

文章编号: 1671-7449(2026)04-0465-09

J. Test Measur. Technol., 2026, 40(4): 465-473.

溅射功率密度对TiO₂薄膜结晶特性的多物理场仿真分析

刘智慧^{1,2}, 田朋^{1,2}, 刘滔^{1,2}, 李燕宁^{1,2}, 谭秋林^{1,2*}

(1. 中北大学 微纳器件与系统教育部重点实验室, 山西 太原 030051;

2. 中北大学 极限环境光电动态测试技术与仪器全国重点实验室, 山西 太原 030051)

摘要: TiO₂薄膜的晶体结构是决定其光催化、光学等核心性能的关键因素,而溅射功率密度则通过调控沉积温度间接影响TiO₂薄膜的结晶行为。通过建立溅射功率密度-沉积温度的定量模型,并采用多物理场仿真方法,深入探究溅射功率密度对TiO₂薄膜结晶行为的调控机制。仿真结果表明:溅射功率密度由0.83 W/cm²升高至5.00 W/cm²时,薄膜生长表面温度由197℃升高至541℃,基片温度由125℃升高至324℃。表面温度始终高于基片温度,温差介于72~217℃。当表面温度低于400℃时,TiO₂薄膜呈非晶态;当表面温度高于400℃后,其形貌开始转变为锐钛矿相。薄膜的结晶结构主要取决于生长表面的温度而非基片温度。该研究指出了温度对于TiO₂薄膜晶相转换的重要作用,为利用控制溅射工艺精准调控TiO₂薄膜的晶体结构奠定了技术基础,对发展性能优异的TiO₂薄膜并应用于工业生产具有重要意义。

关键词: 溅射功率密度; TiO₂薄膜; 沉积温度; 薄膜生长表面温度

中图分类号: TP212

文献标识码: A

DOI: 10.62756/csjs.1671-7449.2026059

引用格式: 刘智慧, 田朋, 刘滔, 等. 溅射功率密度对TiO₂薄膜结晶特性的多物理场仿真分析[J]. 测试技术学报, 2026, 40(4): 465-473.

Liu Zhihui, Tian Peng, Liu Tao, et al. Multi-physics simulation analysis of effect of sputtering power density on crystallization characteristics of TiO₂ thin films[J]. Journal of Test and Measurement Technology, 2026, 40(4): 465-473.

Multi-Physics Simulation Analysis of Effect of Sputtering Power Density on Crystallization Characteristics of TiO₂ Thin Films

Liu Zhihui^{1,2}, Tian Peng^{1,2}, Liu Tao^{1,2}, Li Yanning^{1,2}, Tan Qiulin^{1,2*}

(1. Key Laboratory of Micro/Nano Devices and Systems, Ministry of Education, North University of China, Taiyuan 030051, China;

2. State Key Laboratory of Extreme Environment Optoelectronic Dynamic Measurement Technology and Instrument, North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: The crystal structure of TiO₂ films is a key factor in determining their core properties, such as their photo-catalytic and optical performance. Meanwhile, sputtering power density indirectly influences the crystallization behaviour of films by regulating the deposition temperature. In this study, a quantitative model relating sputtering power density and deposition temperature was established, and a multi-physics

【收稿日期】2025-12-31

【修回日期】2026-01-13

【录用日期】2026-03-11

【基金项目】国家自然科学基金资助项目(52501014)

【作者简介】刘智慧(1993—),男,讲师,博士,主要从事传感器与燃料电池测温等研究。E-mail: 20250183@nuc.edu.cn。

*【通信作者】谭秋林(1979—),男,教授,博士,主要从事极端环境传感及驱动技术研究。E-mail: tanqiulin@nuc.edu.cn。

simulation method was used to thoroughly investigate the regulation mechanism of sputtering power density on the crystallization behavior of TiO_2 films. Simulation results show that when the sputtering power density increases from 0.83 W/cm^2 to 5.00 W/cm^2 , the surface temperature of the film during growth rises from 197°C to 541°C , and the substrate temperature rises from 125°C to 324°C , with the surface temperature always higher than the substrate (temperature difference $72\text{--}217^\circ\text{C}$). When the surface temperature of the growing film is below 400°C , it is in an amorphous state; above 400°C , it transforms into the anatase phase, and the film's crystalline structure is mainly determined by the growth surface temperature. This simulation work clarifies the critical role of temperature in the phase transformation of TiO_2 films, provides a theoretical basis for precise control of film crystal structures, and has significant implications for the industrial application of high-performance TiO_2 films.

Key words: sputtering power density; TiO_2 thin film; deposition temperature; thin film growth surface temperature

0 引言

TiO_2 作为一种重要的N型无机半导体材料,具有化学稳定性高、安全无毒、价格低廉、光催化活性强,以及光学性能优异等特点,已被广泛应用于环境治理、太阳能电池、光电传感器、自清洁涂层和抗菌材料等领域^[1]。在环境治理领域, TiO_2 薄膜可利用其光催化性能有效降解空气中的有害气体,以及水中的有机污染物;在太阳能电池领域, TiO_2 薄膜可作为光阳极,显著提高电池的光电转换效率;在自清洁涂层领域, TiO_2 薄膜的超亲水性能使其能够实现表面自清洁功能。

TiO_2 主要有以下3种晶体结构^[2]:锐钛矿相(Anatase)、金红石相(Rutile)和板钛矿相(Brookite)。其中,板钛矿相结构不稳定,在自然界中极少存在,且难以通过人工方法制备。因此,锐钛矿型和金红石型 TiO_2 成为工业应用和科研领域的研究重点。

