

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2020.11.006

真空退火温度对磁控溅射氧化钒薄膜结构和光学性能的影响

白睿, 武英桐, 李晓敏, 宋鸿佳, 黄美东*

(天津师范大学 物理与材料科学学院, 天津 300387)

摘要: 通过磁控溅射法在玻璃基底上制备氧化钒薄膜样品。由于沉积温度较低, 薄膜样品呈非晶态且不透明。为使薄膜样品晶化, 并有效抑制其过度氧化, 将样品在管式真空炉中进行退火处理。本文重点研究了退火温度对薄膜结构和在可见至近红外波段光学性能的影响, 退火温度的调节范围为 300~550 °C, 退火时间固定为 120 min。研究发现, 随退火温度升高, 薄膜样品的结晶度越好, 当温度达到 500 °C 时, 薄膜样品结晶最好, 薄膜基本由纯 VO₂ 相构成, 且透光性能最好。随着退火温度进一步提高, 薄膜中出现杂相, 光学性能反而下降。

关键词: 磁控溅射; 氧化钒薄膜; 光学性能; 真空退火; 晶化

中图分类号: O484.4+1

文献标识码: A

Influence of Vacuum Annealing Temperature on Structure and Optical Properties of the Vanadium Oxide Films by Magnetron Sputtering

BAI Rui, WU Yingtong, LI Xiaoming, SONG Hongjia, HUANG Meidong*

(College of Physics and Materials Science, Tianjin Normal University, Tianjin 300387)

Abstract: Vanadium dioxide thin film samples were prepared on glass substrates by magnetron sputtering. Due to the low deposition temperature, the thin film samples were amorphous and opaque. In order to crystallize the thin films and effectively inhibit their excessive oxidation, annealing treatment was carried out in a tubular vacuum furnace. This paper mainly studies the effects of annealing temperature on structure and optical properties in the visible and near-infrared range of the thin films. The annealing temperature is adjusted from 300–550 °C and the annealing time is kept for 120 min. It is found that the higher the annealing temperature, the better the crystallinity of the films. When the temperature reaches 500 °C, the films have the best crystallization, and the films mainly consist of VO₂, along with the highest light transmittance. As the annealing temperature further increases, impurity phase appears in the films, which leads to decreasing optical properties.

Keywords: magnetron sputtering; vanadium oxide thin film; optical property; vacuum annealing; crystallization

收稿日期: 2020-04-29

修回日期: 2020-06-03

通信作者: 黄美东, mdhuang@tjnu.edu.cn

基金项目: 天津师范大学大学生创新创业项目(201810065346)

二氧化钒(VO_2)在军事和医疗服务领域有很大的研究价值,这是由于这种材料在 $68\text{ }^\circ\text{C}$ 的临界温度下会经历可逆的一阶半导体-金属转变^[1-3],相应地,其光学和电学性质也发生巨大变化。由于这些独特的性能, VO_2 薄膜被广泛应用于电子、光子、电化学器件和红外成像领域,如开关设备^[4,5],智能窗户^[6,7],红外自适应隐身技术^[8],非制冷红外探测仪^[9]等。但是钒具有多种较稳定的氧化物,如 VO 、 V_2O_3 、 VO_2 和 V_2O_5 等。相关研究表明^[10-13],当钒在空气中过度氧化时,通常会得到较为稳定的高价态氧化物,如 VO_2 、 V_2O_5 及它们的混合物。每一种钒的氧化物都有其特别的性能,相互间也有较大的差异。因此,由于这些氧化物在薄膜中通常共存,对薄膜性能的控制变得复杂和较为困难。如何获得具有单一物相的 VO_2 薄膜,以便利用其在室温附近的可逆半导体-金属转变性质,从而调节和控制其光学或电学性能,是一个非常具有意义且具有挑战性的工作。为了限制钒的过度氧化,本文采用在真空条件下进行退火的方法,研究获得纯 VO_2 相的退火工艺,重点考察退火温度对薄膜光学性质和微观结构的影响,并探索其内在原因。

