

掺钨氧化钒薄膜的制备及研究

龙航宇^{1,2}, 余志明^{1,2}, 陈爽^{1,2}, 魏秋平^{1,2}, 刘学璋^{1,2}

(1. 中南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410083; 2. 有色金属材料科学与工程教育部重点实验室, 长沙 410083)

摘要: 采用复合靶磁控溅射法在 SiO₂ 玻璃、普通玻璃和 Si(100)上沉积氧化钒薄膜, 然后对其进行真空退火。分别利用 X 射线衍射、原子力显微镜、紫外可见分光光度计和红外光谱仪分析样品的物相、表面形貌和光透过率。结果表明: 500 °C 下退火 1 h, SiO₂ 玻璃衬底上沉积 40 min 的薄膜主要物相为 VO₂ 和 V₂O₅, 退火时间延长到 2 h, 薄膜主要物相为 VO₂, 薄膜晶粒尺寸均匀, 晶粒大小约为 100 nm; Si(100)上沉积 40 min 的薄膜在 500 °C 下退火 2 h 后, 物相为低于+4 价的钒氧化物; 掺钨后薄膜可见光和红外光的透过率都有提高。

关键词: 磁控溅射; 掺钨; VO₂

中图分类号: TG146.4

文献标识码: A

文章编号: 1007-9289(2009)05-0031-05

Preparation and Investigation of W-doped Vanadium Oxide Thin Film

LONG Hang-yu^{1,2}, YU Zhi-ming^{1,2}, CHEN Shuang^{1,2}, WEI Qiu-ping^{1,2}, LIU Xue-zhang^{1,2}

(1. School of Material Science and Engineering, Central South University, Changsha, 410083; 2. Key Laboratory for Nonferrous Materials Science and Engineering of Ministry of Education, Changsha, 410083)

Abstract: The thin films of tungsten doped vanadium oxides were deposited on SiO₂ glass, float glass and Si(100) by direct current reactive magnetron sputtering and then annealed in vacuum. The phase composition, surface morphology and transmittance were detected by X-ray diffractometer, atomic force microscopy and infrared spectrometer as well as ultraviolet visible spectrophotometer, respectively. The results show that, with the sputtering time of 40min the films on SiO₂ glass mainly change into VO₂ and V₂O₅ under 500°C for 1 hour. When the vacuum annealing time increased to 2 h, the films mainly change into VO₂ and the size of grains are about 100nm. Under 500°C for 2 h, the films with the sputtering time of 40min on Si(100) were vanadium oxides with low-valences. The infrared transmittance of the W-doped VO₂ films increase as the visible light transmittance did.

Key words: magnetron sputtering; tungsten doped; VO₂

0 引言

VO₂ 在 68°C 左右发生低温单斜相(半导体态)到高温四方相(金属态)的转变, 相变过程中电导率和光透过率(尤为红外波段光学透过率)发生突变^[1]。基于这一特性, VO₂ 薄膜在红外探测、非制冷红外成像、光电开关和智能窗等领域有广阔的应用前景^[2-4]。但是, 由于 VO₂ 相变温度高于室温, 大大地限制了其应用。因此, 降低 VO₂ 薄膜的相变温度成为研究的热点。从上世纪 80 年代开始对 VO₂ 掺杂

的研究表明, 掺杂能明显改变二氧化钒结构的相变温度。P.Jin 等人用双靶^[5]以及高能离子注入的方法对 VO₂ 薄膜作 W 掺杂^[6], Christopher S, Blackman 等人用气相沉积的方法掺 W^[7], Yan Jiazhen 等人用溶胶-凝胶(sol-gel)方法作 Mo、W、Co^[8]掺杂, F.Beteille 等人用醇盐实现了 Ti 掺杂, 还有用 sol-gel 方法作 Nb、Ti 等掺杂的研究^[9]。反应溅射掺杂所获得的薄膜致密, 与基体结合性好, 但是制备氧化钒薄膜的窗口条件太窄, 难以获得高纯的氧化钒结构。离子注入可以很好控制掺入量, 但是难以大面积应用, 而且只能制备较薄的掺杂氧化钒薄膜。化学气相沉积虽然能够制备大面积掺杂氧化钒薄膜,

