氧分压对溅射氧化钒薄膜结构和透光性能的影响

唐晓红 黄美东 杜 姗 刘春伟 高 倩 王小龙 张建鹏 杨明敏 天津师范大学物理与材料科学学院,天津 300387

摘要 采用射频磁控溅射法,在K9抛光玻璃基底上沉积氧化钒(VO₄)薄膜,研究在其他参数保持不变时氧分压参量 对薄膜的结构、表面质量及透光性能的影响。利用表面轮廓仪、X射线衍射仪、原子力显微镜及分光光度计分别对样 品的沉积速率、物相结构、表面形貌和紫外-近红外光透射率进行分析。结果表明,制备的VO₄薄膜的晶相随氧分压 不同发生改变,调整氧分压在可见-近红外光区域可获得弱吸收的光学膜,但氧分压过高只能获得低的薄膜沉积速 率,氧分压对薄膜表面粗糙度及晶体生长模式也有不同程度的影响。本文对实验结果进行了分析和讨论。 关键字 薄膜;氧化钒;射频磁控溅射;氧分压

中图分类号 O484 文献标志码 A doi: 10.3788/LOP51.063101

Influence of Oxygen Partial Pressure on Structure and Optical Transmittance of Sputtered Vanadium Oxide Films

Tang Xiaohong Huang Meidong Du Shan Liu Chunwei Gao Qian Wang Xiaolong Zhang Jianpeng Yang Mingmin

College of Physics and Materials Science, Tianjin Normal Univerysity, Tianjin 300387, China

Abstract VO_x thin films are deposited on K9 polished glass substrate by RF magnetron sputtering at various oxygen partial pressures. The surface profiler is used to measure the thickness and deposition rate, and the X ray diffraction is employed to detect the crystalline structure of the films. Surface morphology of the films is observed by afomic force microscopy (AFM). Transmittance spectra of the films are measured by the spectroscopy in the range from ultraviolet to near infrared. It is indicated that the VO_x thin films take on crystalline state with different phases, and adjusting oxygen partial pressures can get optical films with weak absorption from visible to near infrared region, but high oxygen partial pressures go against with deposition rate of the films. Oxygen partial pressures have the influence of different degrees on the surface roughness and crystal growth pattern of the films. **Key words** thin films; vanadium oxide; RF magnetron sputtering; oxygen partial pressure **OCIS codes** 310.1860; 310.6860; 300.6550

1 引 言

氧化钒薄膜具有特殊的光学性能和热致相变特性^[1-2],被广泛应用于光电开关^[3-6]、微电池^[7]、表面催化^[8-9]、智能窗^[10-11]、军用激光辐射防护^[12]及非制冷性红外微测辐射热计^[13]、红外探测器^[14]等领域。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,由于V-O键的复杂性,很难获得单一物相的氧化钒薄膜,采用不同方法制备出的薄膜结构及光学特性通常存在较大差异。在各种氧化钒薄膜制备工艺中,磁控溅射法由于反应条件易于控制、成膜效率高、均匀性好、镀膜无污染且膜与基底附着能力强等优点被广泛采用^[15-16]。 但采用磁控溅射法制备氧化钒薄膜,大多是以高纯金属钒作为溅射靶并通入纯氧作为反应气体,进行反应 溅射获得钒氧化物薄膜^[17-19],采用金属钒靶制备氧化钒薄膜实验工艺较复杂,溅射过程必须精确控制气体流 量,难度较大^[20]。

收稿日期: 2014-01-15; 收到修改稿日期: 2014-01-16; 网络出版日期: 2014-05-14

基金项目:国家自然科学基金(61078059)

作者简介: 唐晓红(1987—), 女, 硕士研究生, 主要从事光学薄膜方面的研究。E-mail: txh-1987@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)

本文电子版彩色效果请详见中国光学期刊网www.opticsjournal.net

本文采用高纯度 V₂O₅靶,通过磁控溅射法制备氧化钒薄膜,重点研究在不同氧分压下生长的氧化钒 (VO₄)薄膜的沉积速率、物相结构、表面形貌、透光性能,并对实验结果进行了讨论和分析。

