

Effects of Sputtering Power on Structure and Properties of VO₂ Thin Films Prepared by Magnetron Sputtering

Feng-yue Luo, Wei-gang Huang*

School of Materials Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu, China Email: luofengyue042@163.com

Abstract: The effects of sputtering power on structure and properties of VO₂ thin films deposited onto the glass substrates have been studied. The structure, phase transition character and valence state of VO₂ thin films obtained in different sputtering power were analyzed by XRD, FTIR and XPS, The films' surface morphology was studied by AFM. The results show that, with the increases of the sputtering power, the crystalline of the VO₂ thin films is improved. Thin films deposited in 220 w exhibit good crystalline states and phase transition character. When the sputtering power is above 220 w, the crystalline and phase transition character of VO₂ thin films tend to lower. The VO₂ thin films deposited in different power have a (110) preferential orientation. High sputtering power results in more numerous film particles, smaller particle size and nonuniform size distribution.

Keywords: VO₂ thin film; magnetron sputtering; sputtering power; phase transition

﹐溅射功率对磁控溅射制备 VO₂薄膜的结构与性能的影响

罗烽月,黄维刚。

四川大学,材料科学与工程学院,成都,中国, 610065 Email: luofengyue042@163.com

摘 要:本文研究了不同溅射功率对玻璃基片上制备的 VO₂薄膜的结构与性能的影响。采用 XRD、 红外光谱仪和 XPS 研究了不同溅射功率所得薄膜的结构、相变特性以及价态,采用 AFM 分析薄膜微 观形貌特征。结果表明,随着溅射功率的增大,薄膜结晶程度增加,溅射功率在 220 w 所获得的 VO₂ 薄膜结晶最好,相变特性最佳。溅射功率超过 220 w 时,VO₂的结晶度和相变特性降低。不同功率下 所得的 VO₂均以(110)面呈明显择优取向生长。过高的溅射功率导致薄膜颗粒数量较多且粒径较小,分 布不均。

关键词:二氧化钒薄膜;磁控溅射;溅射功率;相变;

1 引言

1958年,科学家 Morin 在贝尔实验室发现了氧化 钒的相变特性,从此各个研究学者对钒-氧体系开展了 大规模的研究^[1]。其中二氧化钒是一种具有热致可逆 相变特性的材料,单晶 VO₂在 68 ℃发生从低温半导体 到高温金属相的转变,同时晶体结构从单斜结构转变 为四方金红石结构^[2]。并且在相变前后伴随着光的透 过率和反射率、磁化率和电阻率的可逆突变^[3-4]。这些 特性使得 VO₂在智能窗、光电开关、激光防护、光存 储等领域有着广泛的应用前景^[5]。

在诸多 VO₂ 薄膜制备方法中,磁控溅射技术因溅 射效率高、成膜均匀、重复性好、适合大面积玻璃镀 膜且无污染等优点而被广泛采用^[5-8]。由于在非晶态的 玻璃上形成晶态的 VO₂ 薄膜有一定难度,所以目前以 普通玻璃作为基体制备 VO₂薄膜的研究较少。近年来, 国内外的众多研究人员利用磁控溅射制备 VO₂ 薄膜, 并做了大量的研究工作,但多数研究者都集中在研究 沉积温度、沉积时间或退火工艺上,对于不同溅射功 率下以普通玻璃为基底制备的二氧化钒薄膜结构和性 能的研究相对较少。

本试验利用射频磁控溅射法在普通载玻片上制备 VO₂薄膜,比较了不同溅射功率下的 VO₂薄膜的结构和 性能,并对结果进行了讨论。

2 试验

试验使用国产 JT-500 高真空多靶磁控溅射镀膜 设备,以普通载玻片(25 mm×76 mm)为基底,以金属



钒(99.99%)为靶材,抽高真空至小于 3×10⁻⁴ Pa,Ar (99.99%)作为溅射气体, 0₂(99.9%)作为反应气 体,V(0₂):V(Ar)=2.8%。基片沉积温度均为 450 ℃, 靶基距 60mm,沉积时间均为 45min,镀膜前使用超声 波清洗玻片。

