

直流磁控反应溅射法制备的钒氧化物薄膜及其光谱研究

李莉莎¹, 崔海宁^{2*}, 姜振益³

1. 西北大学物理学系, 陕西 西安 710069
2. 吉林大学物理学院, 吉林 长春 130012
3. 西北大学现代物理所, 陕西 西安 710069

摘要 用直流磁控反应溅射法和不同基底温度下在玻璃底上沉积微纳结构的氧化钒薄膜, 通过 X 射线衍射、电子扫描显微镜、UV-Vis 透射、红外和拉曼光谱研究了薄膜的结构特性。在低温下制备的薄膜表现出高的光学透过特性, 在基底温度低于 200 °C 下制备的薄膜具有无定形结构, 而在基底温度高于 200 °C 时制备的薄膜具有多晶结构。薄膜的光学参数使用经典模型计算, 通过测量和拟合透射光谱获得了薄膜的禁带宽度变化规律。

关键词 氧化钒薄膜; 反应溅射法; UV-Vis 光谱; 红外光谱; 拉曼光谱

中图分类号: O644.1 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2011)01-0095-05

引言

热致变色材料在不同环境温度中材料颜色会发生相应变化, 例如半导体、液晶和金属导体等。能在临界温度下发生这种颜色变化效应的大多是有机物, 也有部分无机物, 如 Fe_3O_4 , NbO_2 , VO_2 和 V_2O_5 等^[1-4], 其中钒氧化物薄膜就是这种材料。

钒具有多种化合价, 因此钒氧化物具有多种结构形式。对其中的 VO_2 和 V_2O_5 薄膜的光学、电学、电化学、热致变色性质、热控开关性能已进行了较深入的研究^[2-9], 许多研究工作集中于电着色方面, 但对其热致变色及其光学性能研究很少, 而此方面的性能在实际应用中又非常重要^[10,11]。

制备 V_2O_5 薄膜技术有很多, 例如反应溅射法^[4-9]、热蒸发法^[5-7]、激光脉冲沉积^[8]、溶胶凝胶法^[12]等。

本工作是用直流磁控反应溅射法, 通过在不同的基底温度下沉积在玻璃底层上制备钒氧化物薄膜, 而后研究该薄膜的结构和光学特性。

1 实验

实验中使用国产的直流磁控管阴极溅射系统, 纯度为

99.8% 的钒金属靶(直径 70 mm), 基底是显微载玻片, 靶和基底间距约 50 mm。沉积前首先将真空室的压强抽低至 1×10^{-3} Pa (V_2O_5 的为 3×10^{-3} Pa), 溅射气体氩气和氧气按一定的比率导入反应室, 并通过两个质量流动控制器来控制流量。先将反应气体氧气引入室内, 氧气的分压由下式确定。

$$P_{\text{O}_2} = P(\text{O}_2) / [P(\text{O}_2) + P(\text{Ar})]$$

其中 $P(\text{O}_2)$ 和 $P(\text{Ar})$ 分别为氧气的压力和氩气的压力, 通过调节氧气的分压率, 再引入溅射气体氩气直到总压强达 1 Pa 可完成不同的实验。先对金属靶预溅射(160 W 直流功率)10 min, 这期间用挡板覆盖基底以除去暴露于空气中所形成的表面氧化层, 然后移走挡板, 膜的沉积过程开始。惰性气体氩和反应气体氧的流动都受到质量流量控制器的控制。在薄膜沉积中直流功率为 160 W, 沉积时间大概 40 min, 温度从室温变化至 400 °C。

薄膜的 X 射线衍射(XRD)用飞利浦盖革计数器 PW1710 电脑控制衍射计获得, 使用 X 射线管中正聚焦的 Cu 和 Ka 射线。薄膜透射比通过 Shimadzu 双光束分光光度计 UV-3101PC 测量。拉曼散射实验利用 Innova 92Ar⁺ 激光器和 Jorm-Yvon T64000 拉曼光谱仪进行, 拉曼用 1 024 像素光谱范围的二维 CCD 作为光子探测器。薄膜表面形貌和微结构用扫描电子显微镜(SEM)和原子力显微镜(AMF)获得。薄膜的厚度通过拟合透过光谱获得。用自己的软件和 Levern-