2 实 验

制备薄膜方法同文献[21],但与该文献不同的是本实验使用的溅射功率为125W,另外氧氩比也不尽相同,旨在探讨不同工艺参数对VO_x薄膜结构和性能的影响规律。溅射镀膜详细工艺参数见表1,其中氧分压 由氧流量与总流量的比值乘上工作气压计算而得,1sccm表示标准状态下的1mL/min。

利用 XP-2 型表面轮廓仪、D/max-2500 型 X 射线粉末衍射仪、Dimension3100V 型原子力显微镜及 UV-3600 多功能分光光度计等,测试分析了氧分压对氧化钒薄膜的厚度(沉积速率)、晶体结构、表面形貌和透光 性能的影响。

	Table 1 Sputtering parameters of the tinn times						
No.	Deposition	Argon	Oxygen	Oxygen Partial	Negative	RF Power /W	
	Pressure /Pa	Flow /sccm	Flow /sccm	Pressure /Pa	Bias /V		
a	0.5	50	0	0	80	125	
b	0.5	65	1.3	0.010	80	125	
c	0.5	50	2	0.020	80	125	
d	0.5	50	5	0.045	80	125	
e	0.5	50	8.14	0.070	80	125	
f	0.5	50	12.5	0.100	80	125	

表1 薄膜的溅射工艺参数 Table 1 Sputtering parameters of the thin films

3 结果与分析

3.1 薄膜的沉积速率

氧化钒薄膜沉积速率随氧分压的变化曲线如图1所示。从图中可以明显看出,随着氧分压的增大,薄膜沉积速率逐渐下降,并且当氧分压从0Pa[即只通氩(Ar)气]增大到0.01Pa时,沉积速率由6.179nm/min大幅减小到2.701nm/min。在0.01Pa以后,随氧分压的继续增大,沉积速率缓慢下降。实验中,由于腔室工作 气压(0.5Pa)是固定的,故氧分压对薄膜沉积速率的影响,主要源于镀膜过程中等离子体对靶材表面的溅射 作用。当没有通入氧气(O₂)时,腔室中等离子体中的氩离子相对含量较高,因此有足够多的离子轰击靶材表面,使靶材原子获得较多的动量逸出并沉积在基底表面,沉积速率保持在较高水平;当通入O₂后,氩离子相 对含量降低,轰击靶材的离子减少,靶材原子获得的动量减少,故而溅射产额降低,沉积速率下降^[21-23]。

3.2 薄膜的结构

样品的X射线衍射(XRD)结果如图2所示。由图2可知,每个样品的XRD图谱上均呈现出一个由非晶 玻璃基底漫反射所造成的大的"馒头"峰,不同氧分压参量下沉积的薄膜均为晶态,但物相组成各有差 异。氧分压为0Pa(无氧溅射)时和通入氧气溅射薄膜的物相组成差别很大,由曲线a所示,无氧溅射时 XRD谱呈现出V₆O₁₃(311)、V₃O₅(132)衍射峰。V₆O₁₃和V₃O₅多晶薄膜的获得是由于在无氧的氛围下溅射 V₂O₅,靶材中的钒离子在高能离子的轰击下易被还原,化合价降低生成低价的钒氧化物,却不能直接获得+4 价的二氧化钒。在氧含量较低时(氧分压为0.01Pa),XRD谱中只出现一个微弱的衍射峰V₂O₅(001);随着氧 分压的增大(曲线 c、d),XRD谱上出现多个钒氧化物衍射峰,薄膜的物相组成复杂化,可以看到VO₂相的存 在。由异质外延晶体生长理论可知,表面能和界面能共同控制晶粒在基底上的形核生长^[24],非晶态玻璃基 底与VO_x薄膜没有匹配关系,故表面能在晶体形核生长中起主要控制作用,各种晶粒均有可能在基底上形核 生长^[21]。氧分压进一步增大(曲线 e、f),薄膜生长呈现出择优生长的趋势,钒氧化物的其他衍射峰逐渐消失,只观察到V₂O₅的衍射峰,且呈现出强烈的(001)择优取向。

