

脉冲准分子激光大面积扫描沉积 V_2O_5 光电薄膜及光谱分析^{***}

方国家^{1,2,3}, 刘祖黎^{1,2}, 王又青¹, 夏清华³, 姚凯伦^{1,2}

(1. 华中科技大学激光技术国家重点实验室 湖北 武汉 430074; 2. 华中科技大学 物理系 湖北 武汉 430074

3. 襄樊学院 物理系信息功能材料研究室 湖北 襄樊 441053)

摘要: 采用脉冲准分子激光大面积扫描沉积技术,在透明导电玻璃(ITO)及 Si(111)单晶基片上沉积了尺寸达 $4 \times 4 \text{ cm}^2$ 具有高 c 轴(001)取向生长的 V_2O_5 薄膜。采用 X 射线衍射(XRD)、拉曼光谱(RS)、傅里叶红外光谱(FT-IR)对沉积及不同温度下退火处理的样品结构和光谱特性进行了研究。

关键词: 高 c 轴取向; V_2O_5 薄膜; 脉冲准分子激光沉积; 透明 ITO 导电玻璃; 光谱特性

中图分类号: TN249 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-8891(2000)05-0005-05

氧化钒薄膜已在可充电 Li 电池、光电开关、电致变色、热致变色器件及气湿敏传感器等领域得到了广泛的应用^[1-3]。由磁控溅射^[4,5]、热蒸镀^[6]、离子与电子束蒸镀^[7,8]、化学气相沉积(CVD)^[9]以及溶胶-凝胶(Sol-Gel)^[10]等方法制备的薄膜可为非晶态、多晶或取向膜,它们的取向生长依赖于有关实验参数。自从 80 年代末脉冲激光沉积(PLD)法在高温氧化物超导薄膜的研制上获得巨大成功之后,已在诸多领域的材料制备中得到了广泛的应用。PLD 可制备复杂组分的薄膜材料,组分容易控制,生长速率快,沉积参数易调,与传统的热蒸发和电子束蒸发相比,准分子激光沉积主要有可在较低温度实现薄膜原位外延生长、可沉积高熔点材料、薄膜中原子之间的结合力强等优点。因此,PLD 被公认为是目前制备薄膜最好方法之一。Zhang Ji-Guang 等人^[11]采用 PLD 工艺,采用 V_6O_{13} 靶材制备了 V_2O_5 薄膜。Nagashima 等人^[12]采用 PLD 工艺,以 V_2O_5 作为靶材,在蓝宝石单晶衬底上制备了 VO_2 薄膜。以 V_2O_5 作为靶材,采用 PLD 工艺,在透明 ITO 衬底上及 Si(111)衬底上制备高 c 轴取向生长的 V_2O_5 薄膜未见它文报道。

本实验采用 XeCl 准分子激光器($\lambda = 308 \text{ nm}$)在透明 ITO 玻璃及 Si 衬底上沉积了具有高 c 轴取向生长的 V_2O_5 薄膜,并在不同的条件(温度)下对 V_2O_5 薄膜进行快速热退火处理,采用 X 射线衍射(XRD)、拉曼光谱(RS)、傅里叶红外光谱(FT-IR)等分析手段研究了不同退火温度处理的薄膜的结构和光谱特性。

1 V_2O_5 薄膜的激光沉积

1.1 靶材的制备

采用分析纯 V_2O_5 粉末(粒径约为 $1 \mu\text{m}$)经研磨造粒压片,梯度升温至 600°C 下热处理 12 h(升温速率 100°C/h),形成 V_2O_5 块体。

