

氧氩流量比对溅射氧化钒薄膜结构和光学性能的影响

杜姗, 黄美东, 刘春伟, 唐晓红, 吕长东

(天津师范大学 物理与电子信息学院, 天津 300387)

[摘要] 采用射频反应磁控溅射方法制备氧化钒(VO_x)薄膜,对样品的沉积速率、物相结构、表面形貌和可见光波段的透过率进行表征,研究了在沉积气压一定的情况下,氧氩流量比对氧化钒薄膜结构和光学性能的影响。结果表明,改变氧氩流量比可明显改变薄膜结构,随着氧气比例的增加,沉积速率下降,薄膜表面出现了颗粒结构,颗粒尺寸具有增大的趋势,光透过率增大。

[关键词] 氧化钒薄膜; 氧气流量; 氩气流量; 反应磁控溅射

[中图分类号] TG174.444

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2013)04-0024-04

Influence of Gas Flow Ratio of Oxygen and Argon on Structure and Optical Properties of Sputtered Vanadium Dioxide Thin Films

DU Shan, HUANG Mei-dong, LIU Chun-wei, TANG Xiao-hong, LYU Chang-dong

(College of Physics and Electronic Information Science, Tianjin Normal University, Tianjin 300387, China)

[Abstract] Vanadium dioxides (VO_x) films were fabricated by reactive r. f. magnetron sputtering technique. Deposition rate, phase structure, surface morphology and transmittance in visible range of the films were characterized. Influence of oxygen/argon flow ratio on structure and optical properties of the films was investigated at same deposition air pressure. Results show that the flow ratio can modify the microstructure of the films, as oxygen/argon flow ratio increases, deposition rate of the films decreases while granular size as well as transmittance of the films increases.

[Key words] vanadium oxides thin film; oxygen flow; argon flow; reactive magnetron sputtering

氧化钒作为一种功能材料,其制备方法和性能近年来备受国内外研究人员的关注^[1-3]。钒氧化物具有特殊的金属-半导体相变特性,使其在智能窗^[4]、红外探测及非制冷性红外微测辐射热计^[5]等领域有广泛的应用。但钒的氧化物体系十分复杂,目前已报道至少存在 15 种氧化物^[6]、13 种不同物相,因此很难制备出单一物相的氧化钒薄膜。氧化钒薄膜的制备方法主要有蒸发、溅射^[7-11]、溶胶-凝胶^[12]、脉冲激光沉积^[13]等。其中采用磁控溅射法制备氧化钒薄膜是以高纯度金属钒靶作为溅射源,并通入纯氧作为反应气体。钒元素主要是以 V_2O_5 的形式存在于矿石原料中,因此研究以 V_2O_5 为原料制备其它价态的钒氧化物,具有很重要的现实意义。

文中采用纯度为 99.99% 的 V_2O_5 靶制备氧化钒薄膜。一般认为,氧化物靶在溅射的过程中,靶表面的材质会以原子或离子的形式被溅射出来,其中分解出

来的氧离子很容易同其它气态离子一起被真空系统抽走,而造成所沉积的薄膜中出现氧的缺失,甚至出现部分金属单质。为了避免薄膜因存在金属而对可见光产生强烈的吸收效应,通常在溅射 V_2O_5 靶的过程中通入少量氧气,以弥补溅射过程中氧的缺失。控制通入氧的比例对薄膜的结构和性能必然产生影响,对此进行研究对该薄膜的开发和使用具有重要意义。

1 实验

采用 FJL560CI2 型高真空射频磁控溅射系统,在双面抛光的 K9 玻璃基底上制备 VO_x 薄膜。溅射气体是纯度均为 99.999% 的 Ar 和 O_2 ,溅射靶材是纯度为 99.99% 的 V_2O_5 靶。

沉积前,玻璃基底依次用无水酒精和丙酮分别超声清洗 10 min,烘干后,固定于样品台上。抽真空,当

[收稿日期] 2013-02-18; **[修回日期]** 2013-03-07

[基金项目] 国家自然科学基金(61078059);天津师范大学推进计划项目(52X09038)