根据文献[25]报道,V₂O₅不同晶面氧原子的面密度不同,(h00)面氧密度最大,其值为0.79;(001)面次之, 为0.73。氧分压的增大利于这两个晶面族的生长,其中V₂O₅(200)、V₂O₅(001)、V₂O₅(600)均属于这两个晶面 族。随氧分压的继续升高,VO₄薄膜其他物相的衍射峰强度减小甚至消失,最后只剩下V₂O₅的衍射峰,表明





Fig.1 Deposition rate at different oxygen partial pressures





此时薄膜以 V₂O₅(001)面择优生长,这主要是源于 V₂O₅(001)晶面的表面自由能很低,很容易形核生长^[26]。晶 粒生长的过程中,总会沿着表面能、界面能及应变能之和最小的取向生长,即沿垂直于晶体*a*、b轴所构成的 平面生长。随着氧分压的升高,沉积速率下降,这将有利于晶粒间有序地排列和生长,从而导致薄膜垂直于 基底方向快速层状生长,因而 (001)晶面以平行于基底方向生长^[27]。

为了对薄膜的晶粒结构做进一步的分析,将表1中 $b\sim f$ 中共同出现的、位于19.8°的V₂O₅(001)衍射峰代 入谢乐公式估算晶粒的平均尺寸: $C_{hkl} = \frac{K\lambda}{B_{hkl}\cos\theta_{hkl}}$ ^[28](式中K=0.9, λ =0.15406 nm, B_{hkl} 为半峰全宽, $\cos\theta_{hkl}$ 为hkl(001)衍射方向上的余弦值)。计算结果见表2。

从表2可以看出,氧分压参数对晶粒尺寸有明显的影响,平均晶粒尺寸约为12 nm。但是,在氧分压为 0.02 Pa时计算得到的晶粒尺寸只有9.63 nm,这可能与其复杂的物相组成有关,一般来说物相组成复杂的多 晶薄膜中晶粒都是非常细小的^[29]。

Oxygen Partial Pressure /Pa	Average FWHM	Radian	Average Grain Diameter /nm
0.010	0.57655	0.010058	13.99
0.020	0.83765	0.014612	9.63
0.045	0.64350	0.011226	12.54
0.070	0.58800	0.010257	13.72
0.100	0.68270	0.011909	11.82

表2 不同氧分压下沉积的 VO_{*}薄膜的晶粒平均尺寸 Table 2 Average grain size of VO_{*} thin film deposited at different oxygen partial pressures

3.3 薄膜的表面形貌

为了对氧化钒薄膜的生长做进一步分析,利用原子力显微镜(AFM)对不同氧分压条件下沉积的薄膜表面,在1µm×1µm范围内进行扫描,结果见图3,其中图3(a)~(f)分别是在氧分压逐渐增大的条件下获得的样品形貌。利用AFM自带的软件对薄膜样品的表面粗糙度作了定量分析,结果用方均根粗糙度(RMS)表示,如图4所示。

从图 3(a)可以看出,当氧分压为0 Pa时,薄膜表面较平整,颗粒之间存在明显的界限,晶体颗粒分布均匀,这和 XRD 的分析结果相一致。通入氧气后,氧分压在 0.01~0.045 Pa范围内变化时,如图 3(b)、(c)、(d) 所示:伴随氧分压的增大,颗粒的边界变得模糊,出现汇聚现象,并出现明显的沟道,薄膜表面变得不平整。结合 XRD 分析可知,形貌的变化可能是源于晶体形核生长的影响,在一定范围内氧分压的增大使薄膜的物相组成变得复杂,氧分压的增加促进各种晶粒形核、快速生长,形成了各种较大的晶体颗粒。这些晶体颗粒具有较低的化学势和较高的表面自由能,颗粒之间很容易连接、合并,在薄膜表面形成较大的晶体颗粒,使薄膜表面的起伏更加明显,薄膜的粗糙度增大。

