄膜的表面形貌、溅射速率以及光学性能等的变化规律，总结 N_2 流量、溅射时间、工作总压、溅射电流和基底温度等各工艺参数对 TiNx 薄膜的表面及光学性能的影响。调节工艺参数，优化 TiNx 薄膜性能，最终获得具有低发射高吸收的 TiNx 选择性吸收膜的最佳工艺参数。

制备 TiO_{2-x} 薄膜与制备 TiNx 薄膜类似。先在 Si 基底和载玻片上、以不同的氧气流量制备单层 TiO_{2-x} 薄膜，了解 TiO_{2-x} 薄膜表面形貌、溅射速率及光学性能等变化规律，总结 O_2 流量、溅射时间、工作总压、溅射电流等工艺参数对 TiO_{2-x} 薄膜光学性能的影响。调节工艺参数，优化 TiO_{2-x} 薄膜性能，最终获得具有低发射高吸收的 TiO_{2-x} 选择性吸收膜的最佳工艺参数。

在制备了单层 TiNx 和 TiO_{2-x} 薄膜的基础上，进而制备 Ti-TiNx-TiO_{2-x}/Ag 多层膜。了解多层膜的表面形貌、溅射速率以及光学性能等变化规律。调节工艺

参数，优化薄膜性能，最终获得具有热发射率较低而吸收率较高的多层选择性吸收膜的最佳工艺参数。

本实验采用直流反应磁控溅射法制备 TiNx、TiO_{2-x} 及多层膜，基本镀膜工艺流程如下：

1) 先将纯度为 99.99%的 Ti 靶擦拭清洁后安装在溅射靶台上，然后将清洗处理过的基片放入溅射室内，关闭溅射室。用分子泵连续抽真空至溅射室内的本底真空度达到 5×10^{-4}Pa，同时用电阻加热器对样品台进行加热。

2) 溅射室内达到实验所需的本底真空度后，开始通入工作气体 Ar 气至实验所需的流量，然后关小闸板阀，使室内气压升至约 1.0Pa，调节溅射功率至实验所需，辉光放电后开始对 Ti 靶表面进行预溅射 30min。

3) 保持 Ar 气流量不变，再通入反应气体 $N_2(O_2)$气至实验所需的流量，调节溅射功率、工作气压、温度、溅射时间等各工艺参数，辉光稳定后开始在基片上溅射 TiNx(TiO_{2-x})薄膜。

2.3 薄膜的结构与性能分析

2.3.1 薄膜厚度测试

薄膜厚度测试采用的是美国 VEECO 公司生产的 DEKTAK 6M 台阶仪。本项测试在南昌大学材料所进行。

触针式台阶仪依据样品表面轮廓模拟得到表面台阶的特征参数。测量时，位移传感器通过针尖半径为几个微米的钻石探针对样品的表面进行机械扫描，传感器获得即输出一个与被测表面台阶高度成正比的电信号，经过微机处理，打印出表面轮廓及台阶参数，或在显示屏上读出。

2.3.2 表面形貌分析

原子力显微镜（AFM）利用的是一个对力敏感的探测针尖与样品之间的相互作用力来实现表面成像。主要由三部分组成：一是对悬臂梁振动敏感的力探测器；二是用于探测悬臂梁弯曲和扭曲的装置；三是使样品或探针移动的机械装置。悬臂梁是 AFM 的关键组成部分之一，长约 100~500μm，宽约 0.5~5μm。

样品与针尖间的作用力通过悬臂梁顶端的针尖检测，针尖的曲率半径约 10nm。

图 2.9 是 AFM 的工作原理示意图。微悬臂(对微弱力极敏感)一端固定，另一端安装有一个微小的针尖，使针尖与样品表面轻微接触，由于针尖处原子与样品表面原子间存在着极其微弱的排斥力，使微悬臂发生一极微小的弹性形变，在扫描时控制这个力恒定，带针尖的微悬臂将对应于针尖与样品表面原子间作用力的等位面而在垂直于样品的表面方向起伏运动。微悬臂的弹性形变量及针尖与样品之间的作用力满足胡克定律：$F=-kx$。式中，F 为作用力，x 和 k 分别是悬臂梁的形变量和弹性常数。保持微悬臂的形变量不变，针尖就会随着样品的表面上下起伏，用光学检测法即可测得微悬臂对应于扫描各点的位置变化。用计算机记录下每个(x,y)面上针尖上下移动(z 方向)的轨迹，便可获得样品表面形貌的信息。

采用上海爱建公司生产的 AJ-III型原子力显微镜(AFM)，轻敲的模式测量薄膜的表面形貌，扫描范围 1μm^2。薄膜的颗粒平均直径、表面均方粗糙度则用其离线软件进行分析。该项测试在南昌大学物理系薄膜材料实验室进行。

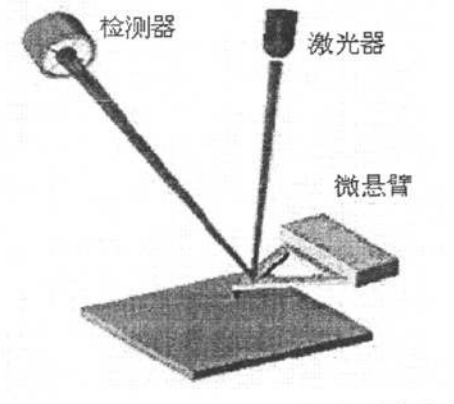


图 2.9　原子力显微镜的工作原理示意图

2.3.3　XRD测试

X 射线衍射（XRD）是研究晶体结构的常用手段，XRD 和其它的衍射方法有相同的物理基础[63,64]，都是利用电磁波或物质波及周期结构的衍射效应。其物理基础是衍射理论和布拉格公式：

$$2d\sin\theta = n\lambda = (h^2 + k^2 + l^2)/a_0^2 \tag{2.1}$$

式中：d 为(hkl)晶面间距，h、k、l 为晶面指数，θ 为布拉格角，n 为整数，代表衍射级数，λ 为 X 射线的波长，a_0 为晶格常数。由于出射的衍射线方向是晶面的镜面反射方向(衍射角和入射角都等于布拉格角)，因此布拉格衍射又称布拉格反射。

一般对多晶薄膜都用常规 XRD，可以用它来测定晶体表面的取向，如晶体的密排面(111)和晶体的几何表面间有一个小的角度偏差时，就需测定表面和(111)面之间的取向差。做常规 XRD 时，多晶样品以 θ 角转动，探测器则以 2θ 角转动。探测器得到的仅只是一般的 XRD 谱，从一系列衍射谱峰可以得到相应的一系列的衍射晶面间距(即 d 值)，若衍射谱图上各峰对应的晶面间距(d 值)和某晶体的多晶粉末衍射卡(PDF 卡)上的 d 值一致，就可由衍射谱把晶体结构确定下来。当多晶薄膜样品中的晶粒取向混乱，XRD 图上衍射峰的强度应与 PDF 卡给出的强度一致。

薄膜的物相分析采用英国 Bede-D1 型 X 射线衍射仪。X 射线源是 Cu K_α 射线(波长 0.1540nm)，扫描方式是 θ/2θ 的步进扫描(步长 0.02°、停留时间 0.1s/step、扫描范围 20～80°)。加速电压 40kv，电流 40mA。用(002)石墨单色器过滤 CuK_β 射线和消除背底、提高信噪比。本项测试在南昌大学材料学院进行。

2.3.4　紫外－可见－近红外光谱测试

紫外可见分光光度计的工作原理是：使特定强度的入射光束通过均匀待测物的介质，入射光将部分被反射，部分被吸收，对于透明或半透明介质，还有部分通过样品后透射出来。当入射光的波长一定时，吸收与待测介质的厚度成正比。由于该仪器通常只能测定(半)透明物质的透射率，而要测定薄膜的反射率，需另加一反射附件，利用反射附件直接测量包括基底在内的固体薄膜的反射率。

采用上海精密仪器公司生产的 UV762 型双光束紫外可见分光光度计测量薄膜的紫外－可见－近红外光区的反射光谱，测量波长范围为 350－1000nm。该项测试在江西科技师范学院进行。

2.3.5　n&k Analyzer1200薄膜分析仪

n&k Analyzer1200 薄膜分析仪是一个新型的薄膜测量系统，包括薄膜分析软件、测量反射率的分光光度计和一台电脑，如图 2.10 所示。

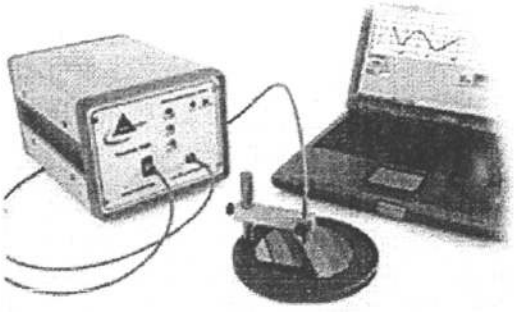


图 2.10　n&k Analyzer1200 薄膜分析仪

薄膜的折射率 n、消光系数 k 都是光的波长的函数，即 n = n(λ)、k = k(λ)。折射率 n 反映薄膜对光的折射强弱，它正比于薄膜材料的密度；而薄膜的消光系数 k 则反映的是薄膜对光的吸收能力。膜材料的消光系数大，其对光的吸收能力就强。薄膜的折射率 n 和消光系数 k 可以通过反射光谱 R(λ)进行推导。

实际上，反射光谱与薄膜的厚度、折射率、消光系数及基底材料都有关。测量反射光谱采用紫外-可见-红外光(波长范围 300-2500nm)以 θ≈15°的入射角照射薄膜材料实施。

该项技术基于“n&k Method”，运用了 Forouhi-Bloomer[65-67]色散方程和宽波段(300-2500nm)反射谱之间的关系。Forouhi 和 Bloomer 于 1986 年报道了无定形介质和半导体薄膜满足的色散关系，他们假定了导带和价带呈抛物线形状，它们之间的距离是 Eg；1988 年他们又将这一结论扩展到多晶薄膜，从而完善了 F-B 色散模型[68]。在 F-B 这一色散模型中，消光系数 k 是复折射率的虚部(N = n −ik)，它与光子能量 E 之间满足公式(2.3)：

$$k(E)=\sum_{i=1}^{q}\frac{A_i(E-E_g)^2}{E^2-B_iE+C_i} \tag{2.2}$$

根据 kramers-kronig 关系，推得实部折射率为公式(2.4)：

$$n(E)=n(\infty)+\sum_{i=1}^{q}\frac{B_{0i}E+C_{0i}}{E^2-B_iE+C_i} \tag{2.3}$$

其中，B_{0i}、C_{0i} 由 A_i、B_i、E_g 决定：

$$B_{0i}=\frac{A_i}{Q_i}[-\frac{B_i^2}{2}+E_gB_i-E_g^2+C_i] \tag{2.4}$$

$$C_{0i}=\frac{A_i}{Q_i}[(E_g^2+C_i)\frac{B_i^2}{2}-2E_gC_i] \tag{2.5}$$

$$Q_i=\frac{1}{2}(4C_i-B_i^2)^{1/2} \tag{2.6}$$

式中，$n(\infty)$是光子能量为无穷大时的折射率；B_i为导带与价带中心距离的两倍；C_i与 B_i通过跃迁时的激子寿命 $\tau_i=h/Q_i$联系；E_g是吸收最小的光子能量，称为 F-B 带隙(它不等于材料的光学带宽，一般小于光学带宽[67])；q 是色散公式中所取的项数，对于无定形薄膜，q 的取值为 1，对于多晶薄膜 q 为 2~4。因此可见，薄膜的光学常数可由 $n(\infty)$、E_g、 A_i、B_i、C_i等常数决定。

多层膜的折射率 n 和消光系数 k 的测试在中山大学太阳能系统研究所进行。

2.4　实验结果分析

根据以上的测试分析，得出工艺参数对薄膜表面形貌、膜层结构及光学性能(如透射率、反射率、折射率、消光系数等)的影响。优化工艺参数，重复进行溅射实验，最终获得理想的镀膜工艺参数，为高性能的光谱选择 TiNx 薄膜的制备提供技术参考和理论依据。

