

真空热退火温度对单相 Ag_2O 薄膜微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5月27日收到; 2010年6月30日收到修改稿)

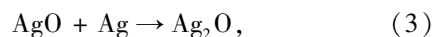
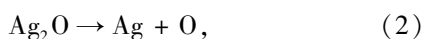
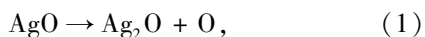
利用直流磁控反应溅射技术在玻璃衬底上沉积了单相 Ag_2O 薄膜, 并采用真空热退火对单相 Ag_2O 薄膜在不同热退火温度 (T_A) 下进行了 1 h 热处理. 利用 X 射线衍射谱、扫描电子显微镜和分光光度计研究了 T_A 对单相 Ag_2O 薄膜微结构和光学性质的影响. 研究表明, $T_A = 300\text{ }^\circ\text{C}$ 时 Ag_2O 薄膜中开始出现 Ag 纳米颗粒, 且随着 T_A 的升高薄膜中 Ag 的含量明显增加. 特别是当 $T_A = 475\text{ }^\circ\text{C}$ 时 Ag_2O 相完全转化为 Ag. 随着 T_A 的升高, 薄膜的表面形貌发生了由致密到疏松的结构演变. 薄膜微结构的变化显示在真空热退火过程中伴随着 Ag_2O 相热分解为 Ag 和 O 原子及 O 原子在体内的扩散和从表面的逃逸过程. 薄膜的透射率、反射率和吸收率随 T_A 的变化归结于热退火过程中 Ag_2O 的热分解和薄膜结构的演变.

关键词: Ag_2O 薄膜, 热退火温度, 微结构, 光学性质

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

1. 引言

近年来, 氧化银 (Ag_xO) 由于在光储存和磁光储存方面具有明显的应用前景, 受到了越来越多的关注. Fuji 等人^[1] 先后指出 Ag_xO 可充当新型光盘的读出层 (readout layer). 利用 Ag_xO 的热分解反应一方面产生近场光, 突破衍射极限, 提高新型光盘的存储密度. 另一方面利用 Ag_xO 热分解产生的银散射中心对信号光的散射提高新型光盘的分辨率. 但利用上述技术的关键就是 Ag_xO 薄膜能否起到重要的光开关作用. 因此 Ag_xO 的热稳定性对高存储密度的新型光盘和磁光盘的产业化非常重要, 其热分解的临界温度是新型光盘和磁光盘的重要指标之一. Ag_xO 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^[2]. 当用聚焦的激光束照射时, 可迅速提高被照射区的 Ag_xO 表面温度. 当激光功率或表面温度达到临界点后, Ag_xO 会发生复杂的链式分解反应. 反应过程可表示为



(1), (2), (3), (4) 式揭示在激光照射下, Ag_xO 薄膜的内部结构和相结构均发生巨大演变, 从而它的物理性质特别是光学性质会发生很大改变. 目前 Ag_xO 薄膜的热稳定性已进行了详细研究. 根据 Abe 等人^[3] 的研究, Ag_xO 薄膜可能存在 ($\text{AgO} + \text{Ag}_2\text{O}$) 两相结构, 并且 Ag_2O 的热分解温度在 200—400 $^\circ\text{C}$ 之间. Chiu 和 Chuang 等^[4,5] 报道的 AgO 和 Ag_2O 的热分解的临界温度分别为 160 $^\circ\text{C}$ 和 380 $^\circ\text{C}$, 而 Zhang 等人^[6] 报道单相的 Ag_2O 的热分解的临界温度只有 200 $^\circ\text{C}$. 2004 年, Gao 等人^[7] 报道的 AgO 和 Ag_2O 热分解的临界温度分别为 200 $^\circ\text{C}$ 和 300 $^\circ\text{C}$. 近来, Gao 等人^[8-10] 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制备了单相的 Ag_2O 薄膜, 其热分解的临界温度可降低到 200 $^\circ\text{C}$. 因此, 单相 Ag_2O 的制备及热稳定性研究对新型光盘和磁光盘的产业化确很重要.

基于此, 本文重点研究了真空热退火条件下单相 Ag_2O 薄膜的热稳定性, 并利用 X 射线衍射谱 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM) 和分光光度计对

* 国家自然科学基金 (批准号: 60807001), 国家重点基础研究发展计划 (973) 项目 (批准号: 2011CB201605) 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@zzu.edu.cn

Ag₂O 薄膜的微结构和光学性质的变化进行了表征, 以期获得 Ag₂O 薄膜的具体热分解临界温度.