1.2 薄膜的制备

* 收稿日期 2000-03-31

*** 国家自然科学基金(编号:19775016)及湖北省自然科学基金(编号:99J049)资助项目

实验装置的详细叙述参见文献^[13]。XeCl 准分子激光器(Lamda Physik LPX 120icc) 输出激光波长为 308 nm ,频率 10 Hz ,脉冲能量 0 ~ 300 mJ 可调。通过一焦距为 50 cm 的透镜(以 6 r/min 的转速旋转)将入射激光聚焦,并以 45°角入射到 V₂O₅ 靶上,聚焦后的光斑面积约为 1 mm²。V₂O₅ 靶直径约为 3 cm,聚焦后的激光以 6 r/min 的速度 2 cm 的直径在靶表面扫描,以实现大面积扫描淀积。实验时,先用真空泵将真空室抽至 0.133 Pa,然后通入高纯氧气,其流量为 20 mL/min,衬底为 ITO 导电玻璃及 Si(111)单晶硅,距离靶 4 cm,沉积时衬底温度保持在 200℃。最后,将沉积在 ITO 导电玻璃衬底上的 V₂O₅ 薄膜在 400℃或 300℃大气环境下进行一小时(1 h)的热退火。

2 V₂O₅ 薄膜的结构性能

薄膜的结构由 X 射线衍射(XRD)(D/MAX-rB ,Cu K_α 辐射 40 kV ,100 mA)进行测量。采用英国 Renishaw 公司生产的 MK I-1000 型显微激光 Raman 光谱仪测量薄膜经不同条件处理后的 Raman 光谱,采用 Perkin Elmer 1760 X FT-IR 红外光谱分析仪测量薄膜经不同条件处理后的红外光谱,分析薄膜表面基团的振动模式,可得到与薄膜成份及结晶状况相关的信息。

2.1 X 射线衍射(XRD)分析

在 ITO 导电玻璃上 200℃沉积的 V₂O₅ 薄膜及在 300℃、400℃退火处理的样品的 X 射线衍射谱图如图 1 所示。有关 X 射线衍射数据(d_{hkl} , 2θ , β , I/I_0)如表 1。根据谱图及数据分析,未经热处理的薄膜具有 V₂O₅(200)(001)(001)及 ITO(222)(400)(440) 6 个明显的衍射峰,同时存在多个微弱的钒的低价态氧化物衍射峰(如 VO₂ 等)。此时薄膜已具有一定的高 *c* 轴取向度,但结晶度较差(峰不锐)。经 300℃热处理的薄膜,只具有 V₂O₅(200)(001)及 ITO(222)(400)(440) 5 个明显的衍射峰,取向度和结晶度增强(峰变锐)。随着退火温度的升高,到 400℃时,相应也只有 5 个峰,此时薄膜呈多晶态,结晶度进一步增强,峰高度增大,峰宽变窄,具有较高的 *c* 轴取向。所得薄膜的衍射数据与 V₂O₅ 的 JCPDS 标准数据一致(No :9-38)。表明所得薄膜具有正交(orthorhombic)相结构。有关薄膜在不同退火温度下热处理样品的平均粒径可采用 Scherrer^[14]公式估算。400℃退火热处理薄膜表面颗粒平均粒径为 200 nm。

表 1 在导电玻璃(ITO)上沉积经不同退火温度处理的 V₂O₅ 薄膜的 X 射线衍射数据

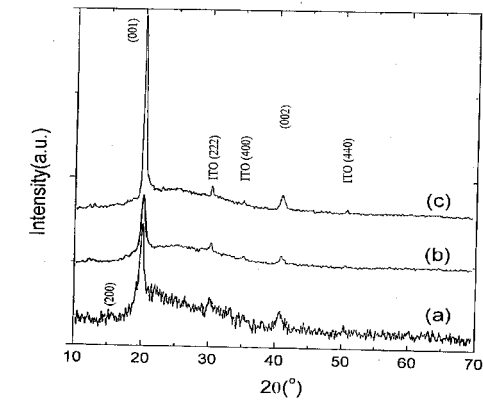
Table 1 X-ray diffraction data for V₂O₅ films at different annealing temperatures (ITO substrates)