锐钛矿型 TiO_2 具有较大的光催化活性和比表面,它的禁带宽度为 3.2 eV 左右,在催化降解和太阳能转换方面都有应用价值;金红石型 TiO_2 的禁带宽度约为 3.0 eV ,具备优良的化学稳定性、机械强度和折射指数,被广泛应用于光学涂覆层、传感器和陶瓷材料等领域^[3]。除此之外,无定形 TiO_2 薄膜具有优异的透光性和柔性等特点,被应用于柔性电子器件等领域。因此,对 TiO_2 薄膜晶体结构进行精确控制是获得不同高性能应用的前提条件。

磁控溅射法制备 TiO_2 薄膜是目前最常用的方法,其具有成膜速度快、薄膜致密均匀、膜基附着力和适用于多种衬底材料的优点^[4-6]。溅射功率密度是磁控溅射过程的关键工艺因素,在很大程

度上决定着溅射粒子的能量、沉积速度和薄膜沉积温度,从而影响薄膜的结晶行为、微观结构及宏观性能^[7]。例如,增大溅射功率密度可以提升入射粒子的动能,有利于原子扩散及晶核长大,从而促进薄膜结晶。但功率密度过大容易导致薄膜内部产生较大应力,甚至形成裂纹等缺陷。薄膜热电偶技术进一步解决了此问题。 NiCr/NiSi 薄膜热电偶具有厚度薄、热惯性低、响应快及空间分辨高特性,可直接紧贴于薄膜生长表面进行瞬态测温^[8-11]。本文采用 NiCr/NiSi 薄膜热电偶精准测量 TiO_2 薄膜生长表面温度,建立了溅射功率密度-沉积温度-结晶特性的关联模型,这对 TiO_2 薄膜的理论研究和实际应用都具有重要意义。

1 磁控溅射理论

1.1 溅射原理与原子动能传递

磁控溅射是利用气体放电产生的等离子体轰击靶材表面,靶材原子被溅射出来并沉积于基底表面形成薄膜的一种技术方法。其基本原理是在真空室中通入工作气体(如Ar),气体原子在电场作用下电离为阳离子(Ar^+)和电子,并在电场加速作用下轰击靶材表面,通过动量转移使靶材原子得到足够高的动能,飞出靶材表面,汇聚成溅射粒子流后运动到基片表面沉积成膜。

溅射原子的动能是决定薄膜结晶特性的重要因素之一,而溅射原子的动能 E_k 与其溅射功率密度有密切关系。溅射理论指出,溅射原子的 E_k 可以表示为

$$E_k = \frac{M_1}{M_1 + M_2} E_i, \quad (1)$$

式中: M_1 为靶材原子质量; M_2 为入射离子质量;

E_i 为入射离子动能。

E_i 与溅射功率密度成正比, 功率密度越大, 则电场越强, 随着 Ar⁺ 加速电压增加, 其动能越大, 溅射出的原子动能就越高。对于 Ti 靶(47.87 u) 和 Ar⁺ 离子(39.95 u), 当功率密度为 0.83 W/cm² 时, 溅射原子动能约为 5~10 eV; 当功率密度为 5.00 W/cm² 时, 溅射原子动能可达到 20~30 eV。图 1 展示了磁控溅射技术中, Ar⁺ 离子轰击 Ti 靶后, 靶材原子被溅射并沉积于基片表面形成薄膜的关键物理过程。

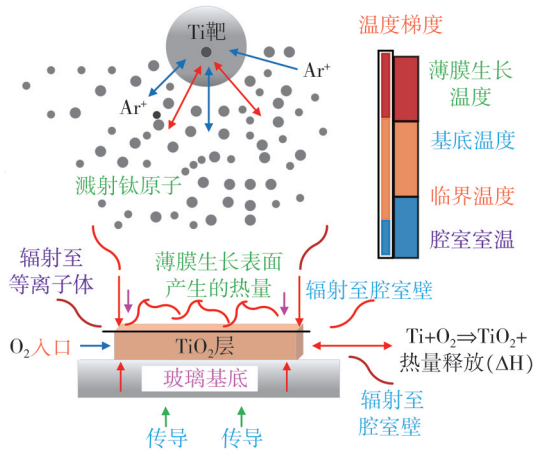


图 1 溅射过程

Fig. 1 Sputtering process

1.2 薄膜生长的动力学过程

TiO₂ 薄膜的生长过程可分为 4 个阶段: 成核阶段、岛状生长阶段、合并阶段和连续薄膜阶段^[12-14]。

成核阶段: 溅射原子(Ti)和反应气体(O₂)在基底表面反应成为吸附分子(TiO₂); 吸附分子在基底表面扩散并与其它吸附分子相遇形成稳定晶核。晶核的产生伴有能量势垒, 并与其表面能、原子吸附能和扩散能有关。

岛状生长期: 晶核继续俘获周围被吸附的 Ti 原子, 并与 O₂ 发生反应, 生长成为孤立的岛状晶粒。此时期薄膜生长受原子扩散速率和晶核生长速率所控制。

合并期: 当岛状晶粒生长至一定尺寸后, 相邻的晶粒会互相接触并连接在一起, 进而构成连续的薄膜骨架。在合并的过程中产生的内应力与原子扩散能力及沉积速率有关。

连续膜层期: 薄膜骨架继续生长, 填满空隙, 形成致密连续的薄膜, 这时薄膜的结晶性能(结晶度、晶粒大小及择优取向)基本已固定。溅射功率密度通过对原子动能和成膜率来调节各阶段的薄膜生长过程。在较低功率密度时, 原子动能小, 扩散速度

