

反应气压对直流磁控反应溅射制备的氧化银薄膜的结构和光学性质的影响*

张增院 郜小勇[†] 冯红亮 马姣民 卢景霄

(郑州大学物理工程学院材料物理教育部重点实验室, 郑州 450052)

(2010年3月13日收到; 2010年5月12日收到修改稿)

利用直流磁控反应溅射技术, 通过调节反应气压(RP), 在 250 °C 衬底温度下制备了一系列氧化银 (Ag_xO) 薄膜, 并利用 X 射线衍射谱、能量色散谱和分光光度计重点研究了 RP 对 Ag_xO 薄膜的结构和光学性质的影响. 研究表明, 随着 RP 从 0.5 Pa 升高到 3.5 Pa, 薄膜明显呈现了从两相 ($\text{AgO} + \text{Ag}_2\text{O}$) 到单相 (Ag_2O) 结构再到两相 ($\text{Ag}_2\text{O} + \text{AgO}$) 结构的演变. 特别是在 RP = 2.5 Pa 时成功制备了单相 Ag_2O 薄膜, 使 Ag_xO 薄膜的热分解临界温度的有效降低成为现实. Ag_xO 薄膜透明区的透射率随 RP 的增加而增加, 而反射率和吸收率随 RP 的增加而减小. 该结果可归结于薄膜相结构的演变和薄膜厚度的减小. 两相 ($\text{AgO} + \text{Ag}_2\text{O}$) 薄膜的吸收边在 2.75 eV 附近, 而单相 (Ag_2O) 和 Ag_2O 相占主导的两相 ($\text{Ag}_2\text{O} + \text{AgO}$) 薄膜的吸收边在 2.5 eV 附近.

关键词: 氧化银薄膜, 直流磁控反应溅射, X 射线衍射谱, 光学性质

PACS: 61.82.Fk, 81.15.Cd, 61.05.cp, 74.25.Gz

1. 引言

作为一种重要的功能材料, 氧化银 (Ag_xO) 在电学尤其在光学方面具有明显的应用前景. 在电学方面, Ag_xO 作为新型蓄电池电极不仅可以使新型蓄电池获得超过 500 mA/cm^2 的电流密度, 而且可以大大提高蓄电池的性能和寿命^[1,2]. 在光学方面, 采用反应溅射的 Ag_xO 薄膜可增强表面拉曼光谱^[3,4]. Ag_xO 薄膜具有宽的带隙范围 (1.2—3.4 eV), 这主要归结于不同的薄膜制备技术制备的 Ag_xO 薄膜的相结构、晶体结构、化学配比等方面的巨大差异^[5-8]. Ag_xO 的相包括 AgO , Ag_2O , Ag_3O_4 , Ag_4O_3 和 Ag_2O_3 等相, 其中 Ag_2O 的热学性质最稳定^[9]. 其热分解的临界温度在 400 °C 附近, 而 AgO 相热分解的临界温度在 200 °C 附近^[10,11]. 由于具有从近红外到紫外可调的带隙, 从上世纪 90 年代, Ag_xO 在短波方向的光存储和磁光存储方面的应用得到了极大关注. 1992 年 Tominaga 等人^[12] 提出用 Ag_xO 作为 CD-R 光盘的存储介质, 以取代传统的有机存储介

质. 随着 1998 年发展起来的超分辨近场技术在光存储和磁光存储领域的应用研究开展以来, Tominaga 和 Cai 等在此方面的研究取得了可喜的进展^[13-15]. 21 世纪初, Fuji 等人^[16] 和 Kim 等人^[17] 先后指出 Ag_xO 薄膜可用作高存储密度光盘的读出层 (readout layer) 和磁光盘的掩膜层 (mask layer). 利用 Ag_xO 薄膜热分解产生的银纳米粒子不仅可产生近场光, 提高光盘和磁光盘短波方向的存储密度, 而且可以提高光盘和磁光盘的分辨率和信噪比.