[作者简介] 杜姗(1988—),女,天津人,硕士生,主攻光学薄膜。

[通信作者] 黄美东(1972—),男,四川南充人,博士,副教授,主要研究方向为功能薄膜。

本底真空度高于 4×10^{-4} Pa 时, 通入 Ar 调节气压至 6 Pa, 施加 300 V 负偏压, 对基底表面溅射清洗 3 ~ 5 min, 之后在五种不同的氧氩比 (见表 1) 条件下制备 VO_x 薄膜样品。其它镀膜参数为: 靶基间距 7 cm, 溅射功率 100 W, 基底负偏压 80 V, 镀膜时间 1.5 h, 工作气压 0.5 Pa (调节抽气速率)。

表 1 镀膜氧氩比

Tab. 1 Oxygen to argon flow ratio during film deposition

编号	氧氩比	气体流量 (以标况下计) / (mL · min ⁻¹)	
		氧气	氩气
1	0 : 60	0	60
2	1 : 25	2	50
3	1 : 20	2	40
4	1 : 15	2	30
5	1 : 10	2	20

利用 XP-22 型表面轮廓仪、5500AFM/SPM 原子力显微镜、X 射线衍射仪及 WGD-818A 型组合式多功能光栅光谱仪等, 探究氧氩比对薄膜结构和光学性能的影响。

2 结果与分析

2.1 薄膜的沉积速率

图 1 给出了表面轮廓仪测得的 VO_x 样品沉积速率, 直观地反映出沉积速率随氧氩比的变化规律。从无氧溅射到掺入氧气, 沉积速率明显下降, 并且随着氧气比例的增大, 沉积速率降低。

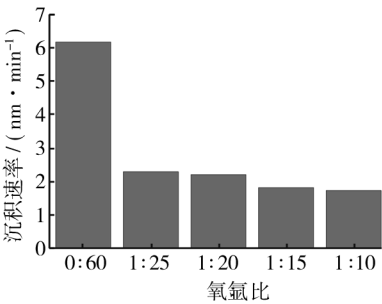


图 1 沉积速率与氧氩比的关系

Fig. 1 Relationship between deposition rate and gas flow ratio of oxygen to argon

溅射沉积时, 等离子体中的 Ar^+ 在负电场作用下, 加速轰击具有负电位的靶材表面, 将动量传递给靶材表面的原子, 使其逸出, 获得一定的溅射产额, 这些逸出的粒子在基体负偏压电场的吸引下沉积到基体表面而成膜^[14]。未通入氧气时, 等离子体中只有 Ar^+ , 溅射产额高, 沉积速率大, 薄膜生长快。通入氧气之后, 随着氧气比例的增大, 等离子体中的 Ar^+ 含量降低, 溅射出来的靶材粒子减少, 氧气比例越大, Ar^+ 含量越低, 溅

射产额越小, 所以随氧气比例增大, 沉积速率呈现明显的减小趋势。

2.2 薄膜的结构

图 2 是在不同氧氩比条件下沉积的 VO_x 薄膜样品的 XRD 谱。从图 2 可看出, 氧氩比对薄膜结晶状态的影响很大, 并且随着氧气比例的增大, 薄膜出现了明显的择优生长。不通入氧气时, XRD 谱出现一个大的“馒头”峰和一个微弱的钒氧化物衍射峰 (见曲线 1), 前者由非晶玻璃基底的漫反射造成, 后者对应 V_6O_{13} (311) 晶面。在无氧的氛围下溅射 V_2O_5 , 靶材中的 V^{5+} 在等离子体 (如高能电子) 的轰击下易被还原, 生长出来的薄膜很难保持靶材 V_2O_5 原有的化学成分, 生成了低价的钒氧化物 V_6O_{13} 。掺入少量氧气, 保持氧氩比为 1 : 25 时, 生长出非晶态的 VO_x 薄膜, 如曲线 2 所示。继续提高氧气比例, 保持 2 mL/min 的氧气通入量, 使氧氩比达到 1 : 20 时, XRD 谱中出现了钒的多种氧化物衍射峰, 包括 V_2O_5 (200), V_3O_7 (402), V_2O_5 (001), VO_2 (311), V_2O_5 (301) 和 V_2O_5 (600), 如曲线 3 所示, 说明薄膜由多种物相组成。根据异质外延生长理论, 钒氧化物和非晶态玻璃基底不存在匹配关系, 晶体形核主要受表面能的控制, 各种晶粒都可能形核生长^[15]。进一步增加氧气比例, 保持氧氩比为 1 : 15 时, VO_2 (311) 特征峰消失, V_2O_5 各晶相衍射峰强度也有所减弱, V_3O_7 (402) 峰更加明显, 出现了择优生长的趋势, 如曲线 4 所示。若继续增大氧气比例, 当氧氩比为 1 : 10 时, XRD 谱 (曲线 5) 上只在 19.72° 处出现 V_3O_7 (402) 晶面的衍射峰, 此外没有观察到其它衍射峰, 定性地反映出 V_3O_7 为薄膜的主要物相。由此可见, 随着氧氩比的改变, 薄膜的物相组成有着较为复杂的变化, 为了获得晶态 VO_x 薄膜, 应将氧氩比控制在适当范围。