从图3(e)、(f)和图4可知,氧分压进一步增大,薄膜的表面趋于平整,晶体颗粒呈圆胞状生长。继续增大

激光与光电子学进展

氧分压,薄膜出现了V₂O₅(001)峰择优生长趋势,伴随着物相的变化,薄膜表面粗糙度降低,趋于平整,晶体颗 粒排列紧密[如图3(f)所示]。但是,薄膜表面出现了明显的孔洞,这种孔洞是V₂O₅薄膜生长过程中产生的。 溅射粒子在基底成核,捕获后续溅射粒子的同时彼此接触、合并形成岛状结构,岛与岛连成一片并出现沟 道,岛之间的进一步合并使沟道收缩进而形成孔洞。



图3 在不同氧分压下沉积的VO₂薄膜的表面形貌

Fig.3 Surface morphology of VO_x thin film deposited at different oxygen partial pressures





Fig.4 Surface roughness of VO_x thin film deposited at different oxygen partial pressures

3.4 薄膜的透光性能

氧化钒薄膜的光学透射率在智能窗^[10-11]、激光防护^[12]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是氧分压为0 Pa时,制备的VO_x 薄膜的透射和反射谱;图6是氧分压参量在0.01~0.1 Pa范围内沉积的VO_x薄膜紫外-近红外透射谱。由图 5、6可以看出,入射波长小于400 nm时,所有薄膜样品的光透射率普遍较低,主要原因是玻璃基底对紫外光







图 6 在不同氧分压下沉积的 VO_x薄膜的透射谱 Fig.6 Transmittance spectra of VO_x thin film deposited at different oxygen partial pressures

波的吸收性较强。

在不同氧分压条件下沉积的氧化钒薄膜的颜色存在明显差别,特别是氧分压为0Pa时,制备的薄膜呈现蓝黑色。由图5可知,在波长为240~2400 nm范围内,薄膜透射率不足3%,其反射率也不超过15%。薄膜表现出来的对可见光的强吸收效应,可能是由于无氧溅射过程中,靶材脱氧而出现金属单质造成的。为了 佐证此猜想,利用欧姆表测量薄膜的电阻。氧化钒薄膜在常温环境下为半导体相,电阻较大,而氧分压为0Pa 制备的样品电阻为60~70Ω,说明薄膜中含有导电性较强的金属成分。

通入氧气以后沉积出来的薄膜样品为橙黄色,是V₂O₅薄膜的典型颜色,随着氧分压的增大,薄膜的颜色 变浅。在相同条件下,测量其电阻约为20 MΩ,薄膜主要是以钒氧化物的形式存在。从图6可以看出,薄膜 在可见-近红外光区域的光透射率均在60%以上,氧分压为0.02 Pa沉积的VO_x薄膜样品光透射率达到80%以 上,表明薄膜对光的吸收很少,属于弱吸收光学膜。

4 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氧分压,制备了氧化钒薄膜,对薄膜样品的物相 结构、表面形貌和透光性进行了分析。结果表明:改变氧分压参量对薄膜的物相、形貌以及光透射率都有很 大影响;无氧溅射会造成沉积的薄膜样品存在金属单质,透光性较差,溅射过程中通入氧气以后,薄膜的光 透射率得到了显著的提高;XRD测试结果表明沉积的样品均为晶态薄膜,但不同氧分压条件下沉积的样品 结晶状态却各不相同;氧分压对薄膜形貌的影响表现为,伴随着氧分压的增大,氧化钒薄膜的粗糙度先增大 后减小。

参考文献

1 Morin F J. Oxides which show a metal-insulator transition at the Neel temperature[J]. Phys Rev Letter, 1959, 3(1): 34-36.

