

DOI:10.19297/j.cnki.41-1228/tj.2017.02.012

磁控溅射法制备五氧化二钒薄膜的表面粗糙度研究

张吴晖^{1,2}, 卢文壮^{1,2}, 杨斌¹, 杨凯¹, 杨旭¹

(1. 南京航空航天大学 机电学院, 南京 210016;

2. 江苏省精密与微细制造技术重点实验室, 南京 210016)

摘要: V_2O_5 是一种具有热致相变特性的新型非线性光学材料, 被广泛应用于激光致盲防护领域。 V_2O_5 薄膜的表面粗糙度是影响其性能的重要因素。本文采用磁控溅射镀膜的方法在蓝宝石表面制备 V_2O_5 薄膜, 通过控制氧氩比以及衬底温度, 探究 V_2O_5 薄膜表面粗糙度与这两个因素之间的关系。实验表明, 衬底温度较低(约 300 °C)时, 表面粗糙度较小, 且随氧含量变化不大; 衬底温度较高(400 °C 以上)时, 随着氧含量的增加, 表面粗糙度变大。同时, 当氧分压一定时, 随着衬底温度的提高, 薄膜的表面粗糙度也增大。

关键词: 磁控溅射; 氧氩比; 衬底温度; V_2O_5 薄膜; 表面粗糙度; 激光防护技术

中图分类号: TJ760.5; TN213 **文献标识码:** A **文章编号:** 1673-5048(2017)02-0060-05

0 引言

基于相变原理的激光防护技术可以实现全波段激光致盲防护, 热致相变材料也因其具有高损伤阈值、低防护阈值以及快速响应的特性, 在激光致盲防护领域具有巨大的潜在应用价值^[1-2]。 V_2O_5 作为一种具有半导体态-金属态相变的热致相变材料, 相变温度在 257 °C。处于半导体状态的 V_2O_5 薄膜具有很高的透射率以及高电阻率, 激光的热效应会使其在短时间内发生相变, 相变后的 V_2O_5 薄膜的透射率急剧下降, 从而截止激光的透射。该过程可逆, 能够兼顾接收信号和抗激光致盲^[3-4]。

磁控溅射镀膜技术具有溅射速率快、溅射制备的薄膜与基片的附着力强、低温下即可制备、制备过程中工艺参数易控制等优点, 是制备 V_2O_5 薄膜最常用的方法^[5]。 V_2O_5 薄膜的表面粗糙度会直接影响其折射率、消光系数以及电阻率等, 从而影

响 V_2O_5 薄膜的红外透射率、相变特性以及激光破坏阈值, 因此对薄膜的粗糙度研究显得尤为重要。

1 V_2O_5 薄膜的制备实验

V_2O_5 薄膜制备实验选用蓝宝石作为基片, 规格为 $\Phi 30\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ 。沉积薄膜前, 必须对基片进行严格的清洗。首先对基底进行预处理, 用非常细的抛光粉擦拭基底表面, 然后将基片用去离子水超声清洗, 再分别用丙酮和无水乙醇超声清洗 15 min, 最后取出基片烘干并迅速放入溅射室内进行装夹。

溅射制备实验在 JCS450-III 三靶磁控溅射镀膜机完成, 射频溅射靶材选用纯金属钒靶, 纯度为 99.995%。溅射前抽真空至 $5 \times 10^{-4}\text{ Pa}$, 然后利用流量计控制分别充入纯度为 99.99% 的氩气和纯度为 99.995% 的氧气。制备薄膜开始前, 首先充入一定量的氩气对靶面进行 5 min 预溅射来清洗靶面, 从而保证溅射制备薄膜的质量。溅射时保持工作

收稿日期: 2016-08-29

基金项目: 航空科学基金项目(20140152001); 南京航空航天大学研究生创新基地(实验室)开放基金(kfjj20150507)

作者简介: 张吴晖(1993-), 男, 江苏镇江人, 硕士, 主要从事激光防护技术方面的研究。

引用格式: 张吴晖, 卢文壮, 杨斌, 等. 磁控溅射法制备五氧化二钒薄膜的表面粗糙度研究[J]. 航空兵器, 2017(2): 60-64.

