

文章编号: 0258-7025(2008)Supplement2-0311-05

膜厚对氧化钒薄膜结构和光学性质的影响

吴小春 赖发春 林丽梅 林良辉 瞿燕

(福建师范大学物理与光电信息科技学院, 福建, 福州 350007)

摘要 利用真空热蒸发在石英基片上制备了不同厚度的氧化钒薄膜, 研究厚度对薄膜的结构、形貌和光学特性的影响。薄膜的结构由 X 射线衍射(XRD)仪和拉曼(Raman)光谱仪测得, 表面形貌用原子力显微镜(AFM)观测。利用分光光度计测量薄膜的光学透射率, 并且采用 Forouhi-Bloomer 模型与修正的德鲁德(Drude)自由电子模型相结合的方法拟合透射率来确定薄膜的折射率、消光系数和带隙。结果表明, 热蒸发的氧化钒薄膜呈非晶态, 薄膜的主要成分为五氧化二钒, 且含有少量的二氧化钒。薄膜表面的颗粒粘结在一起, 随着薄膜厚度的增加, 薄膜表面粗糙度以及颗粒尺寸变小, 膜层表面平整度越来越好, 颗粒之间的空隙变小, 导致折射率随膜厚的增加而增大, 消光系数减小。另外, 随着薄膜厚度从 200 nm 增加到 450 nm, 光学带隙从 2.67 eV 减小到 2.45 eV。

关键词 薄膜; 氧化钒薄膜; 厚度; 光学性质; 结构

中图分类号 O484 文献标识码 A doi: 10.3788/CJL200835s2.0311

Influence of Thickness on the Structural and Optical Properties of Vanadium Oxide Thin Films

Wu Xiaochun Lai Fachun Lin Limei Lin Lianghui Qu Yan

(School of Physics and Optoelectronics Technology, Fujian Normal University, Fuzhou, Fujian 350007, China)

Abstract Vanadium oxide films with different thicknesses were deposited on quartz substrates at room temperature by a thermal evaporation system. The structure and morphology of the vanadium oxide films were investigated by X-ray diffraction, Raman spectra and atomic force microscopy(AFM), respectively. Transmittances of the films were measured by spectrophotometer. Refractive indices, extinction coefficients and band gap of the films were calculated from all transmittance data. The experimental results show that the structure of the samples is amorphous phase. The main chemical composition of the films is V_2O_5 and it contains a little of VO_2 . All pellets on the film surface stick together, the surface roughness and surface grain size decrease with the thickness increasing. In addition, when the thickness of the film increases from 200 to 450 nm, the refractive index increases but extinction coefficient decreases, and the band gap energy decreases from 2.67 eV to 2.45 eV.

Key words thin films; vanadium oxide thin films; thickness; optical properties; structure

1 引 言

自 20 世纪 50 年代 Morin 在贝尔实验室发现氧化钒具有热致相变特性以来^[1], 氧化钒薄膜的研究备受人们的关注。过渡金属元素钒与氧元素结合形成的 V_xO_y 体系存在复杂的氧化物, 至今人们已经发现该氧化物体系至少存在 13 种不同的相, 如 VO, VO_2 , V_2O_3 , V_2O_5 等, 而且各相的晶格结构、

光、电、磁等性质都不同, 其中至少有 8 种钒氧化物相具有可逆温度相变特性, 即高温表现金属性, 常温表现半导体性, 每种相都存在一个特定的相变温度。发生相变后, 薄膜的晶体结构、光电特性会发生变化, 常温下氧化钒薄膜电阻率和红外透射率都比较高, 但是相变后电阻率迅速下降, 红外光谱透射率明显降低。基于这一特性, 氧化钒薄膜在科

