

文章编号: 1672-8785(2010)09-0009-05

磁控溅射工艺对 VO_x 薄膜结构和性能的影响

聂竹华¹ 李合琴¹ 储汉奇¹ 都 智¹ 宋泽润²

(1. 合肥工业大学材料科学与工程学院, 安徽合肥 230009;

2. 中国电子科技集团公司 43 研究所, 安徽合肥 230022)

摘 要: 以高纯氧和高纯氩为气源, 通过改变薄膜的制备工艺, 用直流磁控溅射法在玻璃和单晶硅片上制备了 VO_x 薄膜, 并对其进行了退火处理。借助 LCR 测试仪和 X 射线衍射仪, 对 VO_x 薄膜的电阻温度系数、晶体结构进行了检测。结果表明, 当溅射气压为 1.5Pa, 功率为 100W, 时间为 1h, 氧氩比为 0.8:25 时, 经 450 °C 退火后, 玻璃基片上制备的薄膜的电阻温度系数 (TCR) 超过 $-0.02/^\circ\text{C}$, 其结构和性能最好。同时对比了玻璃和单晶硅基片对 VO_x 薄膜的生长、性能和结构的影响。当氧氩比为 0.8:25 时, 单晶硅片上制得的 VO_x 薄膜的质量和性能最好。

关键词: 直流磁控溅射; 退火; VO_x 薄膜; 工艺; 电阻温度系数

中图分类号: TB43 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3969/j.issn.1672-8785.2010.09.003

Influence of Magnetron Sputtering Process on Properties and Structures of VO_x Thin Films

NIE Zhu-hua¹, LI He-qin¹, CHU Han-qi¹, DU Zhi¹, SONG Ze-run²

(1. School of Materials Science and Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China;

2. No.43 Research Institute, China Electronics Technology Group Corporation, Hefei 230022, China)

Abstract: Through the modification of film fabrication processes, vanadium oxide (VO_x) films were fabricated on glass and monocrystal silicon substrates by using a DC magnetron sputtering equipment with high-purity oxygen and arg. Then, the VO_x films were annealed and their structures and electric properties were detected by using a LCR meter and a X-ray diffraction instrument. The results showed that the TCR of the VO_x film on the glass substrate exceeded $-0.02/^\circ\text{C}$ when the gas pressure of 1.5Pa, the power of 100W, the sputtering time of 1 hour and the ratio of oxygen to argon of 0.8:25 were used after they were annealed at 450 °C. By comparing the VO_x film on the glass substrate with that on the monocrystal substrate, it was found that the VO_x film on the monocrystal substrate had better quality and properties.

Key words: DC magnetron sputtering; annealing; VO_x thin films; process; TCR

1 引言

氧化钒 (VO_x) 具有独特的物理和化学性能, 其中的 VO_2 可被用作热敏材料。 VO_2 在 68 °C^[1] 左右时会发生一级相变^[2]; 当温度高于 68 °C

时, VO_2 具有四方金红石结构, 其空间群为 P42/mnm ; 当温度低于 68 °C 时, VO_2 则具有单斜结构, 其空间群为 P21/c 。在相变过程中, VO_2 的电学、磁学和光学性能都发生了可逆突变。其中, 电阻率的变化幅值可以达到 10^4 量级^[3]。

收稿日期: 2010-05-04

基金项目: 国家“973”项目 (2008CB717802); 安徽省自然科学基金 (090414182); 安徽省高校自然科学基金 (KJ2009A091)

作者简介: 聂竹华 (1985-), 男, 安徽安庆人, 硕士研究生, 主要从事功能薄膜材料研究。E-mail: haonzh@163.com

VO₂ 的相变特性和优良的热敏电阻特性,使其可用于制备红外探测热敏材料、非致冷微测辐射热计^[4]、智能窗玻璃^[5]、光电开关、温度传感器、光存储^[6,7]器件等。与体材料相比,VO₂薄膜具有体积小、重量轻、工艺兼容、造价低廉、可经受反复相变等优点。VO₂薄膜的制备方法有很多,主要包括 Sol-Gel 法^[8]、蒸发法^[9]、脉冲激光沉积 (PLD)^[10]、溅射法、化学汽相沉积 (CVD) 等。通常,VO₂薄膜的室温电阻温度系数为 -0.02/℃ 左右。本文采用直流反应磁控溅射法制备了 VO_x 薄膜,研究了氧钒比及衬底材料的变化与薄膜成分、结构、电阻温度系数之间的关系。

2 试验

试验采用 FJL560B1 型超高真空磁控与离子束联合溅射设备,基片为载玻片和单晶硅片,靶材为 99.99% 纯度的金属钒,所用气体 O₂ 和 Ar 的纯度均高于 99.99%。沉积薄膜前,将基片依次放入丙酮、酒精和去离子水中超声清洗 15min。本底真空为 9.9×10^{-5} Pa。溅射镀膜前,先通入一定量的 Ar 对靶面进行预溅射清洗。本文中所有的 VO_x 薄膜制备均采用直流电源,溅射气压为 1.5Pa,氧气和氩气的流量单位为 sccm(标准状态毫升/分),溅射功率为 100W,溅射时间为 1h,薄膜沉积后均在 450℃ 下于 Ar 气中退火 2h,并通过改变氧气流量和基片种类研究出了最佳制备工艺。我们利用 LCR 测试仪及 D/Max-γB 型 X 射线衍射仪对薄膜样品进行了变温电阻测试和结构分析,并根据公式:

$$TCR = \frac{R_2 - R_1}{R_1 (T_2 - T_1)} \quad (1)$$

计算了薄膜的平均电阻温度系数。式中,TCR 为温度 T₁ 时的电阻温度系数, R₁ 和 R₂ 分别为温度 T₁ 和 T₂ 时的电阻值。平均电阻温度系数是指在一定温度范围内,温度改变 1℃ 时,电阻