2.5　本章小结

本章介绍了直流反应磁控溅射法制备 TiNx、TiO_{2-x}和 Ti-TiNx-TiO_{2-x}多层膜的镀膜设备以及实验研究路线、实验原理和实验步骤，并介绍了检测薄膜厚度、表面形貌、结晶取向、反射率、透射率等的相关仪器及测试分析原理。

第 3 章　实验结果与讨论

本章采用直流反应磁控溅射方法制备 TiNx 薄膜、TiO_{2-x} 薄膜和 Ti-TiNx -TiO_{2-x} 多层薄膜。正式试验前我们进行了大量的预实验，在此基础上研究确定了一个基准工艺参数，然后以此参数为基准，分别从溅射时间、工作总压、气体流量和溅射电流等单参量变化进行系列实验和研究。镀膜所用的材料有：Ti 做靶材，单晶 Si(111)、载玻片和铜片做基底，Ar 气为工作气体， N_2 气和 O_2 气为反应气体。只通 Ar 气时可制备金属 Ti 膜；同时通 Ar 气和 N_2 气可制备 TiNx 薄膜；同时通 Ar 气和 O_2 气可制备 TiO_{2-x}。实验表明，腔体总压对薄膜性能的影响不大。本章依次从制备 TiNx、TiO_{2-x} 到 Ti-TiNx –TiO_{2-x} 多层膜，探讨溅射时间、氮气、氧气流量和溅射电流等工艺参数对薄膜的结构、形貌、生长取向以及光学性能的影响，以期为制备高性能的 Ti-TiNx –TiO_{2-x} 太阳能选择性吸收膜提供可信的理论与实验依据。

（注：TiNx 薄膜的工作是我和南昌大学物理系研究生朱秀榕共同进行的，因而，有部分实验数据是我们共同取得、共同分享。另外，课题初期做文献调研的时候，决定采用的是银基底——见 2.2.3.1。但后期在实验过程中，由于实验环境的变化，同时考虑到与实际应用情况，最后改用了 Cu 基）

3.1　TiNx 系薄膜

3.1.1　沉积TiNx薄膜的基准工艺参数

经过一段时间的预实验，确定沉积 TiNx 薄膜的基准工艺参数如表 3.1 所示，之后的试验都以此参数为基准进行。

表 3.1　沉积 TiNx 薄膜的基准工艺参数

本底真空 $P_{本}$ / Pa	工作总压 $P_{工作}$ / Pa	氩气流量 L_{Ar}/sccm	氮气流量 L_{N2}/sccm	溅射电流 I / A	基底温度 T / ℃	沉积时间 t / h	靶基距离 l / mm
5.0×10^{-4}	0.35	30	2	0.35	300	1.5	80

采用的衬底材料是单面抛光的 Si(111)单晶片和载玻片。采用抛光 Si 片有利于测量 TiNx 薄膜的表面形貌，当我们需要测试 TiNx 薄膜的透过率时，则需要用透光的载玻片。

3.1.2　基准工艺参数下沉积的TiNx薄膜性能分析

用英国 Bede-D1 型 X 射线衍射仪对以基准工艺参数沉积在 Si (111)基片上的 TiNx 薄膜做物相分析，结果如图 3.1 所示。图中出现了 TiN(111)、(200)、(220)和(311)四个特征衍射峰，另外，在 2θ=28.4°的位置还出现了 Si(111)的衍射峰，这显然是由于沉积的 TiNx 膜较薄，X 射线穿透所致。由衍射图可以看出，除了(200)峰外，其余的衍射峰都比较弱，表明沉积在 Si(111)基底上的是多晶 TiN 薄膜，并且是(200)择优取向的。

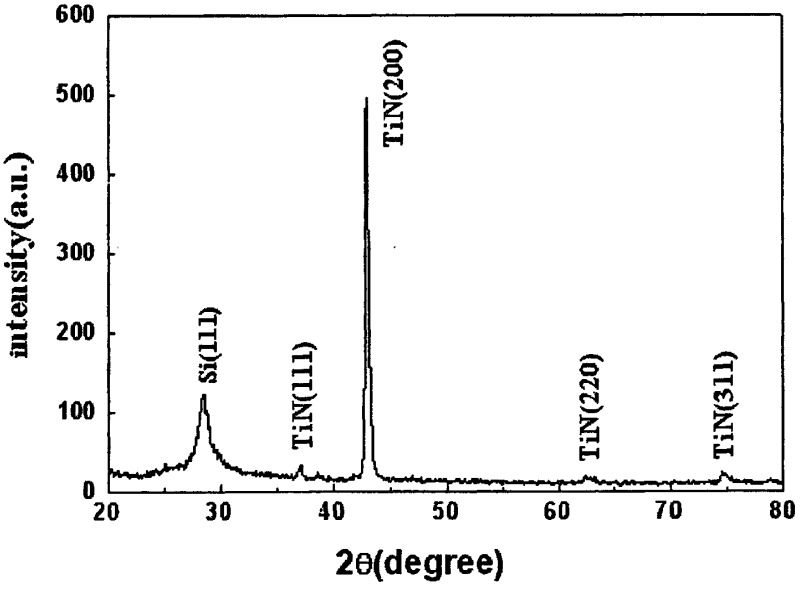


图 3.1　基准工艺参数条件下制备的 TiNx 薄膜的 XRD 图谱

以表 3.1 的工艺参数制备的 TiNx 薄膜的表面形貌如图 3.2 所示。

用台阶仪测量膜厚 d，再由 AFM 的离线软件分析得到扫描区域(1μm^2)内薄膜的最大高度 h、表面均方粗糙度 Rms、平均颗粒尺寸 do 等数据见表 3.2。从图 3.2 上看，薄膜表面粗糙度较小，膜层致密、均匀。

表 3.2　基准工艺参数下的薄膜样品参数

d/ nm	h /nm	Rms/nm	do/ nm	表面颜色
73.0	14.56	2.06	26.8	金黄

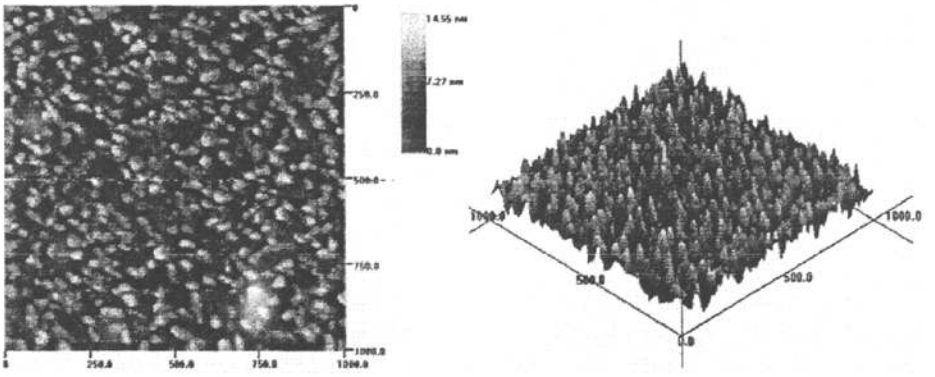


图 3.2　基准工艺参数条件下制备的 TiNx 薄膜的表面 AFM 图

用分光光度计测量样品在可见－近红外区(波长范围 300-1000nm)的反射光谱如图 3.3 所示，可以看到，该基准工艺参数条件下制备的 TiNx 薄膜在 445 nm 附近存在一个反射低谷(与文献[13]的结论一致)，而在近红外区有较高的反射率，最高达到 90.4%。

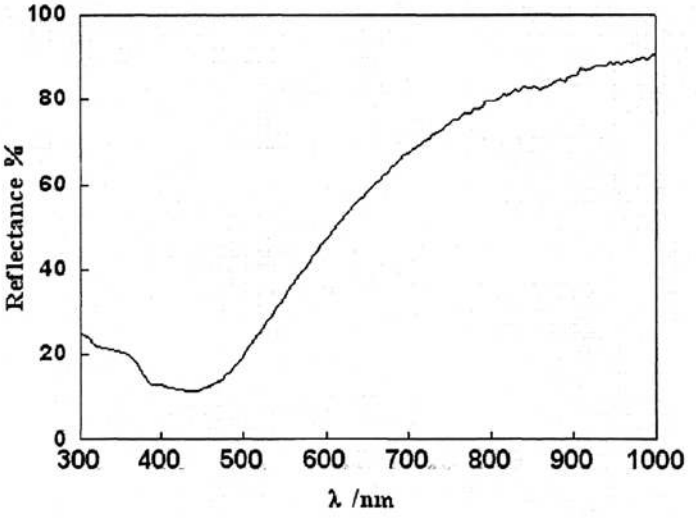


图 3.3　基准工艺参数条件下沉积的 TiNx 薄膜可见－近红外反射光谱

图 3.4 是在基准工艺参数条件下制备的 TiNx 薄膜的透射光谱。由图上看，薄膜在可见光及近红外光区表现为半透光，500nm 附近的最大透过率为 52.8%。

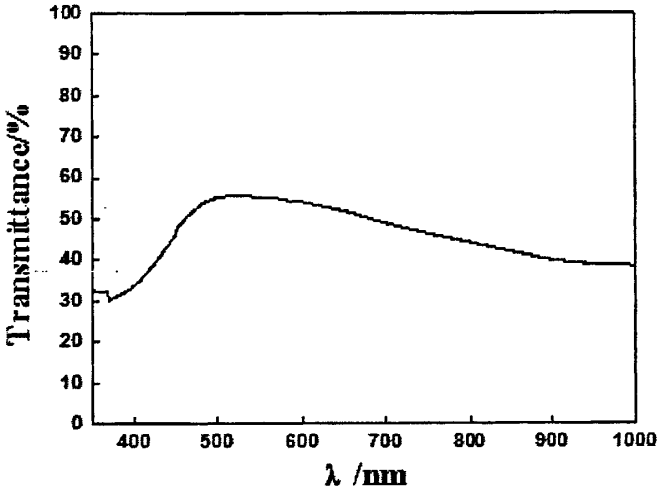


图 3.4　基准工艺参数条件下沉积 TiNx 薄膜的透射光谱(基底为载波片)

3.1.3　沉积时间对TiNx薄膜结晶取向的影响

按照表 3.1 所设定的基准工艺参数，采用单变量控制法进行试验。首先单独改变沉积时间，分别取 0.5h、1h、1.5h、2h、2.5h 和 3h，在 Si(111)基底上沉积了 TiNx 薄膜。

膜厚是影响薄膜的性能的一个重要的参数。图 3.5 反映了镀膜时间与薄膜厚度间的关系，由图可见，随着溅射时间的增大，薄膜的厚度增大未呈线性，其原因是国产电源的输出不太稳定。

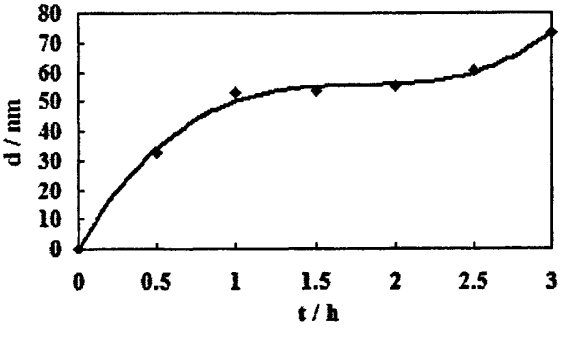


图 3.5　不同时间沉积 TiNx 薄膜的厚度

图 3.6 是沉积于 Si(111)基底上的 TiNx 薄膜的 XRD 图谱。由图 3.6 可以看出，当沉积时间为 0.5h 和 1h 时，TiN(111)、(200)、(220)、(311)几个特征衍射峰都出现了(尽管有些衍射峰很弱)，这说明，由于镀膜时间过短，沉积的膜较薄，因而制备的 TiNx 薄膜无明显的择优取向，不过仍可以看出有一个 TiN (200)的最强峰。随着沉积时间的增加，TiN(200)的择优取向渐渐明显。但继续增大沉积时间，TiNx 薄膜开始表现出 TiN (111)的择优取向。上述表明，TiNx 薄膜的结晶取向可以通过沉积时间来控制，沉积时间在 2h 以内时，表现为 (200)择优取向，当沉积时间超过 2.5h，择优取向逐渐向(111)转变。沉积时间为 3h 时，择优取向已经转变(111)。