慢, 难以成核, 薄膜生长方式以岛状生长为主, 结晶度低; 在中高功率密度区, 原子动能大, 扩散速度快, 晶核生长与合并迅速, 薄膜的结晶度大幅度提升。图 2 为本文仿真实验所用 NiCr/NiSi 薄膜热电偶与标准 K 型热电偶的工作示意图。

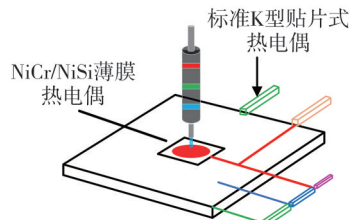


图 2 NiCr/NiSi 薄膜热电偶与标准 K 型热电偶

Fig. 2 NiCr/NiSi thin-film thermocouple and standard type K thermocouple

2 薄膜结晶动力学理论

2.1 晶核形成与晶粒生长动力学

成核及晶体生长是薄膜结晶的主要过程^[15-18], 该过程可以利用经典的结晶动力学理论对薄膜的结晶行为进行描述: 成核速率(单位时间单位面积内生成的晶核数, N)及晶体生长速率(晶体的线性生长速率, G), 如式(2)所示

$$\begin{cases} N = N_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_n}{kT}\right), \\ G = G_0 \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right), \end{cases} \quad (2)$$

式中: N_0 , G_0 为常数; ΔG_n 为晶核形成能垒; Q 为原子扩散激活能; k 为玻尔兹曼常数; T 为绝对温度。

ΔG_n 与原子的吸附能、表面能, 以及体积自由能有关。当溅射功率密度过小时, 原子动能较低, ΔG_n 较大, 晶核生成速率 N 较小; 反之, 功率密度过大, 原子动能较高, ΔG_n 减小, N 增大。 Q 为原子扩散所需要的能量, 随着沉积温度的升高, Q 值变小, 原子扩散速率加快, 晶粒生长速率 G 随之增大。沉积速率也极大地影响着晶粒大小。当沉积速度远小于原子的扩散速度 G 时, 原子有足够的时间扩散到晶核表面, 故晶粒尺寸大。当沉积速度接近或者大于 G 时, 原子堆积过快, 晶粒尺寸变小。

2.2 晶化激活能与 Kissinger

晶化激活能(E_a)是表征结晶难易的重要动力学参量, 值越小, 结晶过程越易发生^[19-21]。晶化激活能可由差示扫描量热仪(DSC)测试, 并根据 Kissinger

公式求得。Kissinger公式^[22-23]是基于热分析动力学理论,表示升温速率对晶化峰温的影响。

本文仿真实验中采用DSC测试薄膜的晶化过程,升温速率为10℃/min,温度测试范围为25~800℃^[24-25]。根据DSC曲线中的晶化峰温度(T_p),结合Kissinger公式计算晶化激活能(E_a)如式(3)所示。

$$\ln\left(\frac{\beta_0}{T_p^2}\right)=-\frac{E_a}{RT_p}+\ln\left(\frac{AR}{E_a}\right),\tag{3}$$

式中: β_0 为升温速率(10℃/min=0.167 K/s); T_p 为晶化峰温度(K); R 为气体常数; A 为频率因子。通过 $\ln(\beta_0/T_p^2)$ 对 $1/T_p$ 作图,拟合直线的斜率为 $-E_a/R$,从而求出 E_a 。

3 仿真实验

本研究使用多物理场仿真方法在MATLAB平台进行仿真。针对磁控溅射过程复杂、薄膜表

面温度难以实时测量的问题,采用多物理场仿真方法,构建能量传递和薄膜结晶动力学之间的定量关联模型,通过模拟溅射功率密度对能量传输的影响,预测薄膜生长表面和基片温度的分布情况。结合所得的温度场数据和结晶动力学理论,深入阐明了生长表面温度对TiO₂薄膜的晶相转变、晶粒尺寸,以及结晶度等方面的调控机制。仿真实验能够提供更为细致和全面的动力学分析,不仅可以对实验观测到的温度变化规律进行验证和补充,还能模拟并预测在更广泛工艺条件下的薄膜生长行为和热场分布,从而为优化溅射工艺、实现TiO₂薄膜晶体结构的精准调控提供坚实的理论支撑。以下将详细介绍仿真实验的参数设置及分析结果。