收稿日期: 2009-05-22; 修回日期: 2009-06-08

作者简介: 龙航宇(1985—), 男(汉), 湖南资兴市人, 硕士生。

但是其引入的气体具有毒性,因而有一定的危险性,一般的实验室无法使用。sol-gel 方法能比较精确地控制掺杂量保证掺杂的均匀性,但是薄膜疏松不致密。已有的研究表明在 VO_2 薄膜中掺杂金属元素,能够明显降低其相变温度^[10-11]。其中掺钨以降低 VO_2 薄膜的相变温度是最有效的,而且 W 的含量与相变温度改变量有明确的线性关系^[5]。综上所述,结合实验室条件,采用磁控溅射沉积掺钨氧化钒薄膜,研究了溅射和真空退火工艺对薄膜的相组织,显微组织及其透过率的影响。

1 试验方法

试验采用贴钨复合靶沉积掺钨的氧化钒薄膜。然后真空退火制备 VO_2 薄膜。如图 1 所示,把与钒靶相同直径的钨片切割成图中的形状,使钨靶与钒靶机械结合,制成复合靶。该方式不用破坏钒靶,而且很容易改变钨的掺杂量,缺点是钒靶和钨片机械结合,电阻过大,在溅射过程中功率不稳定且难以大功率溅射。此外,钨的分布均匀程度通过基体自转优化。



切片法

图1 复合靶结构示意图

Fig.1 Constraction of composite target

试验溅射设备为沈阳中科仪生产的 CSU-5001 型多功能磁控溅射仪,溅射室极限真空度为 8×10^{-4} Pa。溅射气体和反应气体分别为纯度 99.999 % 的 Ar 和 O_2 , Ar、 O_2 总压和总流量分别为 2.2 Pa 和 15 sccm (standard cubic centimeter per minute), 氧气体积百分比为 25 %; 衬底为 SiO_2 玻璃、普通玻璃和单晶 Si(100), 沉积前衬底经过丙酮浸泡 5 min 后放到蒸馏水中超声波清洗 15 min; 沉积薄膜前用氩气预溅射靶材 5 分钟以去除靶面的污染物, 沉积时间为 40 min。沉积的薄膜样品石英管真空封装, 真空

度为 0.02 Pa, 在 500 °C 下分别退火 1 h、2 h 和 3 h。

采用 DMAX-2250 X 射线衍射仪对薄膜进行物相分析。采用俄罗斯 NTMDT 公司出产的 Solver P47 多模式扫描探针显微镜(原子力显微镜)观察薄膜样品的表面形貌。采用 AVATAR 傅立叶红外光谱仪测试掺钨前后薄膜的红外透过率, 波数范围为 $500 \text{ cm}^{-1} \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ 。采用北京普析通用公司的 TU-1800 紫外可见分光光度计测试波长范围为 300 nm~1000 nm 薄膜的透过率。

2 结果与讨论

2.1 掺杂对溅射薄膜的影响

图 2 是氧气体积百分比为 25 %, 溅射功率 150 W, 沉积时间 40 min, SiO_2 玻璃衬底上制备的未掺钨和掺钨的氧化钒薄膜的 XRD 图谱。由图可知未掺钨的氧化钒薄膜的成分为 V_2O_5 , 同时 XRD 图中有一个较大的漫衍射峰, 是由非晶玻璃衍射造成的^[12]; 而掺钨后氧化钒薄膜的 XRD 图谱显示只有一个漫衍射峰, 没有任何其它物相的衍射峰, 表明薄膜为非晶态。薄膜结晶性能主要受薄膜表层吸附原子面扩散的影响, 当表面迁移率很小, 吸附原子只能凝聚在其撞击衬底的位置附近, 原子呈随机排布, 沉积的薄膜即为非晶体^[13]。

