

磁控溅射功率对光学氧化钒薄膜结构和性能的影响

张建鹏¹ 黄美东¹ 李 园¹ 杨明敏¹ 张鹏宇²

¹天津师范大学 物理与材料科学学院, 天津 300387

²天津建筑材料科学研究院, 天津 300381

摘要 采用射频磁控溅射法制备氧化钒(VO_x)薄膜, 研究溅射功率对氧化钒薄膜结构、光学及力学性能的影响。利用表面轮廓仪、X射线衍射仪、原子力显微镜、分光光度计、椭偏仪及纳米压痕仪分析在不同溅射功率下制备的氧化钒薄膜的沉积速率、物相结构、表面形貌、紫外-近红外光透射率、折射率、吸光度以及硬度和弹性模量。结果表明, 各功率参数下沉积的氧化钒薄膜的光透射率基本都大于80%, 属于弱吸收透明膜。随溅射功率的增大, 薄膜的沉积速率、硬度和可见光范围内的折射率都单调增大, 而表面粗糙度则出现先增大后减小的变化。溅射功率对薄膜的晶体结构也有一定的影响。

关键词 薄膜; 氧化钒; 射频磁控溅射; 溅射功率; 结构和性能

中图分类号 O436

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201542.0807001

Effects of RF Magnetron Sputtering Power on Structure and Properties of the Optical Vanadium Oxide Films

Zhang Jianpeng¹ Huang Meidong¹ Li Yuan¹ Yang Mingmin¹ Zhang Pengyu²

¹College of Physics and Materials Science, Tianjin Normal University, Tianjin 300387, China

²Tianjin Building Materials Academy of Sciences Reserch, Tianjin 300381, China

Abstract Vanadium oxide (VO_x) films are deposited by radio frequency (RF) magnetron sputtering. Effects of sputtering powers on structure, optical and mechanical properties of the vanadium oxide films are investigated. Deposition rate, crystalline structure, surface morphology are measured by the profiler, X-ray diffraction, and scanning electron microscopy, respectively. The spectrophotometer, ellipsometer and nano-indenter are employed to test the optical properties such as transmittance, reflective index, absorption, mechanical properties of hardness and elastic modulus. The results show that all of the film samples are transparent with transmittance of more than 80% within the optical range. The deposition rate, hardness and refractive indices within the visible range monotonously increase with increasing sputtering power. While surface roughness of the films increases firstly and then decreases with increasing sputtering power. It is found that the sputtering power has influence on the crystalline structure as well.

Key words thin films; vanadium oxide; RF magnetron sputtering; sputtering power; structure and property

OCIS codes 310.1860; 160.4670; 160.6000;

1 引 言

作为一种热门的功能材料,氧化钒(VO_x)备受研究人员的关注。氧化钒体系具有10种以上不同的相,且各种相的晶格结构、磁学、光学、电学等性质差异很大。随着半导体技术的发展,氧化钒薄膜在光学、电学、磁学等领域的研究越来越广泛,其中以 VO_2 和 V_2O_5 薄膜的研究居多。氧化钒薄膜具有特殊的光学性能和热致相变特性^[1],被广泛应用于光电开关^[2-5]、微电池^[6]、表面催化^[7-8]、智能窗^[9-10]、军用激光辐射防护^[11]及非制冷性红外微测辐射热计^[12]等领域。

收稿日期: 2015-02-12; 收到修改稿日期: 2015-04-14

基金项目: 国家自然科学基金(61078059)

作者简介: 张建鹏(1988—),男,硕士研究生,主要从事光学薄膜方面的研究。E-mail: lxft2009@163.com

导师简介: 黄美东(1972—),男,博士,副教授,主要从事功能薄膜方面的研究。E-mail: scmdfxwf@163.com(通信联系人)