收稿日期: 2010-06-18, 修订日期: 2010-09-22

基金项目: 国家自然科学基金项目(50971099), 高等学校博士学科点专项科研项目(20096101110017), 陕西省自然科学基金研究计划重点项目(2010JZ002)和吉林省科技厅应用基础研究基金项目(20090515)资助

作者简介: 李莉莎, 女, 1965 年生, 西北大学物理学系讲师 e-mail: lilishaa@nwu.edu.cn

* 通讯联系人 e-mail: hncui@yahoo.com

berg-Marquardt 最小二乘程序做拟合。

2 结果和讨论

钒氧化物是在不同的氧气分压率、沉积温度和退火温度下得到的, 如表 1 所示, 表明 V_2O_5 沉积率随着基底表面温

度的增加而增加。通常用反应溅射法制备的金属氧化物薄膜的沉积率不会随基底表面温度有过于明显的变化^[13-16]。当基底被加热时, 离子体会随着基底温度的增加被加热从而可能使气室内氧气和氩气的比率变化导致沉积率的不同。另外, 生成的 V_2O_5 层结构也可以导致沉积率的变化^[17]。

Table 1 Deposition conditions, parameters and thermochromic properties of vanadium oxide films

| Sample | $P_{O_2}/\%$ | $T_s/^\circ\text{C}$ | $T_a/^\circ\text{C}$ | $IR_{\text{at RT}} T_{\text{ts}}/\%$ | $IR_{\text{at } 200^\circ\text{C}} T_{\text{ts}}/\%$ | $\Delta IR T_{\text{ts}}/\%$ |
|--------|--------------|----------------------|----------------------|--------------------------------------|--|------------------------------|
| V1 | 9 | RT | — | 79.0 | 49.0 | 30.0 |
| V2 | 15 | 400 | — | 26.0 | 22.5 | 3.5 |
| V3 | 20 | RT | — | 83.0 | 66.0 | 17.0 |
| V1a | 9 | RT | 400 | 27.5 | 16.0 | 11.5 |
| V3a | 20 | RT | 400 | 32.0 | 5.0 | 15.0 |
| V4a | 20 | RT | 200 | 53.0 | 14.0 | 39.0 |

ΔIR : transmittance different at the $4\,000\text{ cm}^{-1}$ ($2.5\ \mu\text{m}$) before and after the sample put, into $200\ ^\circ\text{C}$ temperature environment, $\Delta IR = IR_{\text{at } 200^\circ\text{C}} - IR_{\text{at RT}}$

图 1—图 3 是这些薄膜的表面形貌特征分析。图 1 是室温下氧气分压率为 9% 制备的氧化钒薄膜的 AFM 图, 可以清楚地看到薄膜细微的表面特征和粗糙纹理。AFM 照片和 AFM 软件分析反映出薄膜的生长具有一致性。室温和 $100\ ^\circ\text{C}$ 下制备的薄膜有相对平滑的表面和紧凑的结构。图 2 为在氧气比为 15%, 沉积温度为 $400\ ^\circ\text{C}$, 沉积 20 min 制备的氧化钒薄膜的 AFM 图。可以清楚地观察到薄膜中形成了更大的类似棒状的颗粒, 它也很好证明了薄膜的一致生长, 颗粒的平均尺寸小于 $55\ \text{nm} \times 135\ \text{nm}$ 。分析表明最大粗糙度和均方根粗糙度分别为 66.9 和 19.2 nm。在沉积温度为 $400\ ^\circ\text{C}$ 制备五氧化二钒薄膜的颗粒大小要比退火温度在 $400\ ^\circ\text{C}$ 制备的薄膜颗粒大得多。理论分析棒状颗粒可能是由溅射气体的流场和沉积温度高达 $400\ ^\circ\text{C}$ 的热场的方向作用的联合产物。当沉积温度不断升高, 高于 $200\ ^\circ\text{C}$ 时, 通过氧化钒薄膜的电子显微镜观察, 薄膜是由许多有间隙的细小棒状颗粒。SEM 照片肯定了 AFM 的结果。图 3 则是以 V_2O_5 为例的钒氧化物在各种沉积条件下的表面形貌分析。室温下和在 $100\ ^\circ\text{C}$ 下制备的 V_2O_5 薄膜具有相当平滑的表面和相当紧凑的结构; 在 $200\ ^\circ\text{C}$ 下制备的 V_2O_5 薄膜表面可观察到棒状结构; 当基底