基金项目: 福建省自然科学基金(2007J0317)、福建省科技计划重点项目(2007H0019)和福建省教育厅项目(JB06104)资助课题。

作者简介: 吴小春(1982—), 男, 硕士研究生, 主要从事薄膜光学方面的研究。E-mail: wuxiaochun033@163.com

导师简介: 赖发春(1965—), 男, 副教授, 主要从事光学薄膜的制备和特性方面的研究。E-mail: laifc@fjnu.edu.cn

研、生活和生产中得到广泛应用。氧化钒可以做成光、电开关,电致和光致变色器件等^[2];可用于实现对汽车、建筑物等室内温度的自动调节,从而智能化地利用太阳光能^[3];可用于激光防护^[4];用于非制冷红外焦平面成像等^[5]。

氧化钒薄膜的制备已成为近年来国内外相关领域研究的热点之一,目前氧化钒薄膜的制备方法主要有磁控溅射^[6]、脉冲激光沉积^[7]、化学气相沉积^[8]、蒸发^[9]和溶胶-凝胶^[10]等,其中真空热蒸发是氧化钒薄膜制备的一种有效方法,它具有设备比较简单、操作方便、成膜速率高、薄膜纯度好等优点。不同的方法以及工艺制备出来的氧化钒薄膜性质差异很大,而且当前研究重点主要集中在氧化钒薄膜的热致变色、电致变色以及电阻和红外光谱的变化特性上,很少有研究膜厚对氧化钒薄膜结构和光学特性影响的报道。因此,本文采用真空热蒸发在石英基片上沉积了不同厚度的氧化钒薄膜,利用X射线衍射仪(XRD)、拉曼(Raman)光谱仪、原子力显微镜(AFM)和分光光度计等对样品的结构和光学性质进行测量,探讨膜厚对薄膜结晶结构、表面形貌及光学性质的影响。

2 实 验

2.1 样品制备

用DMD-450型光学多层镀膜机,在石英基片(直径2.5 cm,厚度1 mm)上热蒸发沉积厚度分别为200 nm,300 nm,400 nm和450 nm的氧化钒薄膜。膜料采用纯度为99.95%黄褐色 V_2O_5 颗粒。镀膜前对基片进行严格清洗,首先用饱和的重铬酸钾除去表面的油污,而后在酒精和丙酮的混合溶液中超声清洗,最后用去离子水清洗干净,烘干。基片置于样品架上,距离蒸发源约为28 cm。步进电机与样品架相连,带动样品架旋转,使得沉积薄膜的厚度均匀。蒸发电流控制在120 A,沉积前真空腔的气压为 3.0×10^{-3} Pa,蒸发时真空度为 5.0×10^{-3} Pa。薄膜厚度由石英晶体振荡器监控,沉积速率约为0.8 nm/s。

2.2 样品测量

用DMAX 2500型X射线衍射仪测量样品的结构特性。样品的拉曼光谱采用RENISHAW 2000系统在室温下测量,由氩离子激光器输出514 nm波长的光作为激发光源,光谱测量采用背散射方式,仪器分辨率为 2 cm^{-1} 。表面形貌用CPSM型原子力显微镜观测,扫描方式采用接触模式,扫描

面积为 $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$,薄膜的均方根(RMS)表面粗糙度、表面平均颗粒尺寸等参量通过AFM表面形貌图像数据由相应软件计算获得。薄膜的正入射透射光谱用Perkin Elmer Lambda 950型双光束分光光度计测量,测量波长范围是300~2500 nm。采用Forouhi-Bloomer模型与修正的德鲁德(Drude)自由电子模型相结合的方法拟合透射光谱的所有数据来计算薄膜的折射率(n)、消光系数(k)及厚度(d)^[11]。

