

# 氧化钒薄膜微观结构的研究<sup>\*</sup>

潘梦霄<sup>1)2)</sup> 曹兴忠<sup>1)3)</sup> 李养贤<sup>2)</sup> 王宝义<sup>1)</sup> 薛德胜<sup>3)</sup> 马创新<sup>1)</sup> 周春兰<sup>1)</sup> 魏 龙<sup>1)†</sup>

<sup>1)</sup>中国科学院高能物理研究所核分析技术重点实验室, 北京 100039)

<sup>2)</sup>河北工业大学材料科学与工程学院, 天津 300130)

<sup>3)</sup>兰州大学磁学与磁性材料教育部重点实验室, 兰州 730000)

(2003 年 7 月 28 日收到, 2003 年 10 月 24 日收到修改稿)

采用直流磁控反应溅射在 Si(100)衬底上溅射得到(001)取向的  $V_2O_5$  薄膜. x 射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)和傅里叶变换红外光谱(FTIR)的结果表明, 氧分压影响薄膜的成分和生长取向, 在氧分压 0.4Pa 时溅射得到(001)取向的纳米  $V_2O_5$  薄膜, 即沿  $c$  轴垂直衬底方向取向生长的薄膜.  $V_2O_5$  薄膜经过真空退火得到(001)取向的  $VO_2$  薄膜, 晶体颗粒长大. 对薄膜的分子结构和退火过程的晶格转换进行了分析, 证实了氧分压对薄膜晶体结构的影响.

关键词: 微观结构, 氧化钒薄膜, 择优取向, 直流磁控溅射

PACC: 6480G, 6855, 8115

## 1. 引 言

钒的氧化物体系是一个复杂的体系, 其氧化物根据钒的价态由低到高依次为  $VO \rightarrow V_2O_3 \rightarrow VO_2 \rightarrow V_2O_5$ , 并存在  $V_nO_{2n-1}$  ( $3 \leq n \leq 9$ ) 和  $V_nO_{2n+1}$  ( $3 \leq n \leq 6$ ) 的中间相<sup>[1]</sup>. 在 V-O 体系众多的氧化物中,  $V_2O_5$  和  $VO_2$  由于其优良的光电性能而被广泛研究.  $V_2O_5$  薄膜主要应用于电变色器件、光学开关和微电池等<sup>[2]</sup>.  $VO_2$  被认为是很好的相变材料, 在 68°C 附近的相变导致其电学、光学和磁学性质发生急剧的可逆性突变, 从而应用于激光保护、节能涂层、辐射测热装置和智能窗材料等, 特别是在热变色器件和各种

反射镜方面的应用成为研究的热点<sup>[3,4]</sup>.

$V_2O_5$  属于钙钛矿结构, 斜方八面体 ( $a = 1.151\text{nm}$ ,  $b = 0.356\text{nm}$ ,  $c = 0.437\text{nm}$ ), 具有层状结构. 如图 1, 每个钒原子有一个单独的末端氧原子, 相当于一个  $V=O$  双键 (0.158nm), 其余四个氧原子与钒原子桥式连接形成  $V-O-V$  键, 键长 0.178—0.202nm, 可以看作由畸变的四方棱锥体  $VO_5$  连接而成. 从另一层引入第六个氧原子, 距离 0.279nm, 各层连接构成高度畸变的八面体  $V_2O_5$  晶体<sup>[5]</sup>.  $VO_2$  晶体有两种构型, 在相变点以下为单斜晶的畸变金红石 ( $P2_{1/c}$ ) 结构, 升温在 68°C 发生相变, 逐渐变为四方晶金红石 ( $P4_{2/mmm}$ ) 结构.