由于 V-O 键的复杂性,很难制备出单一物相的氧化钒薄膜,而采用不同方法制备出的薄膜其组分及光学特性方面存在较大差异。氧化钒薄膜的制备方法有很多,如磁控溅射法、溶胶-凝胶法、脉冲激光沉积法、离子镀膜法等。在各种氧化钒薄膜制备工艺中,磁控溅射法由于其反应条件易于控制、成膜效率高、均匀性好、镀膜无污染、膜与基底附着能力强等优点被广泛采用^[13-14]。近年来,人们利用磁控溅射方法制备氧化钒薄膜并对其做了大量研究,但多数集中在研究沉积时间、温度、气氛、退火工艺等参数上,本文对不同射频(RF)溅射功率对以 V₂O₅ 为靶材制备的氧化钒薄膜结构和性能的影响进行研究。

2 主要内容与结果

2.1 主要内容

选用纯度不低于 99.99% 的 V₂O₅ 靶,采用纯度均为 99.999% 的 Ar 和 O₂ (弥补溅射过程中氧的缺失)分别作为溅射靶材和反应气体,靶基间距为 7 cm,通过 FJL560C12 型高真空射频磁控溅射系统在 K9 双面抛光玻璃基底上制备光学氧化钒薄膜,重点研究溅射功率在 60~160 W 之间变化时对薄膜的结构和性能的影响,并对实验结果进行讨论和分析。

沉积前,玻璃基底依次用无水乙醇和丙酮超声清洗 10 min,烘干后将其固定于样品台上。本底真空高于 4×10⁻⁴ Pa。通入 Ar 并调节气压到 6 Pa,施加 300 V 的负偏压,对样品基底表面进行辉光清洗 3~5 min。

镀膜时,保持其他参量不变,分别在 6 种不同的溅射功率条件下制备氧化钒薄膜样品,详细实验参数如表 1 所示。

表 1 实验参数

Table 1 Experimental parameters

No.	Deposition pressure /Pa	Argon flow /sccm	Oxygen flow /sccm	Oxygen partial pressure /Pa	Negative bias /V	RF power /W
1	0.5	50	2	0.02	80	60
2	0.5	50	2	0.02	80	80
3	0.5	50	2	0.02	80	100
4	0.5	50	2	0.02	80	120
5	0.5	50	2	0.02	80	140
6	0.5	50	2	0.02	80	160

利用 XP-2 型表面轮廓仪、X 射线衍射(XRD)仪、5500 AFM/SPM 原子力显微镜(AFM)、UV-3600 多功能分光光度计、J A Woollam M-2000D 型椭偏仪、XP 型纳米压痕仪等,测试分析溅射功率对氧化钒薄膜的厚度(沉积速率)、物相结构、表面形貌、光学性能以及力学性能的影响。

2.2 薄膜的沉积速率

溅射功率与氧化钒薄膜沉积速率的关系如图 1 所示。从图中可以看出,在 60~120 W 范围内沉积速率从 1.7 nm/min 增长到 4.0 nm/min,随溅射功率的增加几乎呈线性增加。磁控溅射过程中薄膜生长速率与离子能量、离子通量、通入离子源的气体种类、沉积角、溅射角、靶材的原子溅射额、沉积温度等因素有很大关系,本

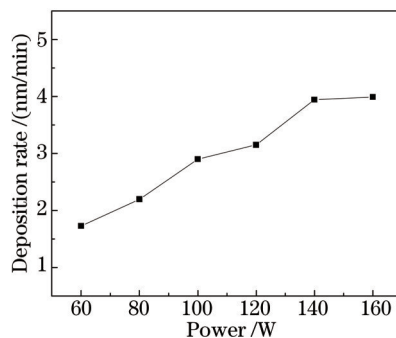


图 1 沉积速率与溅射功率之间的关系

Fig.1 Deposition rates at different sputtering powers

实验改变的参数是溅射功率,提高溅射功率有利于增大入射粒子的能量、提高溅射产额,又由于入射粒子的能量、溅射产额与沉积速率成正比关系^[5],所以沉积速率随溅射功率的增大而增加。