薄膜的晶体结构分析采用 Philiphs 公司的 X' PERT 型衍射仪(Cu 靶,管压 20kV,管流 100 mA,扫 描速率 3°/min,入射波长 0.15406 nm)。采用 Bruke 公司的 Tensor27 型傅立叶变换红外光谱仪分析样品 的相变特性。薄膜表面的元素成分和化学价态分析采 用 X 射线光电子能谱仪。薄膜微观形貌采用美国 Vecco Instrument 公司的 Nanoscope Multimode APM 型原子 力显微镜,使用轻敲模式。

3 结果与分析

3.1 薄膜的结构分析

图 1 是沉积温度为 450℃时,不同溅射功率的 V0₂ 薄膜样品的 XRD 图谱。由图可知,各薄膜样品均在 20=27.8°, V0₂(110)晶面上出现衍射峰。随溅射功 率的提高, V0₂衍射峰强度先随之提高,至 220 w 达到 最大值,之后强度减弱。各图谱其他区域均未出现衍 射峰,可以判断各组样品的 V0₂均有择优取向生长。 溅射功率在 220 w 以下,沉积速率较低,一定程度上 使得晶体生长受到制约,从而结晶度受到影响。溅射 功率过高,则会导致薄膜的沉积速率过快,使先沉积 在基片上的晶核还未长大便被后续沉积的薄膜离子覆 盖,导致晶粒生长不充分,薄膜结晶度下降。



Figure 1. XRD patterns of VO₂ thin films in different sputtering power at 450 °C

图 1.450℃下不同溅射功率的 VO₂薄膜样品 XRD 图谱

3.2 薄膜相变特性分析

图 2 为不同溅射功率下 VO2 薄膜样品在波长为

2.5µm 处红外光透过率与温度的关系。由试验结果分 析表明所得薄膜的相变温度约为62℃。低于相变温度 的条件下,红外光透过率在溅射功率小于等于220 w 时,均保持在72%左右,溅射功率提高到240 w和260w 时分别降至约66%和61%。高于相变温度的条件下,红 外光透过率从180w时的25%降至220w时的10%,之后 趋于稳定。随溅射功率的增加,V0²相变带来的光学特 性的突变性能随之提高,在220w时,相变前后透过率 从72%迅速降至约10%,透过率变化达62%,并且在相 变点附近相变的突变性最好,即V0²薄膜具有较好的 热致相变特性。溅射功率在220w以上时,随溅射功率 增大,相变前后红外光透过率差减小,表明相变程度 减弱,相变特性变差。





国之,不问成为为平加快时102 再庆时伯文付任(放大为2. 7µ

3.3 薄膜成分及价态分析

溅射功率为 220w 和 260w 下沉积的 VO₂薄膜样品 表面价态的 XPS 分析结果如图 3 所示。由图 3 (a) 和 (b) 可知,两种薄膜样品均在结合能约为 530 和 520eV 附 近分别出现了 0 元素和 V 元素的特征峰,Na 元素的特 征峰是由于载玻片中的 Na 元素扩散至薄膜中所至。图 3 (c) 为两样品窄程扫描图谱,两图谱均出现了典型的



V 价态双峰结构 (V2p3/2 和 V2p1/2)。由于 V2p3/2 峰 对于不同的相敏感度较高,因此使用此峰来辨别氧化 钒相的变化^[9]。由图可知,溅射功率为 220w 与 260w 沉积的薄膜样品的 V2p3/2 结合能值分别为 516.15 和 561.1eV,,与标准 VO₂ 相中 V2p3/2 电子结合能为 516.1eV 相符合^[10],为典型的 V⁺⁺价态。说明溅射功率 在 220w-260w 内,薄膜中以 VO₂为主。溅射功率为 260w 沉积的薄膜样品氧结合能略高于 220w 的氧结合能,说 明可能含高键能的双键氧 (V-0) 稍多。