2. 实 验

利用直流磁控反应溅射技术, 在玻璃衬底上沉积了单相的 Ag₂O 薄膜, 其中衬底温度为 250 °C, 氧氩比为 15: 18, 薄膜的厚度大约为 1200 nm. 薄膜具体的制备过程和膜厚计算方法已在文献[11]中报道. 随后在本底真空优于 4×10^{-4} Pa 的真空环境中利用不同热退火温度 T_A (250—475 °C) 分别对单相

的 Ag₂O 薄膜热退火 1 h, 然后在真空环境下自然冷却至室温. 并利用 X 射线衍射仪 (Philips PANAlytical X'pert)、冷场发射扫描电子显微镜 (JSM-6700) 和分光光度计 (Shimadzu UV-3150) 分别对薄膜的微结构和光学性质进行表征.

3. 结果与讨论

3.1. 微结构特性

图 1 为不同 T_A 退火 1 h 后 Ag₂O 薄膜的 XRD

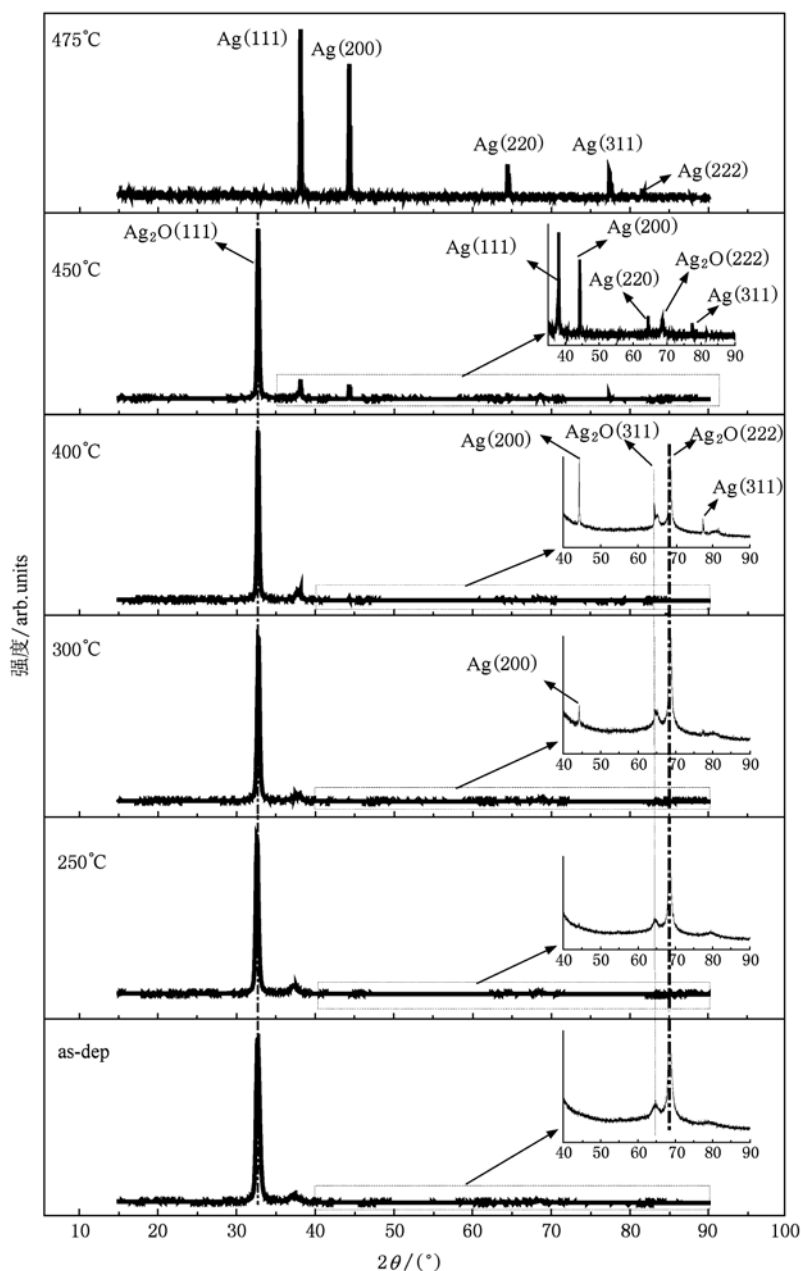


图 1 不同热处理温度退火 1 h 后 Ag₂O 薄膜的 XRD 谱(插图为所选区域的放大图)