Zhang Wuhui, Lu Wenzhuang, Yang Bin, et al. Study on Surface Roughness of V_2O_5 Films Prepared by Magnetron Sputtering [J]. Aero Weaponry, 2017(2): 60-64. (in Chinese)

压强为 1.0 Pa, 溅射功率为 120 W, 靶基距离为 70 mm, 同时采用旋转平面夹具的方法来获得更好的膜厚均匀性。实验中通过改变氧氩比和衬底温度来研究在获得合格薄膜的前提下如何获得更优的表面粗糙度, 其实验参数如表 1 所示。其中氩气流量设定为 21.2 sccm 不变, 通过改变氧气流量来改变氧分压。衬底温度分别选用 300 °C, 400 °C 和 450 °C。利用 XRD 检测薄膜的相结构, 检测是否在表面沉积了合格的 V_2O_5 薄膜; 利用 CSPM4000 扫描探针显微镜观测薄膜 $20 \mu\text{m} \times 20 \mu\text{m}$ 面积上的三维形貌及面粗糙度。

表 1 工艺探究实验参数表

Table 1 The process parameters of inquiry experiment

编号	氧气流量/sccm	氩气流 量/sccm	氧分压/ Pa	衬底温 度/°C
1	2.3	21.2	0.100	300
2	1.6	21.2	0.070	300
3	1.0	21.2	0.045	300
4	0.4	21.2	0.018	300
5	2.3	21.2	0.100	400
6	1.6	21.2	0.070	400
7	1.0	21.2	0.045	400
8	0.4	21.2	0.018	400
9	2.3	21.2	0.100	450
10	1.6	21.2	0.070	450
11	1.0	21.2	0.045	450
12	0.4	21.2	0.018	450

2 V_2O_5 薄膜的结果分析

2.1 薄膜的 XRD 分析

实验制备出的薄膜颜色为橙黄色, 是 V_2O_5 薄膜所特有的颜色。为进一步了解薄膜的相结构信息, 以便对薄膜的表面粗糙度进行更好的分析, 对不同实验条件下制备的薄膜样品进行了 XRD 测试, 结果如图 1 所示。

衬底温度为 300 °C 时制备的薄膜的 XRD 衍射图, 如图 1(a) 所示。只有当氧分压为 0.100 Pa 时, 出现了一个很弱的 V_2O_5 的 (001) 峰, 其他氧分压下无明显的衍射峰, 说明在衬底温度为 300 °C 时, 不同氧分压下制备的 V_2O_5 薄膜均为非晶结构。

衬底温度为 400 °C 时制备的薄膜的 XRD 衍射图, 如图 1(b) 所示。由图可知, 各种条件下均会出现 V_2O_5 晶相。其中 V_2O_5 (001) 面的衍射峰最强, 说明制备的 V_2O_5 薄膜属于 α - V_2O_5 结构, 可以认为薄膜是沿垂直于晶体 a, b 轴构成的平行于

衬底的平面生长, 同时, 随着氧分压的增加, V_2O_5 (001) 衍射峰越来越强, 说明 V_2O_5 在 (001) 方向有择优取向。

衬底温度为 450 °C 时制备的薄膜的 XRD 衍射图, 如图 1(c) 所示。当氧分压为 0.100 Pa 时, 制备的 V_2O_5 薄膜 (001) 晶面的衍射峰最强。同时, 随着氧分压的增大, (001) 衍射峰不断增强。

