

基片温度与氧分压对磁控溅射制备 氧化钒薄膜的影响*

张 辉^{1,2)†} 刘应书¹⁾ 刘文海¹⁾ 王宝义²⁾ 魏 龙²⁾

1) 北京科技大学机械工程学院, 北京 100083)

2) 中国科学院高能物理研究所, 北京 100049)

(2007 年 3 月 18 日收到, 2007 年 7 月 5 日收到修改稿)

采用磁控溅射工艺制备了 V_2O_5 薄膜, 通过改变制备工艺中基片温度和氧分压两个条件, 研究了薄膜的晶相组成、表面形貌以及氧化物中钒和氧元素的化合价态. 当基片温度升高时, V_2O_5 薄膜中颗粒结晶由细长针状转变为平行于基片的片状, V^{5+} 状态保持不变, 但 723 K 时氧结合能向高键能态移动. 氧分压较低时, 薄膜表面有部分 V^{4+} 态存在, 但存在较多的高键能氧, 此时薄膜中晶粒尺寸较小. 随着氧分压的提高, 晶粒逐渐长大, 钒被氧化为高价态, 但此时薄膜中高键能态氧降低. 较高的基片温度和氧分压有利于薄膜中晶粒的生长, 低氧分压不利于钒的氧化, 高氧分压可以将钒氧化为高价态, 同时, 氧高键能态降低.

关键词: 氧化钒, 磁控溅射, 相变薄膜, X 射线光电子能谱

PACC: 7360F, 8115R, 3365F

1. 引 言

V_2O_5 薄膜独特的结构使其在电学、光学、物理化学等方面具有奇异的性质, 近年来, 对其结构性能的研究日益深入. 在 V_2O_5 单胞中, 钒原子与相邻的 5 个氧原子键合, 呈现不规则的四方锥体, 两个锥体共棱连成层, 形成畸变的八面体结构, 层间依靠较弱的 V—O 键连接, 层间距最短只有 0.28 nm. 这种独特的结构决定了其诸多奇异的性能: 在 530 K 左右发生从半导体到金属的转变, 相变前后 V_2O_5 薄膜的电阻率发生若干个数量级的变化, 同时伴随有光学特性的显著变化^[1]. 薄膜态的 V_2O_5 通常是缺氧的 n 型半导体金属氧化物, 可用于制作成热激发电子开关和光学开关, 也可用于电致变色和光致变色器件^[1]; V_2O_5 薄膜的层状结构使其成为全固态电致变色器件中锂离子储存层的最佳候选材料之一^[2]; 由层状 V_2O_5 晶体的特殊结构可知, 层间氧较活泼, 易失去而造成氧空位, 使 V^{5+} 还原为 V^{4+} , 通过改变条件, 调节钒的氧化和还原能力, 并且 V_2O_5 的光学带

隙在 2.24 eV 左右, 吸收边在可见光波段, 因此 V_2O_5 可作为对还原气体敏感的光学型薄膜气敏传感器件^[3]. 到目前为止, V_2O_5 薄膜主要用于制作湿度传感器、气体传感器、抗静电涂层、电压开关、微电池以及电致变色显示器件^[4], 应用前景十分广阔.

制备 V_2O_5 薄膜的方法很多, 包括真空蒸镀^[5]、直流溅射与射频溅射^[6]、金属-有机化学气相沉积^[7]、脉冲激光沉积^[8]和溶胶凝胶^[9]方法等. 溅射法可以制备大面积、质地均匀的薄膜, 并且可以控制膜厚, 膜层与基片的附着力好.

本文采用磁控溅射工艺制备了 V_2O_5 薄膜, 通过对其表面化学成分和微观结构的分析, 发现制备工艺中基片温度和氧分压对薄膜质量有较大的影响.

2. 实 验

2.1. 实验过程

实验采用 12 mm × 24 mm 的 Si(100) 和石英作为基片, 以满足不同测试条件的需要. 首先将硅片置

* 国家自然科学基金(批准号: 10275077)资助的课题.

