

· 电子信息材料与器件 ·

电子束蒸发法制备MoO₃薄膜及其性质研究

魏昭荣, 杨定宇, 朱兴华, 杨维清

(成都信息工程学院光电技术学院 成都 610225)

【摘要】采用电子束蒸发法在玻璃衬底上制备MoO₃薄膜。X射线衍射谱表明制备样品属于正交晶系,沿<010>晶向择优取向生长。随着衬底温度的升高,样品的晶粒尺寸先增大后减小,退火后又增大。此外,样品的(040)衍射峰随衬底温度升高单调向低衍射角方向移动。扫描电镜照片显示制备样品具有针状晶粒特征,退火后晶粒大小的分布趋于均匀。紫外-可见透过谱测试发现,随衬底温度的升高,一方面样品的光吸收边向长波方向移动,透过率降低;另一方面,样品的光学带隙由100 °C时的2.93 eV降为300 °C时的2.59 eV,经过500 °C大气氛围下退火后,光学带隙减小至2.46 eV。

关键词 晶体结构; 电子束蒸发; MoO₃薄膜; 表面形貌; 紫外-可见透过谱

中图分类号 TB34

文献标识码 A

doi:10.3969/j.issn.1001-0548.2011.06.024

Properties of MoO₃ Films Deposited by Electron Beam Evaporation

WEI Zhao-rong, YANG Ding-yu, ZHU Xing-hua, and YANG Wei-qing

(School of Optoelectronic Technology, Chengdu University of Information Technology Chengdu 610225)

Abstract MoO₃ films were deposited on glass substrates by electron beam evaporation method. X-ray diffraction patterns revealed that the prepared samples presented orthorhombic structure with preferred orientation of <010>. As substrate temperature increased, the grain size increases firstly then decreases, but increases once more after annealing. Moreover, the diffraction peak of (040) plane shifts to lower angle monotonically with increased substrate temperature. Scanning electron microscope images show needle-like grains and their size becomes more uniform after annealing. With increased substrate temperature, the sample optical absorption edge in ultraviolet-visible spectra shift to longer wavelength and the transmittance also decreases. On the other hand, the optical gap reduces from 2.93 eV to 2.59 eV when substrate temperature increases from 100 °C to 300 °C, and even reduces to 2.46 eV after air annealing under 500 °C.

Key words crystal structure; electron beam evaporation; MoO₃ film; surface morphology; ultraviolet-visible spectrum

近年来,各种过渡金属氧化物半导体,如MoO₃、WO₃、V₂O₅、NiO、IrO₂等材料由于在光学智能窗、电致变色、显示器件、气体传感器等领域具有潜在应用价值而受到广泛关注^[1-3]。其中,过渡金属氧化物在电致变色方面的应用最为引人注目。如电致变色智能玻璃在电场作用下具有光吸收透过的可调节性,可选择性地吸收或反射外界的热辐射和内部的热扩散,使房屋在夏季保持凉爽和冬季保持温暖,节约大量的能源。传统上,WO₃是电致变色的首选材料,已经产业化。目前,MoO₃由于能对光能产生强烈而均匀的吸收,应用于电致变色具有美学上的优越性而得到重视^[4]。

MoO₃是一种多晶相化合物半导体,一般以正交

晶系(α -MoO₃)和亚稳相的单斜晶系(β -MoO₃)存在。 α -MoO₃是一种层状结构,每一层由两个变形的MoO₆八面体通过<100>和<001>晶向的两个不同共价键相结合,层与层间沿<010>晶向通过较弱的范德瓦尔斯力连接而成^[5]。该晶体结合方式导致MoO₃晶粒沿<010>晶向择优取向生长,最终形成延长的板状、晶须状或针状结构^[6],可大大提高MoO₃晶粒的表面体积比,有利于对入射光的均匀吸收。MoO₃薄膜的电致变色性能在很大程度上取决于与薄膜的制备方法及其工艺参数密切相关的材料的结构、形貌和光吸收特性。目前,MoO₃薄膜可以通过溶胶-凝胶法、电化学沉积、磁控溅射^[7-9]等工艺进行制备。因电子束蒸发工艺制备薄膜具有沉积速率快,蒸发

收稿日期: 2010-03-16; 修回日期: 2011-05-17

基金项目: 国家自然科学基金(50902012)