3 结果与讨论

3.1 薄膜的结构

制备的氧化钒薄膜呈黄绿色,随着膜层厚度的增加,颜色也逐渐变深。在薄膜的XRD图像中未发现明显的结晶峰,说明制备样品为非晶态。为了进一步分析薄膜的结构,根据相应结构单元的内振动和外振动模式来分析氧化钒的拉曼光谱,内模式可根据V—O键的拉伸和弯曲来描述,这些原子振动产生高频拉曼线;外模式可认为是单元之间的相对移动,某些平移产生刚性模式,产生低频拉曼线。样品的拉曼光谱如图1所示,图1中的拉曼线主要位于 147 cm^{-1} , 315 cm^{-1} , 483 cm^{-1} , 703 cm^{-1} , 932 cm^{-1} ,和 1000 cm^{-1} ,其中 147 cm^{-1} , 315 cm^{-1} , 483 cm^{-1} , 703 cm^{-1} 和 1000 cm^{-1} 的拉曼峰都是对应于 V_2O_5 的振动峰。随着薄膜厚度的增加,位于 147 cm^{-1} 和 315 cm^{-1} 的拉曼峰强度逐渐减弱;位于 1000 cm^{-1} 的高频拉曼峰对应的是V=O的拉伸模式^[12], 703 cm^{-1} 的拉曼峰对应的是 V_3-O ^[9]的拉伸模式, 483 cm^{-1} 和 315 cm^{-1} 的拉曼线对应于V—O—V弯曲模式^[6], 147 cm^{-1} 的低频拉曼线对应V—O—V的拉伸模式。而位于 932 cm^{-1} 的拉曼

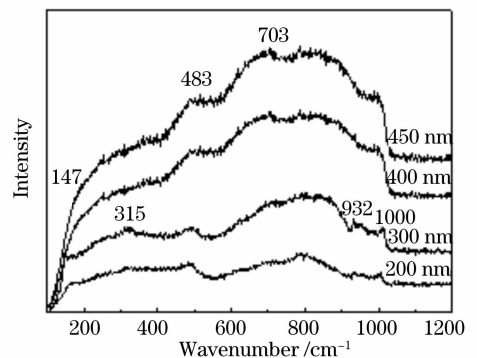


图1 不同厚度氧化钒薄膜的拉曼光谱

Fig. 1 Raman spectra of vanadium oxide films with different thicknesses

线是由 $V^{4+}=O$ 拉伸模式引起的, 说明在氧化钒薄膜中含有少量的 $VO_2^{[12]}$ 。

3.2 薄膜的表面形貌

图 2 给出的是不同厚度氧化钒薄膜表面的原子力显微图像, 其中图 2(a)~(d) 分别对应的厚度为 200 nm, 300 nm, 400 nm 和 450 nm。由图 2 中的数据求出薄膜的均方根表面粗糙度和平均颗粒尺寸大小如表 1 所示。从图 2 可知, 所有样品都相对比较平整, 但是颗粒与颗粒之间没有相对明显的界线, 每个颗粒都粘合在一起。随着薄膜厚度的增

加, 颗粒状结构将趋于面状结构, 致使颗粒状不明显。另外, 由表 1 可见, 均方根粗糙度都小于 4 nm, 而表面颗粒尺寸在 80 ~160 nm 之间。随着薄膜厚度由 200 nm 增加到 450 nm, 表面粗糙度和表面颗粒尺寸分别从 3.7 nm 和 154 nm 减小到 1.2 nm 和 80 nm, 说明厚度对薄膜的表面形貌有着重要的影响。其主要原因是由于膜厚越大, 蒸发时间越长, 基片温度越高, 从而使得薄膜表面的分子迁移和扩散的可能性越大, 颗粒之间的空隙变小。