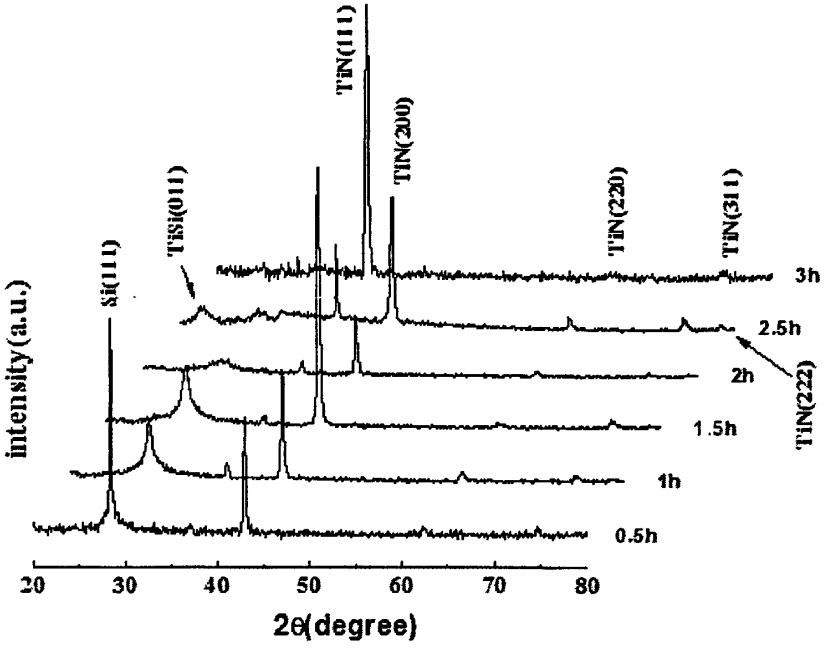


图 3.6　不同时间沉积 TiNx 薄膜的 XRD 图

由前述已知，TiNx 薄膜的晶体结构是 NaCl 型面心立方结构(图 1.3)，故其(200)面具有最低的表面能。因薄膜应变能 $U_{hkl}=\varepsilon^2E(1-\nu)$，其中，ε、ν 为常数，E 是晶面的弹性模量。$E_{200}$: E_{111}=1:0.66，所以(111)取向具有最小的应变能[69]。当沉积时间短，薄膜厚度较小，表现为表面能控制 TiNx 薄膜生长，从而表现出(200)取向生长，使薄膜系统的自由能较低；而膜较厚时，则应变能占主导因素主要

控制 TiNx 薄膜的生长，从而使薄膜呈现(111)择优取向，这有利于薄膜系统自由能的降低[70]。因此，沉积时间不足 1h 的 TiNx 薄膜厚度小，(200)衍射峰强度大，随着溅射时间的增大，薄膜厚度增加，应变能增大，(111)衍射峰强度渐趋增大，沉积时间超过 2.5h 后，薄膜生长表现为(111)择优取向。

3.1.4　氮气流量对TiNx薄膜结构与性能的影响

依表 3.1 的基准工艺参数，采用单变量控制法，保持氩气流量为 30sccm，单独改变氮气流量，使氩氮流量比分别为 30:1、20:1、15:1、10:1、5:1、2:1 和 1:1 进行试验。

3.1.4.1　不同氮气流量沉积 TiNx 薄膜的 XRD

沉积于 Si(111)基底上 TiNx 薄膜的 XRD 图如图 3.7 所示。

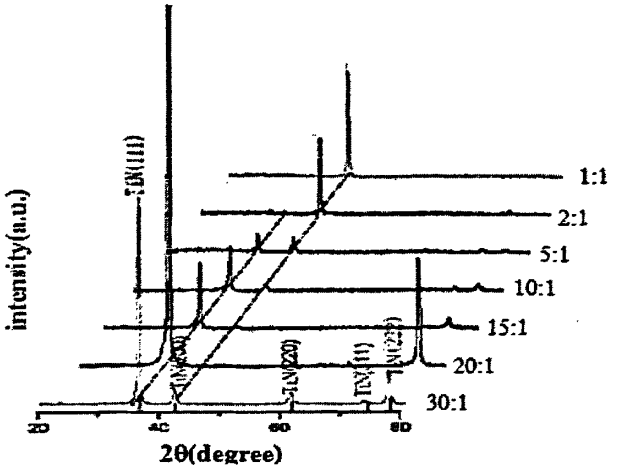


图 3.7　不同 Ar/ N_2 流量比沉积 TiNx 薄膜的 XRD 图

由图 3.7 可以看出，在氩氮流量比为 30:1 时，分别位于 2θ＝36.9、42.9、62.1°和 74.8°的 TiN (111)、(200)、(220)、(311)和(222)五个特征衍射峰都出现[71,72]，最强峰是(111)，其余衍射峰均很弱。说明氮气流量过小，薄膜无明显的择优取向；当氮气流量增大至氩氮流量比为 20:1 时，TiN (111)的衍射峰强度最大，还有 TiN (311)衍射峰。此时薄膜表现出(111)的择优取向；但随着氮气流量的继续增大，氩氮流量比继续减小，出现 TiN (200)衍射峰，TiN (111)衍射峰强度则大幅减小，(200)衍射峰呈上升趋势，(311)衍射峰强度则基本不变；至氩氮流量比

2:1 时，薄膜的 XRD 图发生明显改变，(200)衍射峰强度显著增强，(311)衍射峰则已消失，(111)衍射峰也几乎消失，说明此时薄膜为高度(200)择优取向；最后在氩氮流量比 1:1 时，TiN (200)衍射峰强度达到最大，而且整个 XRD 图中仅有(200)衍射峰，薄膜呈现出完全的(200)取向。

上述结果表明：氮气流量大，氩氮流量比低，薄膜表现为 TiN (200)择优取向；而当氮气流量小，氩氮流量比高，薄膜则表现 TiN (111)的择优取向。但当氮气流量过小，TiNx 薄膜表现为无择优取向生长[即 TiN (111)和(200)择优取向生长的混合过渡类型。氮气流量的增大使得轰击 Ti 靶的 Ar^+数目随之降低，沉积速率下降，薄膜厚度减小，应变能 U_{hkl} 占主导因素控制 TiNx 薄膜的生长及取向开始逐渐向表面能 S_{hkl} 控制 TiNx 薄膜的生长及取向转变。如前所述，TiN 薄膜具有 NaCl 型面心立方结构(图 1.3)，表面能是 S_{200} 最小，应变能则 U_{111} 最小。因此当氮气流量增大，氩氮流量比减小时，薄膜膜厚也减小，TiN 薄膜的择优取向生长逐渐由(111)向(200)进行转变，使系统的自由能降低。

3.1.4.2　不同氮气流量沉积 TiNx 薄膜表面形貌

用台阶仪测量膜厚 d；用 AFM 的离线软件分析得到扫描区域($1\mu m^2$)内薄膜的最大高度 h、表面均方粗糙度 Rms、平均颗粒尺寸 do。图 3.8 是它们的变化曲线。

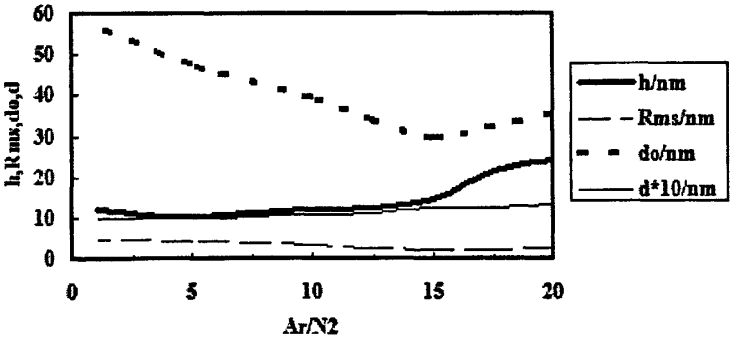


图 3.8　薄膜的最大高度 h、表面均方粗糙度 Rms、平均颗粒尺寸 do 及膜厚 d 随 Ar/ N_2 流量比的变化曲线

由图 3.8 可以看出，随氩氮流量比的增大，薄膜的表面粗糙度 Rms 减小，薄膜厚度 d 略有增大。在氩氮流量比为 15:1 时，薄膜的性能有一个明显的转变，

平均颗粒尺寸及薄膜表面粗糙度都在这时有一个最小值。

Ar/ N_2 流量比对薄膜的表面形貌影响较大。当氮气流量增大，致使粒子间碰撞增加，这减少了直接溅射到基底的 Ti 液滴，而真空室内粒子数量增加也有利于直接溅射到基底表面的 Ti 液滴发生二次溅射，导致薄膜表面的颗粒尺寸减小。但进一步增大氮气流量或氮气流量过少，都将减小 Ti 原子的溅射产率，Ti 原子与激活的 N 原子在基片上反应生成 TiNx，并进一步在薄膜表面长大，导致所制备的 TiNx 薄膜颗粒开始堆积并变大，表面逐渐再变粗糙[73]。因而氩氮流量比为 15:1 时制备的薄膜结晶度最好，表面平滑、致密、粗糙度最小。图 3.9 是当氩氮流量比为 15:1 时制备的薄膜的 AFM 扫描图。

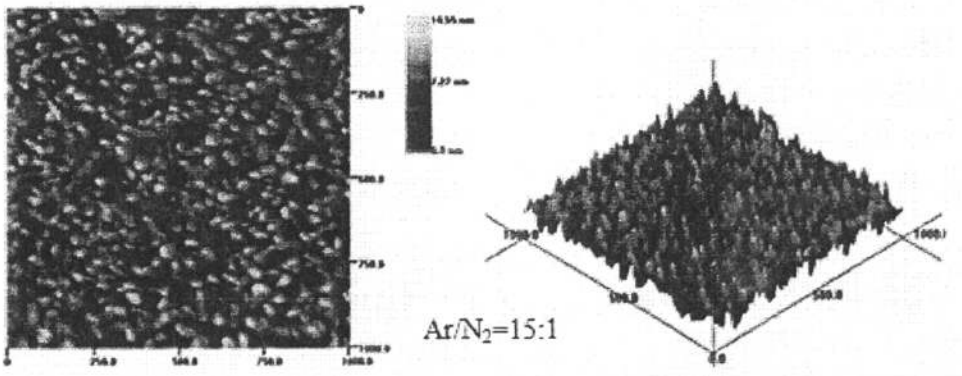


图 3.9　氩氮流量比为 15:1 沉积 TiNx 薄膜的表面 AFM 图

3.1.4.3　不同氮气流量沉积 TiNx 薄膜的光学性能

图 3.10 是不同氩氮流量比沉积 TiNx 薄膜的反射光谱，测量波长范围为 300-1000nm。由图中可以看出，Ar/N_2 流量比对 TiNx 薄膜的反射率影响较大，但没有一定有变化规律。在以上各氩氮流量比条件下制备的 TiNx 薄膜，其反射率都随波长的增大先减后增，在可见光区存在反射极小值(大多都存在两个反射极小值，与文献[13]相符)。当氩氮流量比为 15:1 时具有最大的近红外反射率。