温度高于 $300\ ^\circ\text{C}$, 薄膜表现出具有空隙的许多小的颗粒结构。

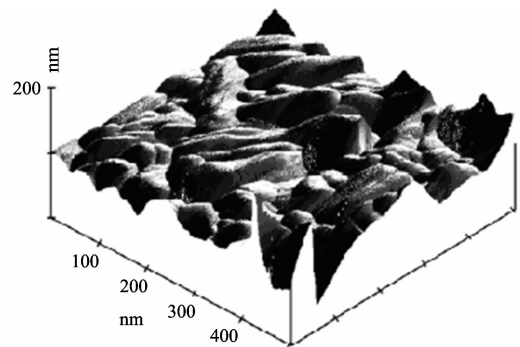


Fig. 2 AFM image of vanadium oxide film deposited with 15% oxygen partial pressure (P_{O_2}) and at $400\ ^\circ\text{C}$ depositing T_s for 20 min

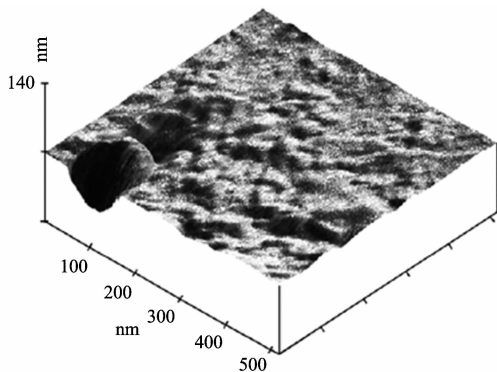


Fig. 1 Three dimensions(3D) AFM image of vanadium oxide film deposited with 9% oxygen partial pressure (P_{O_2}) at room temperature

X 射线衍射可用于对薄膜的结构性能进行分析。在不同基底温度下制备的钒氧化物薄膜都进行了 X 射线衍射测量和分析。图 4 反映了沉积在氧气分压率为 15% 时制备的氧化钒薄膜的退火温度和沉积温度的影响。在玻璃基底宽的背景下, 观察到曲线(D)非常微弱的峰值, 表明在室温得到的薄膜是无定形的; 退火温度为 $400\ ^\circ\text{C}$ 下制备的薄膜也观察到没有明显的峰值, 只有 V_2O_5 (400), VO_2 (B') (002) 和 V_2O_5 (200)^[18]非常微弱的峰值在曲线(C)中被观察到, 因此薄膜是无定形的且很薄; 谱线(B)表明有些峰值与 VO_2 (B') (001), V_2O_5 (001), V_2O_5 (400) 和 V_2O_5 (002) 的相一致^[18,19]。 VO_2 (B') 是一种亚稳化合物, 并在一定条件下能转化为稳定的 VO_2 , 具有金红石结构或者单斜晶结构。这种结构源于同一系列的 V_6O_{13} , 通过晶体学切变形成的斜方晶系的 V_2O_5 。曾有报道称, VO_2 (B') 是 V_2O_5 和 V_2O_3 的中间态。尽管氧化钒有多种可能的状态, 但是 X 射线分析表明, 这种薄膜是 VO_2 (B') 和 V_2O_5 ^[20], 接下来的红外分析肯定了 X 射

