反应磁控溅射法制备氧化钒薄膜

刘凤举,余志明,陈 爽,方 梅

(中南大学 有色金属材料科学与工程教育部重点实验室, 湖南 长沙 410083)

摘 要:采用反应磁控溅射加真空退火分别在玻璃和 Si(100)基底上制备氧化钒薄膜,利用 X 射线衍射和原子力显微镜分析其物相和表面形貌。结果表明:氧气体积分数低于 15%时,玻璃上薄膜为低价钒氧化物,Si(100)上薄膜为 V₂O₅(001) 织构和 V₂O₃(104)织构,高于 20%时两基底上薄膜均为 V₂O₅;玻璃上 V₂O₅薄膜 500 ℃下退火 3 h 生成 VO₂,退火后薄膜粗糙度明显下降;Si(100)上 V₂O₅薄膜 500 ℃下退火 2 h 生成 V₂O₃(104)织构,退火后薄膜粗糙度变化不大。

关键词:反应磁控溅射;真空退火; V₂O₃; VO₂; V₂O₅

中图法分类号: TG 146.4 ⁺ 13	文献标识码: A	文章编号: 1002-185X(2008)12-2221-05

钒的氧化物具有典型的热致相变特性,尤其是 V2O5、VO2和V2O3,相变温度分别为530、341和160~ 170 K, 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^[1~3]。但钒的氧化物 体系十分复杂,有 V_mO, V_mO_{m-1}, V_mO_{m+1}, V_mO_{2m+1} 和 V_mO_{2m-1}(m=1, 2, 3...) 5 个系列 13 种不同的物相, 各种物相的晶体结构和性能有很大差异,而且由于相 变时伴随体积变化, 块体相变后变成粉末, 在实际中 很难得到应用。一般需要制成薄膜,利用二维材料在 第三维释放相变应力维持其相变前后的稳定性。目前 制备薄膜的主要方法有磁控溅射法^[4],真空蒸发法^[5], 溶胶-凝胶法^[6]和脉冲激光沉积法^[7]等。不同的制备方 法和退火处理对薄膜的物相影响很大。磁控溅射法沉 积氧化钒(以下简称 VO_x)薄膜工艺容易控制,薄膜质 量较高,特别是采用金属钒作溅射靶时,可以方便地 获得各种 VOx 多晶薄膜,已成为制备 VOx 薄膜的主要 方法。本实验采用磁控溅射法制备 VO_x 薄膜, 着重研 究了玻璃和 Si(100)作为基底时,氧气体积分数(以下 简称 Po₂)和退火条件对 VO_x 薄膜物相的影响,并讨论 了其中的机制。

1 实 验

本实验采用直流反应磁控溅射法制备VO_x薄膜。 设备为沈阳中科仪生产的CSU-5001型多功能磁控溅 射仪,其极限真空度为8×10⁴Pa。溅射气体和反应气 体分别为纯度99.999%的Ar和O₂,Ar+O₂总压和总流量 分别为2.0 Pa和15 mL/min,通过改变Ar和O₂的流量比 来改变氧气体积分数Po₂,Po₂分别设置为8%、10%、 15%、20%和25%; 靶材为纯度99.95%金属钒,尺寸为 *φ*60 mm×3 mm, 靶到基底的距离为70 mm; 基底分别 为普通玻璃和Si(100),基底经过丙酮浸泡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 min以去除靶面的污染物,溅射功率和薄膜沉 积时间分别为200 W和30 min。Po₂=25%下沉积的VO_x 薄膜用石英管真空封装,极限真空度为0.02 Pa,然后 在普通电阻炉中500 ℃下退火,退火时间分别为1、2、 3和4 h。

采用 DMAX-2250 X 射线衍射仪对薄膜进行物相分析,入射 X 射线选用 Cu Kα线。采用俄罗斯 NTMDT 公司生产的 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。

2 结果与讨论

2.1 氧气体积分数对薄膜物相的影响

图 1 是 Po₂=8%、10%、15%、20%和 25%时玻璃 基底上薄膜的 XRD 谱图。从图 1 中可以看出, Po₂=8% 和 10%时,薄膜的 XRD 表现为一个大的"馒头"峰 和一些微弱的低价钒氧化物的衍射峰,"馒头"峰是由 非晶玻璃衍射造成的;随着 Po₂ 增大到 15%, XRD 谱 图出现 V₂O₅和 VO₂的衍射峰,同时出现微弱的 V₃O₅ 衍射峰,薄膜中物相主要为 V₂O₅和 VO₂;当 Po₂增大 到 20%和 25%时,XRD 谱图上只有 V₂O₅的衍射峰, 薄膜的物相只有 V₂O₅。