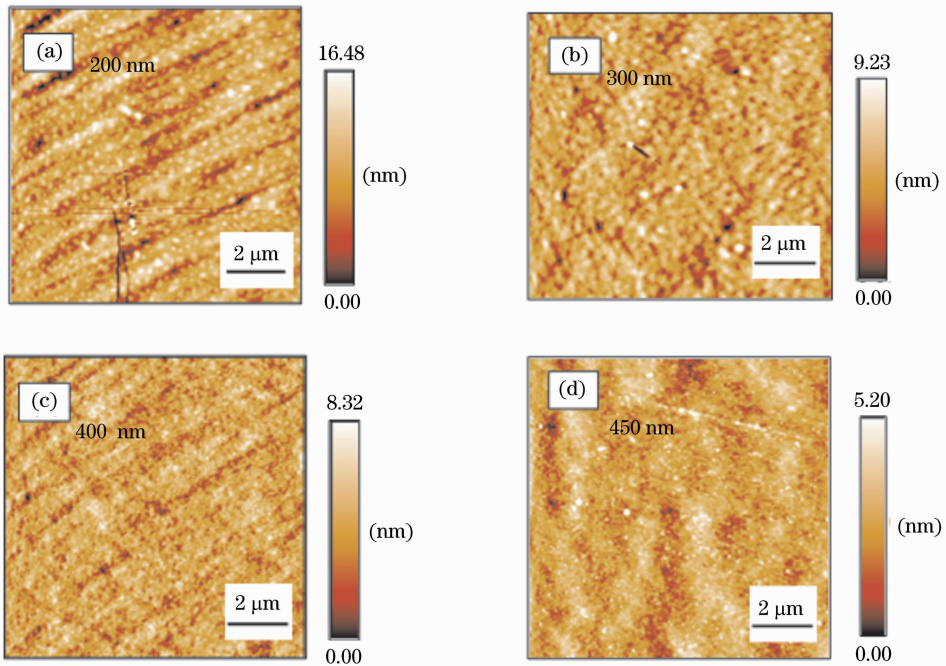


图 2 不同厚度氧化钒薄膜的原子力表面形貌图像

Fig. 2 Atomic force microscopy images of vanadium oxide films with different thicknesses

表 1 氧化钒薄膜的均方根表面粗糙度和平均表面颗粒尺寸大小

Table 1 Root mean square surface roughness and average surface grain size of vanadium oxide films

Thickness /nm	200	300	400	450
Root mean square surface roughness /nm	3.7	1.7	1.3	1.2
Average surface grain size /nm	154	123	83	80

3.3 光学性质

图 3 给出的是不同厚度氧化钒薄膜的透射光谱曲线, 其中虚线为测量光谱, 实线为光学模型拟合计算结果。在图 3 中, 薄膜透射率的极大值和极小值是由于薄膜与空气和薄膜与基片的两个界面的光学干涉所导致的。氧化钒薄膜的透射率都低于衬底的透射率, 只有厚度为 450 nm 薄膜的透射率的极大值靠近衬底的透射率, 说明氧化钒薄膜存在较大的吸收和色散。另外, 从薄膜的正入射透射光谱数据可以求出薄膜的折射率 (n)、消光系数 (k) 和厚度

(d)。在拟合光谱数据过程中, 采用的介电函数模型是将 Forouhi-Bloomer 模型与修正的 Drude 自由电子模型相结合的方法^[11]。从图 3 可见, 拟合与测量的透射光谱曲线很好地吻合, 说明拟合求出的光学常数和厚度的正确性。图 4 和图 5 分别给出了不同厚度的氧化钒薄膜的折射率和消光系数曲线。折射率随着氧化钒膜厚的增加而增加, 而消光系数却随着膜厚的增加而减小。这主要是因为随着膜厚的增加, 基片温度逐渐上升, 分子的热运动加剧, 促使颗粒之间的空隙变小, 膜的致密度变大, 折射率

变大。另外,表面的粗糙度变小(如表 1 所示)导致了薄膜表面光学散射损失减小,使得消光系数变小^[13]。

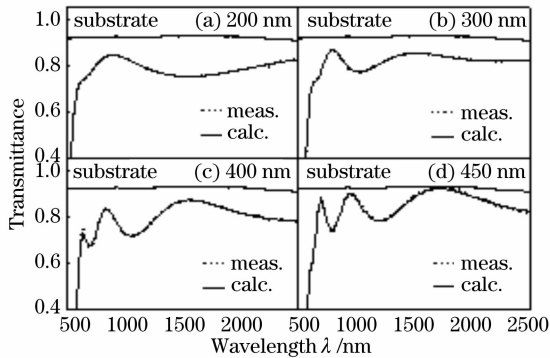


图 3 不同厚度薄膜的透射率测量(虚线)和拟合(实线)曲线

Fig. 3 Measured (dash line) and calculated (solid line) transmittances of vanadium oxide films with different thicknesses