目前困扰 Ag_xO 薄膜在高存储密度光盘和磁光盘的应用难题是其热分解的临界温度偏高 (400 °C 附近). 此可归结于 Ag_xO 薄膜的 ($\text{AgO} + \text{Ag}_2\text{O}$) 两相结构. 据文献报道, Ag_xO 的制备技术包括 chemical-bath^[6]、热蒸发^[18] 和磁控溅射^[5,9,19] 等方法. 在这些技术中, 由于磁控溅射技术容易控制氧在薄膜中的含量因而被广泛采用. 然而采用磁控溅射技术制备的 Ag_xO 薄膜基本上为 ($\text{AgO} + \text{Ag}_2\text{O}$) 两相结构^[10,19]. 2010 年 Gao 等人^[20-22] 报道在富氧辅助衬底加热的条件下, 采用直流磁控反应溅射 (DC-sputtering) 制备了单相 Ag_2O 薄膜, 其热分解的临界

* 国家自然科学基金 (批准号: 60807001) 和河南省教育厅自然科学研究计划项目 (批准号: 2010A140017) 资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: xygao@zsu.edu.cn

温度可在 200 °C 附近. 将单相 Ag_2O 薄膜取代两相 ($\text{AgO} + \text{Ag}_2\text{O}$) Ag_xO 薄膜有可能解决 Ag_xO 在短波方向的光存储和磁光存储的应用难题. 尽管衬底温度和氧氩流量比对 Ag_xO 薄膜的相结构和薄膜特性的影响最大, 但 RP 对其相结构和薄膜特性的影响也不可忽视.

基于此, 本文采用 X 射线衍射谱 (XRD)、能量色散谱 (EDS) 和分光光度计重点研究了 RP 对 DC-sputtering 在玻璃衬底上制备的 Ag_xO 薄膜的结构和光学性质的影响, 并期待获得制备单相 Ag_2O 薄膜的最佳 RP 值.

2. 实 验

在 ($\text{Ar} + \text{O}_2$) 气氛中, 采用 DC-sputtering 技术, 通过改变反应气压 (0.5—3.5 Pa) 在玻璃衬底上制备了一系列 Ag_xO 薄膜. 其中靶材为 220 mm × 80 mm × 5 mm 的矩形高纯银靶 (99.995 %), 氧氩流量比为 15: 18, 衬底温度为 250 °C, 溅射功率为 95 W. 薄膜沉积时间均为 30 min. 为避免玻璃衬底对薄膜质量造成不利的影 响, 玻璃首先被依次置于丙酮、无水乙醇和去离子水中分别超声清洗 10 min, 然后将玻璃衬底烘干, 放入沉积室中. 在本底真空优于 4×10^{-4} Pa 的环境中, 将玻璃衬底加热到 300 °C, 清除玻璃表面残余的吸附杂质和气体. 利用 X 射线衍射仪 (Philips PANA-lytical Xpert)、冷场发射扫描电子显微镜 (JSM-6700) 和分光光度计 (Shimadzu UV-3150) 分别对薄膜的结构和光学性质进行表征. 利用反射谱中出现的干涉振荡并利用干涉公式 $d = \lambda_1 \lambda_2 / [2(\lambda_1 n_2 - \lambda_2 n_1)]$ 计算薄膜的厚度. 其中 λ_1 和 λ_2 是反射谱中两个相邻干涉振荡峰对应的波长, n_1 和 n_2 为波长 λ_1 和 λ_2 对应的折射率. 在以前的工作中通过椭圆偏振技术并利用通用振子模型拟合了 Ag_xO 薄膜的折射率. 其值在透明区变化缓慢, 约为 2.51. 因此这里 n_1 和 n_2 均取 2.51. 然后用薄膜厚度除以沉积时间 30 min 即得到薄膜的沉积速率.

