高温制备非晶五氧化二钒薄膜的光学减反特性

王秋仪 王 海*

(首都师范大学物理系,北京 100048)

摘要:采用超高真空磁控溅射在 Al_2O_3/Si 基底上制备非晶五氧化二钒(V_2O_5)薄膜,并研究了高温退火对其晶体结构、表面形貌和光学特性的影响. 扫描电子显微镜观察表明样品表面平滑致密具有连续性. 在可见光波范围内,制备态薄膜在波长 497 nm 处出现反射率的最小值(约 18%). 经 15 min 高温退火处理后,样品 X 射线衍射光谱中除基底衍射峰外无其他衍射峰出现,表明样品依旧为非晶态. 高温退火后的样品反射率最小值可进一步降低至约 6%. 上述结果对于以 V_2O_5 薄膜为基础的高温光学器件制备和应用有一定借鉴价值.

关键词:超高真空;高温;非晶 V_2O_5 薄膜;反射率

中图分类号:O469

DOI:10. 19789/j. 1004-9398. 2020. 01. 004

0 引 言

光学涂层是组成光学器件的重要组成部分. 利用薄膜的法布里波罗干涉可对反射光光强进行控制,获得光学的减反效果,这在很多技术领域有重要的应用价值[1]. 法布里波罗腔干涉需要多级次反射光之间发生干涉,所以一般采用低损耗非吸收介质来制备这类光学涂层以确保干涉条件的成立,如 SiO_x、TiO_2、ZnO、ITO 等[2]. Kats 等[3]报道了在超薄锗吸收涂层(1 ~ 10 nm)中的强反射光干涉现象,并提出超薄高损耗吸收介质涂层获得强干涉的机制在于对其中传播的透射和折射光波额外相位项的控制. 其开创性工作也进一步激发研究人员开展超薄高损耗吸收介质涂层基础和应用研究. Bhopal 等[4]采用 70 nm 厚度的 V_2O_5 薄膜获得较好的可见光波段减反效果(反射率在 560 nm 处低至 2%),这被认为对石墨烯基太阳能电池应用有一定帮助. 具有层状结构的 V_2O_5 化学性质稳定,可在 258 ℃左右发生绝缘-金属态转变,是新型光电器件的候选材料之一[5-6].

V_2O_5 的晶体结构、形貌和光电性能与制备时的衬底温度关系密切,通常在 25 ~ 550 ℃衬底温度范围内研究 V_2O_5 薄膜的性能[7-11]. 但关于薄膜在更高衬底温度下制备及其在高温环境的稳定性的数据缺乏. 本文报道了高衬底温度(750 ℃)条件下制备 V_2O_5 薄膜光学特性,并考察了高温短时间(15 min)退火对薄膜晶向,微观形貌和光学特性的影响.

1 实 验

本实验制备薄膜的设备是 KYKY-C500 磁控溅射及超高真空电子-分子束联合沉积平台中的磁控溅射室,实验装置及原理与制备薄膜结构如图 1 所示,实验衬底采用晶向为(100)的 Si 基片,厚度(500 ± 20) μm. 实验前对 Si 基片进行清洗,过程如下:将其依次放入丙酮、酒精、去离子水中各超声清洗 5 min. 清洗过的 Si 基片,用氮气吹干,放置在溅射室的旋转样品台上,距离靶材约 21 cm. 本底真空 1.5×10^{-5} Pa,通入氩气(纯度 99. 999%)作为溅射的工作气体. 利用射频溅射氧化铝靶(纯度 99. 99%),在 Si 基片上沉积 Al_2O_3 缓冲层. 沉积参数为:工作气体压强 0. 3 Pa,功率200 W,沉积的名义厚度 30 nm. 随后将基片加热至 750 ℃,采用反应直流磁控溅射法沉积 V_2O_5. 2 个流量控制计精确控制氧气(纯度 99. 999%)与氩气的流量比(2∶19)通入溅射室. 为了去除钒靶(纯度 99. 9%)表面的氧化物和杂质,预溅射不低于10 min. 沉积 V_2O_5 时,工作气体压强为 1 Pa,功率 200 W,沉积的名义厚度为

收稿日期:2018-12-22

* 通信作者:wanghai_0410@ qq. com

首都师范大学学报(自然科学版)