2 Hou Shunbao, Hu Ming, Lü Zhijun. Influence of rapid thermal process conditions on electrical and optical properties of VO₂ the film[J]. Chinese J Lasers, 2012, 39(1): 0107002.

后顺保, 胡 明, 吕志军. 快速热处理对磁控溅射 VO₂薄膜光电特性的影响[J]. 中国激光, 2012, 39(1): 0107002.

- 3 Takahashi Katsunori, Wang Ying, Cao Guozhong. Growth and electrochromic properties of single-crystal V₂O₅ nanorod arrays[J]. Appl Phys Lett, 2005, 86(5): 053102.
- 4 Kang M, Kim I, Kim S W, *et al.*. Metal-insulator transition without structural phase transition in V₂O₅ film-art[J]. Appl Phys Lett, 2011, 98(13): 31907.
- 5 Dejene F B, Ocaya R O. Electrical, optical and structural properties of pure and gold-coated VO₂ thin films on quartz substrate[J]. Curr Appl Phys, 2010, 10(2): 508–512.
- 6 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.
- 7 Yamamura T, Watanabe N, Shiokawa Y. Energy efficiency of neptunium redox battery in comparison with vanadium battery[J]. J Alloys Compd, 2006, 408-412: 1260-1266.
- 8 Wang Yuquan, Zhang Zhengjun. Synthesis and field emission property of VO₂ nanorods with a body-centered-cubic structure[J]. Physica E, 2009, 41(4): 548–551.
- 9 Wang Yuquan, Zhang Zhengjun, Zhu Yu, *et al.*. Nanostructured VO₂ photocatalysts for hydrogen production[J]. ACS Nano, 2008, 2(7): 1492–1496.
- 10 Fang Yingcui, Chen Changqi, Zhu Wu, et al.. Application research on intelligent window of vanadium dioxide thin films [J]. Vacuum, 2003, 40(2): 16–18.

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, 40(2): 16-18.

- 11 Lampert C M. Large-area smart glass and integrated photovoltaics[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2003, 76 (4): 489-499.
- 12 Zha Zizhong, Wang Qi, Li Xuechun, *et al.*. Experimental research on laser response characteristics of VO₂ thin films to TEA CO₂[J]. Acta Optica Sinica, 1996, 16(8): 1173–1176.

查子忠, 王 骐, 李学春, 等. VO2薄膜对 TEA CO2激光响应特性的实验研究[J]. 光学学报, 1996, 16(8): 1173-1176.

13 Wang Hongchen, Yi Xinjian, Chen Sihai. Low temperature fabrication of vanadium oxide films for uncooled bolometric

detectors[J]. Infrared Physics & Technology, 2006, 47(3): 273–277.

14 Wen Yuejiang, He Xiangdong, He Qiong, *et al.*. Preparation and properties of vanadium oxide- carbon nanotube composite films[J]. Acta Optica Sinica, 2012, 32(5): 0531002.

温粤江,何向东,何 琼,等.氧化钒碳纳米管复合薄膜的制备及特性[J].光学学报,2012,32(5):0531002.

15 Huang Weigang, Wang Yan. Magnetron sputtering method in the preparation of VO₂ thin films on glass substrate structure and performance[J]. Func Mater, 2010, 41(5): 797–799.

黄维刚, 王 燕. 磁控溅射法在玻璃基片制备 VO。薄膜的结构与性能[J]. 功能材料, 2010, 41(5): 797-799.

- 16 Chen Sihai, Ma Hong, Wang Shuangbao. Vanadium oxide thin films deposited on silicon dioxide buffer layers by magnetron sputtering[J]. Thin Solid Films, 2006, 497(1-2): 267-269.
- 17 Cui Jingzhong, Da Daoan, Qiu Jiawen. Research of vanadium dioxide thin films doped W eposited by double target magnetron sputtering[J]. Vacuum and Cryogenics, 1999, 5(2): 77–80.