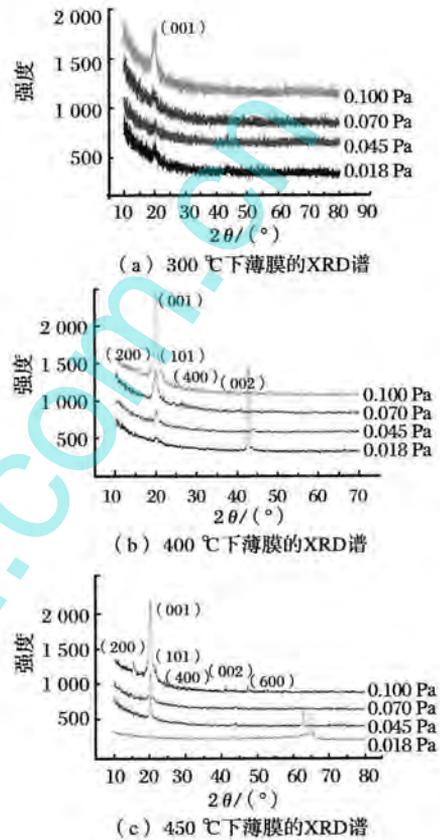


图 1 不同条件下薄膜的 XRD 谱

Fig. 1 XRD spectra of thin films under different conditions

2.2 薄膜表面粗糙度分析

不同的制备工艺参数会影响氧化钒薄膜的表面质量, 尤其是表面粗糙度。CSPM4000 扫描探针显微镜观测衬底温度为 450 °C, 400 °C 和 300 °C 时 V_2O_5 薄膜表面形貌的结果, 见图 2~4。

由薄膜的三维形貌图可以看到, 薄膜表面存在许多“小岛状”的凸起与沟壑, 这主要和薄膜的形成机制有关。制备薄膜都要经过一个形核 + 长大的过程。氧化钒薄膜的形核是钒原子和氧原子在衬底的表面聚集而成, 其中包含了吸附和凝结, 这是一个动态的平衡过程。薄膜的生长要经历岛状、联并、沟道和连续膜四个阶段^[6], 由于实验制备氧化钒薄膜溅射时间为 15 min, 时间较短, 不能使岛与岛之间充分结合并持续长大, 也就不利于形成完整的晶体结构。

对比图2~4,可以看出,在相同氧分压下,衬底温度为300℃时V₂O₅薄膜的表面相对平整,凸起的“小岛”很少,但是沟壑比较明显,这个主要与衬底的温度有关。当衬底温度为300℃时,表面温度较450℃偏低,导致从靶材溅射出的原子在衬底表面获得的热能少,扩散范围有限,扩散速度也比较慢,原子与原子之间的作用也不强烈,沉积的薄膜比较疏松,溅射原子只能依附凝结在衬底表面,无法形成结晶,所以薄膜的表面相对比较平坦。另外,衬底温度低也导致溅射原子的运动受限,没有足够的能量和速度扩散迁徙,因此薄膜表面形成的“小岛”也会很少^[7]。

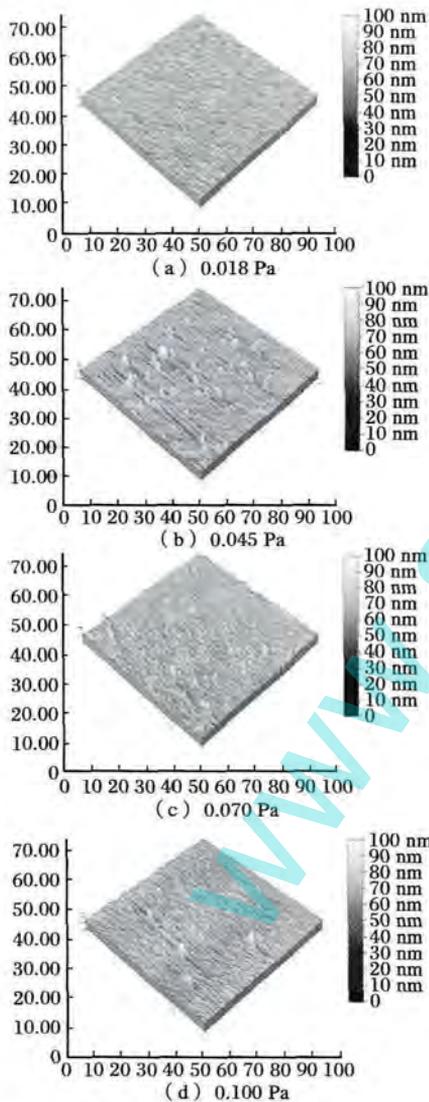


图2 300℃时不同氧分压下V₂O₅薄膜表面形貌
Fig. 2 Surface morphology of V₂O₅ films under different oxygen partial pressure at 300℃