1 实验材料与方法

薄膜样品采用纯二氧化钒靶材(纯度 99.99%,厚度 3 mm,直径 50.9 mm),由 FJL560Cl2 型镀膜机通过射频磁控溅射沉积而得,随后在 SK-G05123K 型开启式真空/气氛管式电炉中进行退火处理。

选用 K9 双面抛光玻璃(3 cm×3 cm)和单晶硅片作为基底。在放入真空沉积室之前,对基底用酒精和丙酮进行严格的超声清洗,然后进行 10 分钟的溅射清洗,以进一步清除基底表面可能存在的污染。薄膜沉积过程中,按体积比 1:50 的比例通入氧气和氩气,以补偿溅射过程中靶材氧原子的缺失;沉积气压为 0.6 Pa,溅射功率为 180 W,沉积时间为 50 min。将沉积好的薄膜从真空室取出再放进管式炉进行退火处理,在真空环境下,从 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 到 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内以 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 为间隔调节退火保温温度,而所有样品的退火时间均为 120 min。

对最终得到的薄膜样品利用 UV-3600 分光光

度计测量其透射谱,采用 X 射线衍射仪测定分析其物相结构,从而研究退火温度和退火时间对薄膜微观结构和光学性能的影响。

2 结果与讨论

2.1 薄膜的微观结构

通过不同退火温度进行退火处理得到的薄膜微观结构如图 1 所示。在较低的退火温度 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 时,X 射线衍射图谱中没有观察到明显的衍射峰,这表明磁控溅射沉积得到的二氧化钒薄膜呈非晶态,在较低温度退火,薄膜结构仍然呈非晶态,没有发生晶化。随着温度逐渐升高,衍射结果中出现了较微弱的衍射峰。退火温度进一步升高,衍射峰也越来越明显,衍射强度增大(见图 1)。当退火温度为 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 时,可观察到 $\text{VO}_2(110)$ 、 $\text{V}_2\text{O}_3(104)$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5(401)$ 等多种物相、不同晶面的衍射峰;当退火温度达 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 时,薄膜中还观察到 V_6O_{11} 相,其(108)晶面的衍射峰跟 $\text{V}_2\text{O}_3(104)$ 的叠加在一起,衍射强度较为明显;当退火温度进一步升到 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 时, V_2O_3 相进一步增多而 V_6O_{11} 相减少,薄膜主要由 V_2O_3 相和 VO_2 相构成;退火温度升至 $500\text{ }^\circ\text{C}$,薄膜基本由 VO_2 相构成,形成较为单一的相结构。然而,当退火温度进一步升到 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 时,薄膜中除了 VO_2 相外,还生成多种其他钒的氧化物,如 V_2O_5 、 V_3O_7 和 V_9O 等,致使薄膜的物相组成重新复杂化,且高价态钒相 V_2O_5 明显增多,这一方面可能是由于温度过高而发生热力学相变的必然结果,也可能是由于在高温条件下真空管式炉密封条件变差,导致有少量氧气漏入, VO_2 被进一步氧化成 V_2O_5 。

2.2 薄膜的光学性能

图 2 是不同退火温度下 VO_2 薄膜的透射谱。从图 2 可以看到,在较短的波长范围,特别是紫外波段($200\sim 400\text{ nm}$),无论退火与否,薄膜基本不透光。在可见光($400\sim 780\text{ nm}$)和近红外区($780\sim 1500\text{ nm}$),当退火温度较低、只有 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 时,薄膜透射率几乎为零,也呈现出不透光状态。随着退火温度逐渐升高,薄膜的透射率也逐渐增大,且透射率在较长的波段具有较高的数值。当退火温度为 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 时,薄膜具有最大的透射率,对红光的透射可达