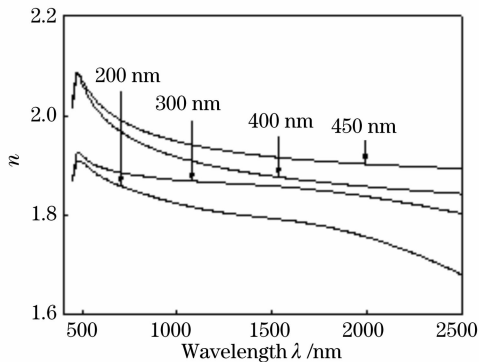


图 4 氧化钒薄膜的折射率色散曲线

Fig. 4 Refractive indices of vanadium oxide films with different thicknesses

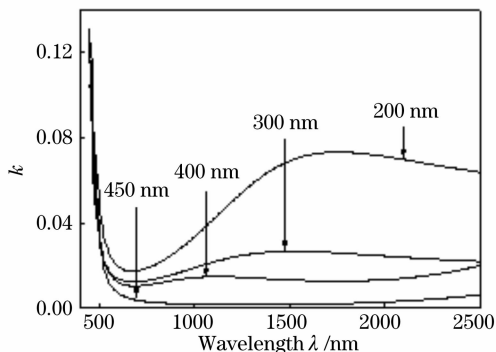


图 5 氧化钒薄膜的消光系数曲线

Fig. 5 Extinction coefficients of vanadium oxide films with different thicknesses

通过吸收系数(α)与消光系数之间的关系,可以从消光系数求出吸收系数,而样品的光学带隙可

从吸收系数与光子能量之间的关系求出,对于直接光学带隙跃迁,光学带隙(E_g)与光子能量($h\nu$)之间的关系为^[14]

$$\alpha = A(h\nu - E_g)^{1/2}$$

其中 A 为常数, h 为普朗克常数, ν 为光波频率。图 6 给出了吸收系数 α^2 与光子能量的关系图,厚度为 200 nm 薄膜的带隙为 2.67 eV,随着膜厚的增加,吸收带边往低能方向移动,当厚度为 450 nm 时,其对应的带隙为 2.45 eV。Singh 等在利用磁控溅射制备不同厚度的 V_2O_5 薄膜时也发现了类似的结果^[14],其原因是随着薄膜厚度的增加,薄膜内部的应力减小,导致了薄膜带隙的减小。

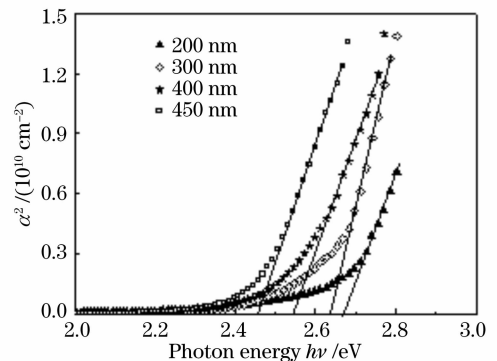


图 6 吸收系数 α^2 与入射光子能量 $h\nu$ 的关系曲线
Fig. 6 Variation of α^2 versus photon energy of vanadium oxide films

4 结 论

采用真空热蒸发在石英基片上制备不同厚度的氧化钒薄膜,测量薄膜的 X 射线衍射谱、拉曼光谱、表面形貌、光学透射率。从透射光谱数据计算了薄膜的折射率、消光系数和带隙。实验结果表明,制备薄膜都呈非晶态,其主要成分为 V_2O_5 ,并且含有少量的 VO_2 。薄膜的表面平整,均方根表面粗糙度都小于 4 nm,厚度越厚的薄膜,表面粗糙度和颗粒尺寸都越小。薄膜的透射率都低于基片的透射率,说明薄膜存在较大的吸收和色散。随着膜厚的增加,薄膜的折射率增大而消光系数变小。光学带隙能量随膜厚的增加而减小,从 200 nm 厚薄膜的 2.67 eV 减小到 450 nm 厚薄膜的 2.45 eV。