3. 结果与讨论

3.1. 结构特性

图 1 为不同 RP 条件下制备的 Ag_xO 薄膜的

XRD 谱. RP = 0.5 Pa 时, Ag_xO 薄膜的 XRD 谱中只明显呈现了一个衍射峰, 衍射峰中心对应的 $2\theta = 36.4^\circ$. 由于相对中心明显不对称, 该衍射峰可解谱为 $\text{AgO}(200)$ 和 $\text{Ag}_2\text{O}(200)$ 两个衍射峰, 表明该薄膜具有两相 ($\text{AgO} + \text{Ag}_2\text{O}$) 结构. 随着 RP 增加到 2.5 Pa, 36.4° 附近的衍射峰的强度变弱, 而 $\text{Ag}_2\text{O}(111)$ 衍射峰的强度明显增强. 特别是 RP = 2.5 Pa 时, 36.4° 附近的衍射峰完全消失, $\text{Ag}_2\text{O}(111)$ 衍射峰的相对强度增加到最大, 表明 RP = 2.5 Pa 条件下制备的样品具有单相 (Ag_2O) 结构, 即 RP = 2.5 Pa 条件下制备了单相 Ag_2O 薄膜. 36.4° 附近的衍射峰在 RP = 2.5 Pa 完全消失的物理机理可能与随着 RP 的升高, 离子对薄膜表面的刻蚀作用减弱相关. 该刻蚀作用减弱会促进薄膜沿 $\langle 200 \rangle$ 方向的晶粒长大, 相应的 $2\theta = 36.4^\circ$ 处的衍射峰会向 2θ 增大的方向移动. 此外, 在高 RP 下成膜原子同离子间的碰撞概率会增大, 导致成膜原子在表面的迁移动能降低, 相应的薄膜内部的应力会增大. 这两种因素可能是造成 36.4° 附近的衍射峰在 2.5 Pa 时消失的物理机理. 但具体的物理机理还有待继续研究.

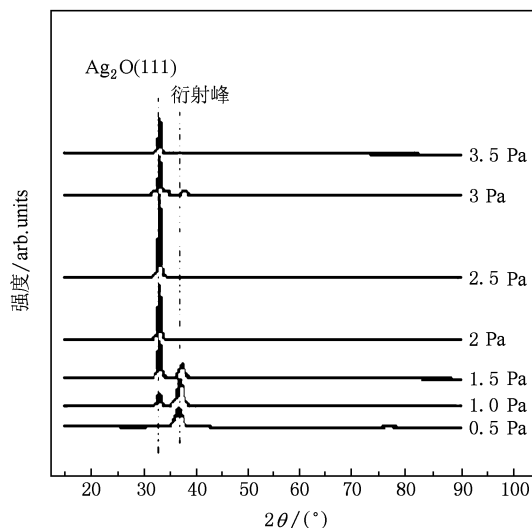


图 1 不同反应气压下制备的 Ag_xO 薄膜的 XRD 谱

图 2 为 RP = 2.5 Pa 条件下制备的单相 Ag_xO 薄膜的 EDS 谱, 表 1 为 EDS 的分析结果, 其中的 C 来源于 EDS 测量时为增加薄膜表面的导电性而在薄膜表面喷的 C. RP = 2.5 Pa 时薄膜中的氧原子和银原子的比例为 0.5658 (近似为 1:2). 这表明在 RP = 2.5 Pa 时几乎形成了单相的 Ag_2O , 这与 XRD 的结果基本一致. 随着 RP 从 2.5 Pa 继续增大, Ag_2O

(111) 衍射峰的相对强度下降, 而 $\text{AgO}(200)$ 和 $\text{Ag}_2\text{O}(200)$ 的叠加峰又开始出现, 不过该衍射峰对应 $2\theta = 37.5^\circ$. 图 3 为 $\text{RP} = 3 \text{ Pa}$ 时 $2\theta = 37.5^\circ$ 的衍射峰的高斯双峰拟合谱. 表明 $\text{RP} = 3 \text{ Pa}$ 时薄膜呈现了 Ag_2O 相占主导的两相 ($\text{Ag}_2\text{O} + \text{AgO}$) 结构. XRD 解谱结果显示, 随着 RP 从 0.5 Pa 增加到 3.5 Pa , 薄膜明显呈现了从两相 ($\text{AgO} + \text{Ag}_2\text{O}$) 到单相 (Ag_2O) 再到两相 ($\text{Ag}_2\text{O} + \text{AgO}$) 结构的演变, 并且当 $\text{RP} > 1.5 \text{ Pa}$ 时, Ag_xO 薄膜中 Ag_2O 相占主导.