薄膜的反射率与薄膜的结晶情况有关，氩氮流量比为 15:1 时，薄膜表面结晶较好且较光滑，所以近红外反射率较高。其次，薄膜的平均反射率与薄膜的结晶取向有一定关系。氩氮流量比为 5:1 的附近是择优取向由(111)向(200)转变点，当氩氮流量比大于 5:1，薄膜为(111)择优取向，平均反射率较低；当氩氮流量比小于 5:1，薄膜为(200)择优取向，平均反射率较高。

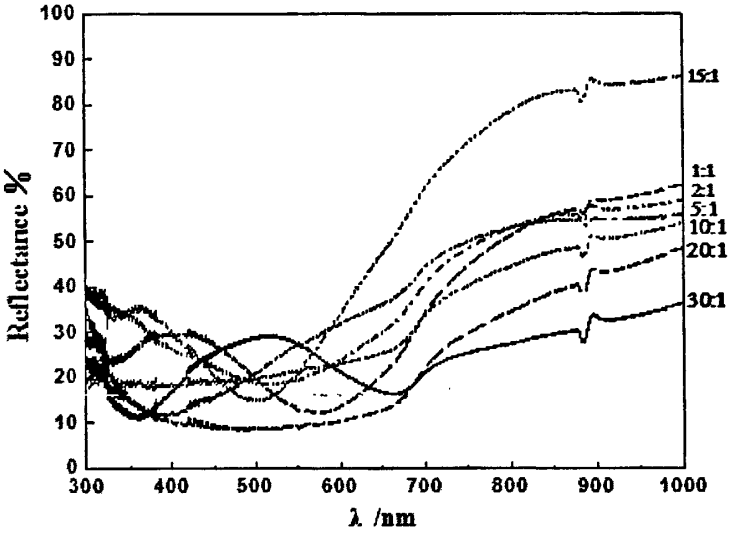


图 3.10　不同 Ar/ N_2 流量比沉积 TiNx 薄膜的反射光谱

图 3.11 是不同 Ar/N_2 流量比沉积 TiNx 薄膜的透射谱。由图可见，随着 N_2 气流量增多，Ar/N_2 流量比下降，薄膜的透过率逐渐增大。这是因为，N_2 气流量小时，薄膜中金属 Ti 原子较多，反射和吸收也较强，因而其透过率就小。随着 N_2 气流量的增多，溅射出来的 Ti 原子与 N_2 气发生反应的机会增加，TiNx 薄膜内 N 元素的比例得到提高，从而使其透明性得到提高。Ar/N_2 流量比为 5:1 时，在 500nm 附近的透过率最高，为 83.5%。

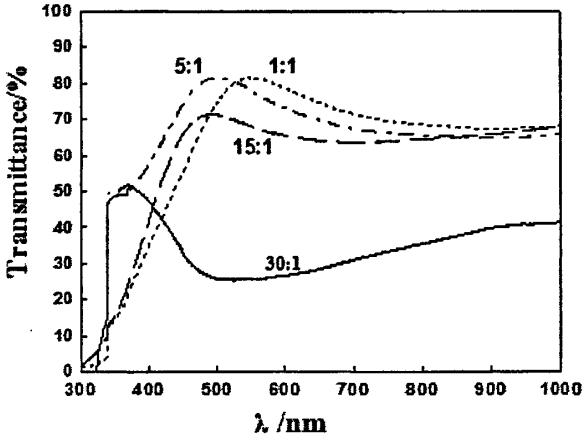


图 3.11　不同 Ar/ N_2 流量比沉积 TiNx 薄膜的透射光谱(基底为载波片)

3.1.5　不同溅射电流沉积TiNx薄膜的光学性能

以表 3.1 所示的工艺参数为基准，以 Si(111)为基底，仅改变溅射电流分别为 0.25、0.30、0.35、0.40、0.45 和 0.50A 进行实验研究。

3.1.5.1　不同溅射电流沉积 TiNx 薄膜的 XRD

以不同溅射电流沉积于Si(111)基底上的TiNx薄膜的XRD图如图3.12所示。由图可见，溅射电流对 TiNx 薄膜的择优取向影响很大。

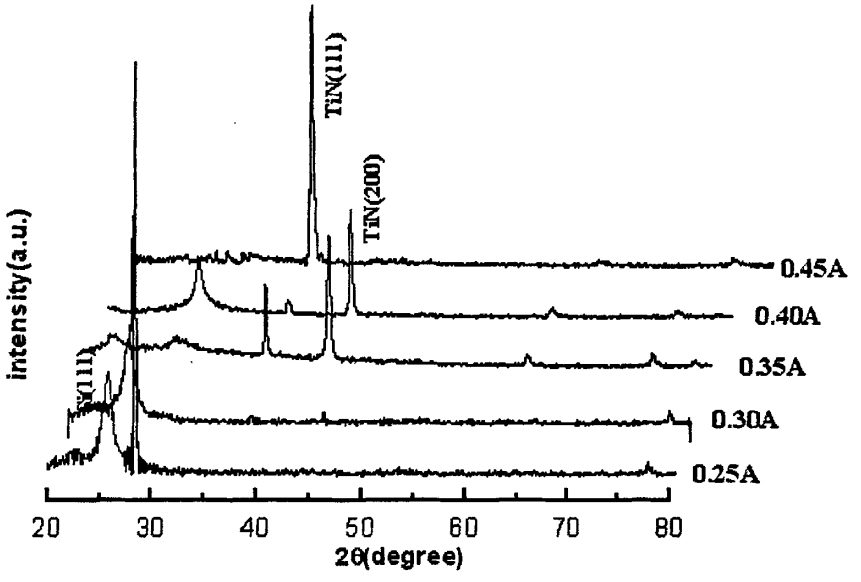


图 3.12　不同溅射电流沉积 TiNx 薄膜的 XRD 图

实验过程中发现，溅射电流小于 0.25A 时，几乎不起辉；而电流达到 0.50A 时，辉光闪烁不稳定。因此，实际溅射电流控制在 0.25-0.45A 范围内。从图 3.12 可以看出，溅射电流为 0.25A 时制备的样品中都没有明显的 TiN 衍射峰。其余电流下制备的 TiNx 薄膜样品中，出现了 TiN(111)、(200)和(220) 三个衍射峰，但(220)衍射峰的强度很微弱。溅射电流为 0.45A 时薄膜结晶为 TiN(111)择优取向；溅射电流为 0.35A 和 0.40A 时薄膜结晶为 TiN(200)择优取向。显然，溅射电流大于 0.40A 时，薄膜结晶的择优取向由(200)转变为(111)。

在直流磁控溅射过程中，电压基本保持不变，增大电流即是提高溅射功率，这对提高 Ti 粒子的产率，使之在成膜时能与 N 原子充分反应，得到符合化学计

量比、结晶度高的 TiNx 薄膜。

3.1.5.2　不同溅射电流沉积 TiNx 薄膜的表面形貌

对不同电流制备的 TiNx 薄膜样品的表面做 AFM 扫描，其 AFM 测试的二维和三维表面形貌扫描图如图 3.13 所示。

用台阶仪测得膜厚 d。由 AFM 的离线软件分别得到扫描区域($1\mu m^2$)内最大高度 h、表面均方粗糙度 Rrms、平均颗粒尺寸 do；以上各量的变化曲线如图 3.14 所示。

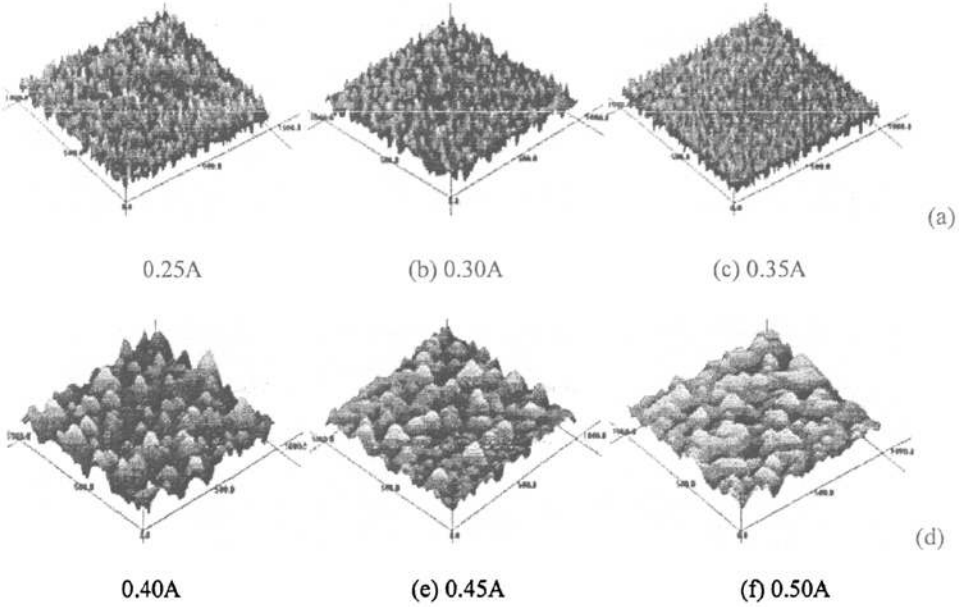


图 3.13　不同溅射电流沉积 TiNx 薄膜的表面 AFM 图

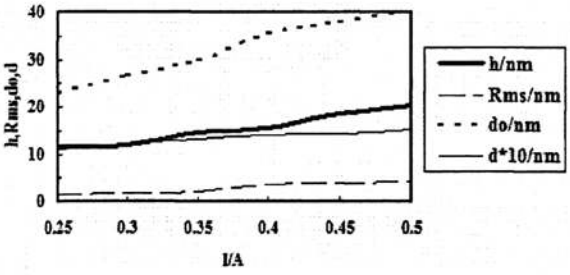


图 3.14　薄膜的最大高度 h、表面均方粗糙度 Rms、平均颗粒尺寸 do 及膜厚 d 随溅射电流的变化

由图 3.13 和图 3.14 可以看出，不同溅射电流下所制备的 TiNx 薄膜颗粒基本上为圆型、表面光滑、界面清晰、薄膜呈岛状生长。区域内所测各量均随溅射电流的增大而增大。

溅射电流增大，即溅射功率增大，增加了粒子间形成大颗粒的几率，导致薄膜呈岛状生长。因而，随着溅射电流的增大，区域内的最大高度、均方粗糙度以及颗粒平均粒径都随着增大。另外，溅射功率的增大使 Ar 的电离率提高，Ti 原子的产额提高，于是，单位时间得到的 TiN 薄膜的厚度也增大，即沉积速率增加。

3.1.5.3　不同溅射电流沉积 TiNx 薄膜的光学性能

图 3.15 是不同溅射电流沉积 TiNx 薄膜的反射光谱。由图可见，溅射电流对 TiNx 薄膜的反射率影响很大。在测试波长 (350-1000nm) 范围内，所有样品的反射光谱在 455nm 附近都存在一个反射极小值，而在近红外波段也都表现出高反射。

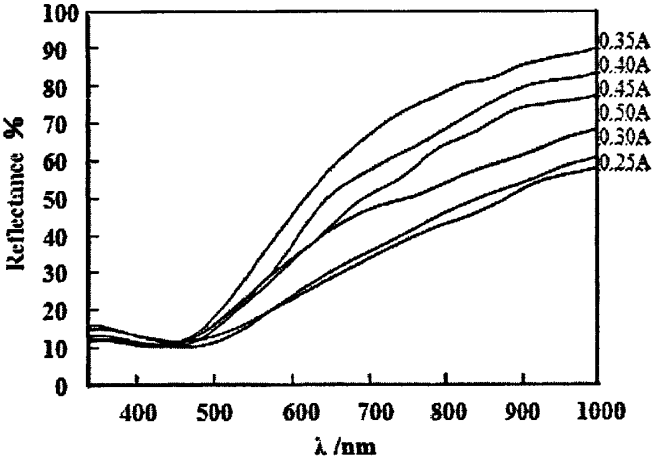


图 3.15　不同溅射电流沉积 TiNx 薄膜的反射光谱

符合化学计量比的 TiNx 薄膜，其光学性能与金属薄膜类似，这是由 TiNx 独特的电子结构决定的。膜厚约 30nm 时，薄膜在可见光范围呈半透明，而在红外光范围则高反射。由图 3.12 已经知道，当溅射电流大于 0.40A 时，TiN 薄膜的择优取向为(111)，而当溅射电流小于 0.40A 时，TiNx 薄膜是(200)择优取向。在 1.3.2 节中，已经介绍了 TiNx 薄膜的光学性能与其择优取向有关：即(200)择