谱. 很明显 as-dep 的 Ag_2O 薄膜具有 (111) 择优取向的单相结构. 250 °C 热处理后, 薄膜的 XRD 谱与热退火前的 XRD 谱相比变化不明显, 说明薄膜的结构和成分并未发生变化. 但是薄膜经过 300 °C 热退火后, XRD 谱中在 $2\theta = 44^\circ$ 附近出现了 Ag (200) 衍射峰. 尽管其衍射峰强度不强, 但也说明了在此温度下部分 Ag_2O 相发生了热分解. 这与本研究小组先前采用光快速热退火研究单相 Ag_2O 薄膜的热稳定性的结果有所不同^[8]. 利用光快速热退火方法在 200 °C 时薄膜中就出现了 Ag 的衍射峰, 并且在 300 °C 时 Ag_2O 的衍射峰完全消失. 单相 Ag_2O 薄膜的热分解临界温度为 200 °C. 显然结果的不同可归结于不同的热处理方法. 真空环境下的热退火过程中, 热效应起决定性作用, 而光快速热退火过程中除了热效应外, 光量子效应特别是短波段的光量子效应起了主导作用^[12]. 即使热处理温度相同, 相对真空热退火, 光快速热退火可加速 Ag_2O 相的热分解和 O 原子在薄膜体内的扩散和在薄膜表面的脱附和逃逸, 造成薄膜中 O 原子更大程度的缺失. 而在热退火过程中未能从薄膜表面逃逸的 O 原子在 Ag_2O 相的热分解临界温度下又与 Ag 原子重新化合为 Ag_2O . 这可能就是真空热退火和光快速热退火实验结果不同的本质原因. 随着真空热退火温度继续升高, Ag (200) 的衍射强度明显增强, 并且出现了 Ag (311) 衍射峰. 特别是 450 °C 热退火后, Ag (111) 特征峰开始出现, 并且其强度明显超过了 Ag (200). 这说明随着退火温度的升高, Ag_2O 相的热分解速度加速, 氧原子的扩散速度和逃逸速度明显增加, 从而导致薄膜中 Ag 的含量增加. 以此可以得出, 当 $T_A = 250$ °C 时, 薄膜中发生热分解产生的 O 原子由于逃逸速度的原因并没有逃逸出薄膜表面, 而是在 Ag_2O 相的热分解临界温度下又重新与 Ag 原子化合为 Ag_2O , 所以在 250 °C 热处理后, 薄膜的 XRD 谱与热退火前的 XRD 谱相比变化不明显, 即薄膜的结构和成分并未发生变化. 但当温度提高到 300 °C 时, Ag_2O 相的热分解速度以及 O 原子的扩散速度和逃逸速度都会明显增加, 这样就会造成更多的 O 原子逃逸出薄膜表面. 这造成薄膜中 Ag 的出现, 并且热处理温度越高薄膜中 Ag 的含量越多. 特别注意的是 $T_A = 475$ °C 时, XRD 谱中只观察到 Ag 的特征衍射峰, 而 Ag_2O 的衍射峰全部消失. 这说明 475 °C 退火后 Ag_2O 相完全热分解为 Ag. 此外, 当热退火温度在 300—450 °C 之间时, 薄膜中虽然有 Ag

的存在, 但其主要成分还是 (111) 择优取向的 Ag_2O , 直到温度达到 475 °C 薄膜才完全转化为 Ag. 这是因为 Ag_2O 相热分解产生的 O 在薄膜内部的扩散和从薄膜表面的逃逸不只是随退火温度的升高而加速, 还与薄膜的致密结构有关^[7], 薄膜结构越致密越不利于 O 在薄膜内部的扩散和从薄膜表面的逃逸. 在 300—450 °C 范围内 O 虽然随温度的升高其在薄膜内部的扩散和从薄膜表面的逃逸速度增加但也受到了薄膜致密结构的制约, 所以并不能大量的逃逸出薄膜的表面, 当温度在 Ag_2O 相的热分解临界温度下又与 Ag 原子重新化合为 Ag_2O , 从而在 300—450 °C 范围内薄膜的主要成分仍是 (111) 择优取向的 Ag_2O , 直到温度达到 475 °C 薄膜完全转化为 Ag.