2.3 薄膜的结构

不同溅射功率下沉积的氧化钒薄膜的 XRD 图谱(如图 2 所示)。当溅射功率为 60 W 时沉积的氧化钒薄膜 XRD 谱中不存在尖锐的衍射峰,只有一个由玻璃基底漫衍射造成的馒头峰,说明薄膜是非晶态的。沉积过程中原子随机排列是形成非晶结构的一个主要原因,薄膜结晶性能受到薄膜表层吸附原子面扩散的影响,当表面迁移率很小时,被吸附的原子只能凝聚在其撞击基体的位置附近,原子呈随机排布,沉积的薄膜即为非晶体。当溅射功率较低时,溅射原子获得的能量很小,导致表面迁移率很低,从而获得非晶态薄膜。随着溅射功率的增大,XRD 谱上出现一些微弱的钒氧化物衍射峰,说明这些薄膜结构为晶态。当溅射功率为 80 W 和 100 W 时,分别在 $2\theta=15.4^\circ$ 和 20.3° 处出现 $V_2O_5(200)$ 和 $V_2O_5(001)$ 衍射峰;当溅射功率增大到 120 W 时,在 $2\theta=31.1^\circ$ 处出现 $V_2O_5(301)$ 衍射峰。在 80、100、120 W 这 3 种溅射功率条件下薄膜都由 V_2O_5 相构成。这是由于在薄膜和玻璃基底不存在任何匹配关系的情况下,比表面自由能较低的晶相如 $V_2O_5(001)$ ^[16] 更容易形核生长。进一步增大溅射功率,沉积的薄膜 XRD 结果中,未出现 $V_2O_5(001)$ 峰,而观察到了 $VO_2(311)$ 衍射峰;继续增大功率到 160 W 时,XRD 谱出现一个尖锐的 $VO_2(311)$ 衍射峰,除此之外还有 $V_2O_5(200)$ 和 $V_2O_5(301)$ 3 个衍射峰,构成薄膜的主要物相为 VO_2 。

从图 2 中可以看出,在溅射功率为 80~140 W 条件下,各个峰的相对强度均不大,而当溅射功率增大到 160 W 时,相比于低功率条件下氧化钒衍射峰更尖锐,而且 $VO_2(311)$ 、 $V_2O_5(200)$ 、 $V_2O_5(301)$ 衍射峰的强度更高。

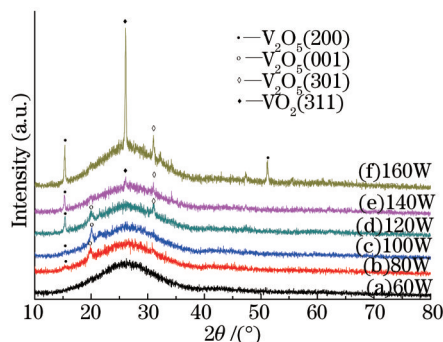


图 2 不同溅射功率下沉积的氧化钒薄膜的 XRD 谱

Fig.2 XRD patterns of VO_2 thin films deposited at different sputtering powers

以上结果表明,通过增大溅射功率可以得到较好的单一晶向方向生长的 VO_2 相,在 160 W 时制备出的薄膜中 VO_2 相主要以(311)晶面生长构成,且具有较好的结晶态。