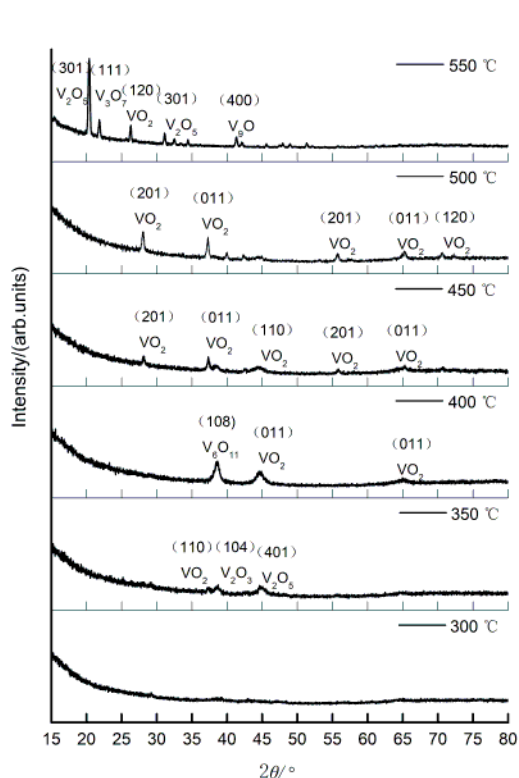


图1 不同退火温度下氧化钒薄膜的X射线衍射结果

Fig.1 X-ray diffraction results of vanadium oxide films at different annealing temperatures

25%左右,而对 1500 nm 的光波基本透明,透射率可达到 70% 以上。然而,随着退火温度进一步升高至 550 °C,薄膜的平均透射率反而下降,如图 2 所示,透射率虽然随波长增大而升高,但即使对 1500 nm 的光波,最大透射率也仅有 20% 左右。

2.3 分析与讨论

以上实验研究表明,退火处理对钒的氧化物薄膜的微观结构和光学性能有较为明显的影响。随着退火温度的变化,薄膜的物相组成也发生变化,在较低和较高的温度下,均可能出现多种钒的氧化物共存的情况(见图 1),相应地,薄膜的透射率较低。当退火温度为 500 °C 时,薄膜基本由单一的 VO_2 相组成,薄膜具有最好的透射率(如图 2 所示)。可见,薄膜的光学透射率跟其相组成有较大的关系,当薄膜由多种钒的氧化物构成时,透射率较低,这是由于多相共存的情况下,相界对光起到折射和散射作用而导致的^[14-15]。当温度低于 450 °C 或高于

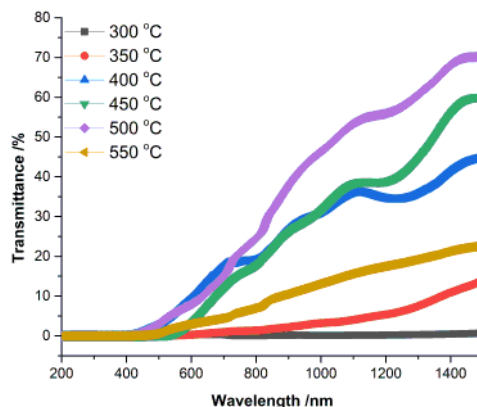


图2 不同退火温度下氧化钒薄膜的透射谱

Fig.2 Transmission spectra of vanadium oxide films at different annealing temperatures

550 °C 时,退火之后的薄膜中含有多种钒的氧化物相,可见光和近红外波段的电磁波的透射率较低。可见,对氧化钒薄膜的退火处理应当选择一个较为适宜的温度,以期获得更好的光学性能。

3 结论

用磁控溅射法制备了氧化钒薄膜,随后对其进行真空退火热处理,退火温度对薄膜的物相结构和光学性能均有较大的影响。

(1) 磁控溅射得到的氧化钒薄膜呈非晶态,且经 300 °C 的较低温度退火处理,仍然为非晶。

(2) 当退火温度达到 350 °C 以上时,薄膜开始晶化,且随退火温度逐渐升高,薄膜的物相组成也发生变化,出现不同的钒氧化物,进而影响薄膜在可见光和近红外波段的透射率。

(3) 退火温度为 500 °C 时,薄膜基本由单一的 VO_2 物相组成,此时薄膜的透光性最好。过高或过低的退火温度下,薄膜中均出现钒的多种氧化物,薄膜的透光性受到影响。

参考文献

- [1] 陈长琦,朱武,干蜀毅,等. 二氧化钒薄膜制备及其相变机理研究分析[J]. 真空科学与技术, 2001, 21(6): 452-456.