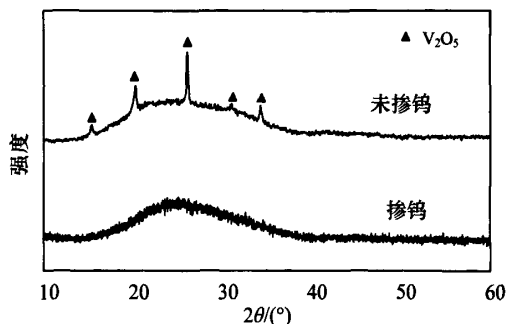


图2 未掺钨和掺钨薄膜的 XRD 图谱

Fig.2 X-ray diffraction patterns of films with and without W doped

图 3 是图 2 中的薄膜样品在 500 °C 下退火 2 h 后的 XRD 图谱。由图可知, 未掺钨时薄膜的 XRD 图中出现 VO_2 、 V_3O_7 和 V_2O_5 的衍射峰, 衍射峰强度大, 峰型尖锐, 薄膜中物相主要为 VO_2 和 V_3O_7 。掺钨后薄膜 XRD 图主要是 VO_2 衍射峰, 同时含有少量的 V_4O_7 和 $\text{VO}_{1.27}$ 。衍射峰强度和数量都比未掺钨时减小, 结晶性较差。

图 4 是沉积时间 40 min 真空退火前后 SiO₂ 玻璃衬底上掺钨氧化钒薄膜的表面形貌, 它们的均方根粗糙度分别为 10.985 nm 和 3.713 nm, 退火后薄膜粗糙度明显下降, 这是因为高温下原子容易迁移和扩散, 这样尖锐处被削平, 孔洞被填充, 粗糙度自然下降。由图 4(a)可以看出, 退火前薄膜的晶粒尺寸十分不均匀, 最大的晶粒约 300~400 nm, 而较小的约 100 nm; 退火后, 图 4(b)所示, 晶粒尺寸均匀, 晶粒大小约为 100 nm。

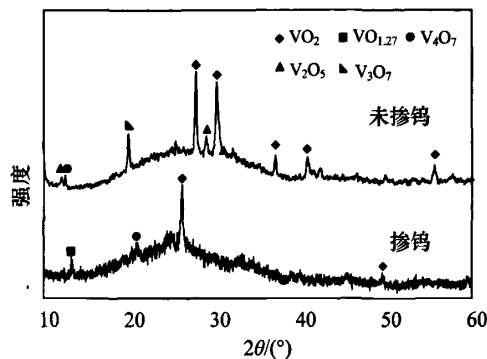


图 3 未掺钨和掺钨薄膜真空退火后的 XRD 图谱
Fig.3 X-ray diffraction patterns of films with and without W doped annealed under 500℃ for 2 hours

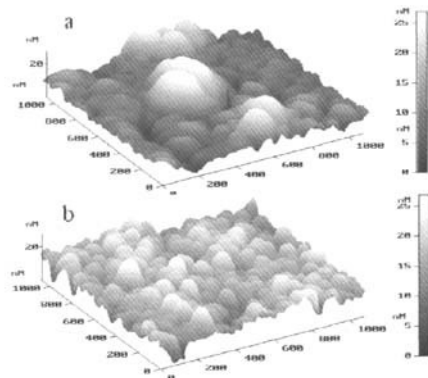


图 4 SiO₂ 玻璃衬底上沉积薄膜的表面形貌 (a)退火前 (b)退火后
Fig.4 morphology of films on SiO₂ glass before (a) and after annealing (b)

2.2 真空退火时间对溅射薄膜物相的影响

图 5 是沉积 40 min 时 SiO₂ 玻璃衬底上掺钨氧化钒薄膜石英管封装后在 500 ℃下退火 1 h、2 h 和 3 h 后所得样品的 XRD 图。由图可知, 退火 1 h 后