图 2 为 Po₂=8%、10%、15%、20%和 25%时 Si(100) 基底上薄膜的 XRD 谱图。Po₂=8%和 10%, XRD 谱图 上就出现了 V₂O₅和 V₂O₃的衍射峰,表现出很强的择

收到初稿日期: 2007-12-20; 收到修改稿日期: 2008-09-23

作者简介: 刘凤举, 男, 1984 年生, 硕士生, 中南大学材料科学与工程学院, 湖南 长沙 410083, 电话: 0731-8830335, E-mail: lfj.183@163.com

稀有金属材料与工程



图 1 不同 Po₂下玻璃基底上 VO_x 薄膜的 X 射线衍射谱 Fig.1 X-ray diffraction patterns of VO_x thin films deposited on glass with different oxygen volume percent

优取向,当 Po₂=15%时,V₂O₅和V₂O₃择优取向更为 明显,Si(100)基底上容易生成V₂O₅织构和V₂O₃织构。 随着 Po₂增大到 20%和 25%时,薄膜物相变为单一的 V₂O₅,而且不存在明显的择优取向。

根据异质外延晶体生长理论,晶粒在基体上形核 生长要受到表面能和界面应变能的控制^[8]。玻璃基底 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。 Po2 较低时, 钒可生成不同价态的氧化物, 这些氧化 物在玻璃上都能形核生长,所以玻璃基底上薄膜的物 相复杂,结晶性能差,在 XRD 谱图上表现为很多弱 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 2 中 Po₂=15%下,Si(100)上薄膜的 V₂O₅和 V₂O₃ 取向晶面分别为(001)和(104)。V2O5 的(001)面呈层状 分布, 层与层之间靠范德瓦尔斯力结合, (001)面的比 表面自由能很低,很容易形核。V2O3的(104)面钒原子 和 Si(100)面硅原子分别以 0.495 nm×3.69 nm 和 0.384 $nm \times 0.384$ nm 矩形排列,两个垂直方向上的失配度 δ 分别为 4%和 21.7%。一般认为|δ|<5%为完全共格, |δ|=5%~25%为半共格, |δ|>25%为完全失去匹配^[8], Si和V在两个垂直方向上分别以共格和半共格的方式 匹配,界面应变能较小,所以Si(100)上可以形成V2O3 晶核,晶核最终长大成具有(104)取向的晶粒。但随着



图 2 不同 Po₂下 Si(100)基底上沉积 VO_x薄膜的 X 射线衍射谱 Fig.2 X-ray diffraction patterns of VO_x thin films deposited on Si(100)with different oxygen volume percent

Po2增大到 20%和 25%,生成的 V2O5不具有择优取向。 这是因为在低 Po2下,只有部分钒原子在飞行过程中 被氧化为 V2O5, V2O5微粒的供给不足以维持 V2O5在 Si(100)上的生长,即受生长界面扩散控制,能量较高 的面因生长较快而消失,能量较低的面生长较慢而保 留下来,形成取向晶面。但随着 Po2的增大,钒原子 全部被氧化为 V2O5, V2O5生长不足以全部消耗 V2O5 微粒供给,V2O5微粒供给充足,即受界面生长控制, V2O5各个晶面都能快速生长,最终择优取向消失。

2.2 真空退火对薄膜物相的影响

图3是Po2=25%下玻璃基底上V2O5薄膜石英管封 装后在500 ℃下退火1、2、3和4 h后所得样品的XRD 图谱。由图3可知,退火1 h后薄膜的XRD图谱主要衍 射峰仍为V2O5,同时出现微弱的VO2衍射峰,说明薄 膜的主要物相仍为V2O5,同时出现了少量VO2;随着 退火时间的延长, V2O5的衍射峰减弱, VO2衍射峰增 强,500 ℃下真空退火3h后VO2的衍射峰已经非常强, V₂O₅衍射峰很微弱。说明随着退火时间延长薄膜的物 相由V2O5变为VO2。但退火时间延长到4 h, VO2衍射 峰反而消失,只有一些微弱的衍射峰。说明退火时间 过长薄膜物相变为低价态钒氧化物。图4是Po2=25%下 Si(100)基底上V2O5薄膜石英管封装后在500 ℃退火1 和2 h的XRD谱图。与玻璃上薄膜不同,退火1 h就出 现了较强的V2O3衍射峰,同时存在V2O5和VO2的衍射 峰,说明Si(100)上的薄膜更容易生成低价态钒氧化物; 退火时间延长到2h, V₂O₃衍射峰非常尖锐, 表现出织 构特性, JADE软件分析其取向晶面为(104), 与上述 V₂O₃的择优取向面一致。