氧化钒薄膜的制备可以采用多种方法, 如蒸发,

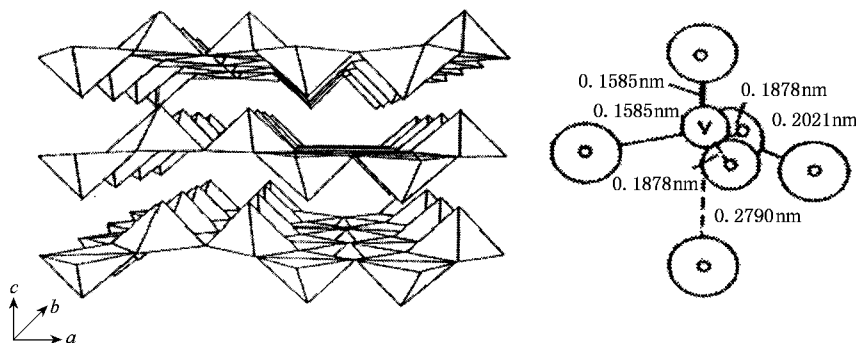


图 1  $V_2O_5$  的晶体结构

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金(批准号:19927001)资助的课题.

<sup>†</sup> E-mail: weil@ihep.ac.cn

溅射,溶胶凝胶法,电化学沉积及脉冲激光沉积等<sup>[5,6]</sup>。由于不同方法得到的薄膜其化学组分和微结构有所不同,氧化钒薄膜的光电性能存在显著差异。因此,如何制备性能好、成本低的氧化钒薄膜一直是研究的热点。通常采用磁控溅射法可以得到均匀性、黏附性较好的致密的薄膜。本文采用直流磁控溅射方法制备得到(001)取向的  $V_2O_5$  薄膜,发现氧分压影响薄膜的成分、溅射速率和生长取向。对  $V_2O_5$  薄膜进行真空退火得到(001)取向的  $VO_2$  薄膜,晶体颗粒长大。

## 2. 实 验

选取普通光学玻璃和 Si(100)做衬底,在 FJL560 型(沈阳科学仪器有限公司)高真空磁控与离子束联合溅射设备上制备样品,采用高纯钒靶(99.7%)靶尺寸为  $\phi 60\text{mm} \times 4\text{mm}$ ,靶到衬底的间距为 60mm。溅射镀膜前预抽真空至  $6 \times 10^{-4}$  Pa,溅射压强为 1.0Pa,溅射功率为 200W,溅射薄膜前在只通氧气条件下预溅射 10—20min,以清洗靶面。样品在管式石英退火炉进行真空退火,450℃保温 3h。

薄膜厚度测量在台阶式膜厚测量仪上进行,采用 Philips X'Pert MPD 型 x 射线衍射仪分析薄膜的晶体结构,选用射线为  $\text{CuK}\alpha$  线。在 PHILIPS XL30W/TMP 型扫描电子显微镜上观察样品表面的微观形貌特征。在 WQF-410 傅里叶转换红外光谱仪测试红外光谱,测试范围  $400\text{—}4000\text{cm}^{-1}$ 。

## 3. 实验结果与讨论

首先对直流磁控的反应溅射中,氧分压对溅射速率和薄膜成分的影响进行了测试,结果如图 2 所示。可以看到,在氧分压为 0.1Pa 附近溅射速率迅速下降,这是由于在钒靶表面形成氧化层的缘故<sup>[7]</sup>,并在溅射中会影响薄膜的成分。XRD 结果表明,在氧分压 0.1Pa 附近,得到的  $VO_x$  薄膜成分复杂, $x$  值在 2 附近变化,在玻璃衬底上观察到薄膜颜色为蓝黑色。当氧分压大于等于 0.12Pa 时得到的薄膜成分均为  $V_2O_5$ ,薄膜颜色为  $V_2O_5$  的典型颜色橙黄色。这说明直接溅射  $VO_2$  薄膜的氧分压区域非常窄,且不稳定,但可以直溅射得到成分稳定的  $V_2O_5$  薄膜。