	2θ	d_{hkl} /Å	Identified planes(hkl)	Relative Intensity/%		
				As deposited	300℃	400℃
V ₂ O ₅	15.33	5.77	200	34		
	20.13	4.40	001	100	100	100
	25.35	3.50	201			
	30.78	2.90	400			
	41.02	2.19	002	35	28	13
ITO	30.42	3.14	111	45	44	16
	35.12			33	27	10
	50.80			26	17	6

根据上述 X 射线衍射数据,采用文献^[14]相同的处理方法,可估算 V_2O_5 薄膜的晶格常数为 $\bar{a} = 11.54 \text{ \AA}$, $\bar{b} = 3.58 \text{ \AA}$, $\bar{c} = 4.39 \text{ \AA}$,与 JCPDS 卡片(No. 9-38)标准数据基本吻合,只是三个方向上的晶格常数相对于其靶材样品都有所增大。

2.2 FT-IR 分析

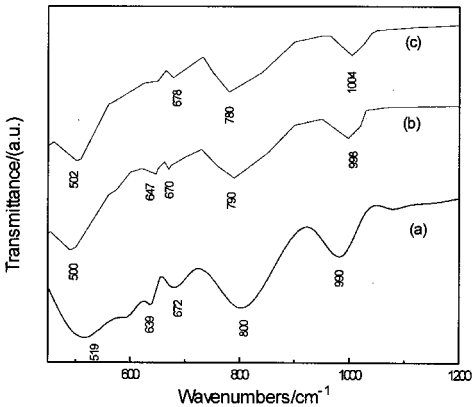
采用 Perkin Elmer 1760 X FT-IR 红外光谱分析仪,分析薄膜表面吸附水及膜中 OH 基团的存在情况。如图 2 所示,沉积在硅片上未经热处理的薄膜,无明显的表面吸附水的 1650 cm^{-1} 吸收峰,但在 3400 cm^{-1} 附近存在较大的缓变吸收峰,表明未经热处理的薄膜中存在一定的 OH 基团。经热处理的薄膜, 3400 cm^{-1} 附近的吸收峰大大减弱,说明其中的 OH 基团已被排除。未经热处理的薄膜在 990 cm^{-1} 附近存在一个较大的吸收峰,对应于钒的低氧化价态(V^{4+}) V-O 的伸展振动, 800 cm^{-1} 附近存在一个更大的吸收峰,对应于钒的高氧化价态(V^{5+}) V-O = V 的伸展振动,即 V_2O_5 已经形成。在 639 cm^{-1} 附近及 680 cm^{-1} 附近存在两个较小的吸收峰, 518 cm^{-1} 附近存在一个较大的吸收峰。经 300°C 及 400°C 热处理的薄膜, V-O 振动峰向长波数方向移动至 1004 cm^{-1} 附近,这表明热处理后的薄膜,其 V-O 键长度变短, 800 cm^{-1} 附近的吸收峰,向短波数方向移动至 780 cm^{-1} 附近, 519 cm^{-1} 附近的吸收峰,向短波数方向移动至 500 cm^{-1} 附近。 639 cm^{-1} 附近的吸收峰, 1) 经 300°C 热处理后,向短波数方向移动至 647 cm^{-1} 附近, 2) 经 400°C 热处理后,该吸收峰消失。这些研究结果表明,经热处理后,薄膜表面部分处于低价态的钒离子已被氧化为 V_2O_5 。