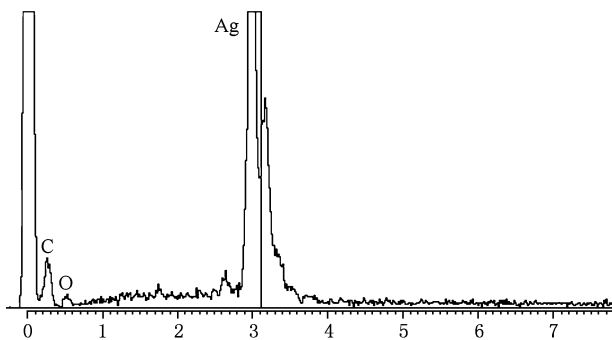


图 2 反应气压为 2.5 Pa 条件下制备的 Ag_xO 薄膜的 EDS 谱

表 1 反应气压为 2.5 Pa 条件下制备的 Ag_xO 薄膜的 EDS 谱的分析结果

	重量百分比/%	原子百分比/%
CK	8.65	37.07
OK	7.07	22.74
Ag L	84.27	40.19
合计	100.00	100.00

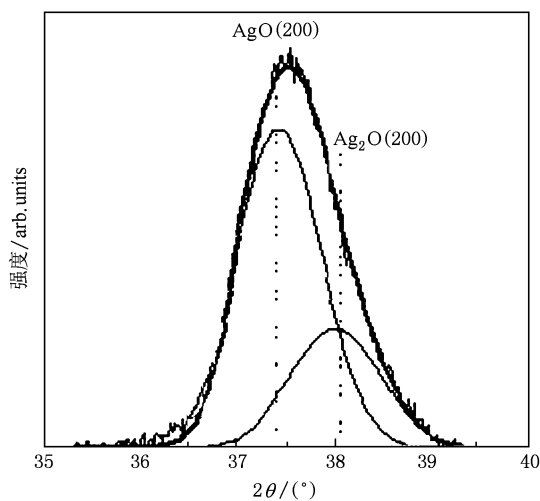


图 3 $\text{RP} = 3 \text{ Pa}$ 时 $2\theta = 37.5^\circ$ 的衍射峰的高斯双峰拟合谱

图 4 为不同 RP 条件下制备的 Ag_xO 薄膜的沉

积速率谱. 随着 RP 的增大, Ag_xO 薄膜的沉积速率呈现先增大后近似线性减小的趋势, 并且 $\text{RP} = 1 \text{ Pa}$ 时薄膜沉积速率达到最大. 从微观角度分析, 在其他制备参数保持不变的情况下, 增大 RP 实际上就是增大了反应室氧、氩原子数密度, 导致电子与气体分子的碰撞概率增大, 从而使反应室内产生的氩离子和氧原子(或离子)数密度增大. 虽然这会溅射出更多的 Ag 原子, 但同时也会增大 Ag 原子与其他离子碰撞的概率, 导致薄膜的沉积速率下降. 沉积速率下降有利于原子或分子在衬底表面的迁移和弛豫, 使薄膜中的应力减小, 从而改善薄膜的质量.