图 3 玻璃基底上 V2O5 薄膜 500 ℃真空退火后 X 射线衍射谱





图 4 Si(100)基底上 V₂O₅ 薄膜 500 ℃真空退火后 X 射线衍射谱 Fig.4 X-ray diffraction patterns of V₂O₅ thin films deposited on silicon (100) annealed at 500 ℃ in vacuum

 V_2O_5 热分解生成 VO_2 的反应方程式为: $V_2O_5 = 2VO_2 + 0.5O_2 + \Delta G_T^{\theta}$ 温度为T时平衡分解压为: $P_{O_2} = \exp(-2\Delta G_T^{\theta} / RT) \times 101325$ 可以用下式估算 ΔG_T^{θ} ^[9]:

 $\Delta G_T^{\theta} = 30.367 \ 5T \ln T - 0.016 \ 318T^2 -$

1 071 000/*T* - 292.153*T* +137 382.34

通过计算可得500 °C(773 K)平衡分解压为 1.1×10^4 Pa。 石英管内气压为0.02 Pa,可知500 °C下V₂O₅不能生成 VO₂。但由于薄膜晶体本身是亚稳结构,能量较高,薄 膜态V₂O₅相当正常晶体V₂O₅加部分能量,所以实际 ΔG_r^{θ} 要小,对应温度下平衡分解压要高,因此薄膜状 V₂O₅在500 °C下热分解为VO₂能够满足热力学条件。 还可以从其晶体的微观结构来解释V₂O₅高温退火 失氧生成低价的钒氧化物。V₂O₅(001)面呈层状排列, 层内原子以V-O-V离子键结合,而层与层之间以范德瓦 尔斯力结合^[10],在加热条件下V₂O₅薄膜不断吸收能量, 层间较弱的V-O键断开,O从薄膜中析出,O/V 的比例 下降,钒的价态也随之降低^[11]。玻璃上薄膜生成的是 VO₂,而Si(100)上薄膜生成的主要是V₂O₃。可以认为这 是因为V₂O₅和Si(100)因晶格失配而存在较大的界面应 变能,促使更多的氧原子从V₂O₅层间析出。

2.3 薄膜的表面形貌分析

图 5 是 Po₂=25%下玻璃上沉积的薄膜未退火(0 h) 和 500 ℃下退火 3、4 h 后样品的表面形貌。它们的均 方根粗糙度分别为 99.062、71.694 和 49.723 nm,退火 后薄膜粗糙度明显下降。图 6 是 Po₂=25%下 Si(100) 基底上沉积的薄膜未退火和 500 ℃下退火 1、2 h 后样 品的表面形貌。它们的均方根粗糙度分别为 73.401、 67.738 和 76.641 nm,薄膜退火前后粗糙度变化不大。 在一定的退火时间内,两种基底上的薄膜的粗糙度都 有所下降,可以认为是由最顶层 V₂O₅ 失氧生成低价 VO_x 加上原子的迁移减小了薄膜表面的凸凹程度所造 成的。而 Si(100)上薄膜 500 ℃下退火 2 h 的粗糙度有 所上升,可以认为是 V₂O₃(104)织构的生长所致。







对最高衍射峰的半峰宽,由 Scherrer 公式估算样品的晶粒度:

$$L = \frac{0.89\lambda}{\Delta 2\theta \cdot \cos\theta}$$





公式中, *L* 为晶粒尺寸, λ 为 X 射线波长(本文取 λ =0.15405 nm), $\Delta 2\theta$ 尺寸效应产生的附加宽度,近似 为半峰宽, θ 为布拉格角。估算结果如表 1 所示。由 表 1 知,薄膜的晶粒尺寸在 18~60 nm 之间,是图 5 和图 6 中显示的晶粒尺寸的 1/10,说明 AFM 中显示 的晶粒由很多细小的晶粒组成。退火之前 Si(100)上晶 粒比玻璃上晶粒尺寸大,说明 Si(100)上晶粒结晶较 好。同时从表 1 中还可以看出,在退火过程中玻璃上 V₂O₅ 晶粒尺寸从大约 30 nm 缩小到约 20 nm, VO₂ 逐 渐长大到约 30 nm; Si(100)上 V₂O₅ 晶粒尺寸从大约 40 nm 缩小到约 20 nm, V₂O₃ 迅速长大到约 60 nm。

表 1 V₂O₅ 薄膜退火前后的晶粒度

 Table1
 Grain sizes of V2O5 thin film before and after annealing

Substrate	Annealing		Grain size/nm	
	time/ h	V_2O_5	VO ₂	V_2O_3
Glass	0	28.0	—	_
	1	28.2	24.5	_
	2	20.3	31.6	—
	3	18.8	33.2	_
Si(100)	0	39.9	_	_
	1	23.4	39.2	47.8
	2	17.5	38.5	59.8