薄膜的 XRD 图主要衍射峰为 VO₂ 和 V₂O₅, 同时出现微弱 V₆O₁₁ 的衍射峰, 说明薄膜的主要物相为 VO₂ 和 V₂O₅; 随着退火时间的延长, V₂O₅ 的衍射峰消失, VO₂ 衍射峰强度变大, 同时出现较低价态的钒氧化物衍射峰, 薄膜的物相主要为 VO₂, 说明随着退火时间延长 O 从薄膜中析出, O/V 的比例下降, 钒的价态也随之降低^[14]; 500 ℃下真空退火 3 h 后出现了微弱的 V₂O₃ 衍射峰, 而 VO₂ 的衍射峰强度和数量都有所增加, 但退火时间延长到 3 h 时, 已经消失的 V₂O₅ 衍射峰反而再次出现, 且衍射峰强度较大。这是因为 SiO₂ 玻璃表面迁移的氧原子密度大于硅原子的密度, 在外表面, 氧原子占优势, 特别是最外分子层氧把硅屏蔽, 硅在后面, 氧在前面^[14]。退火时间过长, SiO₂ 玻璃衬底中的氧原子扩散到了薄膜表面, 与钒原子重新形成了高价的 V₂O₅ 物相。此外, 随着热处理时间的延长, 各晶面衍射峰强度提高、半峰高宽度减小, 表明晶体不断长大。通过最高衍射峰的半峰宽, 由 Scherrer 公式估算样品的晶粒尺度^[15]:

$$L=0.89\lambda/(\Delta2\theta\cos\theta)$$

公式中 L 为晶粒尺寸, λ 为 X 射线波长(取 $\lambda=0.15405$ nm), $\Delta2\theta$ 尺寸效应产生的附加宽度, 近似为半峰宽, θ 为布拉格角。晶粒尺度如表 1 所示, 500 ℃下退火时间由 1 h 增加到 3 h, VO₂ 晶粒尺寸由约 38.5 nm 增大到约 61.1 nm, 说明随退火时间延长, VO₂ 晶粒不断长大。

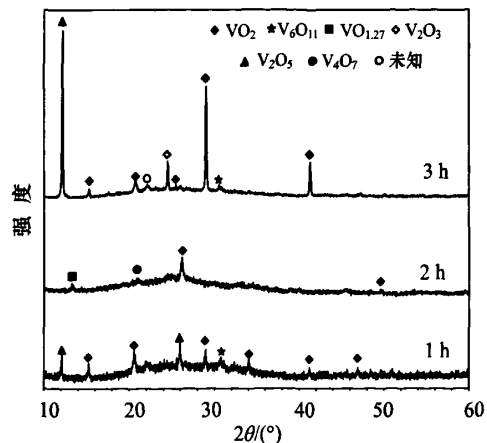


图 5 SiO₂ 玻璃上薄膜 500 ℃退火不同时间 XRD 图谱
Fig.5 X-ray diffraction patterns of films deposited on SiO₂ glass annealed under 500 ℃ for different hours

表 1 薄膜退火后的晶粒尺寸 /nm

Table 1 Grain size of thin films after annealing		
退火时间	V ₂ O ₅	VO ₂
1 h	56.0	38.5
2 h		41.7
3 h	65.3	61.1

2.3 衬底材料对溅射薄膜物相的影响

图 6 是普通玻璃、SiO₂ 玻璃和单晶 Si(100)衬底上沉积 40 min 掺钨氧化钒薄膜在 500 °C 下退火 2 h 后的 XRD 图。从图中可以看出，在普通玻璃衬底上薄膜的 XRD 图中出现 VO₂ 和 V₆O₁₁ 的衍射峰，同时出现微弱的 V₂O₅ 衍射峰，薄膜中物相主要为 VO₂ 和 V₆O₁₁，同时含有少量的 V₂O₅；SiO₂ 玻璃衬底上掺钨氧化钒薄膜 XRD 图上出现了 VO₂ 和一些微弱的低于+4 价的钒氧化物的衍射峰，薄膜的物相主要为 VO₂；Si(100)衬底上掺钨氧化钒薄膜 XRD 图上出现了 V₄O₇ 和 V₂O₃ 的衍射峰，且 V₄O₇ 表现出很强的择优取向。由上述可知玻璃衬底上掺钨氧化钒薄膜的相成分较复杂，既有高于+4 价的钒原子也有低于+4 价的钒原子，但各个相的衍射峰强度都较弱，结晶较差。而 SiO₂ 玻璃和 Si(100)衬底上薄膜的主要物相比较单一，主要衍射峰强度较大，结晶性能较好。