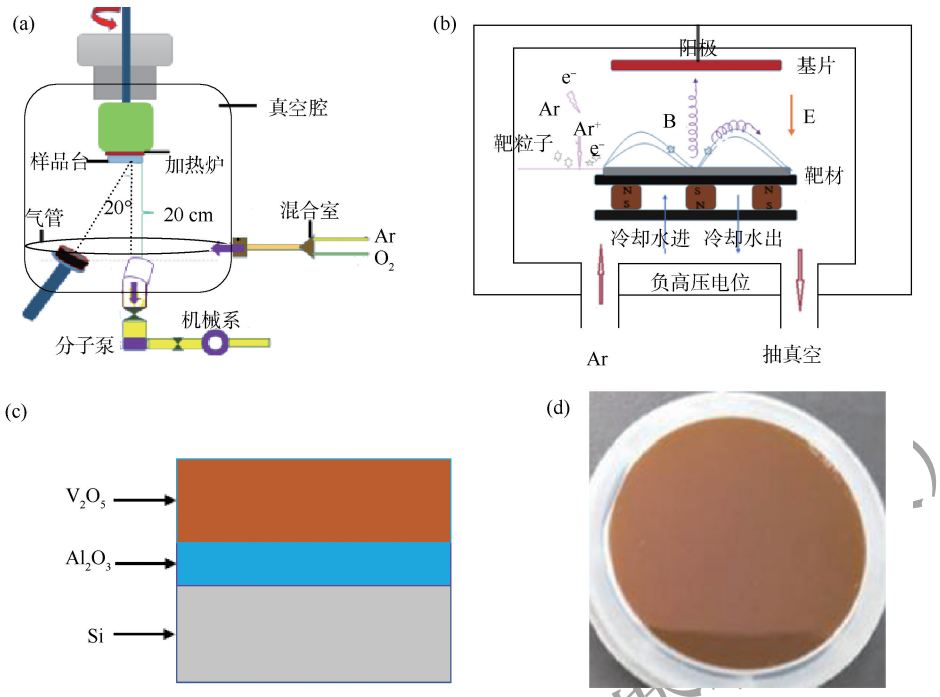


图 1　实验装置及制备

(a)实验制备装置;(b)制备原理;(c)薄膜结构;(d)薄膜制备态

注:B 为磁感应强度;E 为电场强度;N 为条形磁体的北极;S 为条形磁体的南极.

200 nm. 制备完成后自然冷却 2 h 取出. 基底旋转速率 9 r/min.

2　结果和讨论

实验制备态的 V_2O_5 薄膜为橙红色如图 1(d)所示,与 V_2O_5 的特征颜色一致[12]. 为了确定制备薄膜的晶体结构,进行 X 射线衍射(XRD)光谱测试. 从图 2 的 XRD 衍射图谱中可以看出,750 ℃衬底温度下,制备的 V_2O_5 薄膜除了 Si 衬底(100)衍射峰外,无其他衍射峰,表明样品为非晶态. 在图 2 的插图中对低角度 XRD 衍射谱图放大并进行数据拟合[13],可以看到 2θ(θ 为掠射角)在 20° ~ 30°存在一个宽的弱非晶包,说明薄膜处于非晶态. 这是由于衬底温度过高导致晶核横向迁移生长过快,趋向于各方向自由生长,增大了薄膜的缺陷与内应力,形成非晶态. 由 X 射线能谱分析(EDS)确定元素的原子百分比. EDS 测量深度接近 1 μm,Si 基片氧化形成 SiO_2 的厚度约15 nm. 根据薄膜的 EDS 成分可知(表 1),扣除 SiO_2 和 Al_2O_3 的 O 原子占比,V 原子与剩余 O 原子的百分比接近 2∶5,可以判断薄膜属于非晶 V_2O_5.

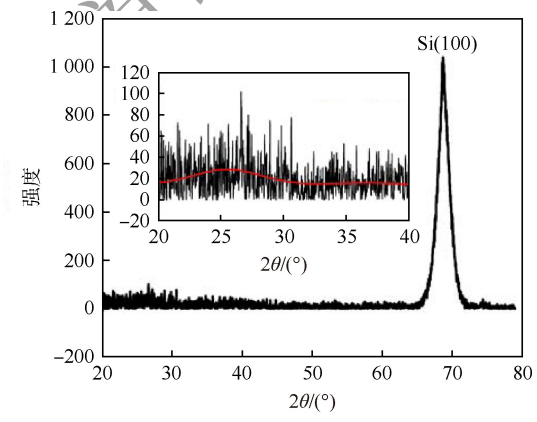


图 2　制备态 $V_2O_5/Al_2O_3/Si$ 薄膜的 X 射线衍射图

表 1　薄膜的 EDS 成分

元素	原子百分比/%
O	10. 56
Al	0. 89
Si	86. 83
V	1. 72

采用扫描电子显微镜(SEM)用于检测薄膜形貌(图 3). 图 3(a)所示,薄膜表面晶粒分布致密具有连续性. 这与 Al_2O_3 缓冲层的引入密切相关,Al_2O_3 具有致密性,使衬底表面光滑平整,形核点均匀分布,使薄膜更加平整连续[14]. 同时观察到表面存在随机分布的白点,这表明薄膜可能存在氧化不