由图3~4中可以看出,随着氧分压升高,氧气含量的逐步增加,氧化钒表面的“岛状”结构越来越少,沟壑也逐渐趋于平坦,晶粒逐渐长大,有

利于薄膜的结晶生长,与XRD的分析结果一致。同时随着氧气含量的增加,在钒靶表面可以形成钒氧化物的保护层,使得溅射出来的钒原子比较小,导致薄膜在垂直于基片的方向上快速生长,从而获得良好的结晶性。

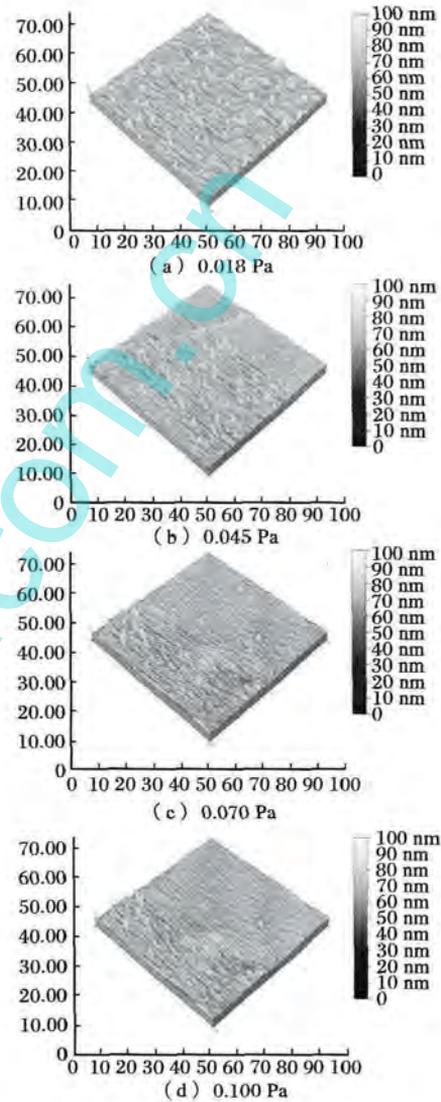


图3 400℃时不同氧分压下V₂O₅薄膜表面形貌
Fig. 3 Surface morphology of V₂O₅ films under different oxygen partial pressure at 400℃

不同条件下实验制备的V₂O₅薄膜的表面粗糙度见图5。由图5中可以看出,随着氧分压由0.018 Pa升高到0.100 Pa,300℃下非晶态氧化钒薄膜粗糙度变化不大,但是在400℃和450℃下,薄膜表面粗糙度得到很好的改善,主要是由于薄膜结晶性随着氧含量的增加得到改善。当形成晶态的氧化钒薄膜时,衬底温度一定,V₂O₅薄膜的表面粗糙度Sa随着氧分压的升高而降低。另一方面,相同氧分压下,衬底温度越高,薄膜表面粗糙度也越大。其中当氧分压为0.018 Pa时,不同温度下的