这是因为普通玻璃表面存在很多微裂纹，有利于形核但不利于晶粒长大，所以普通玻璃衬底上薄膜的结晶性能明显劣于单晶 Si。表面粗糙易于衬底上的非均匀形核，成核长大的驱动力来自固相自由能比气相自由能低，但晶核的表面和界面能使自由能升高。此外，根据异质外延晶体生长理论，晶粒在衬底上形核生长要受到表面能和界面应变能的控制^[2]。玻璃衬底为非晶态，钒氧化物与其几乎不存在匹配关系，晶体形核主要受表面能的控制，各种晶粒都可能形核生长，所以玻璃衬底上薄膜的物相复杂，结晶性能差，在 XRD 图上表现为较弱的衍射峰。Si(100)面原子排列有序，膜基界面处因晶格匹配而产生应变能，这部分能量阻碍晶体形核。如果钒氧化物晶面与 Si(100)面匹配较差，界面应变能大，形核困难无法生长，而有些钒氧化物某些晶面与 Si(100)面匹配较好，界面能小，其晶核大量生成并长大，长大后的晶粒具有择优取向。由 JADE 软件分析知图 6 中 Si(100)上薄膜的 V₄O₇ 取向晶面

为(003)。V₄O₇ 的点阵常数为 a=0.5509 nm，b=0.7008 nm，c=12.258 nm^[16]，单晶 Si 的点阵常数为 a=b=c=0.5431 nm，垂直 c 轴方向上的点阵匹配度分别以共格和半共格的方式匹配^[17]，界面应变能较小，所以 Si(100)上可以形成 V₄O₇ 晶核，晶核最终长大成具有(003)取向的晶粒。

在不同衬底的 XRD 图上均没有出现氧化钨的衍射峰，说明钨原子不是以化合物的形式与氧化钒形成混合物，而是以固溶体的形式存在氧化钒的晶格中。

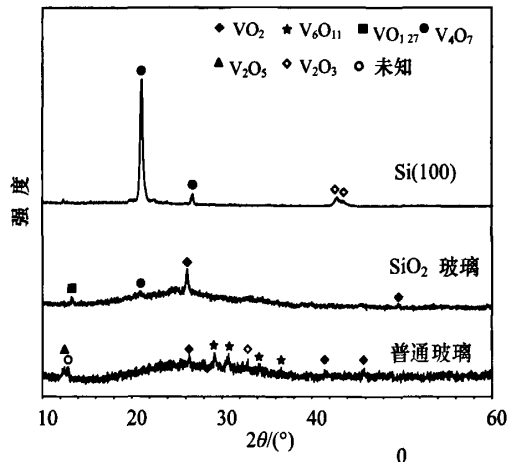


图 6 不同衬底上沉积掺钨 VO_x 薄膜的 XRD 图谱
Fig.6 X-ray diffraction patterns of W-doped VO_x thin films deposited on different substrates

2.4 薄膜的光透过程

图 7 是玻璃基体上未掺钨和掺钨薄膜 500 °C 退火 2 h 可见光透过程，未掺钨时 VO₂ 薄膜为深蓝黑色，对波长范围 300 nm~1000 nm 可见光的透过程

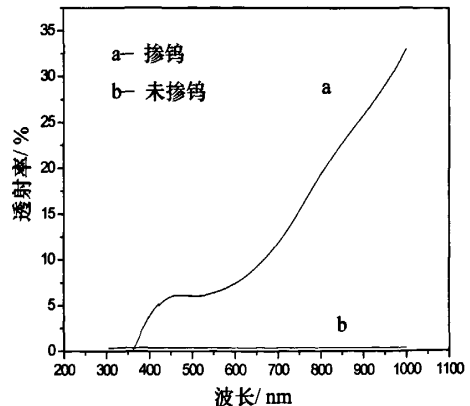


图 7 薄膜的可见光透过程
Fig.7 Visible light transmittance of films

率几乎为0,而掺钨后,薄膜可见光的透过率明显提高,透过范围约为7%~32%。图8是500℃退火2h后未掺钨和掺钨薄膜的红外透过率,由图可知,掺钨后薄膜的红外透过率略有提高。光透过率的提高可能是因为钨进入VO₂的晶格内部,从而改变能带结构。