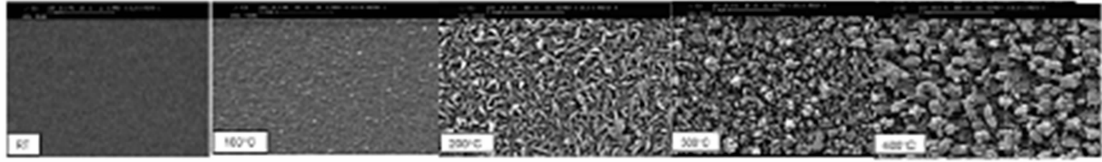


Fig. 3 SEM images of vanadium oxide films prepared at different substrate temperature

线衍射分析结果。对于 $\text{VO}_2(B')$ (001), V_2O_5 (001) 和 V_2O_5 (100) 所有的薄膜都有一定的取向^[19]。这种结构主要与沉淀温度有关, 与退火温度有较少联系。

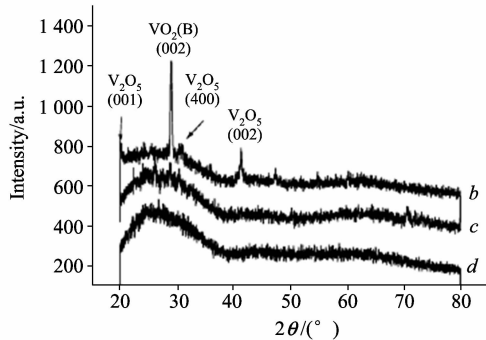


Fig. 4 X-ray diffraction spectra of vanadium oxide films deposited with 15% oxygen partial pressure (P_{O_2}) and 400 °C depositing T_s (b), after 400 °C annealing (c), and at room temperature deposition (d)

在基底温度低于 200 °C 时薄膜是无定形的, 基底温度高于 200 °C 时具有多晶结构, 但基底温度高于 300 °C 时, 薄膜表现出随机取向。当氩离子轰击钒靶时, 纯的钒原子从氩离子获得动能而溅射出来撞击基底。但本工作实验中的 160 W 的功率不能使溅射的钒原子得到足够的能量来形成基底上的 V_2O_5 晶体薄膜。Yoon 等的工作表明, 即使 250 W 的直流能量也不足以生长 V_2O_5 晶体薄膜^[13]。随着基底温度的增加更多的能量将补充给更多的钒原子导致迁移率的增加, 这使再结晶更容易和增加了显微结构的有序。因此在高温基底上制备的薄膜具有晶体结构, 而在低的基底温度下制备的薄膜具有无定形结构。

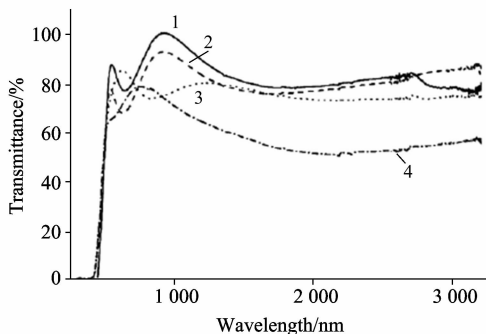


Fig. 5 Spectral transmittance of vanadium oxide films prepared at 15% oxygen partial pressure (P_{O_2}), and different depositing T_s

1: RT, P_{O_2} 15%; 2: 200 °C Subs; 3: 300 °C Subs; 4: 400 °C Subs

图 5 是在不同基底温度下制备薄膜的紫外可见光谱测量透过特性的光谱, 结果表明随着沉积温度的升高透过率在下降。从前面的结果可知随着沉积温度的升高样品表面变得粗糙, 这样就导致由散射和低的透过性引起的光损失。