参 考 文 献

- 1 F. J. Morin. Oxides which show a metal-to-insulator transition at the neel temperature [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1959, **3**(1): 34 ~37
- 2 Wang Hongchen, Yi Xinjian, Chen Sihai *et al.*. Preparation of VO_2 thin film and study on its optical and electrical properties

- [J]. *Chinese J. Lasers*, 2003, **30**(12): 1107~1110
王宏臣, 易新建, 陈四海等. 氧化钒薄膜的制备及其光电特性研究[J]. *中国激光*, 2003, **30**(12): 1107~1110
- 3 Wu Guangming, Wu Yonggang, Ni Xingyuan *et al.*. Effect of lithium intercalation on optical absorption of vanadium pentoxide thin films [J]. *Acta Optica Sinica*, 1999, **19**(5): 640~646
吴广明, 吴永刚, 倪星元等. 锂离子注入对 V_2O_5 薄膜光吸收的影响[J]. *光学学报*, 1999, **19**(5): 640~646
- 4 Zha Zizong, Wang Qi, Li Xuechun *et al.*. Experimental study of response properties of VO_2 films to TEA CO_2 laser [J]. *Acta Optica Sinica*, 1996, **16**(8): 1173~1176
查子忠, 王 骐, 李学春等. VO_2 薄膜对 TEA CO_2 激光响应特性的实验研究[J]. *光学学报*, 1996, **16**(8): 1173~1176
- 5 Chen Changhong, Yi Xinjian, Cheng Zuhai *et al.*. Fabrication of 8-element linear VO_x uncooled microbolometer IR detector array [J]. *Chinese J. Lasers*, 2001, **A28**(12): 1082~1084
陈长虹, 易新建, 程祖海等. 基于 VO_x 薄膜 8-元线列非致冷微测辐射热红外探测器的制备[J]. *中国激光*, 2001, **A28**(12): 1082~1084
- 6 X. J. Wang, H. D. Li, Y. J. Fei *et al.*. XRD and Raman study of vanadium oxide thin films deposited on fused silica substrates by RF magnetron sputtering [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2001, **177**(1-2): 8~14
- 7 D. H. Kim, H. S. Kwok. Pulsed laser deposition of VO_2 thin films [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1994, **65**(25): 3188~3190
- 8 C. Piccirillo, R. Binions, I. P. Parkin. Synthesis and characterisation of W-doped VO_2 by aerosol assisted chemical vapour deposition [J]. *Thin Solid Films*, 2008, **516**(8): 1992~1997
- 9 R. T. R. Kumar, B. Karunakaran, V. S. Kumar *et al.*. Structural properties of V_2O_5 thin films prepared by vacuum evaporation [J]. *Mater. Sci. Semicond. Process.*, 2003, **6**(5-6): 543~546
- 10 A. Cremonesi, D. Bersani, P. P. Lottici *et al.*. Synthesis and structural characterization of mesoporous V_2O_5 thin films for electrochromic applications [J]. *Thin Solid Films*, 2006, **515**(4): 1500~1505
- 11 Fachun Lai, Limei Lin, Rongquan Gai *et al.*. Determination of optical constants and thicknesses of $In_2O_3:Sn$ films from transmittance data [J]. *Thin Solid Films*, 2007, **515**(18): 7387~7392
- 12 S. H. Lee, H. M. Cheong, M. J. Seong *et al.*. Raman spectroscopic studies of amorphous vanadium oxide thin films [J]. *Solid State Ionics*, 2003, **165**(1-4): 111~116
- 13 F. C. Lai, L. M. Li, H. Q. Wang *et al.*. Optical scattering characteristic of annealed niobium oxide films [J]. *Thin Solid Films*, 2005, **488**(1-2): 314~320
- 14 P. Singh, D. Kaur. Influence of film thickness on texture and electrical and optical properties of room temperature deposited nanocrystalline V_2O_5 thin films [J]. *J. Appl. Phys.*, 2008, **103**(4): 043507