3.1 仿真参数设置

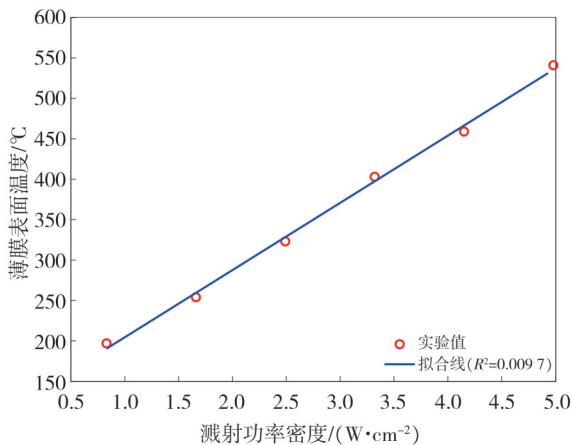
本文所用到的仿真参数如表1所示。

表1 TiO₂薄膜沉积过程多物理场仿真参数表

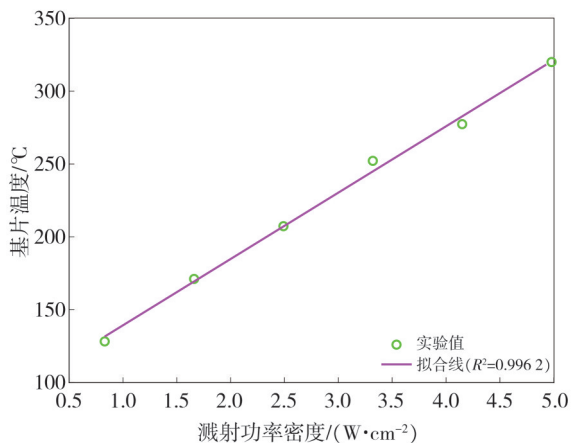
Tab. 1 Multi-physics simulation parameters for TiO ₂ thin film deposition process			
仿真模块	参数类别	参数名称	参数值
几何与设备参数	真空腔与靶材	真空腔尺寸	Φ500 mm×600 mm
		Ti靶	Φ50 mm×3 mm
	基片与薄膜	Si(100)基片	基片:10 mm×10 mm×0.5 mm;载玻片:100 mm×20 mm×1 mm,表面粗糙度≤Ra0.1 μm
		薄膜结构	TiO ₂ 薄膜厚度:200±5 nm;NiCr/NiSi薄膜热电偶电极厚度:800±30 nm;SiO ₂ 保护膜厚度:2 μm
溅射工艺参数	气体与压强	工作气体配比	Ar:O ₂ =20 sccm:5 sccm(TiO ₂ 沉积);Ar=20 sccm(NiCr/NiSi沉积)
		工作压强	TiO ₂ 沉积:0.6 Pa;NiCr/NiSi沉积:0.7 Pa;SiO ₂ 沉积:0.6 Pa
	脉冲与功率	脉冲 溅射功率密度范围	反转时间1 μs,脉冲频率100 kHz 0.83~5.00 W/cm ² (TiO ₂ 沉积);1.9 W/cm ² (NiCr/NiSi沉积);3.33 W/cm ² (SiO ₂ 沉积)
热学参数	材料热物性	基片热导率	Si:149 W/(m·K);载玻片:1.0 W/(m·K)
		薄膜热导率	TiO ₂ /NiCr/NiSi/SiO ₂ :11.8/90/50/2.8 W/(m·K)
		靶材热导率	21.9 W/(m·K)
	温度边界与初始条件	初始温度 参考端温度范围 稳态温度范围	真空腔/基片/靶材初始温度:25℃ 28~47℃(随溅射功率密度升高而增加) 薄膜生长表面:197~541℃;基片:125~324℃(功率密度0.83~5.00 W/cm ²)
等离子体与结晶参数	粒子与能量	溅射原子动能	Ti/O原子/离子动能:1~20 eV
		化学反应	Ti+O ₂ →TiO ₂ ;ΔH=-9.44×10 ⁵ J/mol
	结晶特性	锐钛矿结晶温度阈值 XRD衍射峰位置(锐钛矿TiO ₂)	≥400℃ 2θ=25.28°(101)、37.78°(004)、48.01°(200)、53.77°(105)、55.10°(211)
热电偶参数	热电特性	NiCr/NiSi薄膜热电偶塞贝克系数	10.42 μV/℃
		标准K型热电偶塞贝克系数	41.20 μV/℃
仿真求解参数	时间与步长	沉积总时间	21 000 s
		时间步长	10 ⁻³ s(瞬态热传导求解)
	网格与收敛条件	网格尺寸	薄膜区域:10 nm;基片/靶材:100 μm;真空腔:10 mm
		收敛判据	能量方程残差≤10 ⁻⁶ ,温度变化≤10 ⁻³ ℃/步

3.2 仿真分析

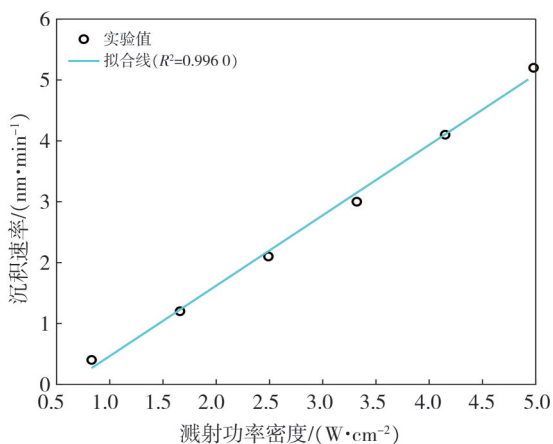
仿真实验中,选取0.83、1.67、2.50、3.33、4.17和5.00 W/cm² 6个测射功率密度进行实验。



(a) 薄膜表面温度变化情况



(b) 基片温度变化情况



(c) 沉积速率随功率密度变化情况

图3 溅射功率对薄膜表面温度/基片温度/沉积速率的影响

Fig.3 Effect of sputtering power on film surface temperature/substrate temperature/deposition rate

由图3(a)可知,当溅射功率密度逐渐增大时,在0.83~5.00 W/cm²范围内,薄膜表面温度与溅射

功率密度呈近似线性关系由200℃持续升高至550℃。功率密度每提高1.00 W/cm²,表面温度随之升高约82℃。

此外,线性拟合的相关系数 R^2 为0.9974,说明实验结果与线性方程吻合较好。其主要原因在于线性变化过程由溅射的能量传递决定。溅射功率密度决定了等离子体中Ar⁺的动能大小,功率越大,Ar⁺轰击靶材Ti后,传递给Ti原子的能量也越大。Ti与O₂反应后沉积到基片表面,这部分高能原子的动能会转变为大量的热能。此外,在这一功率区间内,由于靶材及基片的传热性能(如Ti的导热系数和Si基片的热扩散系数)没有明显变化,因此薄膜-基片界面处的传热是稳定的,导致温度随功率密度增大呈线性关系。