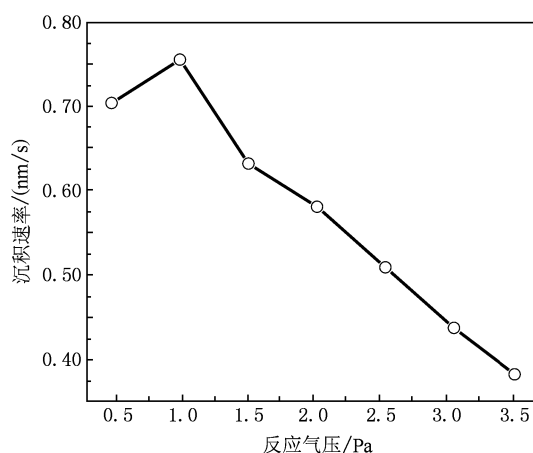


图 4 不同反应气压下制备的 Ag_xO 薄膜的沉积速率谱

3.2. 光学特性

图 5 为不同 RP 条件下制备的 Ag_xO 薄膜的透射率谱. 很明显在长波段透射谱中出现了剧烈的干涉振荡, 揭示 Ag_xO 薄膜在长波段具有良好的透光

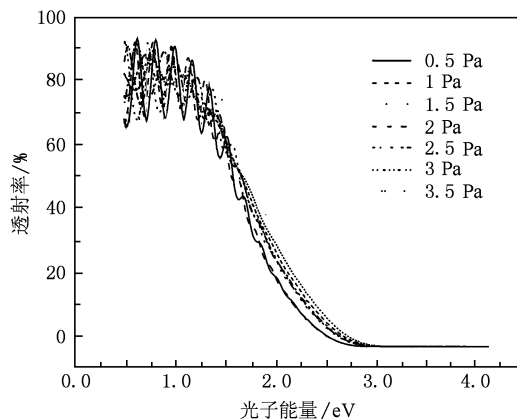


图 5 不同反应气压条件下制备的 Ag_xO 薄膜的透射率谱

性. 薄膜透明区的透射率随 RP 的增加而逐渐增大, 特别是 RP 为 0.5 Pa 和 1 Pa 时薄膜透明区的透射率明显低于其他 RP 时薄膜的透射率. 该结果可归结于随 RP 的增大, 薄膜相结构的演变和薄膜厚度的减小. 如图 4 可知, 随着 RP 从 1 Pa 增大到 3.5 Pa, 薄膜的沉积速率近似线性地从 0.75 nm/s 减小到 0.38 nm/s, 而薄膜的相结构从两相 ($\text{AgO} + \text{Ag}_2\text{O}$) 结构演变到单相 (Ag_2O) 结构再演变到两相 ($\text{Ag}_2\text{O} + \text{AgO}$) 结构. 当 RP 处于 0.5—1.5 Pa 区间时, 薄膜透射率的增大主要归结于薄膜从两相 ($\text{AgO} + \text{Ag}_2\text{O}$) 到单相 (Ag_2O) 结构的演变, 而 $\text{RP} > 1.5 \text{ Pa}$ 时, 薄膜透射率的增大主要归结于薄膜厚度的减小. 图 6 为不同 RP 条件下制备的 Ag_xO 薄膜的反射率谱. 从图 6 中可看出, 随 RP 的逐渐增大, 干涉振荡峰强度逐渐减弱, 透明区的反射率逐渐降低. 薄膜的振荡峰在吸收边附近几乎消失, 显示薄膜的吸收边随着 RP 的增大向长波方向移动. 两相 ($\text{AgO} + \text{Ag}_2\text{O}$) 薄膜的吸收边在 2.75 eV 附近, 而单相 (Ag_2O) 和 Ag_2O 相占主导的两相 ($\text{Ag}_2\text{O} + \text{AgO}$) 薄膜的吸收边在 2.5 eV 附近. 图 7 为不同 RP 条件下制备的 Ag_xO 薄膜的吸收谱. 从图 7 可以看出, 薄膜吸收率随 RP 的增大而逐渐的减小, 其中 RP 为 0.5 Pa 和 1 Pa 时, 薄膜的吸收率明显高于其他 RP 时薄膜的吸收率, 这与透射率随 RP 的变化情况相

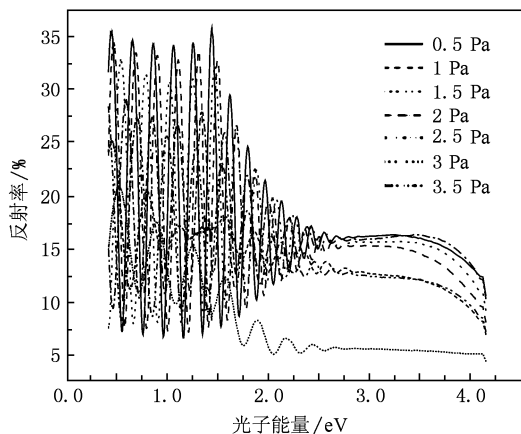


图 6 不同反应气压条件下制备的 Ag_xO 薄膜的反射率谱

反. 此结果同样归结于随着 RP 的增大, 薄膜相结构的演变和薄膜厚度的减小. 此外, 薄膜吸收率的极大值略微大于薄膜的吸收边, 这揭示除了吸收边所对应的带间跃迁吸收机理外, 还存在与薄膜的结晶质量相关的吸收机理.