由理论分析可知, 在 V_2O_5 的拉曼光谱和红外光谱中可分别分辨出 21 种和 15 种振动模式。图 6 显示了薄膜沉积时

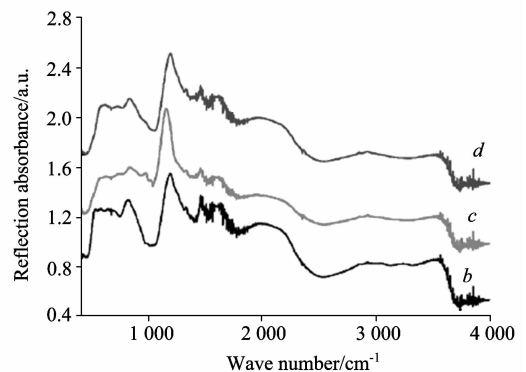


Fig. 6 IR spectra of vanadium oxide films grown at room temperature and 200 °C depositing, with 9% and 5% oxygen partial pressure (P_{O_2})

d: P_{O_2} : 15%, 200 °C Sub; c: P_{O_2} : 9%, 200 °C Sub; b: P_{O_2} : 9%, RT Sub

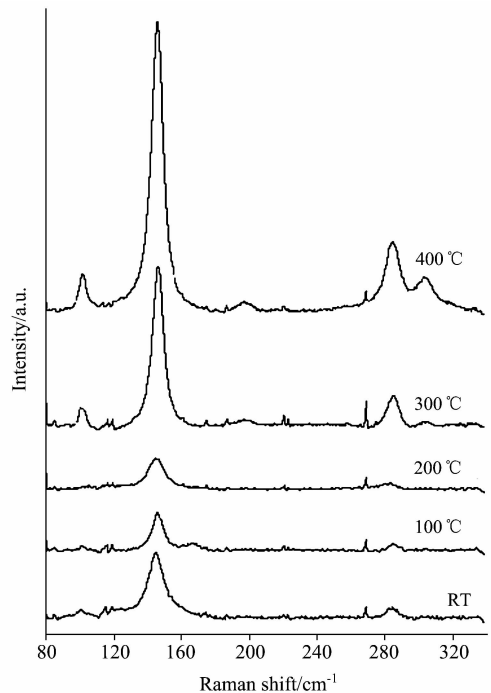


Fig. 7 Roman spectra of vanadium oxide films prepared at different substrate temperature

氧气的分压率的影响。可以看到,在沉积温度为 200 °C 时,薄膜在对应于 V—O 伸缩振动模式的 970 和 1 020 cm^{-1} 红外吸收峰变得更强,并且当沉积温度更高时,薄膜的厚度增加了一些,薄膜的颜色也从淡黄色变成黄色。

图 7 是在不同基底温度下制备的 V_2O_5 薄膜的拉曼光谱。位于 145 cm^{-1} 处的峰是与—V—O—V—原子的振动有关的一种刚性层状模型,这种模型的存在表明 V_2O_5 薄膜具有层状结构^[17]。通过 Fang 等研究,这一峰值的出现并不意味着薄膜在垂直于基底表面的 C 轴的取向生长^[8]。本工作表明,具有任意方向的薄膜甚至在 145 cm^{-1} 处也有很强的拉曼峰值。随着基底温度从室温升到 400 °C,此峰值从 144.73 移到 145 cm^{-1} 处。这一位移可能与薄膜中的残余应力的变化有关。众所周知薄膜中的残余应力能使拉曼峰值位置移动^[21]。

为了得到折射率 n 和消光系数 k 的色散曲线,利用洛伦兹振子模型(经典模型)拟合传输光谱。该经典模型的介电函数描述如下

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty)\omega_i^2}{\omega_i^2 - \omega^2 + i\Gamma_0\omega} + \frac{\omega_p^2}{-\omega^2 + i\Gamma_D\omega} + \sum_{j=1}^2 \frac{f_j\omega_{0j}^2}{\omega_{0j}^2 - \omega^2 + i\Gamma_{0j}\omega}$$