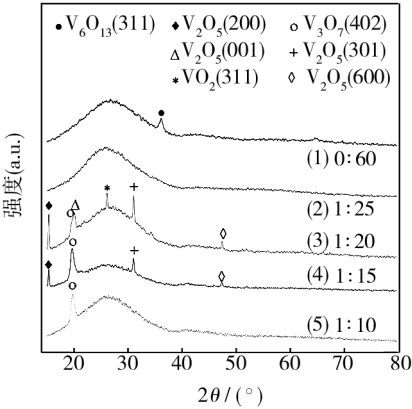


图 2 不同氧氩比下所得 VO_x 薄膜的 XRD 图谱
Fig. 2 XRD patterns of VO_x thin film deposited at different flow ratio of oxygen to argon

结合实验条件,根据 XRD 谱,归纳出在不同氧氩比下溅射沉积薄膜的物相变化规律,见表 2。

表 2 薄膜沉积的物相变化规律

Tab.2 Summary of phase transformations during the film deposition

氧氩比	相变规律
0 : 60	$V_2O_5 \rightarrow V_6O_{13} + O^-$
1 : 25	$V_2O_5 + O_2 \rightarrow \text{非晶}$
1 : 20	$V_2O_5 + O_2 \rightarrow VO_2 + V_3O_7 + V_2O_5$
1 : 15	$V_2O_5 + O_2 \rightarrow V_3O_7 + V_2O_5$
1 : 10	$V_2O_5 + O_2 \rightarrow V_3O_7$

为了消除玻璃基底的影响,验证测试结果,对流量比为 1 : 25 和 1 : 10 的样品进行了掠入射角 X 射线 (GAXRD) 测试,结果如图 3 所示。可以看到, GAXRD 与 XRD 的测试结果一致,利用 GAXRD 还基本消除了来自玻璃基底的影响,“馒头”峰基本消失,谱线(1)上仍未发现明显的特征峰,说明在该氧氩比条件下,玻璃基底上生长的 VO_x 薄膜呈非晶态,同时也证实“馒头”峰(包括图 2 曲线 1 中的)主要来自玻璃基底的漫反射。在 GAXRD 图谱上可方便地确定 V_3O_7 (402) 峰的半高宽,如谱线(2)所示。根据 Scherrer 公式 $C_{hkl} = \frac{k\lambda}{B_{hkl} \cos \theta_{hkl}}$ (分子中的 k 为 Scherrer 常数,取值为 0.9; λ 为 X 射线波长,取值为 0.154 06 nm; B_{hkl} 为半高宽; $\cos \theta_{hkl}$ 为 hkl (402) 衍射方向上的余弦),估计薄膜的平均晶粒尺度约为 10 nm。

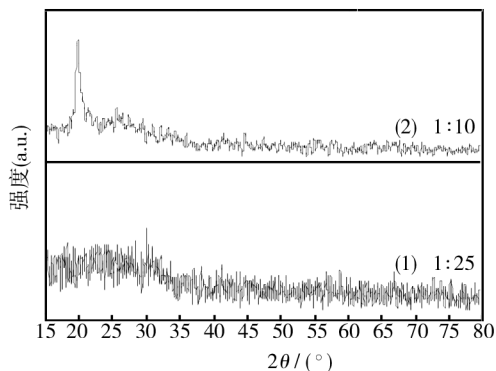


图 3 样品的掠入射角 XRD 衍射图谱

Fig.3 Glancing angle XRD of samples

2.3 薄膜的表面形貌

用原子力显微镜观测在不同氧氩比下所得薄膜 $1 \mu m \times 1 \mu m$ 面积上的三维表面形貌,见图 4。在未通氧气的条件下,所得薄膜表面相对均匀、平整,如图 4a 所示。通入氧气后,随着氧气比例的增大,薄膜结构晶化,表面逐渐变得粗糙,如图 4b, c 和 d 所示。当氧氩比为 1 : 25 时, VO_x 薄膜呈非晶态,表面比较平整,粗糙度小;随着氧气比例的增大,薄膜转变为晶态,表面