作者简介: 魏昭荣(1966-),男,博士,副教授,主要从事光电功能材料和器件等方面的研究。

粒子能量较高等特点, 本文采用该工艺制备 MoO_3 薄膜, 并对制备样品的晶体结构、表面形貌和光学性质进行分析。

1 实验

采用QX-500型高真空电子束蒸发系统沉积 MoO_3 薄膜。沉积开始前真空室的背底真空度为 4×10^{-3} Pa。选用玻璃片作为衬底, 衬底与蒸发源间距维持13.5 cm。通过卤钨灯对衬底进行加热, 调节卤钨灯电流, 将衬底温度控制在 $100 \sim 300$ °C之间。此外, 薄膜沉积时衬底在真空室里维持旋转, 以提高薄膜的均匀性。蒸发材料放置于坩埚内, 使用纯度为99.995%的 MoO_3 粉体材料。电子束蒸发的电子枪束流和电压分别维持在5 mA和6.5 kV, 蒸发时间10 min。为了提高沉积薄膜的结晶质量, 采用普通的马弗炉对制备样品进行 500 °C大气氛围下的2 h退火热处理。

采用飞利浦公司的X' Pert Pro型X射线衍射仪对样品的结构进行表征。实验采用铜靶(K_α 线, 波长0.154 18 nm), 扫描范围 $10^\circ \sim 80^\circ$, 扫描速度为 $0.06^\circ/\text{s}$ 。样品的表面形貌则采用日立S-4800冷阴极场发射扫描电镜进行观察。最后采用岛津UV-2450紫外-可见分光光度计测试制备样品的光学性质。

2 结果与讨论

2.1 晶体结构

图1给出了玻璃衬底上制备 MoO_3 薄膜的X射线衍射谱。衬底温度 $100 \sim 300$ °C, 对 300 °C制备样品进行了 500 °C大气氛围下2 h退火, 然后自然降温。可以看到, 不同温度下退火后, 玻璃衬底上制备的 MoO_3 薄膜均属于正交晶系, 沿 $\langle 040 \rangle$ 晶向择优取向生长。低温下, 制备薄膜结晶性能较差, 出现了较大的非晶衍射峰, 并伴随着3个较弱的(020)、(040)、(060)晶面衍射峰。随着衬底温度的升高, 衍射峰强度增大, 并出现了正交晶相其他晶面的衍射峰, 如(110)、(021), 说明生长温度的升高促进了各方向晶粒的生长, 有助于改善薄膜的结晶质量。 500 °C大气氛围退火后, (110)、(021)等小晶面衍射峰消失, 但出现了新的(002)衍射峰。总体上看, 各衬底温度及热处理后的制备样品均呈现出明显的 $\langle 010 \rangle$ 晶向择优取向特性, 说明沉积样品属于结构上稳定的正交晶相 $\alpha\text{-MoO}_3$ 。电子束蒸发制备 MoO_3 薄膜未能出现非稳定相的单斜晶系 $\beta\text{-MoO}_3$, 可能与该方法的蒸发粒子具有较高的能量有关。