采用 XRD 进一步分析在 Si(100)衬底上不同氧分压溅射的薄膜及退火后薄膜的结晶取向,如图 3,

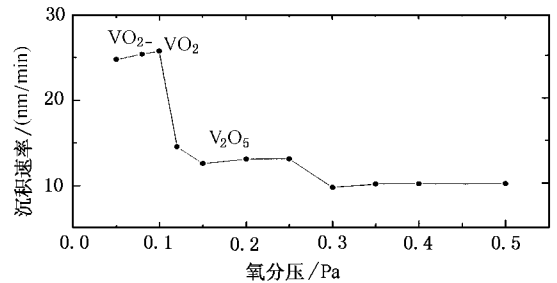


图 2  $VO_x$  薄膜的沉积速率随氧分压的变化

在较低氧分压(0.12Pa)溅射的薄膜(a)存在多个衍射峰,为多晶的  $V_2O_5$ ,当氧分压增大(0.4Pa), $V_2O_5$  薄膜取向单一(b)中显示(001)和(002)晶面的衍射峰,且衍射峰的半高宽(FWHM)变窄,可以认为  $V_2O_5$  沿  $c$  轴垂直于衬底,即  $a, b$  轴平行于衬底的方向取向生长(001)晶面平铺在衬底上<sup>[8,9]</sup>。在溅射时对衬底加热 450℃制备得到的  $V_2O_5$  薄膜的生长取向没有改变,而且(001)晶面的 FWHM 变得更窄,FWHM 反应晶体颗粒大小的信息,氧分压增大和衬底加热都使得晶体颗粒长大,具有更好的结晶效果。

对 0.4Pa 氧分压条件下溅射的  $V_2O_5$  薄膜在 450℃进行真空退火, $V_2O_5$  分解生成  $VO_2$ ,退火后薄膜的 XRD 谱如图 3(c)(d)。在  $10^{-4}$  Pa 较高真空退火 3h 得到的薄膜主要为(001)晶面衍射峰,与退火前  $V_2O_5$  薄膜的择优取向一致。在 10Pa 的低真空退火 3h 则取向性减弱,但 FWHM 变窄,说明晶体颗粒长大结晶效果更好。

通过 SEM 照片可以比较不同衬底和退火前后薄膜的微观组织结构,如图 4。图 4(a)为在玻璃衬底上溅射沉积的均匀致密的纳米块状颗粒,在 Si(100)衬底上溅射沉积得到的  $VO_x$  薄膜如图 4(b),(c)(d)所示均为细长颗粒,衬底的选择直接影响薄膜的结晶取向和微观形貌。图 4(b)为 0.4Pa 氧分压下直接溅射得到的  $V_2O_5$  薄膜,平均长约 600nm 的针状颗粒一层一层均匀平铺于衬底上,并观察到氧分压影响薄膜结晶颗粒的大小,较低氧分压条件下制备的  $V_2O_5$  薄膜的晶粒较小结晶效果较差。对 0.4Pa 氧分压条件下制备的  $V_2O_5$  薄膜在较高真空和低真空退火得到  $VO_2$  薄膜的 SEM 照片分别如图 4(c),(d)所示。图 4(c)颗粒类似图(b)呈针状,平行于衬底,较疏松。图 4(d)中,低真空退火后  $VO_2$  薄膜的颗粒则长大,约有 700nm 长,并可以看到形似棱柱,而

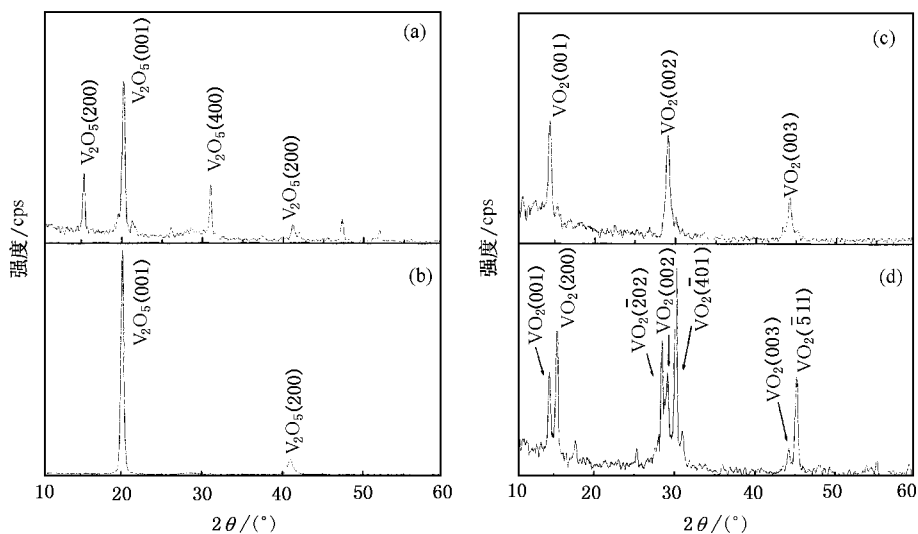


图3 在Si(100)衬底上溅射的 $V_2O_5$ 薄膜(a)(b)和退火得到的 $VO_2$ 薄膜(c)(d)的XRD谱 (a)氧分压0.12Pa (b)氧分压0.4Pa (c)在 $10^{-4}$ Pa真空退火 (d)在10Pa真空退火