† E-mail: zhanghui56@me.ustb.edu.cn

于氢氟酸中 1 min, 以去除硅片表面的 SiO_2 覆盖层, 石英片置于体积比为 3:1 的 HCl 和 H_2SO_4 的混合溶液中煮沸 20 min, 去除表面的金属化合物. 然后将两种基片用去离子水超声清洗, 再分别用无水乙醇和去离子水超声清洗 15 min, 最后放于真空系统中干燥.

本实验采用两组样品进行对照, 一组为基片不加温但氧分压不同, 另一组为氧分压为 0.4 Pa 但基片温度不同. 采用 FJL560 型高真空磁控与离子束联合溅射设备制备样品. 靶材采用高纯钒(99.7%), 尺寸为 $\phi 60 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$, 靶材与基片间距离为 60 mm. 载气为高纯氩气(99.9993%), 反应气体为高纯氧(99.995%). 本底真空为 $6 \times 10^{-4} \text{ Pa}$, 溅射时总压强保持在 1.0 Pa, 通过质量流量计控制氧气与氩气流量比, 氧气压强分别为 0.12、0.2、0.4 和 0.6 Pa, 溅射功率为 200 W, 用于清洗靶面, 预溅射时间为 10—20 min. 基片温度根据实验要求分别设为 473、573 和 723 K.

2.2. 测试方法

采用 Philips X' Pert MPD 型 ($\text{Cu K}\alpha$) X 射线衍射 (XRD) 仪分析薄膜的晶体结构. 在 LEO1530VP 型场发射扫描电子显微镜上观察样品表面形貌. 薄膜表面化学成分采用北京正负电子对撞机 (BEPC) 同步辐射装置 X 射线光电子能谱 (XPS) 分析.

对薄膜表面进行宽程和高分辨率扫描时, 以样品表面的碳元素 $\text{C}1s$ (284.60 eV) 峰进行校正. 分析室真空度优于 $2.66 \times 10^{-8} \text{ Pa}$. 谱仪功函数 $\Phi_{\text{sp}} = 4.5 \text{ eV}$, 扫描步长为 0.16 eV, 采用能量分布曲线 (EDC) 扫描方式, 芯电子结合能 E_b 根据下式计算:

$$E_b = h\nu - E_k - \Phi_{\text{sp}},$$

式中 $h\nu$ 为光子能量, E_k 为光电子动能.

3. 结果及讨论

3.1. V_2O_5 薄膜的晶体结构

图 1(a) 为基片不加温、不同氧分压条件下溅射制得的 V_2O_5 薄膜 XRD 谱, 图中下方为 ASTM72-0433 卡片标准衍射峰. 制备过程中发现, 当氧分压低于 0.3 Pa 时, 薄膜的沉积速率变化很大, 而且随着氧分压的增加, 薄膜颜色由浅灰色变为蓝黑色, 最后变为橙黄色, 这与文献 [10, 11] 中薄膜沉积速率随氧分

压变化规律是一致的. Hidetoshi 等^[12] 采用射频溅射制备 V_2O_5 薄膜时也发现同样的规律, 当氧分压达到 1.5% 时, 薄膜的沉积速率从 0.6 nm/s 陡然下降至 0.1 nm/s. 说明在制备薄膜过程中, 氧含量对薄膜的生长影响显著. 结合 XRD 谱分析可知, 当低于某一界限 (因不同工艺而异), 薄膜的成分复杂, 可以形成钒的低价态氧化物, 如 VO (浅灰色)、 V_2O_3 (灰黑色); 当氧含量增加到一定浓度时, 可以生成橙黄色的 V_2O_5 薄膜. 因此, 为了得到成分稳定的 V_2O_5 薄膜, 研究其表现形貌时以溅射氧分压 0.4 Pa 为实验条件.