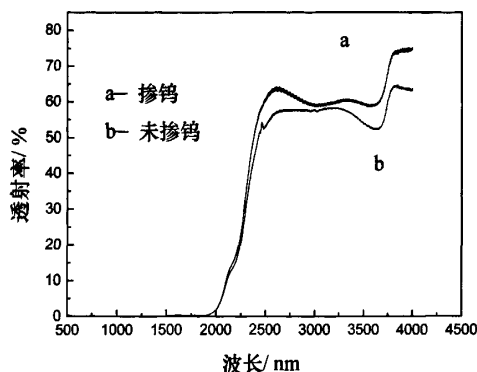


图8 薄膜的红外透过率

Fig.8 infrared transmittance of films

3 结论

(1) SiO₂玻璃上掺钨氧化钒薄膜500℃下真空退火,随着退火时间从1h延长到2h,薄膜主要物相由V₂O₅转变为VO₂;退火后薄膜的均方根粗糙度减小,晶粒尺寸均匀,晶粒大小约为100nm。

(2) 真空退火后,单晶Si(100)衬底上薄膜的结晶性能最好, SiO₂玻璃和普通玻璃较差。

(3) 掺钨后薄膜红外和可见光的透过率都有所提高。

参考文献:

- [1] 刘艳辉, 孟亮, 张秀娟. 薄膜生长基底对FeS₂晶体取向的影响[J]. 材料研究学报, 2004, 18(14): 373.
- [2] 袁宁一, 李金华, 林成鲁. 氧化钒薄膜的结构、性能及制备技术的相关性[J]. 功能材料, 2001, 32(6): 572.
- [3] Kivaisi R T, Samiji M. Optical and electrical properties of vanadium dioxide films prepared under optimized RF sputtering conditions [J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 1999, 57(2): 141.
- [4] 王银玲, 李美成, 赵连成. 磁控溅射氧化钒薄膜的相成分及电阻-温度特性 [J]. 稀有金属材料与工程, 2005, 18(4): 1077-1080.
- [5] Ping Jin, Sakae Tanemura. Relationship between Transition and x in V_{1-x}W_xO₂ films deposited by dual-target magnetron sputtering [J]. Japanese Journal of Applied Physics, 1995(34): 2459-2460.
- [6] Jin P, Nakao S, Tanemura S. High-energy W ion implantation into VO₂ thin [J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 1998, (14): 419.
- [7] Christopher S, Blackman C, Piccirillo, et al. Atmospheric pressure chemical vapour deposition of thermochromic tungsten doped vanadium dioxide thin films for use in architectural glazing [J]. Thin Solid Film, 2009(517): 4565-4570.
- [8] Yan Jiazhen, Zhang Yue, Huang Wanxia, Tu Mingjin. Effect of Mo-W-Co-doping on semiconductor-metal phase transition temperature of vanadium dioxide film [J]. Thin Solid Film, 2008(516): 8554-8558.
- [9] 谢建生, 李金华, 袁宁一, 等. 用掺杂方法改变VO₂多晶薄膜相变温度研究 [J]. 江苏工业学院学报, 2005, 17(3): 1-5.
- [10] 尚东, 林理彬, 何捷, 等. 特型二氧化钒薄膜的制备及电阻温度系数的研究 [J]. 四川大学学报(自然科学版). 2005, 42(3): 523.
- [11] Joyeeta Nag, R F Haglund Jr. Synthesis of vanadium dioxide thin films and nanoparticles [J]. Journal of Physics. 20(26): 9.
- [12] 陈爽, 余志明, 刘凤举, 等. 磁控溅射氧化钒薄膜相组成及性能 [J]. 中国有色金属学报, 2008, 18(12): 2197.
- [13] 戴道生, 韩汝琪. 非晶态物理 [M]. 电子工业出版社, 1989, 3: 560-562.
- [14] 王静, 何捷, 刘中华. 关于退火温度对VO₂薄膜制备及其电学性质影响的研究 [J]. 2006, 43(2): 365.
- [15] Wang cheng-yu, TAO Ying. Surface Treated Technology of Glass [M]. Beijing, Chemical Industry Press, 2004: 79.
- [16] 刘凤举, 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): 2223-2224.
- [17] Marezio M, McWhan D B, Dernier P D, et al. Structural aspects of the metal-insulator transition in V₄O₇ [J]. Journal of Solid State Chemistry, 1973, 6(3), 422.
- [18] 潘金生, 全健民, 田民波. 材料科学基础 [M]. 清华大学出版社. 2004: 415.