- Chen C Q, Zhu W, Gan S Y, et al. Growth and phase transition studies of VO_2 thin film[J]. Vacuum Science and Technology, 2001, 21(6):452-456(in Chinese).
- [2] Kakiuchida H, Jin P, Nakao S, et al. Optical properties of vanadium dioxide film during semiconductive - metallic phase transition [J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2007, 46(5):113-116.
- [3] Yang Z, Ko C, Ramanathan S, et al. Oxide electronics utilizing ultrafast metal-insulator transitions [J]. Annual Reviews, 2011, 41:337-367.
- [4] 张鹏. 二氧化钒薄膜电子跃迁机制及红外开关特性研究[D]. 上海:华东师范大学信息科学技术学院电子工程系, 2018.
- Zhang P. The mechanism of electronic transitions and infrared switching dynamic of vanadium dioxide film [D]. Shanghai: Department of Electronic Engineering School of Information Science and Technology, East China Normal University, 2018(in Chinese).
- [5] Jerominek H, Picard F, Vincent D. Vanadium oxide films for optical switching and detection[J]. Optical Engineering, 1993, 32(9):2092-2099.
- [6] 刘鹏, 梁丽萍, 徐耀. 智能窗用热致变色 SiO_2/VO_2 双层膜的制备与性能 [J]. 光学学报, 2019, 39(4): 0416001.
- Liu P, Liang L P, Xu Y. Preparation and characteristics of SiO_2/VO_2 double-layer thermochromic coatings for smart window [J]. Acta Optica Sinica, 2019, 39(4): 0416001(in Chinese).
- [7] Li B, Liu J H, Tian S Q, et al. VO_2 -ZnO composite films with enhanced thermochromic properties for smart windows [J]. Ceramics International, 2020, 46(3): 2758-2763.
- [8] Xu C L, Qu S B, Wang J F, et al. Dual atmospheric windows infrared stealth research based on frequency selective surface [J]. Journal of Infrared and Millimeter Waves, 2019, 38(3):315-319, 370.
- [9] Guo B B, Wan D Y, Ishaq A, et al. Direct synthesis of high-performance thermal sensitive VO_2 (B) thin film by chemical vapor deposition for using in uncooled infrared detectors [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 715:129-136.
- [10] 张建鹏, 黄美东, 李园, 等. 磁控溅射功率对光学氧化钒薄膜结构和性能的影响 [J]. 中国激光, 2015, 42(8):0807001.
- Zhang J P, Huang M D, Li Y, et al. Effects of RF magnetron sputtering power on structure and properties of the optical vanadium oxide films [J]. Chinese Journal of Lasers, 2017, 715: 129-136(in Chinese).
- [11] 朱煜, 刘思杨, 朱子疏, 等. 钒氧化物薄膜的溅射法制备及电学性质研究 [J]. 表面技术, 2018, 47(7): 152-159.
- Zhu Y, Liu S Y, Zhu Z S, et al. Preparation of vanadium oxides thermochromic thin films in sputtering method and electrical properties [J]. Surface Technology, 2018, 47(7): 152-159(in Chinese).
- [12] Surnev S, Ramsey M G, Netzer F P. Vanadium oxide surface studies [J]. Progress in Surface Science, 2003, 73(4-8):117-165.
- [13] Partlow D P, Gurkovich S R, Radford K C, et al. Switchable vanadium oxide films by a sol-gel process [J]. Journal of Applied Physics, 1991, 70(1):443-452.
- [14] 李长青, 张明福, 左洪波, 等. 影响透明陶瓷透光性能的因素 [J]. 兵器材料科学与工程, 2006, 29(2): 26-30.
- Li C Q, Zhang M F, Zuo H B, et al. Influencing factors on transparency of transparent ceramics [J]. Ordnance Material Science and Engineering, 2006, 29(2): 26-30 (in Chinese).
- [15] Li J, Liu J, Liu B L, et al. Influence of heat treatment of powder mixture on the microstructure and optical transmission of Nd:YAG transparent ceramics [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2014, 34(10): 2497-2507.