实验数据点均落在拟合曲线上,说明“功率密度-热传导-表面温升”仿真模型可靠,即仿真中所用的能量转化率、导热系数等物理量符合真实沉积过程。另外,良好的线性关系也能够很好地指导工艺优化。例如,实验后期需制备其它不同结晶类型的TiO₂薄膜时(如锐钛矿TiO₂需≥400℃),可直接由拟合关系计算得出所需的溅射功率密度值,节省再次做温度测试实验的过程,减少了工艺摸索的时间成本。

图3(b)显示了溅射功率密度变化范围(0.83~5.00 W/cm²)内基片温度变化情况。随着溅射功率密度的升高,基片温度从约130℃增加到320℃并呈现稳定线性趋势。经计算得出,在溅射功率密度每升高1.00 W/cm²,基片温度平均上升约42℃。

从物理机理上讲,这种线性变化是溅射过程中“能量传递-热传导”联合作用的结果。溅射功率密度决定了等离子体的能量大小,功率越大,则Ar⁺轰击Ti靶所传递的动能越多,转换为热量的动能越多,最后热量经由沉积的薄膜传向基片。当薄膜与基片间界面热阻及基片本身热传导能力(Si基片材料导热系数为149 W/(m·K))一定时,基片吸收的热量与加热功率密度呈线性关系,因此基片升温也呈现线性变化规律。但是,该曲线相关系数($R^2=0.9962$)稍差于薄膜表面温升的相关系数($R^2=0.9974$),这主要是由于实验过程中基片边缘向真空室散热存在微弱的起伏所引起的,该误差在实际沉积环境中是合理的,不影响总体关联规律的可靠性。

其次,该结果说明“溅射功率-热能产生-薄

膜-基片传热”模拟方法有效,即在模拟过程中所采用的薄膜热导率、界面热阻值等参数是符合薄膜沉积实际情况的,为进一步进行复杂条件下的热场模拟提供了依据。另外,基片温度也是决定薄膜结晶性能的重要热参量之一,比如 TiO_2 薄膜的锐钛矿-金红石相转变与衬底温度相关,其线性关系也可作为下一步的工艺优化工作参考。若需制备特定晶相的薄膜,可直接通过该曲线反推出所需的溅射功率密度,从而避免重复进行温度测试实验,提高工艺优化效率。

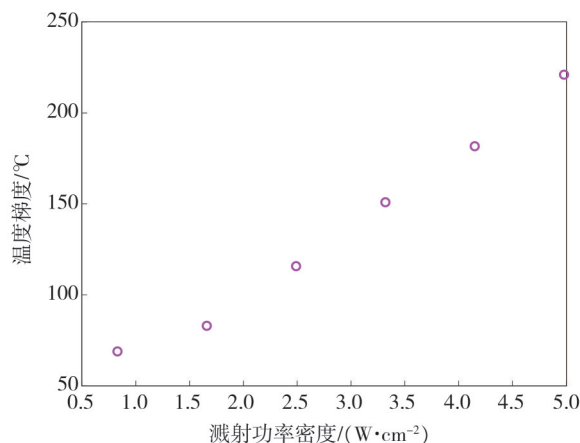
图3(c)显示了 TiO_2 薄膜的沉积速度随溅射功率密度($0.83\sim 5.00\text{ W/cm}^2$)的变化关系。当溅射功率密度从 0.83 W/cm^2 增加至 5.00 W/cm^2 时,沉积速度从约 0.4 nm/min 上升至约 5.5 nm/min 。由此可计算得出,功率密度每增加 1.00 W/cm^2 ,沉积速度增加约 1.1 nm/min ,呈现出明显的线性变化特征。

从磁控溅射原理角度考虑,该线性规律也是“功率-离子密度-溅射产额”的关系的呈现:溅射功率密度影响真空腔内等离子体的电离度。功率越大, Ar^+ 的密度和动能也越高,从而对Ti靶的轰击越强烈,导致Ti的溅射产额(单位时间内被溅射出的Ti原子数)也越大,两者之间呈现出线性关系。由于沉积率与溅射产额成正比,因此在相同的靶基距离和工作气压条件下,沉积率随着功率密度的增加而严格地线性增加,拟合线 R^2 为 0.9995 ,这表明在实验过程中,工艺参数的稳定性极高,几乎不受外界干扰因素的影响。

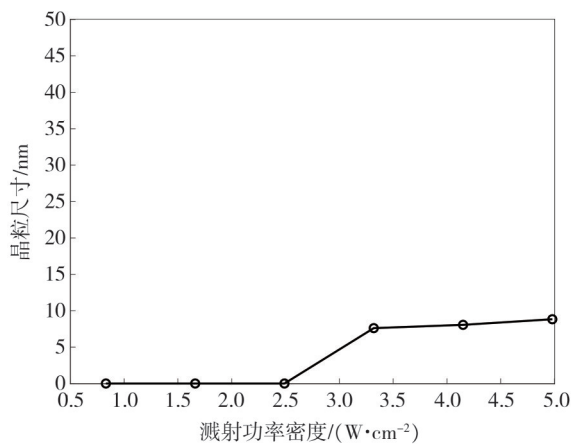
该结果不仅验证了“功率密度-溅射产额-沉积速率”模型的有效性,而且模型中使用的等离子体电离效率和靶材溅射系数等参数也与实际情况相符。此外,沉积速率是控制薄膜厚度的关键因素,这一线性关系可以用来精确调控薄膜厚度。如需获得厚度为 200 nm 的 TiO_2 薄膜时,可通过此曲线直接计算出不同功率下的沉积时间。