Figure3.XPS energy specta of VO2 thin films obtained in 220w and 260w

(a) XPS energy spectra of VO₂ thin films obtained in 220 w; (b) XPS energy spectra of VO₂ thin films obtained in 260w;
(c) The V2p and O1s XPS energy spectra of VO₂ thin films obtained in 220w and 260w
图 3. 溅射功率为 220w 和 260w 时沉积的 VO₂薄膜的 XPS 图谱
(a) 220w 薄膜的 XPS 图谱
(b) 260w 薄膜的 XPS 图谱

3.4 薄膜微观形貌分析

图 4 为溅射功率为 220w 和 260w 下沉积的 VO₂薄 膜样品的 AFM 形貌图。溅射功率为 220 w 时,薄膜是 由大小为 70-80nm 的颗粒所组成,颗粒粒径分布较均 匀致密。当溅射功率增大至 260w 时,颗粒尺寸减小至 25-35nm,颗粒数量较多,颗粒粒径分布不均匀,如图 4(b)所示。



Figure 4. AFM image of VO₂ thin films obtained in 220w and 260w



4 结论

(1) 溅射功率对 VO₂ 薄膜的结晶特性影响较大。 随溅射功率增加,薄膜结晶程度先增加后减小,220w 时沉积薄膜的结晶度较好,不同功率下溅射的 VO₂ 均 出现(110)择优取向生长。

(2) 随溅射功率的增加, VO₂薄膜的相变特性得到 提高, 溅射功率为 220w 时薄膜相变特性较好, 相变前 后红外透过率变化值达 62%。功率超过 220w 后相变特 性呈下降趋势。

(3) 溅射功率为 220w 时沉积的 VO₂薄膜样品颗粒 较均匀,粒径约为 70-80nm 。过高的功率导致薄膜中 颗粒数量较多、粒径较小,但尺寸分布不均。

References(参考文献)

- Morin F J. Oxides which show a metal-to-insulator transition at the neel temperature [J]. Phys Rev Lett, 1959, 3(1): 34-36
- [2] Jingzhong Cui, Daoan Da, Wanshun Jiang. Structure characterization of vanadium oxide thin films prepared by magnetron sputtering methods.[J]. Applied Structure Science, 1998, 133:225-229.
- [3] Bialas H, Dilenz A, Downar H, et al.Epitaxial relationships and electrical properties of vanadium oxide films[J]. Thin films, 1999.338:60-69.
- [4] Schlag H J, Scherber W. New sputter process for VO₂ thin films and examination with MIS-elements and C-v-measurements [J]. Thin Solid Films, 2000, 366:28-31.
- [5] Shifeng Liu, Guiling Ning, Jian Wang. Recent progress of research on VO₂ thin film[J]. Chemical industry and engineering progress, 2007, 26(6):814-818.

丰世凤,宁桂玲,王舰.二氧化钒薄膜制备研究的最新进展

[J]. 化工进展, 2007, 26(6):814-818.



 [6] Ningyi Yuan, Jinhua Li, Lucheng Lin. Transfer characteristics of VO2 thin film prepared by sol-gel[J]. Acta Physica Sinica, 2002, 51(4):852-856.
 袁宁一,李金华,林鲁程. 溶胶-凝胶 VO2薄膜转换特性研究

[J]. 物理学报, 2002, 51(4):852-856.

- [7] Guinneton F, Santurs L, et al[J].Thin Solid Films, 2004, 46: 287-295
- [8] Zengquan Xue, Quande Wu, Jie Li. Thin film Physics [M].Beijing: Publishing House of Electronics Industry,1991.

薛增全,吴全德,李 洁. 薄膜物理[M].北京:电子工业出版 社,1991.

- [9] Kana Kanaa, J. M. Ndjakab, P Owono, Atebab et al. Thermochromic VO₂ thin films synthesized by rf-inverted cylindrical magnetron sputtering[J].Applied Surface Science, 2008,2 54:3 959-3963.
- [10] Hidetoshi M, Hiroyasu S, Masayuki K, Itaru Y 1999 Solid State Ionics 122 223.