崔敬忠,达道安,邱家稳. 双靶磁控溅射制备掺W氧化钒薄膜的研究[J]. 真空与低温, 1999, 5(2): 77-80.

18 Liu Xiang, Cui Jingzhong, Liang Yaoting, *et al.*. Preparation and analysis of VO₂ thin films doped W[J]. Vacuum and Cryogenics, 2004, 10(2): 85–88.

刘 向,崔敬忠,梁耀廷,等. 掺钨二氧化钒薄膜的制备与分析[J]. 真空与低温, 2004, 10(2): 85-88.

- 19 B Felde, W Niessner, D Schalch, et al.. Plasmon excitation in vanadium dioxide films[J]. Thin Solid Films, 1997, 305 (1-2): 61-65.
- 20 Yoon Y S, Kim J S, Choi S H. Structure and electrochemical properties of vanadium oxide thin films grown by d.c and r.f Reactive Sputtering at room Temperature[J]. Thin Solid Films, 2005, 460(1–2): 41–47.
- 21 Du Shan, Huang Meidong, Liu Chunwei, *et al.*. Influence of gas flow ratio of oxygen and argon on structure and optical properties of sputtered vanadium dioxide thin films[J]. Surface Technology, 2013, 42(4): 24–27.

杜 姗,黄美东,刘春伟,等.氧氩流量比对溅射氧化钒薄膜结构和光学性能的影响[J].表面技术,2013,42(4):24-27.

22 Mashi Linan. Thin film Preparation and Technology Foundation[M]. Beijing: Chemical Engineering Press, 2009. 216–217.

麻蒔立男. 薄膜制备技术基础[M]. 北京: 化学工业出版社, 2009. 216-217.

23 Wang Lixia, Li Jianping, He Xiuli, *et al.*. Research on VO₂ thin films preparation and its performance in low temperature[J]. Acta Physica Sinica, 2006, 55(6): 2846–2851.

王丽霞,李建平,何秀丽,等. 二氧化钒薄膜的低温制备及其性能研究[J]. 物理学报, 2006, 55(6): 2846-2851.

24 Pan Jinsheng, Tong Jianmin, Tian Minbo. Material Science Foundation[M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2004.415.

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.

- 25 Fang Guojia, Liu Zuli, Wang Youqing, *et al.*. Structure analysis on V₂O₆/Si thin films of c axis orientation prepared by high pulse scanning (PLD)[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2001, 29(1): 13-17. 方国家, 刘祖黎, 王又青, 等. 脉冲准分子激光扫描沉积(PLD)高 c 轴取向 V₂O₅/Si 薄膜及结构分析[J]. 硅酸盐学报, 2001, 29(1): 13-17.
- 26 Liu Fengju, Yu Zhiming, Chen Shuang, et al.. Preparation of vanadium oxide thin films by reactive magnetron sputtering[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2008, 37(12): 2221–2224.

刘风举,余志明,陈 爽,等.反应磁控溅射法制备氧化钒薄膜[J].稀有金属材料与工程,2008,37(12):2221-2224.

- 27 Zhang Hui, Liu Yingshu, Liu Wenhai, *et al.*. Influences of substrate temperature and oxygen partial pressure on vanadium dioxide thin films prepared by magnetron sputtering[J]. Acta Physica Sinica, 2007, 56(12): 7255–7260.
 张辉, 刘应书, 刘文海, 等. 基片温度与氧分压对磁控溅射制备氧化钒薄膜的影响[J]. 物理学报, 2007, 56(12): 7255–7260.
- 28 Yang Lieyu, Guan Wenduo, Gu Zhuoming, et al.. Material Surface Thin Film and Technology [M]. Beijing: People's Communications Press, 1994. 136–138.

杨烈宇,关文铎,顾卓明,等.材料表面薄膜技术[M].北京:人民交通出版社,1994.136-138.

29 W H Zachariasen. Theory of X-ray Diffraction in Crystals[M]. Beijing: Oversea Publishing House, 2004. 175–176.