均匀现象. 从图 3(b)薄膜截面电镜图可知,V_2O_5 薄膜和 Al_2O_3 缓冲层总实际厚度为 100 nm,比实验的名义厚度减少了 130 nm. 这是由于衬底温度(750 ℃)足够高,原子的沉积速率(常温时 3.1 nm/min)足够低,气相中的原子和衬底上的原子通过沉积和再蒸发接近平衡过程,导致生长非常缓慢[15].

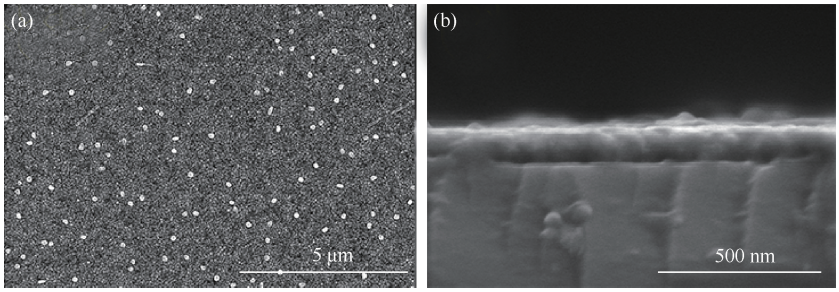


图 3 制备态 $V_2O_5/Al_2O_3/Si$ 薄膜扫描电子显微镜图

(a)表面图;(b)截面图

制备态 $V_2O_5/Al_2O_3/Si$ 薄膜在可见光范围内(图 4),反射率最小值约 18% 在波长 497 nm 处,在波长为 420 ~ 540 nm,低于 Si 基片的反射率,具有光学减反特性. 而在实际应用中遇到高温情况对薄膜性能的影响还有待探究. 因此,本文在750 ℃ 温度下进行短时间退火 15 min,探究在经历高温后对薄膜晶向、微观形貌和光学特性的影响.

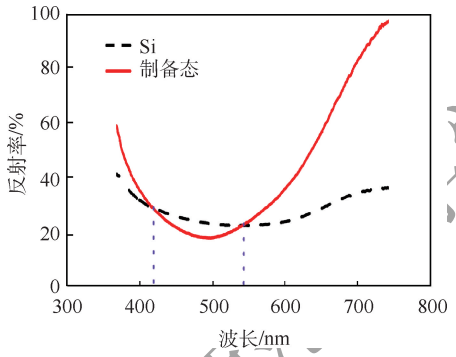


图 4 制备态 $V_2O_5/Al_2O_3/Si$ 薄膜和 Si 片反射率图

薄膜在 750 ℃中退火 15 min 后的 XRD 图谱可知(图 5),除背底 Si 片(100)衍射峰外,并无其他衍射峰出现,图中对低角度 XRD 衍射进行拟合,发现依然存在弱的非晶包,虽然峰的宽度有一定下降,但依然表明薄膜处于非晶态. 这说明在此退火条件下,没有改变薄膜晶格结构. 从样品的表面形貌图观察到(图 6),薄膜表面依然致密连续,而表面不均匀白点却几乎消失. 白点可能是钒系氧化物的低温相,随高温退火而消失. 薄膜在15 min 短时间退火后,光学特性的变化如图 7. 薄膜反射率比 Si 基片低的波长范围扩大至 375 ~ 700 nm,在波长为 497 nm 处,最低反射率值降低至约 6%. 在具有混合价态的过渡金属氧化物中存在局部电荷有序现