如图4(a)所示,薄膜表面与基片之间的温度梯度随溅射功率密度($0.83\sim 5.00\text{ W/cm}^2$)而变化。功率密度从 0.83 W/cm^2 逐渐增加至 5.00 W/cm^2 时,温度梯度也从约 70°C 逐步上升至 220°C 。功率密度每增加 1.00 W/cm^2 ,温度梯度平均上升约 38°C ,呈现出清晰且规律的变化趋势。其原因在于:溅射功率越大,溅射到薄膜表面的能量也越高,因此薄膜表面的升温速度越快。而基片的升温速度不仅取决于溅射能量的影响,还与其自身的传热过程密切相关。基片的传热特

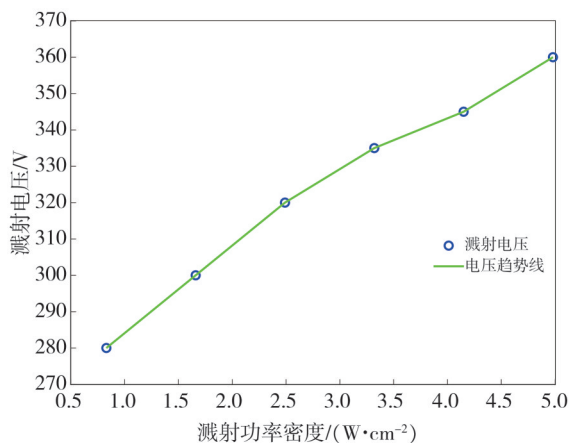
性又依赖于其本身的热扩散能力。例如, Si 基片的热导率较大,但热容也较大,因此不能与薄膜表面同步被加热,这导致了两者之间的温差(即梯度)随着溅射功率的增加而增大。图4(a)不仅提供了功率密度大小对应的温度梯度值,还为研究薄膜生长过程中的非均匀加热现象提供了依据。然而,过大的温度梯度会导致薄膜内部产生较大的应力,从而影响界面结合力。



(a) 薄膜表面-温度梯度变化



(b) TiO_2 薄膜晶粒尺寸变化



(c) 溅射电压随功率密度变化

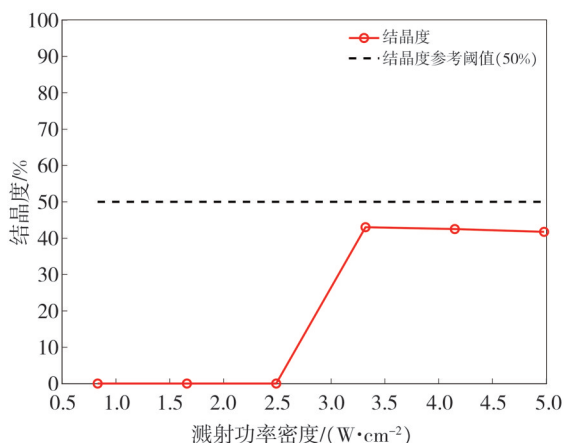
(d) TiO₂ 薄膜结晶度随功率密度变化

图 4 溅射功率对薄膜表面/基片温度以及对晶粒尺寸的影响

Fig. 4 Effect of sputtering power on film surface/substrate temperature and grain size

图 4(b) 显示了 TiO₂ 薄膜晶粒大小随溅射功率密度(0.83~5.00 W/cm²)的变化关系, 呈现出前平缓、中陡增、后稳定的趋势。当溅射功率密度不超过 2.00 W/cm² 时, TiO₂ 晶粒的大小几乎不变, 处于 0~2 nm 的范围内, 呈现为非晶态或纳米微晶。当溅射功率密度增加至 3.00 W/cm² 时, 晶粒的尺寸迅速增大至约 8 nm。而当功率密度超过 3.00 W/cm² 后, 晶粒尺寸增加的速度减缓, 并逐渐稳定在约 10 nm 的水平。

晶粒尺寸转变的物理机理, 由“功率-原子动能-沉积速率”的相互协调关系决定的。在较低的功率密度(≤ 2.00 W/cm²)条件下, 原子动能较小(< 10 eV), 在沉积过程中其扩散性较差, 难以形成有效晶粒, 因此以无定形存在, 并且晶粒很小。而在较高的功率密度(2.00~3.00 W/cm²)下, 原子动能提高到 15~20 eV, 薄膜温度也相应提高(上文中已给出在 3.00 W/cm² 时薄膜温度约为 400 °C), 为晶核的生长提供了充分的动力学和热力学条件, 因此晶粒的大小迅速增加。而当功率密度超过 3.00 W/cm² 后, 沉积速率随着功率的增加而上升(上文已提到, 在 5.00 W/cm² 的功率下, 沉积速率达到 5.5 nm/min)。此时, 原子的堆积速率超过了其表面扩散速率, 后续原子无法扩散到晶核表面, 导致晶粒无法继续生长, 其尺寸开始趋于稳定状态。

图 4(c) 展示了溅射电压随溅射功率密度(0.83~5.00 W/cm²)的变化关系, 整体呈现出增速越来越大的非线性递增趋势。具体来说, 从 0.83 W/cm² 增加到 5.00 W/cm² 过程中, 溅射电压