优取向时，薄膜表现为有较好的光学性能。因此，当溅射电流等于 0.35A 时，TiNx 薄膜由此开始呈现出较高的光学反射率。

图 3.16 是溅射电流为 0.35A 沉积 TiNx 薄膜的透射光谱。由图上看，薄膜在可见光区及近红外光区的透光性较差，在 500nm 附近的透过率最小，仅 26.8%。

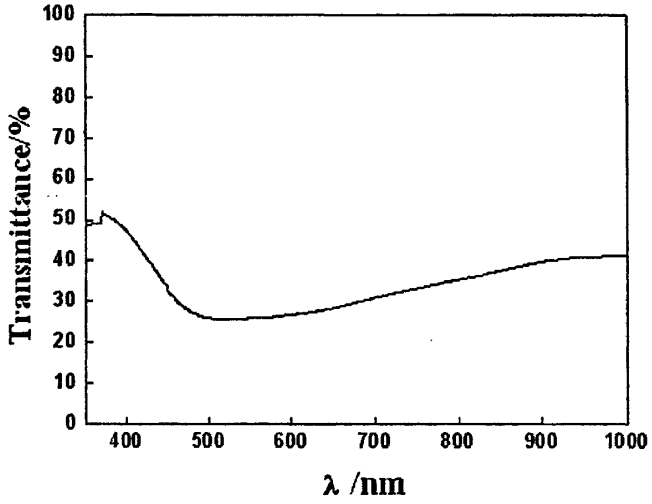


图 3.16　溅射电流为 0.35A 沉积 TiNx 薄膜的透射光谱(基底为载波片)

3.2　TiO_{2-x} 系薄膜

TiO_{2-x} 也是一种重要的镀膜材料，它的折射率高，耐磨、耐化学腐蚀，尤其是在可见光至近红外光区是透明的。TiO_{2-x} 薄膜可用作最外层的保护膜[74-75]，也可以沉积在氧化物膜与金属膜之间起粘结作用，不足之处是它的成膜速率较低。太阳光谱选择膜的第一层金属氧化物膜层一般应有适当的高折射率，最好大于 2.0，以降低金属膜层的反射。TiO_{2-x} 由于其适当的折射率 n 和消光系数 k，如果膜厚 d 合适，可通过吸收与干涉作用获得不同的颜色，因而制备太阳光谱选择膜时用它作第一层金属氧化物膜。在薄膜的光学参数中，折射率很重要，材料确定后，薄膜折射率还与具体的制备工艺有关。

3.2.1　沉积TiO_{2-x}薄膜的基准工艺参数

在预试验阶段，我们采用铜片做为沉积 TiO_{2-x} 薄膜的基底材料。正式溅射前

用高纯 Ar 气进行预溅射以清除 Ti 靶表面的杂质及氧化层，Ti 靶表面清洁的标志是辉光由粉红色变为蓝色，这个时间通常和前次溅射的时间以及氧分压有关，若前次溅射时间较长，氧分压较高，那么靶面的氧化会比较严重，就需要更长的预溅射时间。本实验中一般取 30 分钟左右。

沉积单层 TiO_{2-x} 薄膜的基准工艺参数如表 3.3 所示。

表 3.3 沉积 TiO_{2-x} 薄膜的基准工艺参数

本底真空 P_* / Pa	工作总压 $P_{工作}$ / Pa	氩气流量 L_{Ar}/sccm	氧气流量 L_{O2}/sccm	溅射电流 I / A	基底温度 T / ℃	沉积时间 t / h	靶基距 l / mm
5.0×10^{-4}	0.2	40	16	0.6	300	2	80

3.2.2　不同氧流量对TiO_{2-x}薄膜性能的影响

在铜片上沉积单层 TiO_{2-x} 膜，组分中的是随氧气流量的变化而变化的。实验表明，随着氧气流量的增大，也 x 值增大。

图 3.17 是不同氧气流量沉积在载波片上的 TiO_{2-x} 薄膜的透射光谱，测试波长范围为 300-2500nm。

由图 3.17 可以看出，薄膜的透过率是随氧气流量的增大而增大的。氧气流量小时，薄膜中的金属 Ti 原子较多，则薄膜对太阳光的反射吸收较多，透过率就小；氧气流量增大，溅射出来的 Ti 能够更充分地与氧气反应，结果在基片上生成含更多 O 元素的 TiO_{2-x}，薄膜的透明性能得到提高，即透过率增大。另外，薄膜在可见光区 500nm 处都有一个透过率最大值，该值也是随氧气流量的增大而增大的。在氧流量为 16sccm 时，500nm 处的透过率是 85%，其光透过性显著提高。

实验中我们发现，氧气流量达到 20sccm 时，溅射 TiO_{2-x} 薄膜过程中的靶极易中毒，故实验中我们取氧气流量最大值为 16sccm。图 3.18 是在不同氧流量沉积 TiO_{2-x} 薄膜的折射率色散曲线(测试波长范围 200-900nm)。由图可见，对于不同的氧气流量，TiO_{2-x} 薄膜的折射率都是先增后减，最大值出现在 400nm 附近。在高于 400nm 以上同一波长处，氧气流量大沉积的薄膜折射率明显小。因此我们推断：在沉积 TiO_{2-x} 薄膜过程中，可以通过逐渐增加氧气流量的方法来实现选择性吸收薄膜从底层到表层折射率逐渐减小的要求。

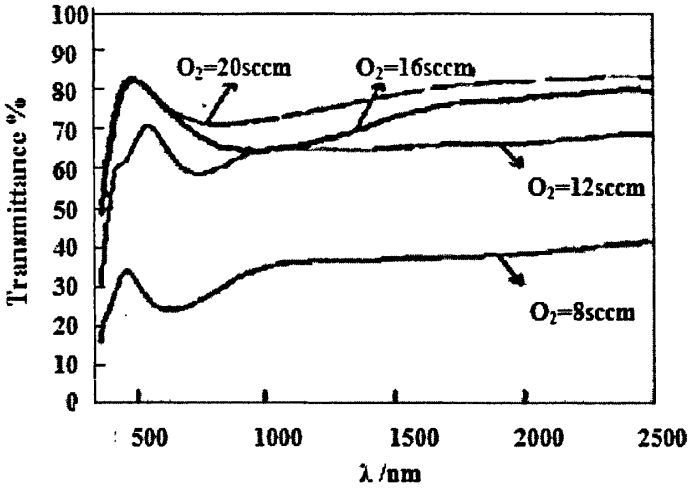


图 3.17　　不同氧气流量沉积 TiO_{2-x} 透射光谱(基底为载波片)

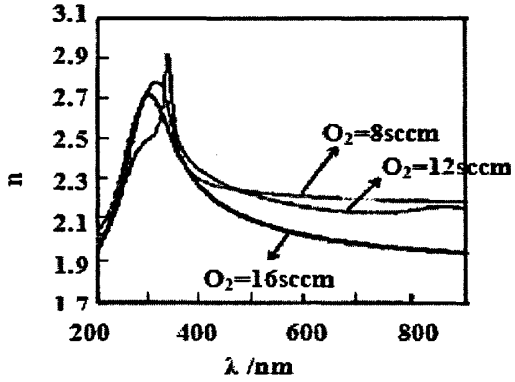


图 3.18　　不同氧气流量沉积 TiO_{2-x} 薄膜的折射率色散曲线

图 3.19 是不同氧气流量沉积 TiO_{2-x} 薄膜的消光系数色散曲线（测试波长范围 200-900nm）。由图可见，不同氧气流量沉积 TiO_{2-x} 薄膜的消光系数也是先增后减，最大值出现在 280nm 附近。在 280nm 以上，同一波长处，消光系数也是随氧流量的增大而减小。氧气流量小时，薄膜中金属含量多，因而消光系数大，光吸收性能好；而氧气流量大时，薄膜的消光系数减小，薄膜对光的透过性增强。因此推断：在沉积 TiO_{2-x} 薄膜过程中，可以通过逐渐增加氧气流量的方法来实现选择性吸收薄膜从底层到表层消光系数逐渐减小的要求。

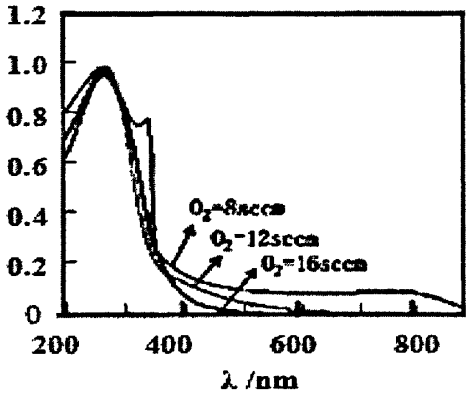


图 3.19　不同氧气流量沉积 TiO_{2-x} 薄膜的消光系数色散曲线

通过上述单层 TiO_{2-x} 薄膜实验，我们推断：可以通过逐渐增加氧气流量，形成从底层到薄膜表层，金属 Ti 含量、折射率 n、消光系数 k 都逐渐减小，而透过率 T 则逐渐增大的梯度 TiO_{2-x} 薄膜光谱选择性吸收薄膜的设想。但由于时间和设备的原因，没有在实验上制备梯度 TiO_{2-x} 薄膜，使上述假设仅停留在了理论推断阶段。这也是本课题今后继续研究的方向。

3.3　沉积在 Cu 基底上的 Ti-TiNx -TiO_{2-x} 多层膜

多层膜指由若干层光学薄膜构成的膜系，依次为从紧靠底层金属处的近于纯金属层渐变到紧靠减反层的不含金属的介质层。其折射率 n、消光系数 k 从表层到底层逐渐增加，通过逐层吸收入射光线获得较高的太阳光谱吸收率[9]。

TiNx 属于金属氮化物膜，兼具半导体和导体的许多性质，其光学特性与金属类似，它的光吸收由两部分组成，一是参与导电的自由载流子在带内的跃迁，二是束缚电子从较低能带到较高能带的带间跃迁。当入射光子的能量低时，表现为自由载流子的吸收起主要作用，带间跃迁少，这时即表现为有较高的反射率。但当带间跃迁可能发生时，就需要吸收能带间隙的能量，这相当于反射率下降边沿处的光子能量。光子能量比能带间隙能量高时，吸收便急剧增加[76]。非金属元素 N 与过渡金属 Ti 形成的这一复杂的能带结构，决定了在光照下电子的激发与带间、带内跃迁的形式，也影响着 TiNx 薄膜的折射率 n、消光系数 k 值及反射光谱等特性。氮气分压、溅射功率以及温度等对 TiNx 膜的组分、结晶

取向、光学常数等都影响显著。

由 3.1 已经看到，TiNx 薄膜在近红外光区有很高的反射率，但在可见光区则几乎不透光。而 TiO_{2-x} 薄膜牢固稳定，在可见光至近红外区几乎透明[24,36]。因此，可以使 TiNx 作为第一层，接着在 TiNx 上再溅射 TiO_{2-x}，以此得到性能良好的选择性吸收多层膜。

3.3.1　N_2气流量对多层膜光学性能的影响

3.3.1.1　实验过程

按照上述分析，我们制备了三层薄膜样品。具体实验过程是：取清洁的 Cu 基片和载玻片放入真空室，用清洁的小金属板压住 Cu 片一角以便留出台阶测膜厚。抽真空后仅通 Ar 气溅射了第一层金属 Ti 膜后，接着仍用小金属板遮住已镀有 Ti 膜的 Cu 片一小部分，另装入新的载玻片，再通入 N_2 气，继续溅射第二层 TiNx 薄膜。依照同样的方法，将已镀了 Ti 和 TiNx 的 Cu 片遮住一部分，另装入新载玻片，通入 Ar 气和 O_2 气，在已制备了 Ti 和 TiNx 层的 Cu 片和载玻片上最后再溅射 TiO_{2-x} 薄膜。取出 Cu 片，并在各层载玻片上留好标记。到此，分层制备完毕。