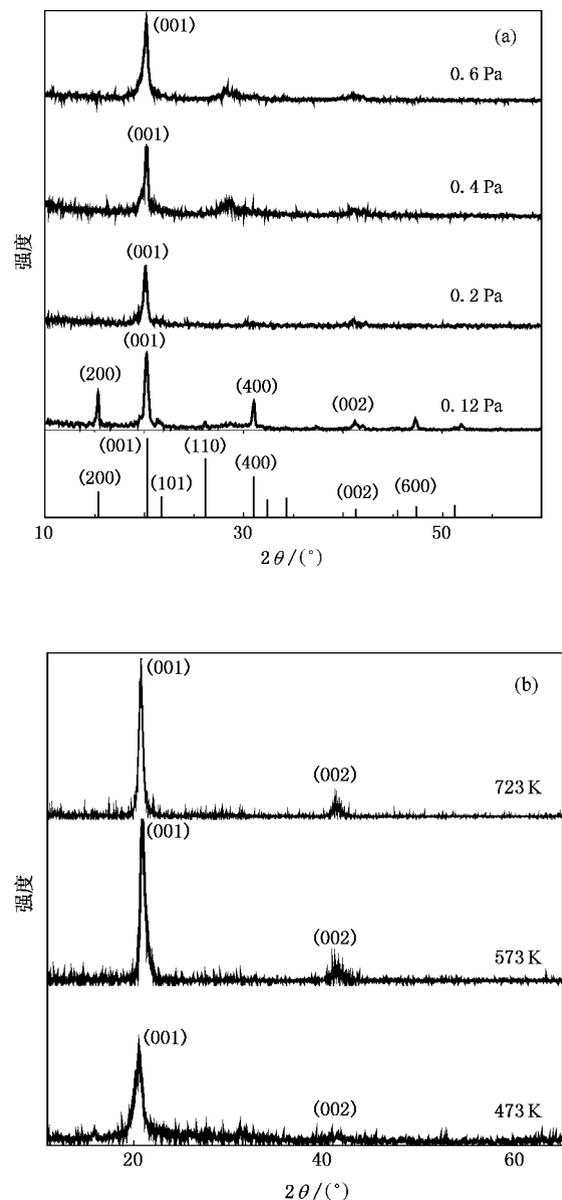


图 1 不同实验条件下 V_2O_5 薄膜的 XRD 谱 (a) 基片不加温, 氧分压不同; (b) 氧分压为 0.4 Pa, 基片温度不同

由图 1(a)可知,各种条件下均会出现 V_2O_5 晶相,在基片上可以观察到橙黄色的膜层,但不同制备条件得到的薄膜仍有一定的差别,尤其是在基片不加温但氧分压为 0.12 Pa 条件下 (001) 晶面衍射峰最强,与之垂直的 (200) 和 (400) 晶面次之 (001) 的平行面 (002) 晶面衍射峰最低. 根据文献 [13] 报道, V_2O_5 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,而 $\{001\}$ 面次之,为 0.73. V_2O_5 薄膜的结晶面均属于这两个晶面族. 但随着氧分压的升高 (001) 面衍射峰增强,其他晶面衍射峰相对强度变小,最强衍射峰并未出现在氧密度最高的 $\{h00\}$ 面. 这与 V_2O_5 薄膜的层状结构有关. 晶体在形成过程中,总是沿着表面能、界面能以及应变能之和最小的取向生长,可以认为 V_2O_5 薄膜沿垂直于晶体 a, b 轴构成的平面生长,取 (001) 面平行于基片.

图 1(b)是在氧分压为 0.4 Pa、不同基片温度条件下制备得到 V_2O_5 薄膜的 XRD 谱. 从图 1(b)可以看出,随着制备温度的升高, V_2O_5 晶相峰增强,晶相峰的半高宽 (FWHM) 随温度升高而变窄,说明改变基片温度可以促使薄膜结晶向 V_2O_5 晶相转化,此时制备的薄膜颜色为橙黄色. 根据下列谢乐公式可以估算 V_2O_5 薄膜中晶粒的平均尺寸:

$$D_{hkl} = K\lambda / (B_{hkl} \cos\theta),$$

式中 D_{hkl} 是垂直于 (hkl) 晶面方向晶粒的平均尺寸, B_{hkl} 为 XRD 峰的 FWHM, K 为常数,通常取 0.89, λ 为 X 射线波长, θ 为布拉格衍射角. 当基片温度为 473 K 时晶粒尺寸约为 9.8 nm, 当基片温度为 573 K 时约为 14 nm, 基片温度为 723 K 时晶粒尺寸达到 16 nm. 由此可知,当基片温度升高时,制备的 V_2O_5 薄膜平均粒径增大. 同时,当采用基片加热条件时,晶体只出现 (001) 和 (002) 两平行晶面的衍射峰,说明提高基片温度有助于氧密排晶面的生长. 吴森等^[14] 在研究真空蒸发制备氧化钒薄膜时,发现当基片温度为 473 K 时,未出现 V_2O_5 的衍射峰,但当基片温度升高到 673 K 时, V_2O_5 晶相的 (001) 峰很强. 随着制备温度的升高,出现 V_2O_5 晶相的规律与本文相似,只是制备工艺不同. 由此可知,采用溅射方法更容易在较低温度下制备 V_2O_5 薄膜.

3.2. V_2O_5 薄膜的表面形貌

图 2(a)(b)(c)(d) 为基片不加温但氧分压不同的场发射扫描电子显微镜得到的样品形貌,而

图 2(e)(f)(g) 则是氧分压为 0.4 Pa 但基片温度不同的样品形貌图. 从图 2 可以看出,当氧分压为 0.12 Pa 时,晶粒较小但比较均匀,结晶性较差. 随氧分压的升高,晶粒逐渐长大并呈现细长针状;当氧分压达到 0.6 Pa 时,晶粒进一步长大,呈垂直于基片的片状结构. 这是由于随氧分压的升高,在钒靶表面形成氧化物保护层,溅射出来的钒原子较小,沉积速率下降,促进了晶体颗粒间的有序排列和生长,从而导致垂直于基片方向的快速生长,得到好的结晶性和衬度. 当基片温度升高时,晶粒形状逐渐由细长针状变为较大的片状. 当基片温度为 473 K 时,出现少量 200 nm 的针状颗粒. 当基片温度为 573 K 时,针状颗粒增加,但衬度有所降低. 文献 [12] 指出,在 573 K 时采用射频溅射制备 V_2O_5 薄膜时,其形貌图显示为沿 a 轴和 b 轴走向平滑的表面. 当基片温度为 723 K 时,形成 500 nm 左右的片状颗粒,由于表面颗粒较平整,使得照片衬度明显降低. 文献 [15] 在研究溶胶凝胶方法制备薄膜特性时指出, V_2O_5 在高温真空退火时会生长条“棒”形的晶粒. 因此,作者认为,对于图 2(g) 中表面出现的高亮度条形斑,可能是少量 VO_2 晶体的形貌.

从图 2 可知,晶体颗粒的平均尺寸在 100 nm 以上,但 XRD 计算结果只有几十纳米,这是因为根据谢乐公式计算的是晶体中有序排列的晶粒平均尺寸,而电子显微镜观察到的是许多细小晶粒在长大的过程中由于彼此粘连而形成的“团簇”,此时已不具有空间周期性.

V_2O_5 晶体的层状结构与 V—O 键的结合情况有关. V_2O_5 中 (001) 面的 V—O 键成“之”字形,键能高,键的结合力强. 而 (001) 面间以微弱的 van der Waals 力相连,很容易沿 (001) 面分离,因此 V_2O_5 很容易形成沿 a 轴和 b 轴平行于衬底的方向生长的层状结构^[16]. 对于细长针状结构,一些研究者认为,这是由于氧原子填隙造成的,如果在晶胞内产生一个氧离子填隙,在晶格常数扩大 7.07% 的基础上, (001) 方向仍存在 2% 的膨胀,而与之垂直的 110 方向则存在 1.5% 的收缩,此时总能量最低. 所以在富氧的样品中观察到晶粒在球形的基础上沿 c 轴拉长,同时又沿与之垂直的 110 方向压缩,就形成了窄而长的条形状.