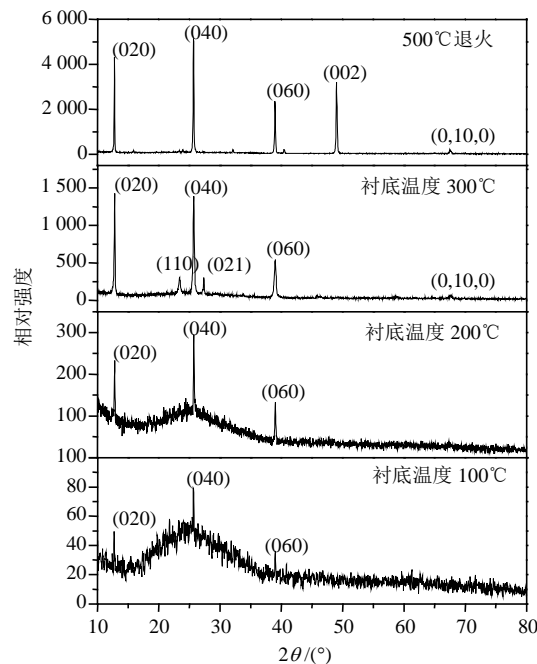


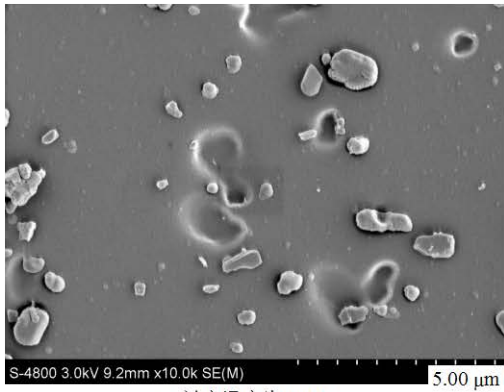
图1 玻璃衬底上制备 MoO_3 薄膜的X射线衍射谱

表1 制备 MoO_3 薄膜的结构参数

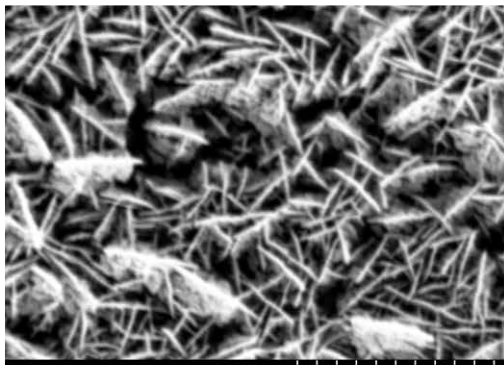
衬底温度/°C	半高宽/(°)	2θ /(°)	晶粒大小/nm
100	—	—	—
200	0.101	25.717	84
300	0.213	25.716	40
500 退火	0.117	25.688	73

论文采用谢乐公式计算了制备样品的晶粒尺寸, 如表1所示。可以看到, 100 °C衬底温度下, 制备样品基本上属于非晶相, 无法计算晶粒尺寸。当衬底温度由 200 °C升高到 300 °C时, 薄膜的晶粒尺寸由84 nm减小为40 nm。一般情况下, 升高衬底温度有利于增大薄膜的晶粒尺寸, 但有时也会导致相反结果。随着衬底温度的升高, 吸附原子在衬底上的迁移和重排能力增强, 使其更容易向热力学平衡位置移动, 结晶程度提高, 晶粒尺寸增大。然而, 衬底温度过高时, 虽然吸附原子具有较大的动能, 但同时也会使吸附原子在衬底表面的蒸发加剧, 在薄膜中形成蒸发原子逸出后留下的晶格缺陷。此外, 升高衬底温度使薄膜沉积速率降低, 会抑制晶粒的继续生长。可以看到, 存在一个理想的衬底温度值, 高于该值可能导致薄膜结晶质量的下降和晶粒尺寸的减小。在经过 500 °C大气氛围退火后, 样品的晶粒尺寸由40 nm增大为73 nm, 薄膜结晶质量得到改善。退火使薄膜样品中的晶粒互相融合生长, 最终导致晶粒尺寸的增大。同时可发现, 随着衬底温度升高和 500 °C大气氛围下的退火, 制备样品的(040)晶面衍射峰位置向低角度方向偏移。分析认为, 提

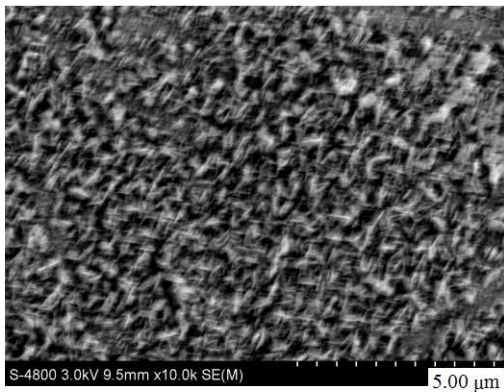
高衬底温度可能加剧薄膜与衬底间的压应力效应而在垂直于衬底的方向产生伸张应变, 导致晶格常数变大, 使衍射峰向小角度方向移动^[10]。