由 280 V 升高到 360 V, 且溅射功率密度越高, 电压增加的速度也越快。在 0.83~2.00 W/cm² 区间内, 电压提高约 20 V; 当功率密度增加到 3.00~5.00 W/cm² 时, 电压提高约 30 V, 这是因为磁控溅射的功率与等离子体阻抗有关, 即溅射功率密度 $P=UI$ (U 为电压, I 为溅射电流)。在恒定工作气压下, 等离子体的阻抗会随着功率密度的增加而增大。在低功率阶段, 由于等离子体中粒子的电离度较低, 等离子体的阻抗也较小, 因此电压随着功率的增加而缓慢上升。而在高功率条件下, 等离子体中的离子密度增加, 粒子碰撞频率升高, 阻抗显著增大。因此, 需要更高的电压来维持功率增长, 导致电压呈现非线性加速上升的趋势。该图表明了功率密度和溅射电压之间的非线性调控规律, 可为溅射系统电源参数的优化设置提供参考, 以避免因高功率导致电压过高而产生弧光放电的问题。

如图 4(d) 所示, 随着溅射功率密度(0.83~5.00 W/cm²)的增加, TiO₂ 薄膜的结晶度呈现出先稳定、后骤升、再饱和的三阶段变化特征。具体来说, 当溅射功率密度不超过 2.00 W/cm² 时, 薄膜的结晶度几乎为 0, 呈现非晶态。而当溅射功率密度超过 2.50 W/cm² 后, 结晶度开始显著增加, 但逐渐稳定在 40% 左右不再明显上升。

该变化的原因可从“功耗-原子动能-晶化条件”的角度来解释: 在功率密度不超过 2.00 W/cm² 的条件下, 由于原子动能不足(< 15 eV), 随着溅射镀膜时间的延长, 原子无法克服扩散势垒形成有序的晶体, 因此薄膜呈现非晶态, 结晶度几乎为零。而在功率密度为 2.00~2.50 W/cm² 时, 原子动能 > 20 eV, 同时薄膜温度升至锐钛矿晶化阈值(约 400 °C), 晶核迅速生成并长大, 结晶度急剧增加。而当功率密度超过 2.50 W/cm² 时, 沉积速率随着功率的增加而增加(如前所述, 在 5.00 W/cm² 时, 沉积速率达到 5.5 nm/min)。此时, 原子堆积速率快于扩散速率, 导致后续原子无法参与晶化过程, 结晶度逐渐达到饱和状态。结晶度是影响 TiO₂ 薄膜性能(例如光催化活性)的关键参数之一。该数据为性能和工艺之间的相关性提供了结构性信息, 有助于实现对目标性能的定向调控。

4 结 论

本研究利用多物理场仿真实验, 建立了溅射

功率密度与TiO₂薄膜生长温度及结晶特性的定量关联模型。仿真结果表明,溅射功率密度从0.83 W/cm²增至5.00 W/cm²时,薄膜生长表面温度由197℃大幅升至541℃,并始终高于基片温度(72~217℃温差),突显其主导作用。分析结果表明,薄膜在表面温度低于400℃时呈非晶态,高于400℃后转变为锐钛矿相,衍射峰强度随温度升高而增强,晶粒尺寸和结晶度呈“平稳-增长-饱和”趋势,证实TiO₂薄膜结晶结构主要由生长表面温度决定。本研究提出的定量关系及晶化临界条件(如晶化起始功率密度2.00 W/cm²,最大晶体生长功率密度2.50 W/cm²)等仿真结果,为精准调控TiO₂薄膜晶体结构、优化溅射工艺提供重要理论指导,对促进其在光催化、光电传感等方面的工业化应用至关重要。

利益冲突声明/Conflict of Interests

所有作者声明不存在利益冲突。

All authors declare no relevant conflict of interests.

参考文献

- [1] 柴猛, 娄惠芳, 班垚, 等. 高活性TiO₂纳米晶的制备及其光催化性能[J]. 中北大学学报(自然科学版) 2024, 45(5): 667-679.
Chai Meng, Lou Huifang, Ban Yao, et al. Preparation of highly active TiO₂ nanocrystals and their photocatalytic property[J]. Journal of North University of China(Natural Science Edition), 2024, 45(5): 667-679. (in Chinese)
- [2] Sadia S I, Shishir M K H, Ahmed S, et al. Crystallographic biography on nanocrystalline phase of polymorphs titanium dioxide (TiO₂): a perspective static review[J]. South African Journal of Chemical Engineering, 2024, 50: 51-64.
- [3] 刘峰强, 王黎明, 徐丽慧, 等. 锐钛矿相二氧化钛纳米棒的制备及其光催化性能研究[J]. 化工新型材料, 2023, 51(7): 282-285.
Liu Fengqiang, Wang Liming, Xu Lihui, et al. Preparation and photocatalytic properties of anatase phase titanium dioxide nanorods[J]. New Chemical Materials, 2023, 51(7): 282-285. (in Chinese)
- [4] 董丽丽, 吴家森, 夏祥宇, 等. 基于磁控溅射技术的钴掺杂氧化铜薄膜的LIBS多维度分析研究[J]. 中国激光, 2024, 51(13): 277-284.
Dong Lili, Wu Jiasen, Xia Xiangyu, et al. Multidimensional analysis of cobalt-doped copper oxide thin films based on magnetron sputtering with LIBS[J]. Chinese Journal of Lasers, 2024, 51(13): 277-284. (in Chinese)
- [5] 程丙勋, 吴卫东, 何智兵, 等. 溅射功率对直流磁控溅射Ti膜结构的影响[J]. 强激光与粒子束, 2006, 18(6): 961-964.
Cheng Bingxun, Wu Weidong, He Zhibing, et al. Effects of sputtering power on structure and properties of Ti films deposited by DC magnetron sputtering[J]. High Power Laser and Particle Beams, 2006, 18(6): 961-964. (in Chinese)
- [6] 张剑, 陈文革. 直流磁控溅射制备二氧化硅薄膜及其性能[J]. 中国表面工程, 2013, 26(1): 34-39.
Zhang Jian, Chen Wenge. Properties of the silicon dioxide films fabricated by DC reactive magnetron sputtering[J]. China Surface Engineering, 2013, 26(1): 34-39. (in Chinese)
- [7] 薛严冰, 唐祯安, 魏广芬. 金属催化剂对CO气敏薄膜特性影响的密度泛函法分析[J]. 测试技术学报, 2006, 20(1): 15-20.
Xue Yanbing, Tang Zhen'an, Wei Guangfen. Influence of metal catalyst on characteristics of CO gas sensitive thin film based on density functional analysis[J]. Journal of Test and Measurement Technology, 2006, 20(1): 15-20. (in Chinese)
- [8] Liu Z, Chang B, Guo J, et al. Preparation of NiCr/NiSi thin film thermocouple sensors for internal temperature measurement in proton exchange membrane fuel cell gas channels[J]. Sensors and Actuators A: Physical, 2026, 398: 117348.
- [9] Guo H, Liu Z, Guo T, et al. Effect of hot junction size on the temperature measurement of proton exchange membrane fuel cells using NiCr/NiSi thin-film thermocouple sensors[J]. Micromachines, 2024, 15(11): 1375.
- [10] 崔云先, 薛帅毅, 周通, 等. 薄膜瞬态温度传感器的制备及性能研究[J]. 仪器仪表学报, 2017, 38(12): 3028-3035.
Cui Yunxian, Xue Shuaiyi, Zhou Tong, et al. Fabrication and performance analysis of thin film transient temperature sensor[J]. Chinese Journal of Scientific Instrument, 2017, 38(12): 3028-3035. (in Chinese)
- [11] 曾其勇, 孙宝元, 徐静, 等. 化爆材料瞬态切削温度的NiCr/NiSi薄膜热电偶温度传感器的研制[J]. 机械工程学报, 2006, 42(3): 206-211.
Zeng Qiyong, Sun Baoyuan, Xu Jing, et al. Development of thin-film thermocouple for measurement of workpiece temperature in chemical explosive material