3.3. V_2O_5 薄膜的表面成分分析

氧化钒价态的表征通常借助 XPS 或俄歇电子

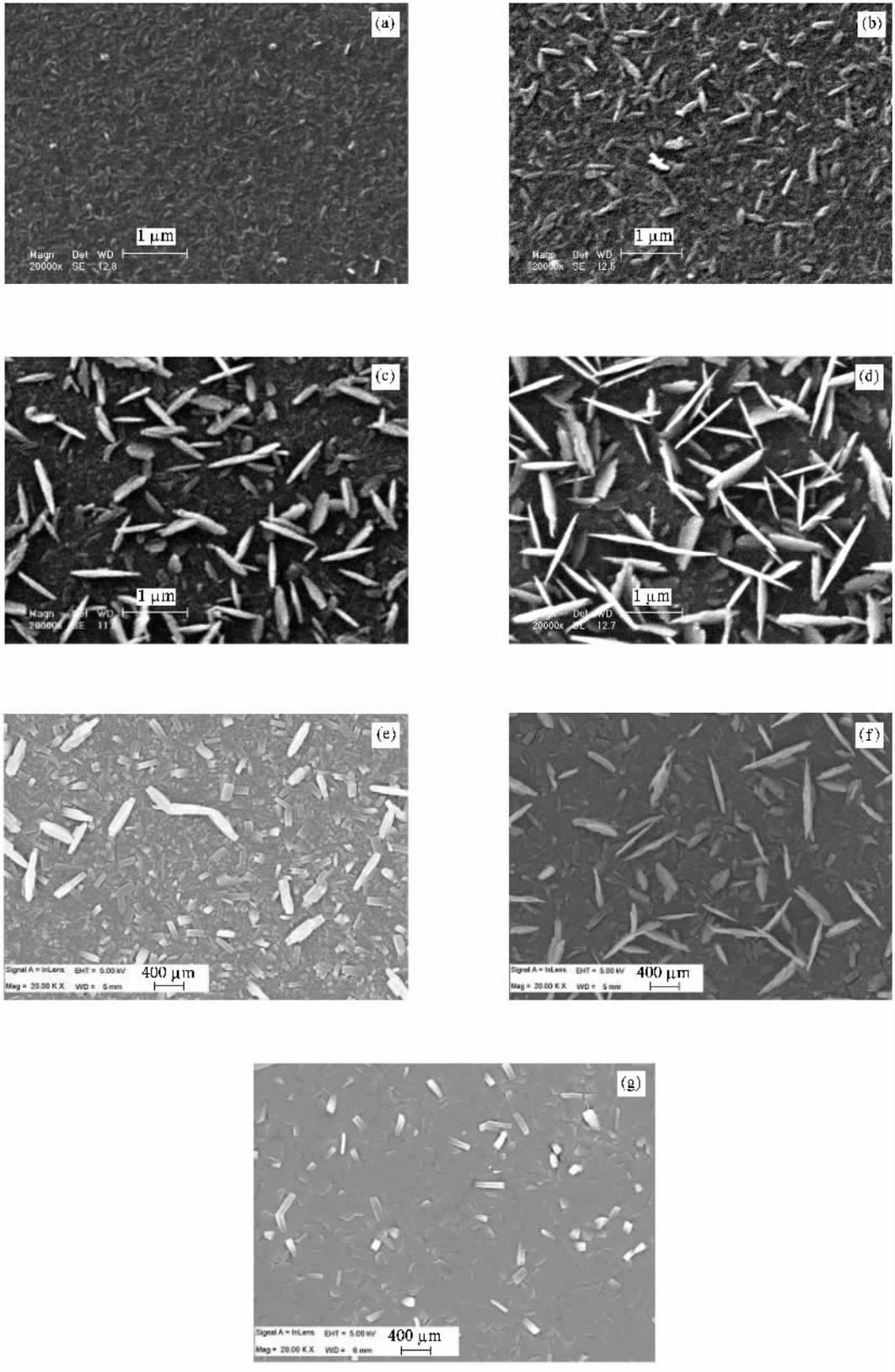


图2 不同条件下制备得到样品的表面形貌图 (a) 基片不加热, 氧分压为 0.12 Pa ;(b) 基片不加热, 氧分压为 0.2 Pa ;(c) 基片不加热, 氧分压为 0.4 Pa ;(d) 基片不加热, 氧分压为 0.6 Pa ;(e) 基片温度为 473 K, 氧分压为 0.4 Pa ;(f) 基片温度为 573 K, 氧分压为 0.4Pa ;(g) 基片温度为 723 K, 氧分压为 0.4 Pa