在 Cu 基底上制备金属 Ti 膜的工艺参数见表 3.4。

表 3.4　制备 Ti 薄膜的工艺参数

薄膜	Ar 气流量/sccm	总气压/P_a	溅射电流/A	基底温度/°C	溅射时间/h
Ti	42	0.35	0.35	220	0.5

3.3.1.2　实验结果分析

不同 N_2 气流量制备 TiNx 的多层膜光学性能见图 3.20 和 3.21。

由图 3.20 可以看出，当 N_2 气流量为 4sccm 和 8sccm 时，薄膜在可见光区域内有一个吸收峰。另有两个吸收峰分别位于近红外区域的 2400nm 及 2500nm 左右。在 2500nm 处的反射率仅为 4.8%和 16.7%。这说明因膜较厚，致使底层的金属 Cu 对红外光的反射性能很弱，因而薄膜的热发射率很高。

当 N_2 气流量为 12sccm 时，可见光区的吸收峰蓝移，反射值略有增大。而近红外区域的吸收峰位置更是明显红移至 1500nm 附近，这两个吸收峰之间的平

均反射率较小，到 2500nm 处的反射率则较其余的都高，已升至 50.8%。

当 N_2 气流量为 16sccm 时，可见光区的吸收峰继续蓝移，反射率略有减小。近红外部分的吸收峰则向红外一侧移动，反射率较其余的更为减小，两个吸收峰之间的平均反射率继续减小，在测试波段内平均吸收率为 88.34%。薄膜在 2500nm 处的反射率为 41.4%。

可见，N_2 气流量增加，导致了薄膜沉积速率的下降，使膜层厚度减小，因此其近红外部分的反射率降低，2500nm 处的反射率则升高，因而增强了铜基片对红外光的反射特性，导致膜的热发射率降低。

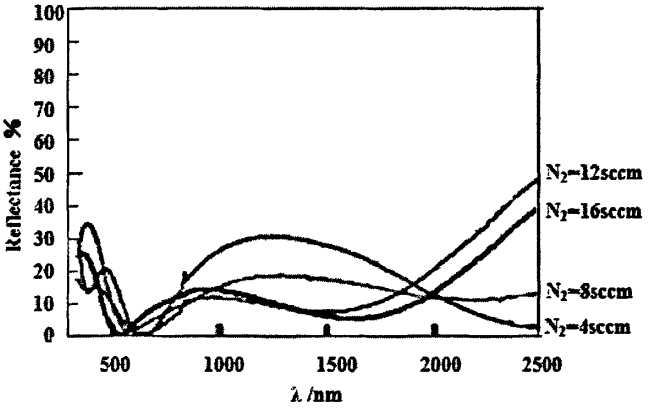


图 3.20　不同 N_2 气流量制备 TiN 薄膜的多层膜反射光谱

3.3.2　各膜层厚度变化对多层膜光学性能的影响

图 3.21 是各膜层厚度变化时多层膜的反射光谱。在测试波段内，各曲线对应的平均吸收率分别为 89.34%、86.84%、85.8%和 87.04%。

由图 3.21 看到，第一层金属 Ti 膜变薄后，位于可见光区的吸收峰蓝移，反射率增大；近红外区的吸收峰也蓝移，但反射率减小。这两个吸收峰之间的平均反射率是降低的。在测试波段内平均吸收率由初始的 89.34%下降到 86.83%。2500nm 处的反射率由 41.1%升至 54.1%。

第二层是 TiNx 薄膜。薄膜增厚之后，可见光区和近红外区的这两个吸收峰均红移，可见光区域的吸收峰反射率减小，而近红外区域的吸收峰反射率增大。这两个吸收峰之间的平均反射率已明显增大。平均吸收率继续下降，由初始的 89.34%下降到 85.8%。2500nm 处的反射率由 41.4%降到 6.1%。由此可见第二层

增厚后，劣化了薄膜的性能。

最后一层是 TiO_{2-x} 薄膜。膜厚增加，两个吸收峰都红移，区域内的反射率均减小，但两个吸收峰间的平均反射率略有增大。测试波段内平均吸收率比初始值仍有所下降，为 87.04%。2500nm 处的反射率由 41.4%降到 20%。

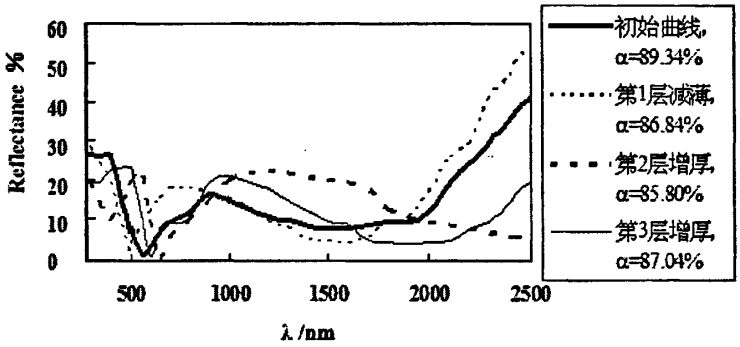


图 3.21　各膜层厚度变化时的反射光谱

3.3.3　沉积TiO_{2-x}薄膜的工作电流对多层膜光学性能的影响

图 3.22 是工作电流分别为 0. 5A 和 0. 6A 时沉积的 TiO_{2-x} 薄膜的多层膜反射光谱。

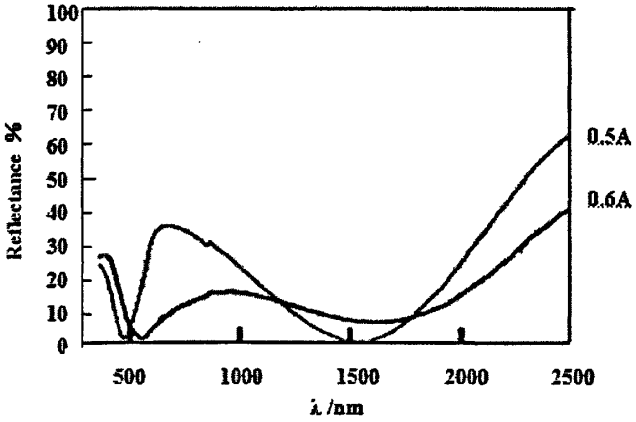


图 3.22　不同工作电流沉积 TiO_{2-x} 薄膜的多层膜反射光谱

由图 3.22 可以看出，当工作电流下降，可见光区和近红外区的这两个反射率极小值都蓝移，反射率也都略有下降。但这两个吸收峰之间的反射率则增大。导致薄膜的在测试波段内的平均吸收率由 0.6A 时的 89.34%降到 79.5%。2500nm

处的反射率则由 41.4%增大到 63.5%，薄膜的红外发射率下降。测量膜厚，其值由 150nm 减为 131nm。这是因为，当工作电流减小，也即靶的溅射功率减小，溅射出的原子数目相应减少，沉积速率降低。

3.3.4　各层均匀薄膜厚度对多层膜光学性能的影响

一层至三层均匀薄膜的实测反射光谱如图 3.23（测试波长 300-2500nm），由单层膜测量得到的 Ti 膜、和 TiNx 膜和 TiO_{2-x} 层的折射率和削光系数色散曲线见图 3.24 和图 3.25（测试波长 200-900nm）。

由图 3.23 可以看出，镀第一层 Ti 后仅在可见光区有一个吸收峰；镀了 Ti 和 TiNx 两层后，该吸收峰红移至近红外区，在可见光区又出现一个不甚明显的吸收峰。2500nm 处的反射率较只有第一层时略有升高。镀完三层后，可见光区域的吸收峰略有蓝移，反射率由二层膜时的 17.1%急剧下降到 1.3%。而近红外区域的吸收峰已移至红外区域。两个吸收峰之间的平均反射率减小，吸收性能提升。2500nm 处的反射率降低，为 41.4%。显然，随着膜厚的增加，薄膜的吸收率增大。

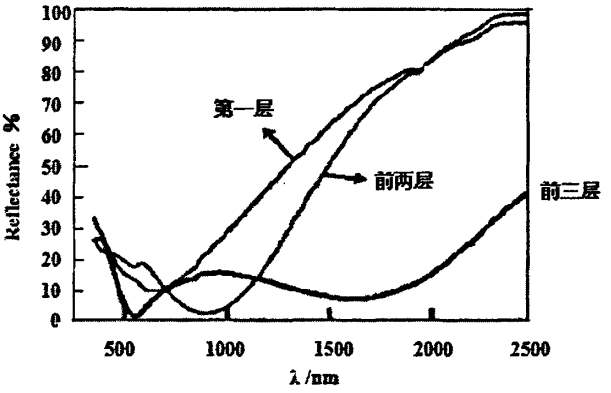


图 3.23　三层均匀薄膜的反射光谱

图 3.24 和 3.25 分别是各层薄膜的折射率色散曲线和消光系数色散曲线。第一层是金属 Ti 膜，其折射率和消光系数都很大。第二层是 TiNx 薄膜，其折射率和消光系数都较第一层减小。第三层为 TiO_{2-x} 薄膜，折射率继续明显减小，消光系数则较第二层有所提升，但变化不大。这说明此种结构可以制备出性能良好的 Ti -TiNx-TiO_{2-x} 太阳光谱选择性吸收薄膜。

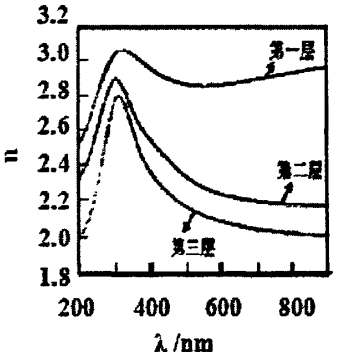
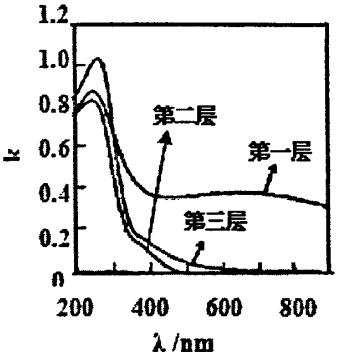


图 3.24　各层均匀薄膜的折射率色散曲线



3.25　各层均匀薄膜的消光系数色散曲线

表 3.5 为在 Cu 基底上制备 Ti-TiNx-TiO_{2-x} 薄膜每层的优选工艺条件及相应条件下制备的薄膜的光学常数。经过测量和计算，该膜堆在测试波段范围内的平均吸收率为 82.04%，有良好的太阳光谱选择吸收特性。

表 3.5　Cu 基上 Ti-TiNx-TiO_{2-x} 每层薄膜的制备工艺条件及光学常数

膜层材料	气体流量 /sccm	沉积时间 t / h	折射率 n (λ=633nm)	消光系数 (λ=633nm)	膜厚 d /nm
Ti	Ar=42	0.5	2.9	0.4	58
TiNx	N_2=16	1	2.2	0	37
TiO_{2-x}	O_2=16	2	2.1	0.02	55

3.4　本章小结

本章较为深入地进行了直流反应磁控溅射法制备 TiNx 薄膜、TiO_{2-x} 薄膜和 Ti-TiNx -TiO_{2-x} 多层薄膜的工艺参数控制研究，得出了沉积时间、氮(氧)气分压以及溅射电流这些主要工艺参数对 TiNx 薄膜、TiO_{2-x} 薄膜和 Ti-TiNx-TiO_{2-x} 多层薄膜的生长取向、结构、表面形貌及成分以及薄膜的光学性能的影响规律，获得如下结论：