图 2 为不同 T_A 退火 1 h 后 Ag_2O 薄膜的表面形貌图. 从图 2(a) 中可看出 as-dep 的单相 Ag_2O 薄膜具有均匀致密的表面结构. 颗粒的尺寸在 200—300 nm 之间. 当 $T_A = 300$ °C 时, 薄膜中产生了团簇现象. 随 T_A 继续升高, 特别当 $T_A > 450$ °C 时, 薄膜表面变得粗糙而且疏松多孔, 这与在此温度下氧从薄膜表面的逃逸增多和薄膜表面结构的重组有关.

3.2. 光学特性

图 3 为不同 T_A 退火 1 h 后 Ag_2O 的薄膜的透射率谱. 由图可看出, 薄膜的透射率在可见光和长波区域内随 T_A 的增加而降低, 而在近紫外和紫外区域内所有薄膜的透射率都几乎接近于零. 特别是当 $T_A = 475$ °C 时薄膜透射率在整个区域内几乎接近于零. 这可归结于在此温度下薄膜完全转化为银. 图 4 为不同 T_A 退火 1 h 后 Ag_2O 薄膜的反射率谱. 由图可看出, 薄膜的反射率随 T_A 的增加呈现了先减小后增加的变化趋势, 但在紫外区域薄膜的反射率随 T_A 的增加而减小, 这可能与退火过程中 Ag 的产生和薄膜表面形貌的变化有关. 当 T_A 为 450 °C 和 475 °C 时, 薄膜的反射率在 3.7 eV 附近发生了明显的锐减, 并且在 475 °C 时薄膜的反射率明显高于其他温度下的反射率, 这些结果可能与 Ag_2O 热分解产生的 Ag 有关. 图 5 为不同 T_A 退火 1 h 后 Ag_2O 薄膜的吸收率谱. 由图可看出, 薄膜的吸收率在可见光和长波区域内随 T_A 的增加而增加, 而在近紫外和紫外区域内薄膜吸收率随 T_A 的增加而减小, 这一变化与透射率的变化相反, 并且当 $T_A > 400$ °C 时其薄膜的吸收率在近紫外和紫外区域内明显低于其他温度