2.4 薄膜的表面形貌

为了对样品做进一步的分析,利用 AFM 对薄膜的表面形貌进行扫描,得到的 AFM 图像如图 3 所示,并测试了薄膜表面的粗糙度,其结果如图 4 所示。

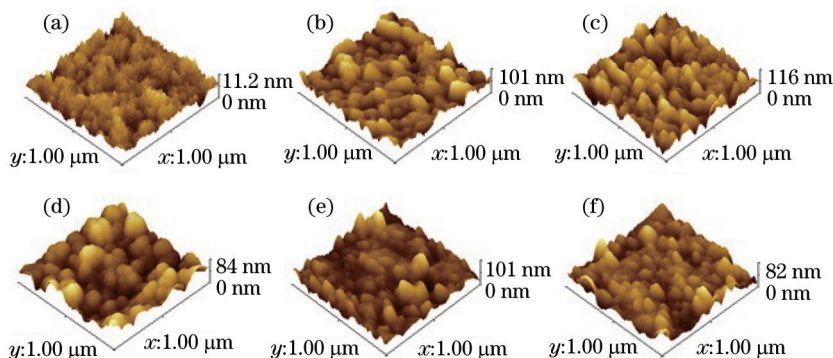


图 3 不同溅射功率下沉积的氧化钒薄膜的表面形貌。(a) 60 W; (b) 80 W; (c) 100 W; (d) 120 W; (e) 140 W; (f) 160 W

Fig.3 Surface morphology of VO_2 thin films deposited at different sputtering powers. (a) 60 W; (b) 80 W; (c) 100 W;

(d) 120 W; (e) 140 W; (f) 160 W

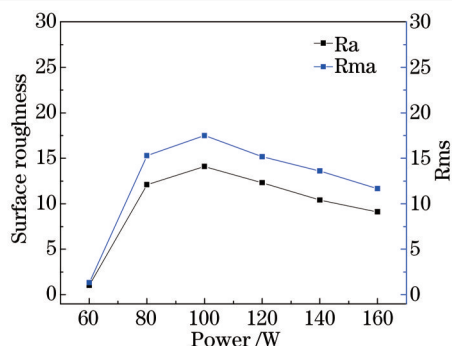


图4 不同溅射功率下沉积的氧化钒薄膜表面粗糙度

Fig.4 Surface roughness of VO_x thin films deposited at different sputtering powers

AFM 扫描得到的图像可以由 VO_x 薄膜的 XRD 谱佐证,当溅射功率为 60 W 时,薄膜为非晶态,在 AFM 图像中可以看出表面没有规则的颗粒状物质产生;由 XRD 结果可知溅射功率为 80~160 W 时得到的薄膜主要为晶体,从 AFM 扫描得到的图像中也很明显地看到晶体颗粒^[17]。

当溅射功率在 80~100 W 范围内变化时,表面粗糙度增大,这是由于随着功率的提高,溅射粒子的能量增加;使到达基底粒子的平均动能增大,粒子在基底表面的迁移速率变快,这将更有利于晶粒的长大,同时溅射粒子由于有足够的能量扩散迁移,很容易形核生长形成大的原子簇^[18]。但是,随着溅射功率进一步提高,即从 100 W 到 160 W 时,AFM 图像显示薄膜表面粗糙度缓慢减小,薄膜表面质量提高。这可能是由于在大功率溅射的情况下,溅射粒子能量和溅射产额都有所提高,一方面高能的溅射粒子有利于晶体颗粒的快速生长,另一方面较高的溅射产额使短时间内有大量的粒子到达基底表面并快速填补在薄膜的孔洞之中,使得薄膜的粗糙度有所降低,膜结构更加致密。

2.5 薄膜的光学性能

氧化钒薄膜的光学透射率在智能窗和激光防护等领域有着重要的应用前景。采用 UV-3600 型分光光度计对薄膜的光学性能进行测试,测试的波长范围为 240~2400 nm。图 5 是不同溅射功率下沉积的氧化钒薄膜紫外-近红外透射谱。当入射波长小于 400 nm 时,所有薄膜样品的透射率普遍较低,主要是由于基底玻璃对紫外光波具有强吸收;当入射波长在 380~560 nm 范围内,光透射率急速下降,此时对应氧化钒薄膜的基带吸收^[19]。