且不再完全平行于衬底,颗粒均匀致密。

XRD和SEM的结果表明,在Si(100)衬底上较高氧分压条件下溅射,可以得到(001)晶面平行于衬底择优生长的 $V_2O_5$ 薄膜,为均匀的纳米针状颗粒。 $V_2O_5$ 薄膜的择优生长与其层状晶体结构和不同位置V—O键的结合能相关, $V_2O_5$ 的(001)面上形成之字弯曲的V—O—V链,而间距约0.44nm的层与层之间只有微弱的范德瓦尔斯键连接,很容易沿(001)

面分离<sup>[8]</sup>,故而 $V_2O_5$ 薄膜优先沿 $a, b$ 轴平行于衬底的方向层状生长。真空退火过程使得薄膜成分由 $V_2O_5$ 转变为 $VO_2$ ,晶体结构也发生了改变,而且低真空退火有利于晶粒长大和提高结晶效果,晶粒间的空隙减小,使得薄膜更加致密。 $VO_2$ 晶体为畸变金红石结构,不具有 $V_2O_5$ 晶体明显的层状结构,但受退火前 $V_2O_5$ 薄膜取向生长的影响, $VO_2$ 薄膜在(00 $l$ )晶面也具有择优取向。

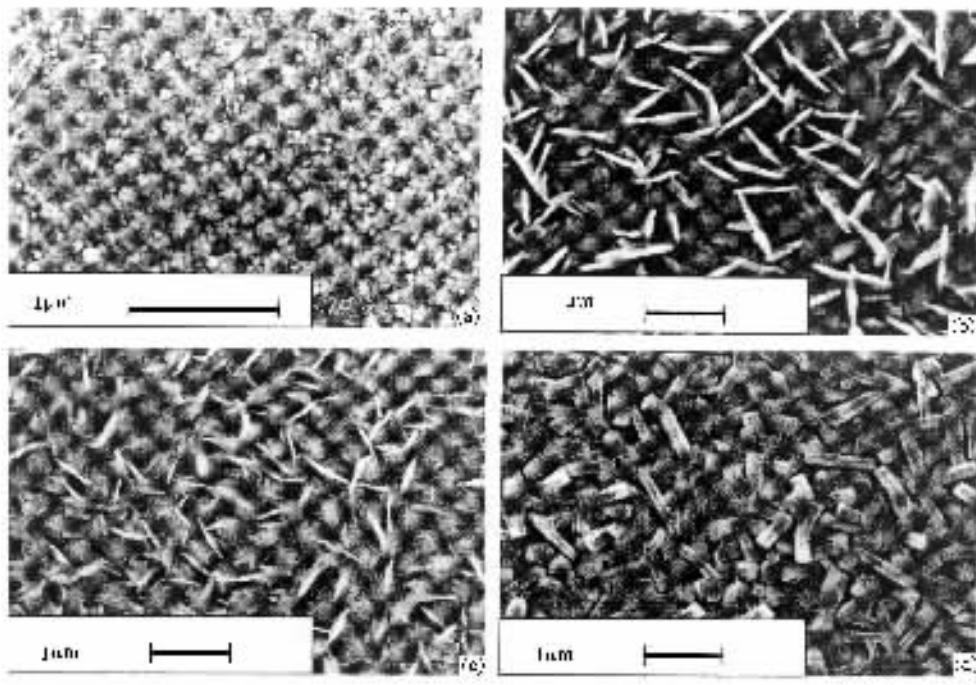


图4 不同条件下制备得到的 $VO_2$ 薄膜的SEM照片 (a)玻璃衬底上溅射得到的 $V_2O_5$ 薄膜 (b)Si(100)衬底上溅射得到的 $V_2O_5$ 薄膜,氧分压0.4Pa (c)在 $10^{-4}$ Pa真空退火 (d)在10Pa真空退火