3 结 论

1) Po₂低于 15%时,玻璃上薄膜物相为结晶性较差的低价钒氧化物;Si(100)上薄膜则是 V₂O₅(001)织构和 V₂O₃(104)织构。但 Po₂高于 20%时,两种基底上的薄膜物相均为 V₂O₅。

2) 玻璃上 V₂O₅ 薄膜 500 ℃下退火 3 h 后主要物 相为 VO₂,但退火时间延长到 4 h,薄膜由低价态钒氧 化物组成,薄膜的结晶较差;Si(100)上 V₂O₅ 薄膜更容 易失氧,500 ℃退火 2 h 就能得到 V₂O₃(104)织构。

3) 退火后玻璃上薄膜粗糙度明显下降,Si(100) 上薄膜则变化不大。退火过程中玻璃上薄膜 V₂O₅ 晶粒 尺寸从大约 30 nm 缩小到约 20 nm,VO₂逐渐长大到 约 30 nm;Si(100)上薄膜 V₂O₅ 晶粒尺寸从大约 40 nm 缩小到约 20 nm,V₂O₃迅速长大到约 60 nm。

参考文献 References

- Liu Yanhui(刘艳辉), Meng Liang(孟 亮), Zhang Xiujuan(张 秀娟). Chinese Journal of Materials Research(材料研究学 报)[J], 2004, 18(14): 373
- [2] Yuan Ningyi(袁宁一), Li Jinhun(李金华), Lin Chenglu(林成 鲁). Journal of Functional Materials(功能材料)[J], 2001, 32(6): 572
- [3] Kivaisi R T, Samiji M. Solar Energy Materials and Solar Cells[J], 1999, 57(2): 141
- [4] Wang Yinling(王银玲), Li Meicheng(李美成), Zhao Lian cheng(赵连成). Rare Metal Materials and Engineering (稀有 金属材料与工程)[J], 2005, 34(4): 1077
- [5] Shang Dong(尚东), Lin Libin(林理彬), He Jie(何捷) et al. Journal of Sichuan University (Natural Science Edition)(四川 大学学报(自然科学版))[J], 2005, 42(3): 523
- [6] Wei Jinsong(魏劲松), Zhao Kang(赵康), Gu Chenqing(谷辰清). Journal of Inorganic Materials(无机材料学报)[J], 2001, 16(4): 697
- [7] Mark A Richardson, John A Coath. Optics and Lasers Technology[J], 1999, 30(2): 137
- [8] Pan Jinsheng(潘金生), Tong Jianmin(全健民), Tian Minbo(田 民波). Foundation of Material Science(材料科学基础)[M].
 Beijing: Tsinghua University Press, 2004: 415
- [9] Ye Dalun(叶大伦), Hu Jianhua(胡建华). The Handbook of Thermodynamic Data for Practical Inorganic Compounds(实 用无机物热力学数据手册)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2002: 1~5, 1821, 1807, 1115
- [10] Pan Mengxiao(潘梦雪), Cao Xingzhong(曹兴忠), Li Yang xian(李养贤). Acta Physica Sinica(物理学报)[J], 2004, 53(6): 1956
- [11] Wang Jing(王静), He Jie(何 捷), Liu Zhonghua(刘中华).

Journal of Sichuan University(Natural Science Edition)(四川

大学学报(自然科学版))[J], 2006, 43(2): 365

Vanadium Oxide Thin Films Prepared by Reactive Magnetron Sputtering

Liu Fengju, Yu Zhiming, Chen Shuang, Fang Mei

(Key Laboratory of Education Ministry for Non-Ferrous Metal Materials-Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Vanadium oxide thin films were prepared on the substrates of glass and Si (100) by reactive magnetron sputtering and vacuum annealing. The phases and morphology were detected respectively by XRD and atomic force microscopy. The results showed that when the oxygen volume percent (Po_2) was less than 15%, the films on the glass substrate were vanadium oxides with low-valences while on the silicon were textures of V_2O_5 (100) and V_2O_3 (104). When Po_2 was more than 20%, the films on the both substrates were V_2O_5 . V_2O_5 film on glass mainly, which annealed at 500 °C for 3 h, changed into VO₂ and its roughness decreased distinctly. The film on Si (100) became textural V_2O_3 (104) and its roughness hardly changed after annealing under 500 °C for 2 h.

Key words: reactive magnetron sputtering; vacuum annealing; V₂O₃; VO₂; V₂O₅

Biography: Liu Fengju, Candidate for Master, School of Material Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, P. R. China, Tel: 0086-731-8830335, E-mail: lfj.183@163.com