第三项是与自由电子气体有关的 Drude 项。从实验结果可看出所有的薄膜都表现出良好的绝缘性,因此 Drude 项可以忽略。利用两个振子的经典模型进行模拟透过光谱,一个是 3 eV 直接跃迁带模式,另一个是 0 eV 红外区域的吸收模式。实验结果表明由两个振荡器的经典模型产生的传输特征和实

验结果吻合得相当好。折射率和消光系数的色散可以从拟合的结果中得到。在不同基底温度下制备的薄膜所拟合参数的折射率值在 1.8~1.9 之间。这些值比其他作者报道的值要低一些^[5, 22]。具有纳米棒状结构(制备于 200 °C)薄膜的折射率和消光系数与其他薄膜相比表现出不同行为,折射率和消光系数都有最小值。因为折射率与薄膜的堆积密度有关,低的折射率意味着低的堆积密度。从图 3 可以看出样品由无序的纳米棒状结构形成,这种纳米棒间的间隙导致了低的存储密度,因此形成低的折射率。

3 结 论

在不同的基底温度下(从室温到 400 °C),通过直流磁控反应溅射法将 V_2O_5 薄膜沉积到玻璃基底上。随着基底温度从室温到 400 °C 间变化,薄膜的沉积率从 14 $\text{nm} \cdot \text{min}^{-1}$ 增加到 21 $\text{nm} \cdot \text{min}^{-1}$ 。在室温和 100 °C 下制备的薄膜具有无定形和紧凑的结构。在 200 °C 下制备的薄膜具有 V_2O_5 多晶结构,即沿着(001)的方向的首选方向。SEM 分析表明这些膜由无序的纳米棒形成。在 300~400 °C 下制备的薄膜表现为任意方向的 V_2O_5 多晶结构。随着基底温度的增加,薄膜的表面变得更加粗糙。所有膜在 145 cm^{-1} 处都表现出强的 V_2O_5 拉曼峰,峰的位置向高频移动。在基底温度高的情况下,因为表面粗糙引起散射损耗,制备的薄膜具有低的透过值。双振荡的经典模型与实验测量透过结果符合得很好。由无序的纳米棒状形成的薄膜和其他薄膜样品一样表现出低的折射率。

References

- [1] Adler D. Rev. Mod. Phys., 1968, 40: 714.
- [2] Fateh N, Fontalvo G A, Mitterer C. J. Phys. D: Appl. Phys., 2007, 40: 7716.
- [3] Mahmoud W E, Al-Ghamdi A A. Polymer International, 2010, 59(9): 1282.
- [4] Cui J, Da D, Jiang W. Appl. Surf. Sci., 1998, 133: 225.
- [5] Aly S A, Mahmoud S A, El-Sayed N Z, et al. Vacuum, 1999, 55: 159.
- [6] Lee S H, Cheong H M, Seong M J, et al. J. Appl. Phys., 2002, 92: 1893.
- [7] Lee S H, Cheong H M, Liu P, et al. Electrochemical and Solid-State Lett., 2003, 6(6): A102.
- [8] Fang G J, Liu Z L, Wang Y, et al. J. Vac. Sci. Technol., 2001, A19: 887.
- [9] Wang X J, Li H D, Fei Y J, et al. Appl. Surf. Sci., 2001, 177: 8.
- [10] Yurdakoc M K, Haffner R, Honicke D. Mater. Chem. Phys., 1996, 44: 273.
- [11] Burdis M S, Batchelor R A, Gallego J M. Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 1998, 54: 93.
- [12] Mandouh Z S E, Selim M S. Thin Solid Films, 2000, 371: 259.
- [13] Yoon Y S, Kim J S, Choi S H. Thin Solid Films, 2004, 460: 41.
- [14] Meng L J, Andritschky M, dos Santos M P. Thin Solid Films, 1993, 223: 242.
- [15] Meng L J, Andritschky M, dos Santos M P. Vacuum, 1994, 45: 19.
- [16] Meng L J, dos Santos M P. Thin Solid Films, 1994, 237: 112.
- [17] Ramana C V, Hussain O M, Naidu B S, et al. Thin Solid Films, 1997, 305: 219.
- [18] Surca A, Orel B. Electrochim. Acta, 1999, 44(18): 3051.
- [19] Grymonprez G, Fiermans L, Venink J. Acta Crystallographica Section A: Crystal Physics, Diffraction, Theoretical and General Crystallography, 1977, 33(5): 834.
- [20] Theohald F, Cabala R, Bernard J. J. Solid State Chem., 1976, 17: 431.
- [21] Meng L J, dos Santos M P. Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 1997, 436: 523.
- [22] Ozer N. Thin Solid Films, 1997, 305: 80.