能谱(AES)进行.在XPS中,内层电子结合能的位移可以灵敏地反映出化合物价态的变化.在氧化钒中,通常用钒的 $2p$ 电子的结合能来标志氧化钒的价态. V_2O_5 相中 $2p_{3/2}$ 电子的结合能为 516.9 eV ,而 VO_2 相中 $2p_{3/2}$ 电子的结合能为 516.1 eV ^[12],比 V_2O_5 低了将近 1 eV ,可以用此来表征薄膜中钒的价态.

图3(a)为样品的宽程扫描XPS,图3(b)为基片不加温时改变氧分压对应的XPS,而图3(c)为改变

基片温度时对应的结果.首先对样品进行宽程扫描,以样品表面污染的 $C1s$ (284.60 eV)为基准峰进行校正.表1给出了宽程和精细扫描得到的各峰峰值以及 $O1s$ 与 $V2p_{3/2}$ 峰强比 I_{O1s}/I_{V2p} . $O1s$ 峰中有5种化学状态的氧,分别对应于双键氧($V=O$)、桥氧($V-O-V$)、 b 轴和 a 轴三键氧^[17],但由于仪器分辨率较低,不能将其分出,只能得到各峰的叠加效果.

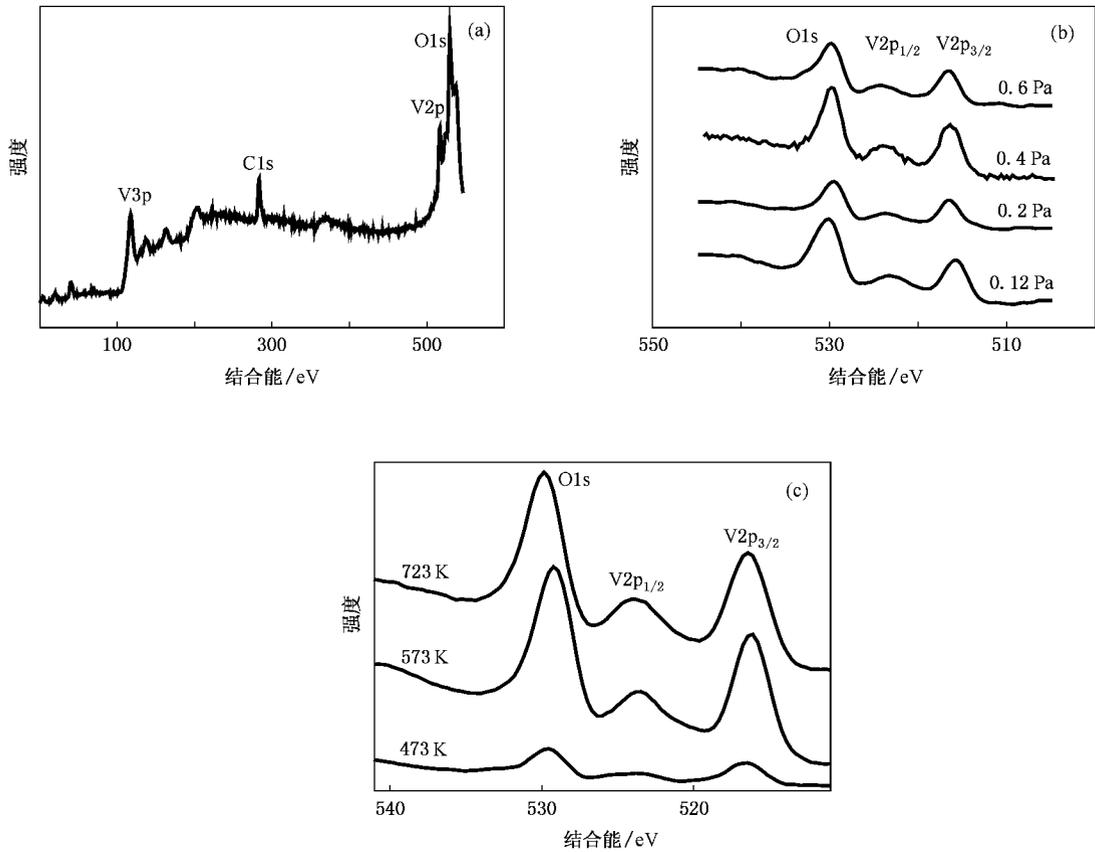


图3 不同实验条件下样品的XPS (a)宽程扫描,(b)基片不加温但氧分压不同(c)氧分压为 0.4 Pa 但基片温度不同

表1 样品表面各成分结合能

基片温度/K	氧分压/Pa	$E_b(O1s)/\text{eV}$	$E_b(C1s)/\text{eV}$	$E_b(V2p_{1/2})/\text{eV}$	$E_b(V2p_{3/2})/\text{eV}$	I_{O1s}/I_{V2p}
	宽程扫描	529.22	283.82	—	516.00	—
不加温	0.12	531.52	284.20	523.82	516.12	1.494
不加温	0.2	530.98	284.20	524.62	516.93	1.331
不加温	0.4	531.02	284.20	524.65	516.96	1.402