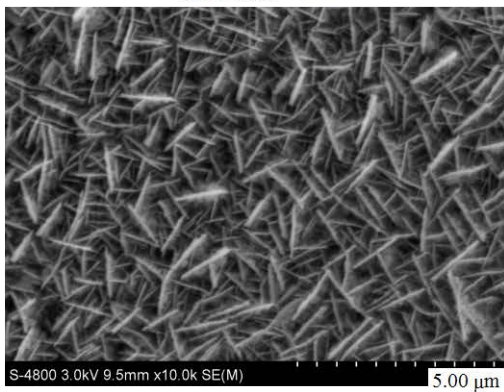
a. 衬底温度为 100 °C



b. 衬底温度为 200 °C



c. 衬底温度为 300 °C



d. 500 °C 退火

图2 不同衬底温度制备及退火后的MoO₃薄膜表面形貌

2.2 表面形貌

图2给出了不同衬底温度下制备的样品及退火后的样品的表面形貌图。可以看到, 100 °C衬底温度时制备样品表面平滑, 样品晶粒细小, 体现出非晶相结构的特征, 但也开始出现了一些镶嵌在表面上的类似于珍珠状的小晶粒。升高衬底温度到200 °C, 制备样品的晶粒呈现出晶须状或针状特点, 晶粒尺寸也得到较大增长, 但表面粗糙度也同时加剧。继续升高衬底温度到300 °C, 样品中晶粒依然具有针状特征, 但尺寸明显减小, 归因于吸附原子蒸发加剧导致的结晶质量下降和晶粒生长抑制, 与上述X射线衍射谱分析结果一致。对该样品进行500 °C大气氛围下的2 h退火后观察其表面形貌, 可以看到, 退火后样品晶粒的针状特征得到明显增强, 大小及分布更均匀, 薄膜具有了致密而均匀的表面, 有助于提升制备器件的光电性能和工作稳定性。分析认为, α-MoO₃薄膜的针状形貌极大地提高了晶粒的表面体积比, 对提高器件的光吸收性能具有重要意义。

2.3 紫外-可见透过谱

研究制备样品的紫外-可见透过谱有助于了解MoO₃薄膜的光吸收性能及光学性质。图3给出了不同衬底温度及退火后样品的紫外-可见透过谱。可以看到, 低温下样品具有较高的透过率, 在可见光波段几乎是完全透明的。随着衬底温度的升高, 样品的光吸收边变陡且向长波方向移动, 透过率降低。由于薄膜的显示颜色及亮度与吸收边和透过率有关, 样品的上述光谱透过特性使制备MoO₃薄膜具备优异的电致变色性能成为可能。

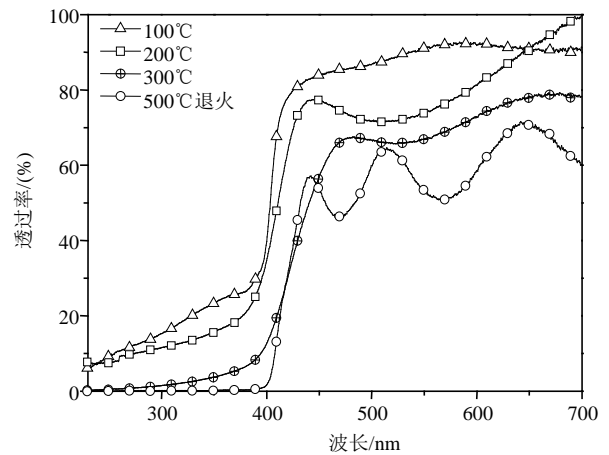


图3 MoO₃薄膜的紫外-可见透过谱

薄膜光吸收边的移动和透过率的降低是光学带隙变化的结果。采用Tauc方程^[11]对样品光学带隙的计算表明, 在100 °C、200 °C、300 °C衬底温度制备

样品的光学带隙分别是2.93 eV、2.67 eV和2.59 eV。300 ℃制备的样品在经过500 ℃大气氛围退火后带隙进一步降为2.46 eV。分析认为,光学带隙的减小与样品中氧离子空位的产生有关。MoO₃薄膜中的氧离子空位缺陷为正电荷,能够俘获电子而成为施主中心,其对应的缺陷能级距离导带底约0.3 eV左右^[12]。在外界光的照射下,氧离子空位缺陷所吸收的电子在小于带隙能量的光子激发下即可被跃迁至导带,使制备样品的紫外-可见透过谱的吸收边在长波一侧有较长的吸收边。随着衬底温度的升高,薄膜中的氧离子空位浓度增大,缺陷能级不断扩展,使薄膜光学带隙减小。值得指出的是,结晶度的改善与氧离子空位浓度的增大并不矛盾,前者注重于薄膜晶体结构的完整性(如位错),后者关注薄膜的成分变化。当然,氧离子空位的增多势必影响到结晶度的改善,但其空位浓度增大的幅度还不足以使其产生主导效应。