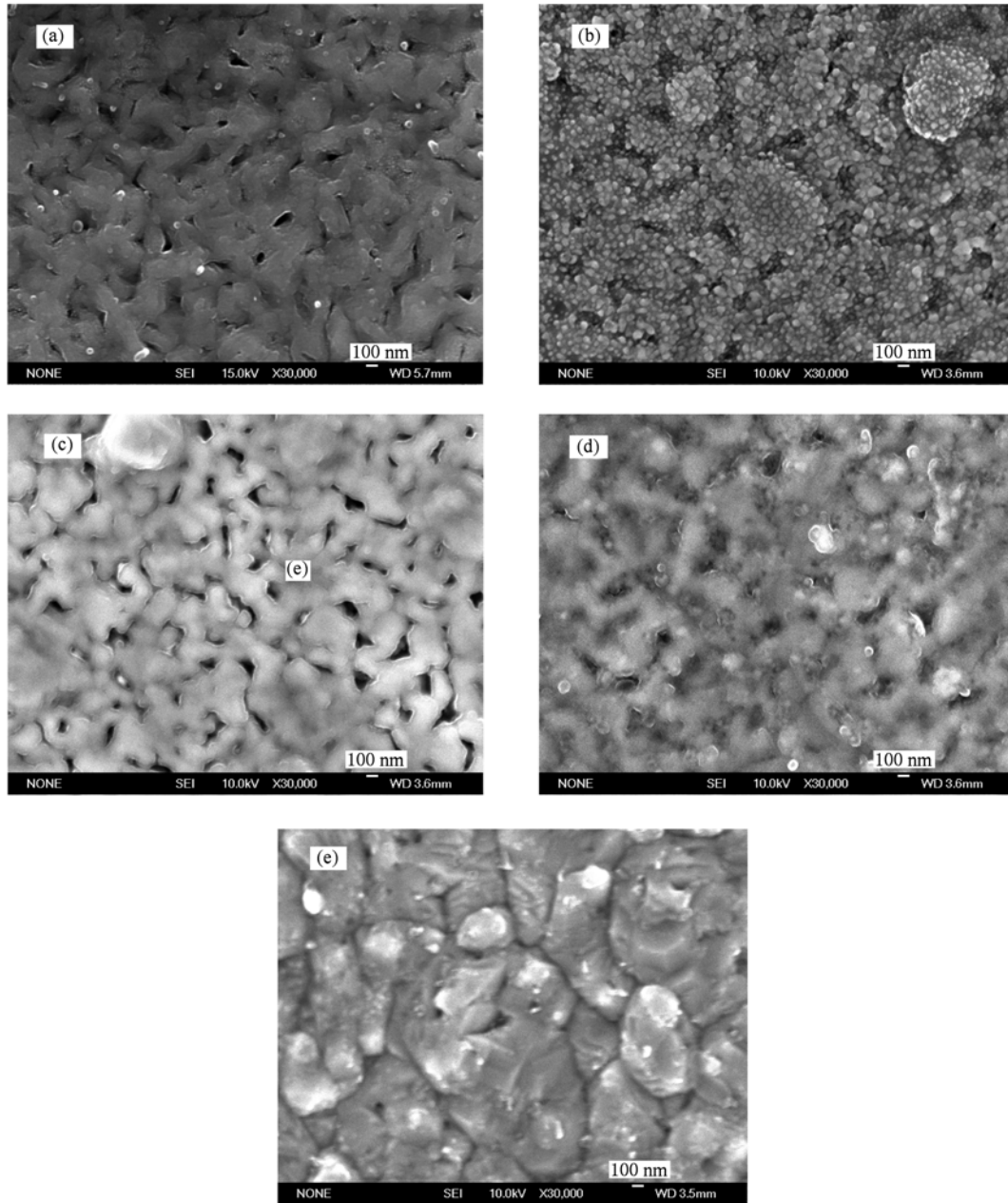


图2 不同热处理温度退火 1 h 后 Ag_2O 薄膜的表面形貌 (a) as-dep; (b) 300 °C; (c) 400 °C; (d) 450 °C; (e) 475 °C

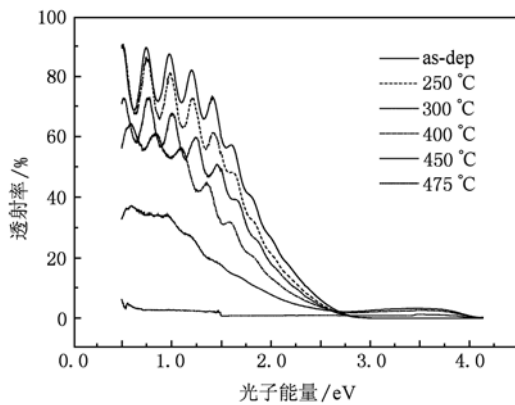


图3 不同热处理温度退火 1 h 后 Ag_2O 薄膜的透射率谱

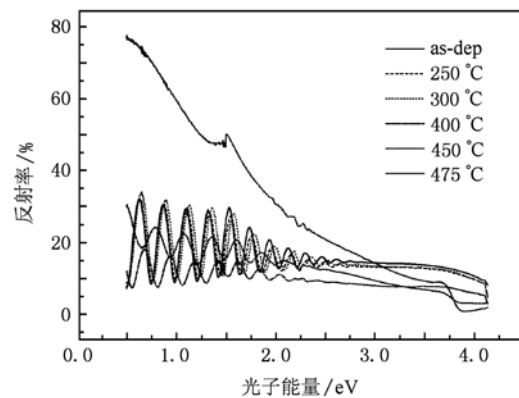


图4 不同热处理温度退火 1 h 后 Ag_2O 薄膜的反射率谱

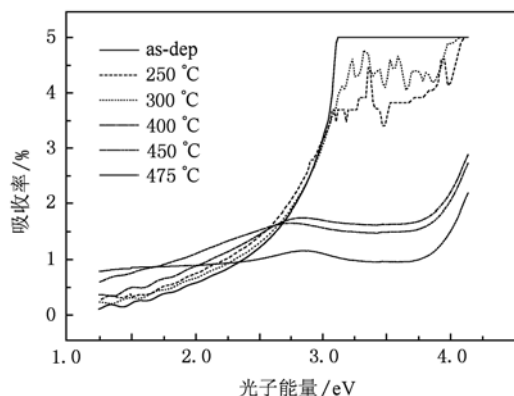


图5 不同热处理温度退火1 h后 Ag_2O 薄膜的吸收谱

下和未经处理的薄膜的吸收率,这与薄膜中银的含量明显增加有关.特别的, $T_A > 400$ °C时薄膜的光学性质与其他 T_A 退火后的薄膜的光学性质相比显著不同.这与 T_A 范围内薄膜中银的含量明显增加有关,这与 XRD 谱是一致的.此外, $T_A = 250$ °C时的薄膜与 as-dep 的薄膜相比其光学性质发生了细微的变化,这可能与未能从薄膜表面逃逸的 O 原子在 Ag_2O 相的热分解临界温度下又与 Ag 重新化合得到的 Ag_2O 有关,其重新化合得到的 Ag_2O 势必会引起薄膜结构的细微变化,进而使薄膜的光学性质发生细微变化,尽管其 XRD 谱并未发生显著变化即薄

膜的结构和成分没发生显著变化.