不加温	0.6	531.10	284.20	524.67	516.97	1.447
473	0.4	530.91	284.20	524.60	516.60	1.222
573	0.4	530.58	284.20	524.33	516.63	1.234
723	0.4	531.24	284.20	524.48	516.78	1.369

由图3和表1可以看出,当氧分压升高时, $V2p_{3/2}$ 的峰位向高结合能方向移动了约 0.8 eV ,而当

氧分压为 0.2, 0.4 和 0.6 Pa 时, $V2p_{3/2}$ 的结合能变化不大. 这说明氧分压增加时, 薄膜中低价态钒所占比重较小, 以 V_2O_5 为主, 薄膜成分较纯. 同时, 低氧分压时, $O1s$ 峰位在 531.52 eV. 这说明此时高键能的双键氧较多, 薄膜中钒的氧化态不仅含有 V^{5+} , 还有部分低价态离子, 如 V^{4+} , V^{3+} . 王利霞等^[10]在研究薄膜中钒的氧化价态时, 也发现了 V^{5+} 峰位随氧分压的升高向高能端移动现象, 这与本文的结果是一致的. 富氧时, 钒的氧化态较高, 双键氧较少. 在加热基片的过程中, 不同温度钒的氧化态变化不明显, 但在 723 K 时氧的结合能向高能端移动, 说明此时高键能的双键氧含量增加. 同时, $O1s$ 与 $V2p$ 峰强比随温度的升高而增大, 说明膜中氧含量在增加, 可以得

到高氧化态的钒和氧. 对比增加氧分压的效果, 膜中各原子的结合能力较强, 形成稳定的化合物.

4. 结 论

在磁控溅射工艺制备 V_2O_5 薄膜中, 通过改变溅射条件中影响较大的基片温度和氧分压发现: 当氧分压较低时, 薄膜表面有部分 V^{4+} 态存在, 同时存在较多的高键能氧, 此时薄膜中晶粒尺寸较小. 随着溅射氧分压的提高, 晶粒逐渐长大, 钒被氧化为高价态, 但此时薄膜中高键能氧降低. 基片温度升高有利于晶粒的长大, 此时, 钒与氧均呈现高键能态.