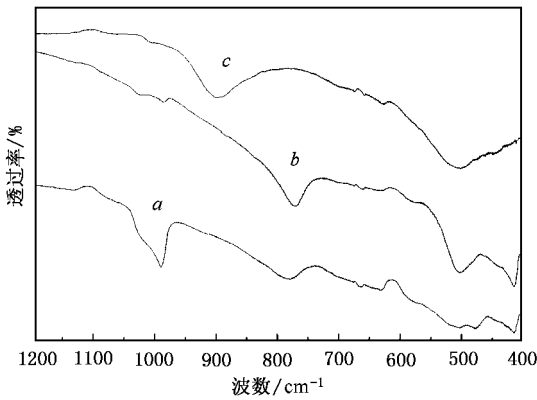


图5 不同条件制备得到的 $\text{VO}_x$ 薄膜傅里叶变换红外透射光谱  
谱线 $a$ 为氧分压 $0.12\text{Pa}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ 薄膜;谱线 $b$ 为氧分压 $0.4\text{Pa}$ ,  
 $\text{V}_2\text{O}_5$ 薄膜;谱线 $c$ 为 $10\text{Pa}$ 真空退火, $\text{VO}_2$ 薄膜

分析 $\text{V}_2\text{O}_5$ 薄膜和 $\text{VO}_2$ 薄膜的FTIR谱进一步证实其分子结构的变化.如图5,在 $400\text{—}1200\text{cm}^{-1}$ 波数范围内的红外吸收带,可以表征 $\text{V—O}$ 键的伸缩和弯曲振动.谱线 $a$ 和 $b$ 均为 $\text{V}_2\text{O}_5$ 薄膜的吸收谱线,不同的是 $a$ 为较低氧分压( $0.12\text{Pa}$ )而 $b$ 为较高氧分压( $0.4\text{Pa}$ )溅射的 $\text{V}_2\text{O}_5$ 薄膜的FTIR谱. $a$ 和 $b$ 的红外吸收峰主要位于 $1020\text{cm}^{-1}$ ,  $990\text{cm}^{-1}$ ,  $780\text{cm}^{-1}$ ,  $510\text{cm}^{-1}$ 和 $420\text{cm}^{-1}$ 附近.很多文献报道认为 $1025\text{—}990\text{cm}^{-1}$ 的吸收带是由 $\text{V=O}$ 的伸缩振动引起<sup>[5,8,10,11]</sup>,谱线 $a$ 在此范围有较强的红外吸收峰,而谱线 $b$ 在此处只有微弱的振动. $780\text{cm}^{-1}$ 附近

的吸收峰可认为由 $\text{V—O—V}$ 键伸缩引起<sup>[8,10]</sup>, $b$ 在此位置的吸收强度较 $a$ 更强. $510\text{cm}^{-1}$ 和 $420\text{cm}^{-1}$ 附近的吸收峰对应于 $\text{VO}_5$ 方锥间的角度弯曲振动模式<sup>[5]</sup>.由于 $\text{V}_2\text{O}_5$ 薄膜在较高氧分压条件下有更好的结晶效果和择优生长取向,其分子结构振动模式与低氧分压制备的 $\text{V}_2\text{O}_5$ 薄膜不尽相同,其吸收峰的相对强度也较强.低真空 $450^\circ\text{C}$ 退火后得到 $\text{VO}_2$ 薄膜的FTIR谱线 $c$ 在 $510\text{cm}^{-1}$ 和 $900\text{cm}^{-1}$ 附近出现吸收带. $900\text{cm}^{-1}$ 附近的吸收峰可认为是 $\text{VO}_2$ 的 $\text{V—O—V}$ 键的伸缩, $510\text{cm}^{-1}$ 附近的吸收峰是由八面体的角度弯曲引起的<sup>[12]</sup>.在较高真空( $10^{-4}\text{Pa}$ )退火得到的 $\text{VO}_2$ 薄膜在此波数范围内没有明显的红外振动吸收峰,故而低真空退火可得到更良好的结晶效果.