4. 结 论

单相 Ag_2O 薄膜的真空热退火结果表明,当 $T_A = 300$ °C时 Ag_2O 薄膜中出现了少量的 Ag,并且随着 T_A 的升高薄膜热分解增强薄膜中 Ag 的含量逐渐增加,当 $T_A = 475$ °C时 Ag_2O 相完全转化为 Ag. 薄膜的表面形貌由于 Ag_2O 的热分解和 O 原子的扩散和逃逸的加速发生了由致密均匀到疏松多孔的演变. 薄膜的透射率在可见光和长波区域内随热退火温度的增加而降低,而在近紫外和紫外区域内所有薄膜的透射率都几乎接近于零. 特别是当 $T_A = 475$ °C时薄膜透射率在整个区域内几乎接近于零,这可归结于在此温度下薄膜完全转化为银. 薄膜的反射率呈现了先减小后增加的变化趋势,但在紫外区域薄膜的反射率随温度的增加而减小,这可能与温度变化过程中 Ag 的产生和薄膜表面形貌的变化有关. 薄膜的吸收率在可见光和长波区域内随 T_A 的增加而增加,而在近紫外和紫外区域内薄膜吸收率随 T_A 的增加而减小,这一变化与透射率的变化相反. 此外, $T_A > 400$ °C时薄膜光学性质的显著改变可归结于此 T_A 范围内薄膜中银的含量明显增加.

- [1] Fuji H, Tominaga J, Men L, Nakano T, Katayama H, Atoda N 2000 *Jpn. J. Appl. Phys.* **39** 980
- [2] Pierson J F, Rousselot C 2005 *Surf. Coat. Technol.* **200** 276
- [3] Abe Y, Hasegawa T, Kawamura M, Sasaki K 2004 *Vacuum* **76** 1
- [4] Chiu Y, Rambabu U, Hsu M H, Shieh H P D, Chen C Y, Lin H H 2003 *J. Appl. Phys.* **94** 1996
- [5] Chuang H J, Ko H W 1989 *Proc. Natl. Sci. Counc. China* **13** 145
- [6] 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. Chim. 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]
- [7] 郜小勇、刘 萍、陈永生、王海燕、卢景霄 2005 人工晶体学

报 **34** 1158

- [8] 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
- [9] Gao X Y, Feng H L, Zhang Z Y, Ma J M, Lu J X 2010 *Chin. Phys. Lett.* **27** 026804
- [10] Gao X Y, Feng H L, Ma J M, Zhang Z Y 2010 *Chin. Phys. B* **9** 090701
- [11] Zhang Z Y, Gao X Y, Feng H L, Ma J M, Lu J X 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 016110 (in Chinese) [张增院、郜小勇、冯红亮、马娇民、卢景霄 2011 物理学报 **60** 016110]
- [12] Singh R, Fakhreddin M, Poole K F 2000 *Appl. Surf. Sci.* **168** 198

Effect of vacuum thermal-annealing temperatures on the microstructure and optical properties of single-phased Ag_2O film*

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 27 May 2010; revised manuscript received 30 June 2010)

Abstract

A single-phased Ag_2O film was deposited on glass substrate by direct-current reactive magnetron sputtering, and was then vacuum thermally annealed at different annealing temperatures (T_A) for 1 hour. Effect of the T_A on the film's microstructure and optical properties was investigated by X-ray diffractometry, scanning electron microscopy and spectrophotometry. The results indicate that Ag nano-scaled particles begin to appear in the annealed Ag_2O film at $T_A = 300$ °C. The Ag content obviously increases with increasing T_A , and in particular, Ag_2O phase is completely transformed into Ag at $T_A = 475$ °C. The evolution of the film's surface morphology from dense to loose indicates that the diffusion and escape of O atoms from film surface accompanied the thermal decomposition reaction of Ag_2O to Ag particles during the vacuum thermal annealing. The changes of the film's transmissivity, reflectivity and absorptivity with T_A are attributed to the thermal decomposition of Ag_2O and the film's structure evolution during annealing.

Keywords: Ag_2O film, thermal annealing temperature, microstructure, 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 National Basic Research Program of China (Grant No. 2011CB201605) and the Foundation of Henan Educational Committee (Grant No. 2010A140017).

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