从连续均匀的小颗粒形貌逐渐转变为岛状生长的大颗粒形貌,粗糙度逐渐变大。

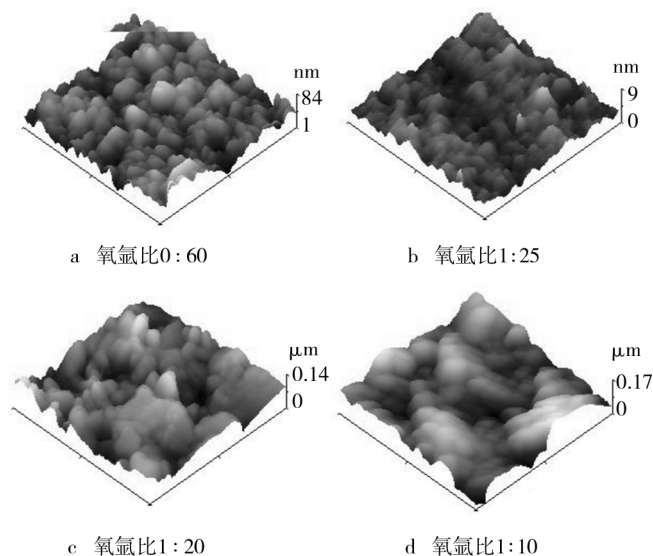


图 4 在不同氧氩比下所得 VO_x 薄膜的表面形貌

Fig.4 Surface morphology of VO_x film deposited at different gas flow ratio of oxygen to argon

2.4 薄膜的光学性能

图 5 是氧化钒薄膜的紫外-可见光透射谱,测量的波长范围为 200 ~ 800 nm。由图 5 可知,入射波波长短于 350 nm 时,薄膜样品的透射率几乎均为 0,这是由于基底玻璃对紫外光波具有强吸收造成的。不同价态的钒氧化物薄膜,颜色存在明显差别。未通氧条件下制备的 VO_x 薄膜(物相为 V_6O_{13})呈蓝黑色,在波长为 350 ~ 800 nm 范围内的透射率低,说明该薄膜在此波长范围内具有较强的本征吸收。通入氧气以后,获得的 VO_x 薄膜呈橘黄色,从图 5 可以看出其透射率有明显的提高,并且随着氧气比例的增大,光透过率增强。由图 1 可知,随着氧气比例的增大,薄膜的厚度呈递减趋势,根据 Lambert 定律,光沿介质传播的强度随着传

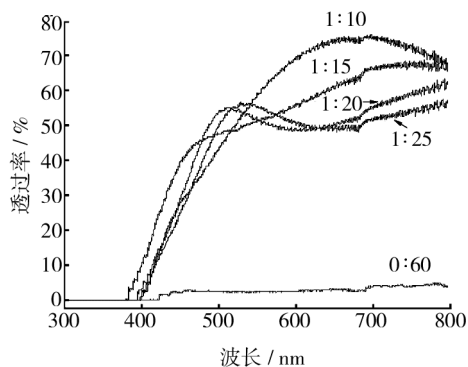


图 5 不同氧氩比下沉积的 VO_x 薄膜的透射谱

Fig.5 Transmittance spectra of VO_x thin film deposited at different gas flow ratio of oxygen and argon

播距离呈指数衰减^[17],即 $I=I_0 \cdot \exp(-ad)$ (I_0 为入射光源强度, a 为吸收系数, d 为光传播的距离),对光具有吸收的薄膜,其厚度较小时,光的透过率较大。

此外,通过透射谱可以定性地比较弱吸收或透明薄膜的厚度。由光在介质中的传播规律可知,在相同的波长范围内,透射谱上出现的峰和谷越多,薄膜的光学厚度越大^[18]。从总体上看,图 5 中的透射谱出现的峰和谷比较少,说明沉积的 VO_x 薄膜薄,沉积速率低。当氧氩比为 1:10 时,透射谱上只出现一个波峰,说明此条件下溅射获得的 VO_x 薄膜沉积速率最小,这和沉积速率测试的结果是一致的。

3 结论

1) 在不通氧气的情况下,溅射沉积速率为 6.179 nm/min,通入氧气后,沉积速率大幅降低,造成无氧溅射的氧化钒薄膜的物相、形貌以及光学特性明显区别于有氧溅射的薄膜样品。随着氧气比例的增大,沉积速率下降。