从图中可以看出,除溅射功率为 60 W 的样品以外,其余 5 个样品的光透射率都在 80% 以上,表明所沉积样品为弱吸收透明膜。在沉积薄膜的过程中保证同一系列的样品沉积时间相同,由图 1 沉积速率随溅射功率的变化结果可知,随着功率的升高,薄膜的沉积速率变快,即在相同沉积时间下,膜层的厚度变厚,表明随着溅射功率的增大薄膜的光透射率有所提高。从透射谱中还可以发现,不同功率下得到的 6 组样品随着溅射功率的增大,吸收边出现红移现象。

图 6 是用椭偏仪测得的不同溅射功率下氧化钒薄膜折射率随波长的变化曲线,测试范围为 400~

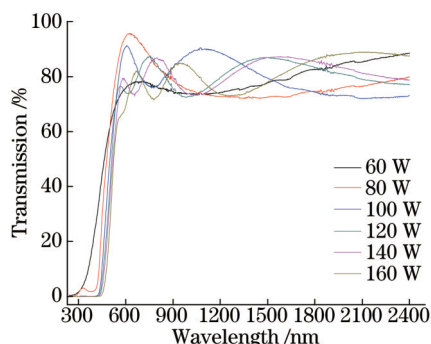


图5 不同溅射功率下沉积的氧化钒薄膜的透射谱

Fig.5 Transmission spectra of VO_x thin films deposited at different sputtering powers

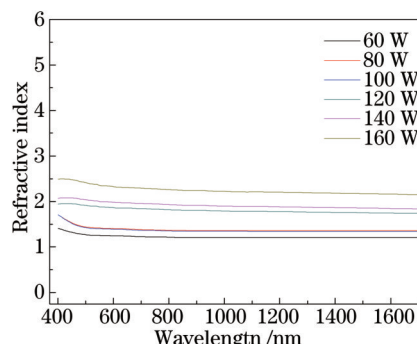


图6 不同溅射功率下沉积的氧化钒薄膜的折射率

Fig.6 Refractive indices of VO_x thin films deposited at different sputtering powers

1700 nm。测试结果表明随着溅射功率的递增,氧化钒薄膜样品的折射率增大,当溅射功率分别为 60、80、100、120、140、160 W 时,其平均折射率 n 分别为 1.449、1.507、1.510、1.821、1.932、2.269。改变溅射功率实际上是改变到达基底表面的溅射粒子的数量和能量,随着溅射功率的提高,溅射粒子的数量和能量增大,使得玻璃基片上生成的氧化钒薄膜更加致密,结晶性能更好,从而折射率增大。

图 7 是用分光光度计测得的不同溅射功率下氧化钒的吸光度,从图中可以看出,当溅射功率为 60、140、160 W 时,吸光度较高;当溅射功率为 80、100、120 W 时,整体吸光度较低。这种现象可以结合 AFM 的测试结果以及光学薄膜大颗粒散射,小颗粒吸光的原理加以解释: AFM 的测试结果显示功率为 80、100、120 W 时制备的样品颗粒尺度比较大,光学性能以散射为主导;而功率为 60、140、160 W 时制备的样品颗粒尺度比较小,光学性能以吸收为主导,消光系数较大。

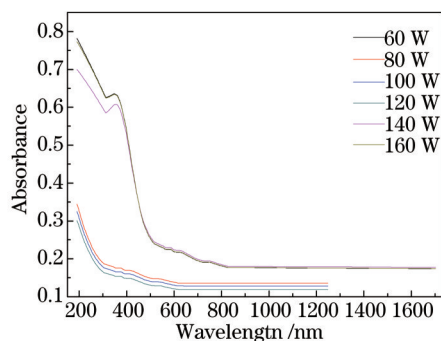


图 7 不同溅射功率下沉积的氧化钒薄膜的吸光度

Fig.7 Absorbance of VO_x thin films deposited at different sputtering powers

2.6 薄膜的力学性能

图 8 是不同溅射功率下沉积的氧化钒薄膜硬度的测试结果,从中可以看出,当溅射功率从 80 W 增加到 160 W 时,薄膜硬度从 6.061 GPa 增加到 7.514 GPa。沉积薄膜硬度随溅射功率的增大而增大,主要源于溅射过程中,溅射功率的增长,使得到达基底表面的溅射粒子具有更高的能量,这将更有利于溅射粒子在基底表面的迁移、扩散,进而影响氧化钒薄膜的微观组织结构,使薄膜更加致密、均匀,硬度也相应提高。