a. 沉积薄膜; b. 经 300℃退火处理后的薄膜;
c. 经 400℃退火处理后的薄膜

图 1 V_2O_5 薄膜的 XRD 谱图

Fig.1 XRD spectrum of V_2O_5 thin films



a. 沉积薄膜; b. 经 300℃退火处理后的薄膜;
c. 经 400℃退火处理后的薄膜

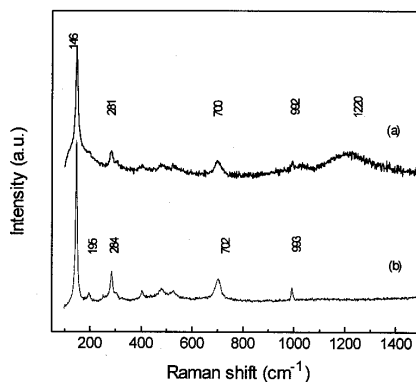
图 2 V_2O_5 薄膜的 FT-IR 谱

Fig.2 Fourier transform infrared spectrum of V_2O_5 thin films

2.3 Raman 光谱分析

Raman 光谱是进行氧化物物相分析的一个有效工具^[11]。如图 3 所示,透明导电 ITO 衬底的 Raman 散射峰已减去。沉积而未经热处理的薄膜样品,其 Raman 谱图如图 3(a)所示,其中存在 7 个明显的 V_2O_5 Raman 谱峰(分别在 $146, 281, 405, 482, 526, 700, 992 \text{ cm}^{-1}$ 附近)。在 146 cm^{-1} 附近较大的 Raman 散射峰,与 V-O-V 原子的振动相关(点阵模式),在 992 cm^{-1} 附近的 Raman 散射峰,代表了 V=O 双化学键的特征(氧钒基模式)。这些结果与前人报道的结果符合得很好。在 1220 cm^{-1} 附近存在一个隆起的包络,同时在整个频谱范围内存在多个微弱的 Raman 散射峰,这些可能对应于低价态氧化钒的 Raman 谱特征。经 300°C 热处理的薄膜样品,其 Raman 谱图如图 3(b)所示,万方数据

示,存在 8 个明显的 V_2O_5 Raman 谱峰(分别在 146, 195, 284, 405, 482, 526, 702, 993 cm^{-1} 附近), 195 cm^{-1} 附近的谱峰明显出现, 992 cm^{-1} 附近的谱峰明显窄化,表明薄膜结晶度增强。1220 cm^{-1} 附近的包络及其它多个微弱的 Raman 谱峰不再出现,表明薄膜表面可能少量存在的低价态钒离子已被氧化为 V_2O_5 。经 400 $^{\circ}C$ 热处理的薄膜样品,其峰位与 300 $^{\circ}C$ 热处理的薄膜样品完全一致,只是相对峰强有一些微小的变化(谱图未附)。经 300 $^{\circ}C$ 以上热处理的薄膜样品,其 Raman 谱图中 810~830 cm^{-1} 附近不存在谱峰,说明 V_2O_5 薄膜表面属于正常的化学计量比^[7]。这些研究结果表明,经 300 $^{\circ}C$ 以上热处理后,薄膜表面少量处于低价态的钒离子已被氧化为 V_2O_5 。该分析结果与 XRD 及 FT-IR 分析结果吻合。



a. 沉积薄膜; b. 经 300 $^{\circ}C$ 退火处理后的薄膜

图 3 V_2O_5 薄膜的 Raman 光谱

Fig. 2 Raman spectrum of V_2O_5 thin films

3 结论

采用脉冲准分子激光大面积扫描沉积技术,在透明导电玻璃(ITO)及 Si(111)单晶基片上沉积了尺寸达 4×4 cm,具有高 c 轴(001)取向生长的多晶 V_2O_5 薄膜。X 射线衍射(XRD)、喇曼光谱(RS)、傅里叶红外光谱(FT-IR)分析表明,所得薄膜具有正交(orthorhombic)相结构,晶格常数相对于其靶材样品都有所增大。300 $^{\circ}C$ 以上退火热处理的薄膜表面,具有正常的化学计量比(无氧缺位)取向度和结晶度增强。