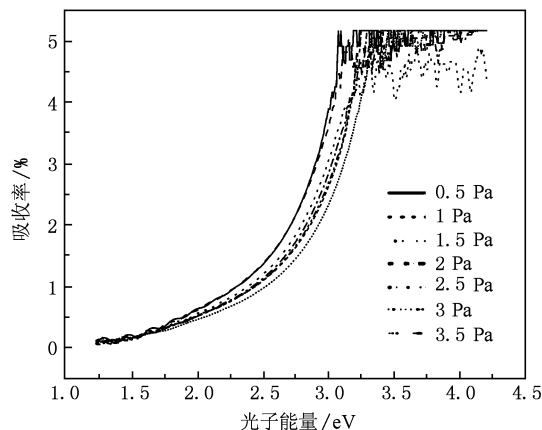


图 7 不同反应气压条件下制备的 Ag_xO 薄膜的吸收谱

4. 结 论

采用 DC-sputtering 技术, 通过改变 RP 在玻璃衬底上制备了一系列 Ag_xO 薄膜. 随着 RP 从 0.5 Pa 增加到 3.5 Pa, Ag_xO 薄膜呈现了从两相 ($\text{AgO} + \text{Ag}_2\text{O}$) 到单相 (Ag_2O) 再到两相 ($\text{Ag}_2\text{O} + \text{AgO}$) 结构的演变, 并且在 $\text{RP} = 2.5 \text{ Pa}$ 时制备了单相的 Ag_2O 薄膜. 薄膜透明区的透射率随反应气压的增加而增加, 而透明区的反射率和吸收率随反应气压的增加而减小, 这可归结于随着 RP 的增大薄膜相结构的演变和薄膜厚度的减小. 两相 ($\text{AgO} + \text{Ag}_2\text{O}$) 薄膜的吸收边在 2.75 eV 附近, 而单相 (Ag_2O) 和 Ag_2O 相占主导的两相 ($\text{Ag}_2\text{O} + \text{AgO}$) 薄膜的吸收边在 2.5 eV 附近. 薄膜吸收率的极大值略微大于薄膜的吸收边, 这揭示除了吸收边所对应的带间跃迁吸收机理外, 还存在与薄膜的结晶质量相关的吸收机理.