- [1] Guan Z S , Yao J N , Yang Y A , Loo B H 1998 *J. Electroanal. Chem.* **443** 175
- [2] Almeida E C , Abbate M , Rosolen J M 2001 *Solid State Ionics* **140** 241
- [3] Schilling O , Collbow K 1994 *Sens. Actuators B* **21** 15
- [4] Tong M S , Dai G R , Gao D S , Galina Z , Olga P 2000 *Mater. Rev.* **14** 36 (in Chinese) [童茂松、戴国瑞、高鼎三、Galina Z , Olga P 2000 材料导报 **14** 36]
- [5] Rajendra K R T , Karunakaran B , Senthil K V , Jeyachandran Y L , Mangalaraj D , Narayandass S K 2003 *Mater. Sci. Semicond. Process.* **6** 543
- [6] Yoon Y S , Kim J S , Choi S H 2004 *Thin Solid Films* **460** 41
- [7] Watanabe H , Itoh K I , Matsumoto O 2001 *Thin Solid Films* **386** 281
- [8] Ramana C V , Smith R J , Hussain O M , Julien C M 2004 *Mater. Sci. Eng. B* **111** 218
- [9] Gotić M , Popović S , Ivanda M , Musić S 2003 *Mater. Lett.* **57** 3186
- [10] Wang L X , Li J P , He X L , Gao X G 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 2846 (in Chinese) [王利霞、李建平、何秀丽、高晓光 2006 物理学报 **55** 2846]
- [11] Pan M X , Cao X Z , Li Y X , Wang B Y , Xue D S , Ma C X , Zhou C L , Wei L 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 1956 (in Chinese) [潘梦霄、曹兴忠、李养贤、王宝义、薛德胜、马创新、周春兰、魏 龙 2004 物理学报 **53** 1956]
- [12] Hidetoshi M , Hiroyasu S , Masayuki K , Itaru Y 1999 *Solid State Ionics* **122** 223
- [13] Fang G J , Liu Z L , Wang Y Q , Zhou Y M , Yao K L 2001 *J. Chin. Ceram. Soc.* **29** 13 (in Chinese) [方国家、刘祖黎、王又青、周远明、姚凯伦 2001 硅酸盐学报 **29** 13]
- [14] Wu M , Hu M , Zhang Z S , Liu Z G , Wen Y F 2005 *Bull. Chin. Ceram. Soc.* **24** 17 (in Chinese) [吴 淼、胡 明、张之圣、刘志刚、温宇峰 2005 硅酸盐通报 **24** 17]
- [15] Yuan N Y , Li J H , Lin C L 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 832 (in Chinese) [袁宁一、李金华、林成鲁 2002 物理学报 **51** 832]
- [16] Ramana C V , Hussain O M 2003 *Appl. Surf. Sci.* **207** 135
- [17] Silversmit G , Depla D , Poelman H , Marin G B , Gryse R D 2006 *Surf. Sci.* **600** 3512

The effect of temperature of substrate and oxygen partial pressure on V_2O_5 films fabricated by magnetron sputtering *

Zhang Hui^{1)✉} Liu Ying-Shu¹⁾ Liu Wen-Hai¹⁾ Wang Bao-Yi²⁾ Wei Long²⁾

1) *School of Mechanical Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China*

2) *Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*

(Received 18 March 2007; revised manuscript received 5 July 2007)

Abstract

The properties of vanadium pentoxide (V_2O_5) films deposited by reactive DC sputtering from vanadium target were investigated. In particular, the chemical state of elements and microstructure of films were analyzed by X-ray photoelectron spectroscopy, X-ray diffraction and field-emission scanning electron microscopy. The percentage of oxygen in the sputtering chamber affects the chemical state of vanadium in the film. Higher oxygen partial pressure makes to vanadium to be oxidized from V^{4+} to V^{5+} , and the grain size increased with grain a shape of needles, but the content of oxygen with high binding energy decreases. Higher temperature of substrates causes the grains to grow from needles to large flakes lying parallel to the substrate, and vanadium is oxidized to the stable high binding energy states.

Keywords : vanadium oxide, magnetron sputtering, phase change films, X-ray photoelectron spectrum

PACC : 7360F, 8115R, 3365F

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10275077).

✉ E-mail : zhanghui56@me.ustb.edu.cn