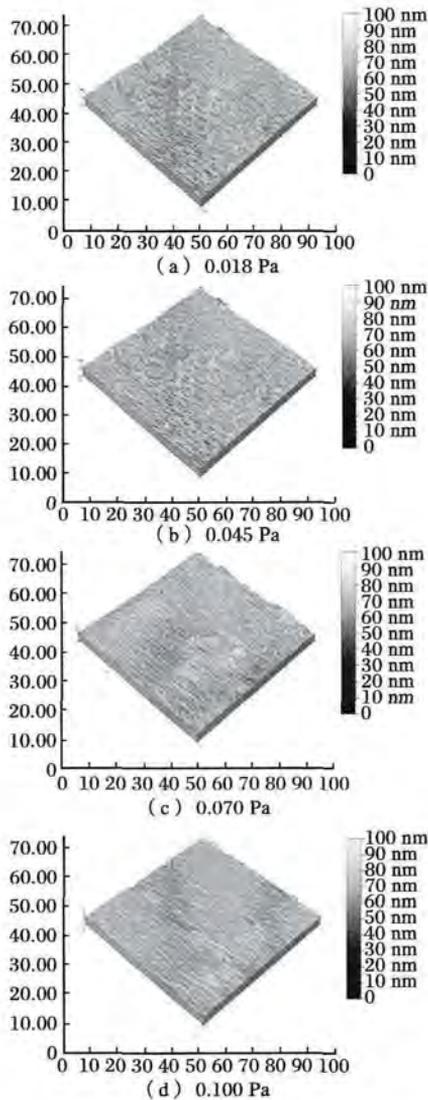


图4 450 °C时不同氧分压下 V_2O_5 薄膜表面形貌
Fig. 4 Surface morphology of V_2O_5 films under different oxygen partial pressure at 450 °C

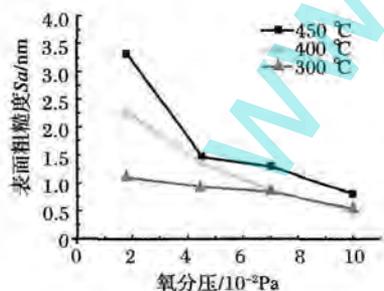


图5 V_2O_5 薄膜表面粗糙度
Fig. 5 The surface roughness of the V_2O_5 thin films

表面粗糙度差距最为明显, 对比可见, 衬底温度为 450 °C 时表面粗糙度最大 (S_a 为 3.33 nm), 而 300 °C 的非晶状态下表面粗糙度 S_a 仅为 1.11 nm, 这也从侧面反映出衬底温度越高, 薄膜的结晶性能越好。这是因为衬底温度较高时, 原子的扩散迁移

能力增强, 由连续均匀的小颗粒形貌逐渐形成大的原子簇, 同时原子动能变大, 原子不容易吸附在薄膜上, 容易从薄膜表面逸出, 表面粗糙度增大。

3 结 论

本文利用磁控溅射法在蓝宝石衬底上制备 V_2O_5 薄膜, 通过改变氧氩比和衬底温度, 探究这两个因素对薄膜表面粗糙度的影响。当衬底温度较低 (300 °C 以下), 不利于形成完整的晶体结构, 表面相对比较平坦, 表面粗糙度随氧分压变化不大。在较高温度下 (400 °C 以上), 氧含量的增加有助于薄膜沉积, 能形成较为完整的晶体结构, 同时使得表面粗糙度降低。另一方面, 当氧分压一定时, 随着衬底温度的提高, 薄膜表面粗糙度越大。综合以上因素, 射频磁控溅射的最佳制备工艺参数: 氧氩流量比为 2.3/21.2 sccm, 氧分压为 0.100 Pa, 衬底温度为 450 °C。

参考文献:

- [1] Rysanyansky A I, Ganeev R A, Redkorechev V I, et al. Competition of Third- and Fifth-Order Non-Linear Optical Processes in C_{60} Thin Film[J]. Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures, 2005(2): 131–140.
- [2] 陈涛. 具有相变特性的氧化钒薄膜制备与光学特性研究[D]. 天津: 天津大学, 2011.
Chen Tao. Study on Preparation and Optical Properties of VO_x Thin Films with Phase Transition Characteristics[D]. Tianjin: Tianjin University, 2011. (in Chinese)
- [3] 王利霞, 李建平, 何秀丽, 等. 二氧化钒薄膜的低温制备及其性能研究[J]. 物理学报, 2006, 55(6): 2846–2851.
Wang Lixia, Li Jianping, He Xiuli, et al. Fabrication of Vanadium Dioxide Films at Low Temperature and Researches on Properties of the Films[J]. Acta Physica Sinica, 2006, 55(6): 2846–2851. (in Chinese)
- [4] Ramana C V, Smith R J, Hussain O M, et al. Surface Analysis of Pulsed Laser-Deposited V_2O_5 Thin Films and Their Lithium Intercalated Products Studied by Raman Spectroscopy[J]. Surface and Interface Analysis, 2005, 37(4): 406–411.
- [5] Li Zhishuan, Li Jing, Wu Suntao, et al. Studies of Vanadium Oxide Thin Films Prepared by R. F. Magnetron Sputtering Methods[J]. Journal of Xiamen University (Natural Science), 2005, 44(1): 37–40.
- [6] 李志林. 材料物理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2013: 51–54.
Li Zhilin. Material Physics[M]. Beijing: Chemical In-