- [1] Passaniti J, Megahed S A 1995 *Handbook of Batteries* (New York: McGraw-Hill) p122
- [2] Smith D F, Graybill G R, Grubbs R K, Gucinski J A 1997 *J. Power Sources* **65** 47
- [3] Büchel D, Mihalcea C, Fukaya T, Atoda N, Tominaga J, Kikukawa T, Fuji H 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 620
- [4] Tominaga J 2003 *J. Phys.: Condens. Matt.* **15** 1101
- [5] Pierson J F, Wiederkehr D, Billard A 2005 *Thin Solid Films* **478** 196
- [6] Varkey A J, Fort A F 1993 *Sol. Energy Matt. Sol. Cells* **29** 253
- [7] Rivers S B, Bernhardt G, Wright M W, Frankel D J, Steeves M M, Lad R J 2007 *Thin Solid Films* **515** 8684
- [8] Fortin E, Weichman F L 1964 *Phys. Status Solidi.* **5** 515
- [9] Pierson J F, Rousselot C 2005 *Surf. Coat. Technol.* **200** 276
- [10] Gao X Y, Wang S Y, Li J, Zheng Y X, Zhang R J, Zhou P, Yang Y M, Chen L Y 2004 *Thin Solid Films* **455-456** 438
- [11] Chiu Y, Rambabu U, Hsu M H, Shieh H P D, Chen C Y, Lin H H 2003 *J. Appl. Phys.* **94** 1996
- [12] Tominaga J, Nakano T, Atoda N 1992 *Extended abstracts of the 39th Spring Meeting of the Japan Society of Applied Physics and Related Societies* (Narashino) p 30
- [13] Tominaga J, Nakano T, Atoda N 1998 *Appl. Phys. Lett.* **73** 2078
- [14] Fukaya T, Tominaga J, Nakano T, Atoda N 1999 *Appl. Phys. Lett.* **75** 3114
- [15] Cai D P, Wei C L 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 1413
- [16] Fuji H, Tominaga J, Men L, Nakano T, Katayama H, Atoda N 2000 *Jpn. J. Appl. Phys.* **39** 980
- [17] Kim J, Fuji H, Yamakama Y, Nakano T, Büchel D, Tominaga J, Atoda N 2001 *Jpn. J. Appl. Phys.* **40** 1634
- [18] Zhang X Y, Pan X Y, Zhang Q F, Xu B X, Jiang H B, Liu C L, Gong Q H, Wu J L 2003 *Acta. Phys. Chem. Sin.* **19** 203 (in Chinese) [张西尧、潘新宇、张琦锋、许北雪、蒋红兵、刘春玲、龚旗煌、吴锦雷 2003 物理化学学报 **19** 203]
- [19] Qiu J H, Zhou P, Gao X Y, Yu J N, Wang S Y, Li J, Zheng X Y, Yang Y M, Song Q H, Chen L Y 2005 *J. Korean Phys. Soc.* **46** S269
- [20] Gao X Y, Feng H L, Ma J M, Zhang Z Y, Lu J X, Chen Y S, Yang S E, Gu J H 2010 *Physica B* **405** 1922
- [21] Gao X Y, Feng H L, Zhang Z Y, Ma J M, Lu J X 2010 *Chin. Phys. Lett.* **27** 026804
- [22] Gao X Y, Feng H L, Ma J M, Zhang Z Y 2010 *Chin. Phys. B* **9** 090701

Effect of the reactive pressure on the structure and optical properties of silver oxide films deposited by direct-current reactive magnetron sputtering^{*}

Zhang Zeng-Yuan Gao Xiao-Yong[†] Feng Hong-Liang Ma Jiao-Min Lu Jing-Xiao

(Key Laboratory of Materials Physics of Ministry of Education, School of Physics
and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China)

(Received 13 March 2010; revised manuscript received 12 May 2010)

Abstract

Using direct-current reactive magnetron sputtering technique, a series of silver oxide (Ag_xO) films were deposited at a substrate temperature of 250 °C by modifying the reactive pressure (RP). Effect of the RP on the film structure and optical properties was investigated by X-ray diffractometry, energy dispersive spectroscopy and spectrophotometry. An evolution of the phase structure from biphased ($\text{AgO} + \text{Ag}_2\text{O}$) to single-phased (Ag_2O), and then to biphased ($\text{Ag}_2\text{O} + \text{AgO}$) occurred with the RP increasing from 0.5 to 3.5 Pa for the Ag_xO films. Single-phase Ag_2O film, specially, was deposited at RP = 2.5 Pa, which was capable of lowering the threshold of thermal decomposition temperature of the Ag_xO film. The film transmissivity in transparent region increased with the RP increasing, while the film reflectivity and absorptivity decreased with the RP increasing. This result is attributed to the evolution of the phase structure and the decrease of the film thickness. The absorption edge of the biphased ($\text{AgO} + \text{Ag}_2\text{O}$) Ag_xO film was located near 2.75 eV, whereas the absorption edge of the single-phase (Ag_2O) and Ag_2O -dominated biphased ($\text{Ag}_2\text{O} + \text{AgO}$) Ag_xO film was located near 2.5 eV.

Keywords: silver oxide film, direct-current reactive magnetron sputtering, X-ray diffraction spectra, optical properties

PACS: 61.82.Fk, 81.15.Cd, 61.05.cp, 74.25.Gz

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 60807001), the Foundation of Henan Educational Committee (Grant No. 2010A140017).

[†] Corresponding author. E-mail: xygao@zzu.edu.cn