不同溅射功率下沉积的氧化钒薄膜的弹性模量随压入深度的变化情况如图 9 所示,从中可以看出,压头接触样品表面时,模量先达到一个峰值,随着压入深度的增加,模量急剧下降然后上升,最终测试的模量结果如表 2 所示。从该结果中可以看出随着溅射功率的改变,弹性模量的变化趋势和硬度的变化趋势一致,即弹性模量随溅射功率的增大而增大。

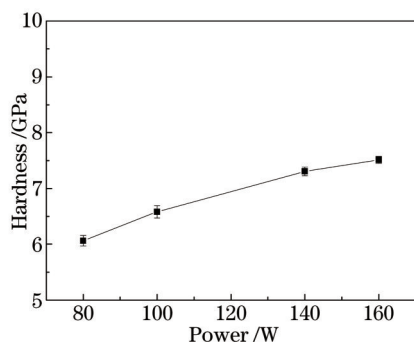


图 8 不同溅射功率下沉积的氧化钒薄膜的硬度

Fig.8 Hardness of VO_x thin films deposited at different sputtering powers

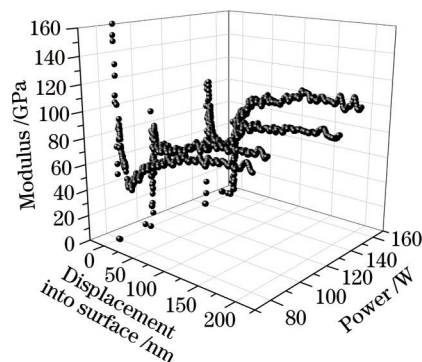


图 9 不同溅射功率下沉积的氧化钒薄膜弹性模量随压入深度的变化曲线

Fig.9 Dependence of elasticity modulus on pressed depth for the VO_x thin films fabricated by different sputtering powers

表2 模量与溅射功率之间的关系

Table 2 Modulus versus sputtering power

Power /W	Modulus from unload /GPa	Standard deviation
80	83.54	1.124
100	83.914	2.297
140	87.776	2.655
160	88.265	1.985

3 结 论

采用射频磁控溅射法,通过精确控制反应溅射过程中的溅射功率参数,制备氧化钒薄膜,并对薄膜样品的物相结构、表面形貌、光学性能和力学性能进行分析。结果表明:

- 1) 随着溅射功率的增大,薄膜沉积速率出现明显的递增趋势,薄膜表面先变粗糙然后逐渐趋于平滑;
- 2) 改变溅射功率,薄膜的物相成分存在明显变化,随溅射功率的增大,薄膜由非晶态转变为晶态,氧化钒薄膜部分晶相结构由 $V_2O_5(001)$ 转变为 $VO_2(311)$,当溅射功率调节到 160 W 时,获得的 VO_2 相具有明显的 (311) 晶面择优生长趋势;
- 3) 各功率参数下沉积的氧化钒薄膜,光透射率基本都大于 80%,表明薄膜对光的吸收很少,属于弱吸收透明膜。随着溅射功率的增大,薄膜更加致密,折射率增大,硬度提高,弹性模量也变大,吸光度呈现先减小后增大的变化趋势。