参 考 文 献

- 1 Zhang Ji-Guang, Liu Ping, Tracy C. Edwin, et al. High performance vanadium oxide thin film electrodes for rechargeable lithium batteries, *Materials Research Society Symposium Proceedings Materials for Electrochemical Energy Storage and Conversion*. Dec. 1~5, 1997, Boston, MA, USA 379~384
- 2 Verkalis J, Bliznikas Z, Breive K, et al. Vanadium oxides thin films and fixed-temperature heat sensor with memory. *Sensors and Actuators A*, 1998, 68: 338
- 3 Manno D, Serra A, Giulio M. Di. Structural and electrical properties of sputtered vanadium oxide thin films for applications as gas sensing material. *J. Appl. Phys.*, 1997, 81(6): 2709
- 4 Krishna M, Debaugé Y, Bhattacharya A K. X-ray photoelectron spectroscopy and spectral transmittance study of stoichiometry in sputtered vanadium oxide films. *Thin Solid Films*, 1998, 312: 116
- 5 Burdis M S. Properties of sputtered thin film of vanadium-titanium oxide for use in electrochromic windows. *Thin Solid Films*, 1997, 311: 286
- 6 Ramana C V, Hussain O M, Naidu B S, et al. Spectroscopic characterization of electron-beam evaporated V_2O_5 thin films. *Thin Solid Films*, 1997, 305: 219
- 7 Chen H L M, You H, Guo J, et al. Epitaxial TiO_2 and VO_2 films prepared by MOCVD. *Applied Surface Science*, 1991, 48~49(40): 12
- 8 Bay N T B, Tien P M, Badlescu S, et al. Optical and electrochemical properties of vanadium pentoxide gel thin films. *J. Appl. Phys.*, 1996, 80(12): 7041
- 9 Ozer N. Electrochemical properties of sol-gel deposited vanadium pentoxide films. *Thin Solid Films*, 1997, 305: 80
- 10 Deki S, Aoi Y and Kajinami A. A novel wet process for the preparation of vanadium oxide thin film. *J. Mater. Sci.*, 1997, 32: 4269
- 11 Zhang Ji-Guang, Jeanne M M., Turner J, et al. Charging capacity and cycling stability of VO_x films prepared by pulsed laser deposition. *J. Electrochem. Soc.*, 1997, 145(5): 1630
- 12 Nagashima M, Wada H. Near infrared optical properties of laser ablated VO_x thin films by ellipsometry. *Thin Solid Films*, 1998, 312: 61
- 13 方国家, 刘祖黎, 姚凯伦. 脉冲准分子激光 $CuO-SnO_2$ 薄膜沉积及其结构分析. *无机材料学报*, 1996, 11(4): 653

- 14 Fang Guojia , Liu Zuli , Yao Kai-Lun . Preparation of SnO_2 -CuO nanocrystalline powders in two ways by the sol-gel method . *Physica Status Solidi*(a) , 1996 . **156**(1) :15

作者简介：方国家 男 1964 年生。博士 副教授 主要研究方向 功能薄膜与器件 现主要从事脉冲准分子激光沉积电致变色薄膜及相关器件的研究工作。

Spectroscopic Characterization and Deposition of Large Area V_2O_5 Optical Thin Films by Laser Scanning Ablation

FANG Guo-jia^{1 2 3} , LIU Zu-li^{1 2} , WANG You-qing¹ , XIA Qing-hua³ , YAO Kai-lun^{1 2}

(1 . National Lab . of Laser Technology , Huazhong Univ . of Sci . & Tech . , Wuhan 430074 , China ;

2 . Department of Physics , Huazhong Univ . of Sci . & Tech . , Wuhan 430074 , China ;

3 . Departent of Physics , Xiangfan Univ . , Xiangfan 441053 , China)

Abstract : VO_x thin films were succesfully synthesised . (111) using scanning laser ablation technique . The structural properties of VO_x thin films s-deposited and annealed in diffrent londitionwere analysed with X-ray diffraction(XRD) , Fourier Transform Infrared Spectrum (FT-IR) , Raman Spectrum (RS) . The as-deposited VO_x thin film showed c-axis orientation with polycrystalline orthorhombic structure and those annealed over 300℃ above showed higher c-axis oriented growth .

Key words : thin films ; V_2O_5 ; highly c-axis oriented growth ; spectroscopic characterization