- machining [J]. Chinese Journal of Mechanical Engineering, 2006, 42(3): 206-211. (in Chinese)
- [12] 潘永强, 杨琛. 二氧化钛薄膜表面粗糙度研究[J]. 应用光学, 2018, 39(3): 400-404.
- Pan Yongqiang, Yang Chen. Study on surface roughness of titanium dioxide thin film [J]. Journal of Applied Optics, 2018, 39(3): 400-404. (in Chinese)
- [13] 代岳, 刘冠军, 邱静, 等. 悬浮石墨烯薄膜的压力敏感特性建模与仿真分析[J]. 测试技术学报, 2017, 31(1): 1-7.
- Dai Yue, Liu Guanjin, Qiu Jing, et al. Modeling and simulation analysis on pressure-sensing characteristics of suspended graphene membranes[J]. Journal of Test and Measurement Technology, 2017, 31(1): 1-7. (in Chinese)
- [14] 薛勇, 张浩, 张月鑫, 等. Pd-Ni 合金氢气传感器抗干扰性能提升研究[J]. 测试技术学报, 2023, 37(5): 386-393.
- Xue Yong, Zhang Hao, Zhang Yuexin, et al. Research on anti-interference performance improvement of hydrogen sensor based on Pd-Ni thin film[J]. Journal of Test and Measurement Technology, 2023, 37(5): 386-393. (in Chinese)
- [15] Zhao T, Guo Y, Huang C, et al. Boric acid anchoring-based self-assembled monolayer for promoting the crystallinity of perovskite films to achieve efficient perovskite solar cells[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2026, 728: 138708.
- [16] Zhang H, Wei J, Zhang D, et al. Modulating perovskite film crystallization with nipecotic acid for high-performance perovskite solar cells [J]. Small, 2025, 21(49): e09076.
- [17] Gao Z, Huang W, Ding Z, et al. Chain alignment and film crystallinity manipulation towards high-performance large-area printed stretchable electronics [J]. Science China Materials, 2025, 68(11): 3995-4005.
- [18] Zhang Y, Gu S, Kimura Y, et al. Improving the quality of the crystallinity of Cu films by non-thermal high-frequency electric current treatment [J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2025, 58(39): 395302.
- [19] Sharma R, Lata R, Patel T, et al. Estimating the activation energy of crystallization in blends of poly L-lactic acid and poly (propylene 2, 5-furan dicarboxylate) during isothermal melt crystallization using temperature dependent infrared spectroscopy [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2025, 142: e56305.
- [20] Alencar M V S, Bezerra G V P, Silva L D, et al. Structure, glass stability and crystallization activation energy of SrO-CaO-B₂O₃-SiO₂ glasses doped with TiO₂ [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2021, 554: 120605.
- [21] Yu J, Qiao Q, Niu D, et al. Determination of activation energy for crystallizations in Ni-Cu-P amorphous alloys[J]. Phase Transitions, 2012, 85(9): 761-767.
- [22] Cheng L, Enomoto M, Wei F. Further assessment of the Kissinger formula in simulation of thermal desorption spectrum of hydrogen [J]. ISIJ international, 2013, 53(2): 250-256.
- [23] Mianowski A. The Kissinger law and isokinetic effect [J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2003, 74(3): 953-973.
- [24] Toda A. Heating rate dependence of melting peak temperature examined by DSC of heat flux type[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2016, 123(3): 1795-1808.
- [25] Siddiqui A, Rahman Z, Khan M A. Application of chemometric methods to differential scanning calorimeter (DSC) to estimate nimodipine polymorphs from cosolvent system [J]. Drug Development and Industrial Pharmacy, 2015, 41(6): 995-999.