## 4. 结 论

用直流磁控溅射制备得到有很好择优取向的氧化钒薄膜,氧分压对薄膜的溅射速率、成分和生长取向都有影响.在较高氧分压溅射的 $\text{V}_2\text{O}_5$ 薄膜为平行于衬底生长的纳米细长晶粒,在(001)面有很好的择优取向,这与 $\text{V}_2\text{O}_5$ 晶体的层状结构有关. $\text{V}_2\text{O}_5$ 薄膜在 $450^\circ\text{C}$ 低真空退火得到 $\text{VO}_2$ 薄膜,受 $\text{V}_2\text{O}_5$ 薄膜取向生长的影响, $\text{VO}_2$ 薄膜在(001)面有一定的择优取向,且晶粒长大,薄膜更加致密.制备得到的 $\text{V}_2\text{O}_5$ 薄膜和 $\text{VO}_2$ 薄膜在不同位置有明显的红外振动吸收峰,表明薄膜的结晶性能良好.

- [1] Chiarello G, Barberi R, Caputo L S and Colavita E 1996 *Appl. Surf. Sci.* **99** 15  
[2] Aly S A, Mahmoud S A, El-Sayed N Z and Kaid M A 1999 *Vacuum* **55** 159  
[3] Yuan N Y, Li J H and Lin C L 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 0852 (in Chinese) [袁宁一、李金华、林成鲁 2002 物理学报 **51** 0852]  
[4] Cui J Z, Da D A and Jiang W S 1998 *Acta Phys. Sin.* **47** 454 (in Chinese) [崔敬忠、达道安、姜万顺 1998 物理学报 **47** 454]  
[5] Ramana C V and Hussain O M 1998 *Material Science and Engineering B* **52** 32  
[6] Li J H, Yuan N Y, Chen W L H and Lin Ch L 2002 *Acta Phys.*

*Sin.* **51** 1788 (in Chinese) [李金华、袁宁一、陈王丽华、林成鲁 2002 物理学报 **51** 1788]

- [7] Shigesato Y and Enomoto M 2000 *Jpn. J. Appl. Phys.* **39** 6016  
[8] Ramana C V and Hussain O M 2003 *Applied Surface Science* **207** 135  
[9] Fang G J and Liu Z L 2000 *Appl. Phys.* **33** 3018  
[10] Miyazaki H and Sakamura H 1999 *Solid State Ionics* **122** 223  
[11] Deki S, Aoi Y and Kajinami A 1997 *Journal of Materials Science* **32** 4269  
[12] Valmalette J C and Gavarri J R 1998 *Materials Science and Engineering B* **54** 168

# Microstructural features of DC sputtered vanadium oxide thin films \*

Pan Meng-Xiao<sup>1)2)</sup> Cao Xing-Zhong<sup>1)3)</sup> Li Yang-Xian<sup>2)</sup> Wang Bao-Yi<sup>1)</sup>  
Xue De-Sheng<sup>3)</sup> Ma Chuang-Xin<sup>1)</sup> Zhou Chun-Lan<sup>1)</sup> Wei Long<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>Key Laboratory of Nuclear Analysis Techniques, Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

<sup>2)</sup>Institute of Materials Science and Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China)

<sup>3)</sup>Key Laboratory for Magnetism and Magnetic Material of Ministry of Education, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

( Received 28 July 2003 ; revised manuscript received 24 October 2003 )

## Abstract

V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> thin films with a preferred orientation were deposited on Si(100) substrate by reactive dc magnetron sputtering. The surface morphology and structural features were studied by XRD, SEM and FTIR to ensure the growth of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> films. These investigations revealed that the chemical composition and the orientation of the films were affected by the oxygen partial pressure. Nano-grain V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> films can be grown with a layered structure at oxygen partial pressure of 0.4 Pa. V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> film could be converted to (001) oriented VO<sub>2</sub> film after vacuum annealing process.

**Keywords** : microstructure, thin films of vanadium oxides, preferred orientation, DC magnetron sputtering

**PACC** : 6480G, 6855, 8115

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant No. 19927001 ).