作者地址: 长沙市中南大学材料学院 410083
Tel: (0731) 88830335(余志明), 134 8731 9284
E-mail: zhiming@mail.csu.edu.cn

作者: 龙航宇, 余志明, 陈爽, 魏秋平, 刘学璋, LONG Hang-yu, YU Zhi-ming, CHEN Shuang, WEI Qiu-ping, LIU Xue-zhang
作者单位: 中南大学, 材料科学与工程学院, 长沙, 410083; 有色金属材料科学与工程教育部重点实验室, 长沙, 410083
刊名: 中国表面工程  
英文刊名: CHINA SURFACE ENGINEERING
年, 卷(期): 2009, 22 (5)

参考文献(18条)

1. Joyeeta Nag; R F Haglund Jr [Synthesis of vanadium dioxide thin films and nanoparticles](#)
2. 尚东; 林理彬; 何捷 [特型二氧化钒薄膜的制备及电阻温度系数的研究](#) [期刊论文] - [四川大学学报\(自然科学版\)](#) 2005 (03)
3. 刘艳辉; 孟亮; 张秀娟 [薄膜生长基底对FeS₂晶体取向的影响](#) [期刊论文] - [材料研究学报](#) 2004 (14)
4. 谢建生; 李金华; 袁宁一 [用掺杂方法改变VO₂多晶薄膜相变温度研究](#) [期刊论文] - [江苏工业学院学报](#) 2005 (03)
5. Yan Jiazhen; Zhang Yue; Huang Wanxia; Tu Mingjin [Effect of Mo-W-Co-doping on semiconductor-metal phase transition temperature of vanadium dioxide film](#) 2008 (516)
6. Christopher S; Blackman C; Piccirillo [Atmospheric pressure chemical vapour deposition of thermochromic tungsten doped vanadium dioxide thin films for use in architectural glazing](#) 2009 (517)
7. Jin P; Nakao S; Tanemura S [High-energy W ion implantation into VO₂ thin](#) 1998 (14)
8. Ping Jin; Sakae Tanemura [Relationship between Transition and x in V_{1-x}W_xO₂ films deposited by dual-target magnetron sputtering](#) 1995 (34)
9. 王银玲; 李美成; 赵连成 [磁控溅射氧化钒薄膜的相成分及电阻-温度特性](#) [期刊论文] - [稀有金属材料与工程](#) 2005 (04)
10. Kivaisi R T; Samiji M [Optical and electrical proper-ties of vanadium dioxide films prepared under optimized RF sputtering conditions](#) 1999 (02)
11. 袁宁一; 李金华; 林成鲁 [氧化钒薄膜的结构、性能及制备技术的相关性](#) [期刊论文] - [功能材料](#) 2001 (06)
12. 潘金生; 全健民; 田民波 [材料科学基础](#) 2004
13. Marezio M; McWhan D B; Dernier P D [Structural aspects of the metal-insulator transition in V₄₀7](#) [外文期刊] 1973 (03)
14. 刘凤举; 余志明; 陈爽 [反应磁控溅射法制备氧化钒薄膜](#) [期刊论文] - [稀有金属材料与工程](#) 2008 (12)
15. Wang cheng-yu; TA0 Ying [Surface Treated Technology of Glass](#) 2004
16. 王静; 何捷; 刘中华 [关于退火温度对VO₂薄膜制备及其电学性质影响的研究](#) [期刊论文] - [四川大学学报\(自然科学版\)](#) 2006 (02)
17. 戴道生; 韩汝琪 [非晶态物理](#) 1989
18. 陈爽; 余志明; 刘凤举 [磁控溅射氧化钒薄膜相组成及性能](#) [期刊论文] - [中国有色金属学报](#) 2008 (12)