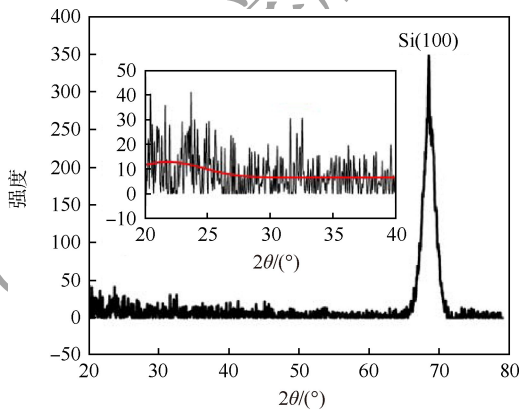


图 5 退火态 $V_2O_5/Al_2O_3/Si$ 薄膜 X 射线衍射图

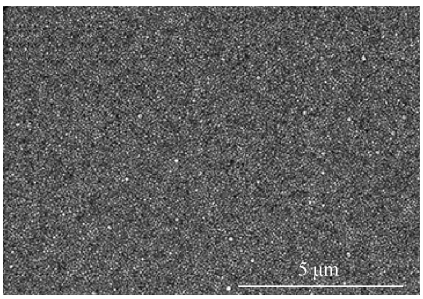


图 6 退火态 $V_2O_5/Al_2O_3/Si$ 薄膜扫描电子显微镜图

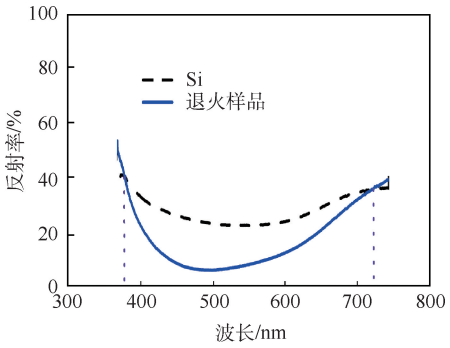


图 7 退火态 $V_2O_5/Al_2O_3/Si$ 薄膜和 Si 片反射率

象.近年来有研究报道了钒系氧化物中含有大尺寸的电荷有序区域,且该电荷有序区具有金属化特征[16].据此,推测退火后反射率下降的原因可能是由于高温退火使 V_2O_5 与 Al_2O_3 之间发生互扩散形成了具有金属化特征的 $Al_xV_yO_z$ 纳米团簇.但目前从实验中甄别出纳米团簇的形态受退火因素的影响尚有困难,这需要更进一步的研究.

3 结　论

本工作在 Al_2O_3/Si 基底上采用超高真空磁控溅射法制备了非晶 V_2O_5 的超薄膜,衬底温度为 750 ℃,表面致密连续,存在氧化不均匀现象.在可见光波长 420 ~ 540 nm 内,具有光学减反特性,在波长 497 nm 处出现反射率最小值(约 18%).经 15 min 退火处理后,薄膜晶体结构没有发生改变,氧化不均匀现象消失,反射率最小值可进一步降低至约 6%,减反波长范围也扩大至 375 ~ 700 nm.可见在适当的退火情况下,对薄膜的光学性能具有一定的优化作用.上述工作对于以 V_2O_5 薄膜为基础的高温光学器件制备和应用有一定借鉴价值.

参 考 文 献

[1] 王彦青, 王秀峰, 江红涛, 等. 硅太阳能电池减反射膜的研究进展[J]. 材料导报, 2012, 26(10): 151 – 156.

[2] LO S S, CHEN C C, GARWE F, et al. Broad-band anti-reflection coupler for a-Si thin-film solar cell[J]. Journal of Physics D Applied Physics, 2007, 40(3): 754.

[3] KATS M A, BLANCHARD R, GENEVET P, et al. Nanometre optical coatings based on strong interference effects in highly absorbing media[J]. Nature Materials, 2013, 12(1): 20 – 24.

[4] BHOPAL M F, LEE D W, REHMAN M A, et al. Vanadium pentoxide (V_2O_5) as an antireflection coating for graphene/silicon solar cell[J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2018, 86: 146 – 150.

[5] SMITH R L, LU W, ROHRER G S. The observation of oxygen disorder on the V_2O_5(001) surface using scanning tunneling microscopy[J]. Surface Science, 1995, 322(1 – 3): 293 – 300.

[6] NADKARNI G S, SHIRODKAR V S. Experiment and theory for switching in Al/V_2O_5/Al devices[J]. Thin Solid Films, 1983, 105(2): 115 – 129.

[7] FATEH N, FONTALVO G A, MITTERER C. Structural and mechanical properties of dc and pulsed dc reactive magnetron sputtered V_2O_5 films[J]. Journal of Physics D Applied Physics, 2007, 40(24): 7716.

[8] LUO Z F, WU Z M, XU X D, et al. Impact of substrate temperature on the microstructure, electrical and optical properties of sputtered nanoparticle V_2O_5 thin films[J]. Vacuum, 2010, 85: 145 – 150.