1) 直流反应磁控溅射法在 Si(111)基底上制备的 TiNx 薄膜为多晶结构的立方相。薄膜表面致密，颗粒成圆形状，均匀分布。当沉积时间短（膜较薄）、或氩氮流量比低、或溅射功率大时，TiNx 薄膜表现出(200)的择优取向生长；反之，当膜较厚、或氩氮流量比高、或溅射功率小时，薄

膜呈现(111)的择优取向。

2) 各种工艺参数下制备的 TiNx 薄膜样品，在测试波长(350-1000nm)范围内，反射光谱在 455nm 附近都有一个反射极小值，而在近红外区域都表现出了高反射。对在载玻片上沉积的 TiNx 薄膜测试其透过率，其可见光区域及近红外区域的透过率都较低，表现为半透明性。

3) 在载波片上沉积单层 TiO_{2-x} 薄膜，其透过率随 O_2 气流量的增加而逐渐增大，O_2 气流量为 16sccm 时，薄膜在 500nm 处的透过率达 85%。而折射率和消光系数则随氧气流量的增大而减小。从而验证了可以通过逐渐增大氧气流量来实现制备多层选择性吸收薄膜的设想。

4) 分析了气体流量、各膜层厚度、工作电流对 Ti-TiNx –TiO_{2-x}/Cu 薄膜性能的影响。通过单层膜实验，确定了各膜层厚度和 n、k、R 等光学常数。优选工艺条件下，Cu 基上沉积的 Ti-TiNx –TiO_{2-x} 多层薄膜在 300-2500nm 波段内平均吸收率为 82.04%，有良好的太阳光谱选择吸收特性。

第 4 章　结论

在南昌大学薄膜实验室两年多的实验工作中，我们对用 TiNx 做太阳光谱选择性吸收薄膜开展了研究。通过设计、调整并优化各工艺参数，最终获得了在铜片上制备性能良好的 Ti-TiNx-TiO_{2-x}选择性吸收薄膜的合适工艺参数。通过实验，我们得出如下结论：

4.1　TiNx 单层薄膜

1．采用直流反应磁控溅射方法在 Si 衬底上制备了立方相的 TiNx 薄膜，薄膜致密、颗粒呈圆形状均匀分布。当膜较薄时，TiNx 薄膜为(200)择优取向生长；膜较厚则呈现(111)的择优取向。

2．在其它工艺参数不变的情况下，不同的氩气和氮气流量比以及不同的溅射电流对沉积 TiNx 薄膜影响很大。氩氮流量比小以及溅射电流大时，TiNx 薄膜表现出(200)的择优取向生长，此时薄膜有较好的光学性能；反之，当氩氮流量比高、溅射电流小时，薄膜呈现(111)的择优取向，光学性能较差。

3．各种工艺参数下制备的 TiNx 薄膜，在测试波长(350-1000nm)范围内，各样品的反射光谱在 455nm 附近都有一个反射极小值，而在近红外区域都表现出了高反射。对在载玻片上沉积的 TiNx 薄膜测试其透过率，其可见-近红外区域的透过率都较低，表现为半透明性。

4.2　单层 TiO_{2-x} 薄膜

1．在载玻片上沉积单层 TiO_{2-x} 薄膜，发现随着氧气流量的增大，薄膜的透过率逐渐增大。在氧气流量为 16sccm 时，薄膜的光透过性显著提高。在 500nm 处的透过率达 85%。

2．氧气流量对 TiO_{2-x} 膜的折射率和消光系数也有显著的影响。同一波段内，随着氧气流量增大，折射率和消光系数都减小。符合选择性吸收薄膜从底层到表层，折射率、消光系数逐渐减小的要求。但氧气流量过大时，折射率和消光

系数开始增大。因此控制合适的氧气流量非常重要。

3．通过单层 TiO_{2-x} 薄膜实验，我们推断，在沉积 TiO_{2-x} 薄膜的过程中，可以通过逐步增大氧气流量的方法，形成从基片到薄膜表层，金属 Ti 含量、折射率 n、消光系数 k 都逐渐减小，而透过率 T 则逐渐增大的梯度 TiO_{2-x} 薄膜，使之具有光谱选择吸收特性。

4.3　Ti-TiNx-TiO_{2-x} 多层膜

1．N_2（O_2）气流量、各膜层厚度、工作电流等参数对多层膜的光学性能有影响。当 N_2 气流量增加，则 TiNx 薄膜沉积速率下降，薄膜在近红外区反射率降低，2500nm 处反射率增大；当膜厚增加，则薄膜平均吸收率增大；当工作电流下降，薄膜在测试波段内的平均吸收率也随之下降。

2．通过做单层膜实验，确定了各膜层的厚度以及光学常数 n 和 k。优选工艺条件下，经测试，Cu 基底上制备的 Ti-TiNx-TiO_{2-x} 多层膜在 300-2500nm 波段内平均吸收率为 82.04%。

总之，以 Ti 为靶材，Ar 气作工作气体，N_2 气和 O_2 气作反应气体，采用直流反应磁控溅射方法沉积薄膜，通过实验摸索，获得了合适的工艺参数，制备出了有良好的选择吸收特性的太阳光谱选择性吸收薄膜。

4.4　不足与展望

由于实验条件所限，尤其是实验后期，实验及检测设备出现故障而使实验暂停。最后的多层膜实验是在韩山师范学院物电系的薄膜实验室进行的，而多层膜的光学性能测试则是在中山大学太阳能系统研究所进行的。因而，后期的时间紧迫以及检测上的不便，使得多层膜的制备没有形成一个完整的系列，也没有对多层膜进行深度成分分析及表面形貌分析，这些是本课题研究的不严密与不足。另外，膜厚是一个非常重要的参数，但本课题中，我们对薄膜的厚度未能精确控制。在后续工作中，要利用膜厚监控仪实现对薄膜厚度的精确控制。同时继续开展多层膜的系列研究，找到应用于太阳光谱选择性吸收薄膜材料的最佳膜系和最佳工艺参数。

致 谢

我对太阳能热利用及 TiNx 光电薄膜材料的兴趣始于我的导师江风益教授和赖珍荃教授的指引，以及我原来所在的新余高专近年来对太阳能开发与利用的关注。本论文是在我的导师江风益教授和赖珍荃教授的悉心指导下完成的。

在论文完成之际，我首先要感谢的是我的两位导师江风益教授和赖珍荃教授。工作二十多年后重回校园学习，为自己充电并更新知识，实在是件幸事，而更为庆幸的是，我遇到了两位好导师。两位老师以他们渊博的专业知识、开阔前瞻的学术视野、谦虚务实的做人风范、严谨的工作态度和治学精神以及朴素的生活作风和无私的奉献精神时时影响着我，感染着实验室里面的每一个人。他们始终的关怀、鼓励与教诲使我得以顺利完成学业。在他们的指导下，我不仅学到了很多专业知识，更为重要的是掌握了一套实验及课题研究的方法和思维模式，这使我在将来的工作和学习中将终身受益。值此论文完成之际，谨向导师江风益教授和赖珍荃教授致以崇高的敬意和最衷心的感谢！

在整个论文课题的研究进程中，得到了理学院物理系朱秀榕硕士生的帮助，是他首先教会了我相关实验仪器的操作及维护知识，在此诚挚地感谢他无私的帮助。本论文的完成也得到了机电学院胡敏博士生的大力帮助，她为我的论文课题出了不少“金点子”。在此对她表示衷心的感谢！

感谢我的高师班同学胡萍给予我的无私帮助！感谢理学院物理系的李海翼、邹文祥等硕士生！感谢材料学院的老师们！感谢帮助过我的所有老师和同学！

感谢我现在的同事，韩山师范学院物电系薄膜实验室的老师们的大力帮助！

最后，我要深深地感谢我年迈的老母和尚未成年的女儿。在我离家读书、做实验，没能尽到女儿之孝和母亲之责时，是她们的理解与支持让我时时刻刻感受到来自家庭的温暖和力量，这是我克服困难奋勇前行的力量源泉。在即将完成学业的时候，我希望她们能分享我的成功，并为我感到欣慰！我也将不断努力、积极进取，在事业上取得更大的进步，开创美好的未来，以此回报老母、激励小女。

谨向在百忙中抽出时间审阅论文和参加答辩的各位老师表示由衷的敬意！

付淑英

2009 年 11 月于韩山师范学院

参考文献

[1] 吴家正，肖郴松，朱彤等. 二十一世纪中国能源矛盾和可持续发展[J]. 同济大学学报(社会科学版). 1999, 10(3): 45-50.

[2] 赵玉文，吴达成，王斯成等. 中国光伏产业发展研究报告(2006-2007)(中)[J]. 太阳能. 2008.(7).6-15.

[3] 陆维德. 太阳能利用技术发展趋势评述[J]. 世界科技研究与发展. 2007, 29(01): 95-99.

[4] R. R. Angel, H. G.Ernesto, E. B. Moreno et al. Solar energy in Andalusia (Spain): present state and prospects for the future [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2007, 11 (1): 148–161.

[5] X. W. Hang, B. Hua. Energy analysis of domestic-scale solar water heaters [J]. Renew Sustain Energy Rev. 2005, 9(6): 638-645.

[6] 殷志强. 全玻璃真空管太阳集热器十八年[J]. 太阳能. 1997(1): 6-8.

[7] 2005-2006 年中国热水器市场调查与投资咨询研究报告[R]. 国家发改委, 全球环境基金,世界银行, 中国可再生能源发展项目办公室. 2004.

[8] M. M. Koltum. Selective optical surfaces for solar energy converters[R]. Alberton Press Inc. New York.1981.

[9] 李金花，宋宽秀，王一平. 中高温太阳光谱选择性吸收涂层的研究进展[J]. 化学工业与工程. 2004, 21(6): 432-437.

[10]喜文华. 太阳能实用工程技术[M]. 兰州: 兰州大学出版社.2001.8.

[11]田民波. 薄膜技术与薄膜材料[M]. 北京: 清华大学出版社.2006.8

[12]刘胜峰. 太阳光谱选择性吸收涂层新型颜料的合成研究[J]. 太阳能学报. 1994.15(3): 300-304.

[13]曹韫真，胡行方. 太阳选择性吸收薄膜中干涉条件的近似计算[J]. 太阳能学报. 2000, 21(3): 279-284.

[14]E. WÄCKELGARD, Characterization of black nickel solar absorber coatings electroplated in a nickel chlorine aqueous solution [J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 1998, 56 (1): 35-44.

[15]杨晓继，殷志强，史月艳. 干涉型太阳选择性吸收涂层的光学性能设计[J]. 太

阳能学报. 1997, 18(1): 7-12.

[16]Q. C. Zhang, K. Zhao, B. C. Zhang et al. New cermet solar coatings for solar thermal electricity applications [J]. Solar Energy. 1998, 64(1-3): 109-114.

[17]E. Barrera, T. Viveros, A. Montoya et al. Titanium-tin oxide protective films on a black cobalt photothermal absorber [J]. Solar Energy Materials and Solar Cells. 1999, 57(2): 127-140.

[18]Q. C. Zhang. Recent progress in high-temperature solar selective coatings [J]. Solar Energy Materials and Solar Cells. 2000, 62(1-2): 63-74.

[19]S. X. Zhao. Optimization of solar absorbing three-layer coatings [J]. Solar Energy Materials and Solar Cells. 2006, 3(90): 243-261.

[20]M. Farooq, M. G. Hutchins. Optical properties of higher and lower refractive index composites in solar selective coatings [J]. Solar Energy Materials and Solar Cells. 2002, 71(1):73-83.

[21]M. Farooq, M. G.Hutchins. A novel design in composities of various materials for solar selective coatings [J]. Solar Energy Materials and Solar Cells. 2002, 71 (4):523-535.

[22]殷志强. 太阳能光谱内薄膜光学常数的测定[J]. 太阳能学报. 1987, 8(3): 315-321.