2) 氧氩比对氧化钒薄膜的结构有明显影响。无氧氛围生长出的氧化钒为晶态薄膜;氧氩比为 1:25 时,沉积出的钒氧化物呈非晶态,增大氧气比例, VO_x 薄膜中出现了多种钒的氧化物物相;氧氩比为 1:15 时,薄膜样品出现了明显的 V_3O_7 (402) 择优生长;当氧氩比达到 1:10 时,仅有 V_3O_7 相存在。

3) 不通氧气溅射时,所得薄膜样品表面连续、平滑;通氧后,薄膜表面出现大量岛状颗粒,这些岛状颗粒的尺度随氧气比例的增大而增大。

4) 无氧溅射的氧化钒薄膜呈蓝黑色,具有 V_6O_{13} 物相结构,在可见-紫外光波段的透过率低;通氧溅射得到的 VO_x 薄膜样品呈橘黄色,透过率明显提高。

[参 考 文 献]

- [1] 夏国宏. 磁控溅射氧化钒薄膜的研究进展[J]. 中国陶瓷, 2012, 48(7): 7—9.
- [2] 佟国香, 李毅, 黄毅泽, 等. 二氧化钒纳米粒子光学特性及制备方法研究进展[J]. 电子元件与材料, 2012, 31(3): 82—86.
- [3] KIM B J, LEE Y W, CHAE B G, et al. Temperature Dependence of the First-order Metal-insulator Transition in VO_2 and Programmable Critical Temperature Sensor [J]. Applied Physics Letters, 2007, 90(2): 0235151—0235153.
- [4] LAMPERT C M. Large-area Smart Glass and Integrated Photovoltaics[J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2003, 76(4): 489—499.
- [5] 刘黎明, 莫镜辉, 史衍丽, 等. 射频磁控溅射氧化钒薄膜的结构与性能研究[J]. 红外技术, 2012, 34(5): 260—264.
- [6] WANG Y L, CHEN X K, LI M C, et al. Phase Composition and Valence of Pulsed Deposited Vanadium Oxide Thin Films at Different Oxygen Pressures[J]. Surface & Coatings Technology, 2007, 201: 5344—5347.
- [7] 韩宾, 赵青南, 杨晓东, 等. 磁控溅射法制备二氧化钒薄膜及其性能表征[J]. 稀有金属材料与工程, 2009, 38(4): 717—721.
- [8] 陈爽, 余志明, 刘凤举, 等. 磁控溅射氧化钒薄膜的相组成及性能[J]. 中国有色金属学报, 2008, 18(12): 2196—2200.
- [9] 梁继然, 胡明, 陈涛, 等. 对向靶磁控溅射纳米氧化钒薄膜的热氧化处理[J]. 天津大学学报, 2009, 42(8): 721—726.
- [10] 梁继然, 胡明, 梁秀琴, 等. 射频磁控溅射功率对氧化钒薄膜相变特性的影响[J]. 天津大学学报, 2011, 44(10): 847—851.
- [11] 马卫红, 蔡长龙. 射频磁控溅射制备氧化钒薄膜的研究[J]. 应用光学, 2012, 23(1): 161—163.
- [12] HANLON T J, WALKER R E, COATH J A, et al. Comparison between Vanadium Dioxide Coatings on Glass Produced by Sputtering, Alkoxide and Aqueous Sol-gel Methods[J]. Thin Solid Films, 2002, 405: 234—237.
- [13] LIU H, LYSENKO S, RUA A, et al. Laser Excitation and Excited State Dynamics in Vanadium Dioxide Thin Film[J]. Journal of Luminescence, 2006(119/120): 404—411.
- [14] 麻蒨立男. 薄膜制备技术基础[M]. 陈国荣译. 北京: 化学工业出版社, 2009: 216—217.
- [15] 潘金生, 全健民, 田民波. 材料科学基础[M]. 北京: 清华大学出版社, 2004: 415.
- [16] ZACHARIASEN William H. Theory of X-ray Diffraction in Crystals[M]. Beijing: Oversea Publishing House, 2004: 175—176.
- [17] 郭永康. 光学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2005: 357.
- [18] 马科斯·波恩, 埃米尔·沃尔夫. 光学原理[M]. 杨葭荪译. 北京: 化学工业出版社, 2005: 54—59.