[9] IRANI R, ROZATI S M, BEKE S. Structural and optical properties of nanostructural V_2O_5 thin films deposited by spray pyrolysis technique: effect of the substrate temperature[J]. Materials Chemistry & Physics, 2013, 139(2 – 3): 489 – 493.

[10] QUINZENI I, FERRARI S, QUARTARONE E, et al. Structural, morphological and electrochemical properties of nanocrystalline V_2O_5 thin films deposited by means of radiofrequency magnetron sputtering[J]. Journal of Power Sources, 2011, 196(23): 10228 – 10233.

[11] PANAGOPOULOU M, VERNARDOU D, KOUDOUMAS E, et al. Oxygen and temperature effects on the electrochemical and electrochromic properties of rf-sputtered V_2O_5 thin films[J]. Electrochimica Acta, 2017, 232: 54 – 63.

[12] 袁宁一, 李金华, 林成鲁. 氧化钒薄膜的结构, 性能及制备技术的相关性[J]. 功能材料, 2001, 32(6): 572 – 575.

[13] 刘铭晖, 董作人, 辛国锋, 等. 基于 Voigt 函数拟合的拉曼光谱谱峰判别方法[J]. 中国激光, 2017, 44(5): 249 – 254.

[14] ZHANG D N, WEN T L, XIONG Y, et al. Effect of Al_2O_3 buffer layers on the properties of sputtered VO_2 thin films[J]. Nano-Micro Letters, 2017(9): 29.

[15] 吴自勤, 王兵. 薄膜生长[M]. 北京: 科学出版社, 2001: 190 – 191.

[16] HORIBE Y, SHINGU M, KURUSHIMA K, et al. Spontaneous formation of vanadium "molecules" in a geometrically frustrated crystal: AlV_2O_4[J]. Physical Review Letters, 2006, 96(8): 086406.

首都师范大学学报(自然科学版)

Optical Anti-reflection Properties of Amorphous Vanadium Pentoxide Thin Films Prepared at High Temperature

WANG Qiujin WANG Hai

(Department of Physics, Capital Normal University, Beijing 100048)

Abstract: The amorphous vanadium pentoxide (V_2O_5) thin films were prepared on the Al_2O_3/Si substrates by ultra-high vacuum magnetron sputtering, and the effects of high temperature annealing on the crystal structure, surface morphology and optical properties were studied. The surface of the sample was smooth and dense with continuity, which was showed through scanning electron microscopy. In the visible light range, the film reflectivity was smallest (about 18%) at the wavelength of 497 nm. After high-temperature annealing for 15 minutes, there was no other diffraction peak in the X-ray diffraction spectrum of the sample except the diffraction peak of the substrate, indicating that the sample was still amorphous. The minimum reflectivity of samples after high temperature annealing can be further reduced to about 6%. This work could be helpful for the preparation and application of high temperature optical devices based on V_2O_5 thin films.

Keywords: ultra-high vacuum; high temperature; amorphous V_2O_5 thin films; reflectivity

(上接第 9 页)

[10] BAI C Z. Existence and uniqueness of solutions for fractional boundary value problems with p-Laplacian operator[J]. Adv Differ Equ, 2018(1): 4.

[11] ZHAI C B, HAO M R. Fixed point theorems for mixed monotone operators with perturbation and applications to fractional differential equation boundary value problems[J]. Nonlinear Anal, 2012, 75(4): 2542 – 2551.

[12] ZHAI C B, ZHANG L L. New fixed point theorems for mixed monotone operators and local existence-uniqueness of positive solutions for nonlinear boundary value problems[J]. J Math Anal Appl, 2011, 382(2): 594 – 614.

[13] ZHANG X Q, ZHONG Q Y. Triple positive solutions for nonlocal fractional differential equations with singularities both on time and space variables[J]. Appl Math Lett, 2018, 80: 12 – 19.

[14] CABADA A, WANG G T. Positive solutions of nonlinear fractional differential equations with integral boundary value conditions[J]. J Math Anal Appl, 2012, 389(1):403 – 411.

Existence and Uniqueness of Solutions for Singular Fractional Boundary Value Problems with p-Laplacian Operator

WANG Li

(School of Mathematical Sciences, Qufu Normal University, Qufu Shandong 273165)

Abstract: In this paper, we study the existence and uniqueness of solutions for singular fractional boundary value problem of Caputo derivative involving the p-Laplacian operator. Our analyses rely on the mixed monotone operator theory and the fixed point results of the related operator equations.

Keywords: singular fractional differential equation; p-Laplacian operator; mixed monotone operator; integral boundary condition

首都师范大学学报(自然科学版)