Preparation and Spectroscopy Investigation of Vanadium Oxide Films Deposited by DC Magnetron Sputtering

LI Li-sha¹, CUI Hai-ning^{2*}, JIANG Zhen-yi³

1. Department of Physics, Northwest University, Xi'an 710069, China

2. College of Physics, Jilin University, Changchun 130012, China

3. Institute of Modern Physics, Northwest University, Xi'an 710069, China

Abstract Vanadium oxide films were deposited at different substrate temperatures up to 400 °C by DC magnetron sputtering, and through the method of the X-ray diffraction, electron scanning microscopy, infrared and Raman spectra, the present paper studies the structure properties of those films, and through the method of spectrum measuring and fitting, this paper studies the optical properties of the films. At low temperature of preparation the optical films have high optical transmittance. The films prepared at low substrate temperature (lower than 200 °C) have amorphous structure and some films prepared at high substrate temperatures (higher than 200 °C) have polycrystalline structure. The films' optical parameters were achieved by using classic model to fit the characteristic of transmittance.

Keywords Vanadium oxide films; DC magnetron sputtering; Ultraviolet-visible (UV-Vis) spectrum; Infrared spectrum (FT-IR); Laser Raman spectrum

(Received Jun. 18, 2010; accepted Sep. 22, 2010)

* Corresponding author

欢迎订阅 欢迎投稿 欢迎刊登广告

《分析实验室》技术期刊

国内统一刊号: CN11-2017/TF

国际标准刊号: ISSN 1000-0720

国际 CODEN 码: FENSE4

邮发代号: 82-431

国外代号: M848

广告经营许可证: 京西工商广字第 0441 号

《分析实验室》是中文核心期刊,月刊,大 16 开,128 页,国内外公开发行。

《分析实验室》1982 年创刊,目前已成为我国著名的分析化学专业刊物。影响遍及冶金、地质、石油化工、环保、药物、食品、农业、商品检验和海关等社会各行业及各学科领域。《分析实验室》以突出创新性和实用性为办刊宗旨,作者来自全国各行业的生产、科研第一线;已被列为全国中文核心期刊、中国科技论文统计用期刊、美国“CA 千种表”中我国化学化工类核心期刊、中国学术期刊(光盘版)和中国期刊网全文数据库等国内外多家检索数据库、文摘收录,影响因子连续多年列化学类前列。本刊常设“研究报告”、“研究简报”、“仪器装置与设备”等栏目。“定期评述”栏目系统发布特邀知名专家学者撰写的国内外分析化学各领域的综合评述,连续跟踪学术发展前沿。“国际会议”栏目每期介绍影响广泛的分析化学领域国际学术会议。

2011 年《分析实验室》每期定价 18 元,全年 12 期,216 元。

全国各地邮局征订,邮发代号 82-431。漏订的读者可直接与编辑部联系。

编辑部地址:北京新街口外大街 2 号 邮编:100088

电话:010-82013328 e-mail: analysislab@263.net; ana-info@263.net