[23]N. Savvides, B. Window. Electrical transport optical properties and structure of TiN films synthesized by low-energy assisted deposition [J]. A ppl.Phys. 1988, 64 (1): 225-234.

[24]Y. Claesson, M. Georgson, A. Roost et al. Optical characterisation of Titanium-nitride-based solar control coatings [J]. Solar Energy Materials. 1990, 20 (5-6): 455-465.

[25]王占国，陈立泉，屠海令. 中国材料工程大典[M]. 北京：化学工业出版社.2005.8

[26]H. Uchida, M. Yamashita. Effect of preparation conditions on pinhole defect of TiN films by ion mixing and vapor deposition [J]. Vacuum. 2002, 65(3-4): 555-561.

[27]N. Popovic, Z. Bogdanov, B.Goncic et al. TiN thin films deposited by ion beam sputtering effects of energetic particles bombardment [J]. Thin Solid Films, 2004,

459(1-2): 286-291.

[28] W. J. Meng, G. L. Eesley. Growth and mechanical anisotropy of TiN thin films [J]. Thin Solid Films. 1995, 271(1-2): 108-116.

[29] 张玉娟，吴志国，张伟伟等. 多弧镀及磁过滤阴极弧沉积TiN薄膜的摩擦学性能对比[J]. 摩擦学学报 2004, 24(6): 498-502.

[30] S. Logothetidis, E. I. Meletis, G. Stergioudis, et al. Room temperature oxidation behavior of TiN thin films [J]. Thin Solid Films. 1999, 338(1-2): 304-313.

[31] M. Moriyama, T. Kawazoe, M. Tanaka, M.Murakami. Correlation between microstructure and barrier properties of TiN thin films used Cu interconnects [J]. Thin Solid Films.2002, 416(1-2): 136-144.

[32] W. J. Chou, G. P. Yu, J. H. Huang. Mechanical properties of TiN thin film coatings on 304 stainless steel substrates [J]. Surface and Coatings Technology. 2002, 149(1): 7-13.

[33] J. M. Leng, U. J. Chen, J. Fanton, M. Senko, K. Rite, Opitical Characterization of titanium nitride TiN films on various substrates using spectrophotometry beam profile reflectometxy beam profile ellipsometry and spectroscopic beam profile elfipsometry[J]. Thin Solid Films. 1998 (313-314): 308-313.

[34] E. Budke, J. Krempel-Hesse, H. Maidhof et al. Decorative hard coatings wit h improved corrosion resistance [J]. Surf ace and Coatings Technology. 1999, 112(1-3): 108-113.

[35] 刘雄飞，涂国辉. 工艺参数对磁控溅射 TiN 膜成分影响的研究[J]. 真空科学与技术. 1999, 19(3): 225-227.

[36] 徐瑛，李佐宜，熊锐，胡作启. TiN 薄膜的溅射制备工艺及光学性能[J]. 华中理工大学学报. 1997, 25(12): 42-43.

[37] 金永浩，姚李英，汤兆胜，邵建达，范正修. 氮化钛薄膜的光学性能分析[J]. 光学学报. 2003, 23(1): 101-104.

[38] J. B. Wu, R. L. Murakami, K. Masaharu. Effects of nitrogen gas flow and film thickness on electric properties of TiN thin film deposited at room temperature [J]. International Journal of Modern Physics B. 2003, 17(08-09): 1177-1182

[39] A. Alberti, S. Mofinaro, F. L. Via et al. Correlation between microstructure control, density and diffusion barrier properties of TiN(O) films [J]. Microelec

-tronic Engineering. 2002, 60(1): 81-87.

[40]Y. J. Mei, T. C.Chang, J. C. Hu et al. Characterization of TiN film grown by low-pressure chemical vapor deposition [J]. Thin Solid Films. 1997, 308-09: 594-598.

[41]杨志远，熊金平，左禹. 工艺参数对TiN薄膜光学性能的影响[J]. 新技术新工艺. 2008, 8: 96-99.

[42]张迎光，白雪峰，张洪林，刘宁生. 化学气相沉积技术的进展[J]. 中国科技信息. 2005, 12: 82-84.

[43]R. Manaila, D. Biro, A. Devenyi, et al. Structure of nitride film hard coatings prepared by reactive magnetron sputtering [J]. Journal of Applied Surface Science. 1998, 134 (1): 1-10.

[44]E. Andrade, M. Flores, S. Muhl et al. Ion beam analysis of TiN/Ti multilayers deposited by magnetron sputtering [J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. 2004, 219-220(7): 763–767.

[45]S. H. Yao, W. H. Kao, Y. L. Su et al. Effect of periods on wear performance of TiN/AlN superlative films [J]. Materials Science and Engineering. 2005, 392 (1-2): 380-385.

[46]李春领. 反应磁控溅射法制备玻璃基TiO_2/TiN/TiO_2复合多层薄膜的研究[D]. 武汉理工大学. 2005.

[47]武素梅，薛钰芝，苏梦. Ti/TiO_2多层膜的光电性能研究[J]. 真空. 2007, 44(4): 29-32.

[48]赵青南，赵修建. 铝离子掺量对TiN薄膜光学性能的影响[J]. 武汉工业大学学报. 2000, 22(6): 18-20.

[49]Y. H. Shin, Y. Shimogaki. Diffusion barrier property of TiN and TiN/A1/TiN films deposited with FMCVD for Cu interconnection in ULSI [J]. Science and Technology of Advanced Materials. 2004, 5(4): 399-405.

[50]D. Y. Wang, M. C. Chiu. Characterization of TiN coatings post-treated by metal-plasma ion implantation process [J]. Surface and Coatings Technology. 2002, 156(1-3): 201-207.

[51]T. Matsue, T. Hanabusa, Yasukazu Ikeuchi. Dependence to processing conditions of structure in TiN films deposited by arc ion plating [J].Vacuum.2004, 74(3-4):

647-651.

[52] Y. M. Sung, H.J. Kim. Optimum substrate bias condition for TiN thin film deposition using an ECR sputter system [J]. Surface and Coatings Technology. 2003, 171 (1-3): 75-82.

[53] N. J. Welham, T. Kerr, P. E. Willis. Ambient-temperature mechanochemical formation of titanium nitride-alumina composites from TiO_2 and $FeTiO_3$ [J]. Journal of the American Ceramic Society. 1995, 9(82): 2332-2336.

[54] Y. T. Kim, C. H. Jun, D. Y. Kim. Barrier properties of TiN/$TiSi_2$ bilayers formed by two-step rapid thermal conversion process for Cu diffusion barrier [J]. Thin Solid Films, 1999, 347(1-2): 214-219.

[55] S. N. Frank, A. J. Bard. Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide and sulfite in aqueous solutions at semiconductor powders [J]. J Phys.Chem. 1977, 81 (15): 1484-1488.

[56] Brian O'Regan, Michael Grätzel. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO_2 films [J]. Nature. 1991, 353(6346): 737-740.

[57] H. Kohjiro, N. Takeshi, K. Mitsuhiko et al. Influence of electrolyte on the photovoltaic performance of a dye-sensitized TiO_2 solar cell based on a Ru(II) terpyridyl complex photosensitizer [J]. Solar Energy Materials and Solar Cells. 2005, 85(01): 21-30.

[58] R. D. Mcconnell. Assessment of the dye-sensitized solar cell [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2002, 6(3): 273-295.

[59] M. Koelsch, S. Cassaignon, J.F.Guillemoles. Comparison of optical and electroch -emical properties of anatase and brookite TiO_2 synthesized by the sol-gel method [J]. Thin Solid Films. 2002, 403-404(2002): 312-319.

[60] 高镰，郑珊，张青红. 纳米氧化钛光催化材料及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社.2002

[61] 王华馥，吴自勤. 固体物理实验方法[M]. 北京: 高等教育出版社.1990.6

[62] 郑伟涛. 薄膜材料与薄膜技术[M]. 北京: 化学工业出版社.2004.

[63] 周玉，武高辉. 材料分析测试技术——材料X射线衍射与电子显微技术[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社.1997.10.

[64] 李宗全. X射线衍射及其应用[M]. 杭州: 浙江科学技术出版社.2005.2

[65]A. R. Forouhi, I. Bloomer. Optical dispersion relations for amorphous semiconductors and amorphous dielectrics [J]. Phys Rev B. 1986, 34(10): 7018-7026.

[66]K. Zhang, A. R. Forouhi, I. Bloomer. Accurate and rapid determination of thickness, n and k spectra and resistivity of indiun-tin-oxide films [J]. J Vac Sci Technol A, 1999,17:1843

[67]沈伟东，刘旭，朱勇等. 用透过率测试曲线确定半导体薄膜的光学常数和厚度[J]. 半导体学报. 2005,26(2): 335-340.

[68]A. R. Forouhi, I. Bloomer. Optical absorption threshold of low pressure chemically vapor diposited silicon oxynitride films from $SiCl_2H_2$-NH_3-N_2O mixtures [J]. Thin Solid Films. 2003, 437(1-2): 266-271.

[69]刘元富，张谷令，王久丽等. 脉冲高能量密度等离子体法制备TiN薄膜及其摩擦磨损性能研究[J]. 物理学报. 2004,53(2): 503-507.

[70]陈景升，愈国庆，潘浩昌等. 碰撞能量对荷能团簇碰撞沉积TiN薄膜的结构、形貌及摩擦学特性的影响[J]. 核技术. 2000,23(9): 593-598.

[71]韩增虎，胡晓萍，田家万等. N_2分压对磁控溅射NbN薄膜微结构与力学性能的影响[J]. 上海交通大学学报. 2004,38(01): 120-124.

[72]J. Pelleg , L. Z. Zevin, S. Lungo, N.Croitoru , Reactive-sputter-deposited TiN films on glass substrates [J].Thin Solid Films.1991,197(1-2):117-128.

[73]黄鹤，王学刚，朱晓东等. 离子束辅助磁控溅射沉积TiN薄膜的研究[J]. 稀有金属材料与工程. 2002,31(3):205-208.

[74]董昊，张永熙. 直流反应磁控溅射制备二氧化钛薄膜的光催化性研究[J]. 真空科学与技术. 2000,20(4): 252-260.

[75]王贺权，巴德纯，沈辉，汪保卫等. 纳米TiO_2薄膜的应用机理研究[J]. 真空. 2004.41(5): 7-10.

[76]唐晋发，郑权. 应用薄膜光学[M].上海：上海科学技术出版社. 1984.

攻读学位期间的研究成果

一、已发表论文：

[1] 付淑英，赖珍荃，钟炜，朱秀榕. Preparation of TiN Solar Spectrally Selective Absorbing Thin Film by DC Magnatron Sputtering(SPIE),7282(60) 1P 1-4 (EI 检索)

[2] 付淑英，柳碧清，胡祥青. 直流反应磁控溅射法制备氮化钛薄膜[J]. 中国材料科技与设备. 2009.6(3)：60-61

[3] 付淑英，钟炜. 氮化钛太阳光谱选择性吸收薄膜研究进展[J]. 热处理技术与装备. 2009.30(1)：1-3

[4] 付淑英，柳碧清，李荣. 太阳光谱选择性吸收薄膜研究综述[J]. 新余高专学报. 2009.14(3)：92-94

二、待发表论文：

[1] 付淑英，江风益，赖珍荃等. 直流磁控溅射制备太阳光谱选择性吸收 TIN 薄膜[J]. 太阳能学报(EI 全文检索期刊)(录用)

三、科研项目：

[1] 主持新余市自然科学基金资助项目“氮化钛薄膜用作太阳能选择性透射膜的研究”(2008zrkxjj03), 2009 年 7 月完成并结题。

[2] 主持新余高专科研项目“氮化钛薄膜用作太阳能选择性透射膜的研究”(xj0747),2009 年 6 月完成并结题。

[3] 参与江西省教育厅 2009 年度科技计划项目“太阳电池光谱响应测试系统研究”(GJJ09385)。

[4] 主持韩山师范学院 2009 年教授启动项目“氮化钛多层膜的制备工艺及其光电性能研究”。