dustry Press, 2013; 51 - 54. (in Chinese)
 [7] 唐伟忠. 薄膜材料制备原理、技术及应用[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2003: 178 - 181.

Tang Weizhong. The Thin Film Material Preparation Principle, Technology and Application[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2003; 178 - 181. (in Chinese)

Study on Surface Roughness of V_2O_5 Films Prepared by Magnetron Sputtering

Zhang Wuhui^{1,2}, Lu Wenzhuang^{1,2}, Yang Bin¹, Yang Kai¹, Yang Xu¹

(1. Department of Mechanical and Engineering, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China;
 2. Jiangsu Key Laboratory of Precision and Micro-Manufacturing Technology, Nanjing 210016, China)

Abstract: The vanadic pentoxide (V_2O_5) film is a new nonlinear transparency material with thermal induced phase transition, which is widely used in the field of blinding laser protection. The surface roughness of V_2O_5 thin films is an important factor affecting its performance. Magnetron sputtering deposition is used for preparation of V_2O_5 films on sapphire substrates. By controlling oxygen-argon ratio and substrate temperature, the relationships between surface roughness and these two factors are revealed. The results indicate that when substrate temperature is low (about 300 °C), the surface roughness is low and not highly correlated to oxygen content. In contrast, when substrate temperature is relatively high (higher than 400 °C), the surface roughness is higher with the increase of oxygen content. Moreover, with the constant oxygen content and higher substrate temperature, the surface roughness is higher.

Key words: magnetron sputtering; oxygen-argon ratio; substrate temperature; V_2O_5 films; surface roughness; laser protective technology

· 简讯 ·

近程防空系统——IRIS - T

德国迪尔 BGT 防务公司在他们的 IRIS - T SL(地面发射型)近程地面防空系统内使用了 IRIS - T 空空导弹。随着最后一项导弹鉴定发射试验于 2015 年 1 月在南非结束,迪尔公司已经验证了 IRIS - T SL 的全部性能。根据德国军队负责设备、信息技术和在役维护的联邦办公室的合同,研发的 IRIS - T SL 是基于 IRIS - T 空空导弹的一个升级版,迪尔公司称其已经验证满足德国空军的要求。IRIS - T SL 的特点是升级了火箭发动机,改进

了空气动力学性能以增大射程,装备了数据链和一个自主的 GPS/INS。据迪尔公司称,IRIS - T SL 的模块化设计使用开放式体系结构,使其可以与多种雷达和 C2 系统配套使用。

IRIS - T SL 的制造商称,导弹的垂直发射构造、高分辨率红外成像导引头和对电子对抗环境的高抵抗能力将提供全面的 360°保护措施,可打击固定翼和旋翼平台、无人机和包括低雷达散射截面在内的许多空地武器。在 2015 年 1 月进行的发射试验期间,IRIS - T SL 的作战射程达到 30 km 以上,作战高度超过 12 km。IRIS - T SL 系统已经被德国空军选为新型战术防

空和导弹防御系统的组成部分。

根据德国国防部在 2015 年 6 月 9 日发布的一份公告,战术防空和导弹防御系统将基于中距增程防空系统(MEADS),后者将由 MEADS 国际公司(由 MBDA 和洛克希德·马丁公司组成的一家合资企业)提供。IRIS - T SL 导弹将集成到系统中,提供一种多用途武器,补充 MEADS 现装备的洛克希德·马丁公司的 PAC - 3(“爱国者”先进能力 - 3)MSE(导弹分段增强型)面空导弹,“爱国者”导弹能防御战术弹道导弹和装有吸气式发动机的常规武器威胁。

(张传胜 王秀萍)