3 结 论

在玻璃衬底上采用电子束蒸发法制备MoO₃薄膜,对其晶体结构、表面形貌和紫外-可见透过谱进行了测试和分析,结果表明:

1) 制备的MoO₃薄膜在晶体结构上属于正交晶系,晶体沿<010>晶向择优取向生长。随衬底温度的升高,制备样品结晶度改善,其晶粒尺寸先增大后减小,归因于吸附原子表面迁移率、成核率及逸出率间的相互竞争。退火后,晶粒尺寸增大。此外,衬底温度升高使薄膜压应力增大,(040)晶面衍射峰向低角度移动。

2) 扫描电镜照片显示制备样品呈现针状晶粒特征,其尺寸随衬底温度升高先增大后减小,与XRD分析结果一致。退火后,晶粒的大小分布更均匀,表面更致密。

3) 光谱测试表明,升高衬底温度和退火后,样品的光吸收边向长波一侧移动,透过率降低。分析认为,高温下薄膜中氧离子空位浓度增大是导致光学带隙减小的重要原因。

参 考 文 献

- [1] KARUPPASAMY A, SUBRAHMANYAM A. Studies on electrochromic smart windows based on titanium doped WO₃ thin films[J]. *Thin Solid Films*, 2007, 516(2-4): 175-178.
- [2] AVENDAÑO E, BERGGREN L, NIKLASSON G A, et al. Electrochromic materials and devices: Brief survey and new data on optical absorption in tungsten oxide and nickel oxide films[J]. *Thin Solid Films*, 2006, 496(1): 30-36.
- [3] SUNU S S, PRABHU E, JAYARAMAN V, et al. Electrical conductivity and gas sensing properties of MoO₃[J]. *Sens Actuators B*, 2004, 101(1-2): 161-174.
- [4] SIVAKUMAR R, MANISANKAR P, JAYACHANDRAN M, et al. Intercalation studies on electron beam evaporated MoO₃ films for electrochemical devices[J]. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2006, 90(15): 2438-2448.
- [5] RAMANA C V, ATUCHIN V V, KESLER V G, et al. Growth and surface characterization of sputter-deposited molybdenum oxide thin films[J]. *Appl Surf Sci*, 2007, 253(12): 5368-5374.
- [6] SIVAKUMAR R, GOPALAKRISHNAN R, JAYACHANDRAN M, et al. Characterization on electron beam evaporated α -MoO₃ thin films by the influence of substrate temperature[J]. *Curr Appl Phys*, 2007, 7(1): 51-59.
- [7] HSU C S, CHAN C C, HUANG H T, et al. Electrochromic properties of nanocrystalline MoO₃ thin films[J]. *Thin Solid Films*, 2008, 516(15): 4839-4844.
- [8] PATHAN H M, MIN S K, JUNG K D, et al. Electrosynthesis of molybdenum oxide thin films onto stainless substrates[J]. *Electrochem Commun*, 2006, 8(2): 273-278.
- [9] SRINIVASARAO K, RAJINI KANTH B, MUKHOPADHYAY P K. Optical and IR studies on r.f. magnetron sputtered ultra-thin MoO₃ films[J]. *Appl Phys A*, 2009, 96(4): 985-990.
- [10] 吴小丽, 陈常乐, 韩立安, 等. 衬底温度对PLD法生长的Mg_{0.05}Zn_{0.95}O薄膜结构和发光特性的影响[J]. *物理学报*, 2008, 57(6): 3735-3739.
WU Xiao-li, CHEN Chang-le, HAN Li-an, et al. Influence of substrate temperature on the structure and photoluminescence of Mg_{0.05}Zn_{0.95}O thin films grown by pulsed laser deposition[J]. *Acta Phys Sin-Ch Ed*, 2008, 57(6): 3735-3739.
- [11] TAUC J. *Amorphous and liquid semiconductors*[M]. New York: Plenum, 1975.
- [12] NADKARNI G S, SIMMONS J G. Electrical properties of evaporated molybdenum oxide films[J]. *J Appl Phys*, 1970, 41(2): 545-551.

编辑 张俊