参 考 文 献

- 1 Morin F J. Oxides which show a metal-to-insulator transition at the neel temperature[J]. Phys Review Letter, 1959,13(1): 34-36.
- 2 Takahashi K, Wang Y, Cao G Z. Growth and electrochromic properties of single-crystal V_2O_5 nanorod arrays[J]. Appl Phys Lett, 2005, 86(5): 053102.
- 3 Kang M, Kim I, Kim S M, *et al.*. Metal-insulator transition without structural phase transition in V_2O_5 film[J]. Appl Phys Lett, 2011, 98(13): 131907.
- 4 Dejene F B, Ocaya R O. Electrical, optical and structural properties of pure and gold-coated VO_2 thin films on quartz substrate[J]. Curr Appl Phys, 2010, 10(2): 508-512.
- 5 Tamura K, Li Z C, Wang Y Q, *et al.*. Oxidation phase growth diagram of vanadium oxides film fabricated by rapid thermal annealing [J]. Front Mater Sci China, 2009, 3(1): 48-52.
- 6 Yamamura T, Watanabe N, Shiokawa Y. Energy efficiency of neptunium redox battery in comparison with vanadium battery[J]. J Alloys and Compounds, 2006, 408: 1260-1266.
- 7 Wang Y Q, Zhang Z J. Synthesis and field emission property of VO_2 nanorods with a body-centered-cubic structure[J]. Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures, 2009, 41(4): 548-551.
- 8 Wang Y Q, Zhang Z J, Zhu Y, *et al.*. Nanostructured VO_2 photocatalysts for hydrogen production[J]. ACS Nano, 2008, 2(7): 1492-1496.
- 9 Fang Yingcui, Chen Changqi, Zhu Wu. Study on the application of VO_2 in smart window[J]. Vacuum, 2003, (2): 162-18.
方应翠, 陈长琦, 朱 武, 等. 二氧化钒薄膜在智能窗方面应用研究[J]. 真空, 2003, (2): 162-18.
- 10 Lampert C M. Large-area smart glass and integrated photovoltaics[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2003, 76(4): 489-499.
- 11 Zhang Zizong, Wang Qi, Li Xuechun. 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.
- 12 Wang H C, Yi X J, Chen S H. Low temperature fabrication of vanadium oxide films for uncooled bolometric detectors[J]. Infrared Physics & Technology, 2006, 47(3): 273-277.
- 13 Huang Weigang, Wang Yan. Microstructure and property of thin films deposited on glass substrate by RF magnetron sputtering[J]. Journal of Functional Materials, 2010, 5(41): 797-799.
黄维刚, 王 燕. 磁控溅射法在玻璃基片制备 VO_2 薄膜的结构与性能[J]. 功能材料, 2010, 5(41): 797-799.

- 14 Chen S H, Ma H, Wang S B. Vanadium oxide thin films deposited on silicon dioxide buffer layers by magnetron sputtering[J]. *Thin Solid Films*, 2006, 497(1): 267-269.
- 15 Liu Jinsheng. Ion Beam Deposition Film Technology and Application[M]. Beijing: National Defence Industry Press, 2003: 132-137.
刘金声, 离子束沉积薄膜技术及应用[M]. 北京: 国防工业出版社, 2003: 132-137.
- 16 Wei Xiongbang, Wu Zhiming, Wang Tao. Study on preparation technique and characteristics of vanadium oxide thin films[J]. *Materials Review*, 2007(21): 328-335.
魏雄邦, 吴志明, 王 涛. 氧化钒薄膜的制备技术及特性研究[J]. 材料导报, 2007(21): 328-335.
- 17 Yan J Z, Zhang Y, Huang W X, *et al.*. Effect of Mo-W Co-doping on semiconductor-metal phase transition temperature of vanadium dioxide film[J]. *Thin Solid Films*, 2008, 516(23): 8554-8558.
- 18 Wang En'ge. Scale study of kinetics in film growth(I) [J]. *Progress in Physics*, 2003, 23(1): 1-61.
王恩哥, 薄膜生长中的表面动力学 I[J]. 物理学进展, 2003, 23(1): 1-61.
- 19 Du M J, Wu Z M, Luo Z F, *et al.*. Study on optical properties of amorphous vanadium oxide thin films by DCM magnetron sputtering [J]. *Chinese Journal of Electron Devices*, 2010, 10, 33(5): 531-535.

栏目编辑: 张浩佳