值的平均相对变化量^[11]。

表 1 列出了制备样品的工艺参数。

3 实验结果与分析

在加热过程中,VO₂ 的结构由单斜半导体相转变为四方金属相。其中,钒原子的 d 层电子为所有的金属原子共有,呈现金属特性,导致 VO₂ 的电阻值迅速下降。但由于钒的氧化物众多,生成单一的 VO₂ 相比较困难,这就需要调节混合气体中氧气的相对量。当氧气含量较低时,氧原子的匮乏致使钒无法被完全氧化成 VO₂。此时,低价钒必然存在,VO₂ 的含量低将会导致电阻的突变不明显或者根本不发生突变。当氧含量太高时,钒则会因过分氧化而产生高价钒氧化物。此时如果 VO₂ 的含量低,同样也无法体现其电学特性。只有在氧含量适中的情况下才能生成更多的 VO₂ 相。因此,氧含量的多少对实验至关重要。

3.1 薄膜的电阻特性

图 1 为样品 1、2、3、4 的电阻-温度曲线,表 2 给出了通过计算后得到的各个样品在室温 (25℃) 时以及升温过程中最大的 TCR 值。从中可以看出,样品 1 的电阻没有出现明显的突变,变化范围小。薄膜在进行沉积和后续的退火处理后并没有呈现很好的电学性能,室温 TCR 值很小,VO₂ 的电阻变化不能对整个薄膜的电阻变化起主导作用。样品 2 在升温时的电阻从 21kΩ 降低到 0.29kΩ,变化量几乎达到了两个数量级,且在 63℃ 左右时电阻突降。这体现了 VO₂ 的电学特性,表明样品 2 中的 VO₂ 发生了半导体-金属相变。样品 3 在被加热时的电阻从 61kΩ 变化到 0.38kΩ,变化范围超过两个数量级,突变温度在 67℃ 附近。样品 4 在被加热到 65℃ 左右时有突变的趋势。但从图中可以看出,电阻变化并不是很明显,TCR 值也较小。

表 1 制备样品的工艺参数

序号	1	2	3	4	5	6
基片	玻璃	玻璃	玻璃	玻璃	硅 (100)	硅 (100)
氧钒比	0.4:25	0.6:25	0.8:25	1.0:25	0.6:25	0.8:25

比较样品 2 与样品 3, 样品 2 的室温 TCR 值为 $-0.0200/\text{℃}$, 最大 TCR 值出现在 62.5℃ ; 而样品 3 的室温 TCR 值为 $-0.0251/\text{℃}$, 最大 TCR 值出现在 66.5℃ , 即薄膜的相变点。因此样品 3 比样品 2 更接近理论相变温度, 且其电阻随温度变化得最快。初步断定, 样品 3 的制备工艺较好。

3.2 薄膜的 XRD 结果

图 2 为 4 个样品的 XRD 图。图中 15° 到 40° 之间有一个向上突起的宽峰, 为玻璃衬底峰。样品 1 的 VO_2 特征峰较强, 但氧含量的短缺导致金属钒没能完全氧化生成 VO_2 相, 从而出现了低价钒氧化物 V_5O_9 ; 样品 2 的衍射峰较多, 虽然强度较大的几个衍射峰均为 VO_2 , 但仍有较多的低价钒氧化物, 这也是由氧含量不足引起的; 样品 3 中强度较明显的峰位处全部是 VO_2 的衍射峰, 说明样品 3 中的 VO_2 含量高于前两个样品且其结晶状态较好; 样品 4 中也含有 VO_2

相, 但存在钒的高价态氧化物, 如 V_2O_5 、 V_6O_{13} 等, 说明氧钒比为 $1.0:25$ 的氧含量参数略微高于理想的参数值。通过上述分析可以看出, 样品 3 的 VO_2 结晶效果最佳, VO_2 含量最高, 这也是样品 3 在电阻温度系数方面优于其他样品的主要原因。

3.3 基底对薄膜沉积的影响

衬底的选择可直接影响薄膜的结晶取向、微观结构以及各项特性。实验中, 我们将样品 2 和 3 的工艺在单晶硅片 (100) 上重复一次, 得到了样品 5 和 6。通过电阻特性分析、XRD 衍射实验和数据对比, 研究了载玻片和单晶硅片衬底对 VO_x 薄膜结晶的影响。

图 3 是样品 5 和 6 的电阻-温度特性曲线。样品 5 在升温时的电阻从 $133\text{k}\Omega$ 降低到 $0.57\text{k}\Omega$, 突变温度在 69℃ 左右, 室温 TCR 值为 $-0.0207/\text{℃}$, 最大 TCR 值 ($-2.57/\text{℃}$) 出现在 71℃ 处; 样

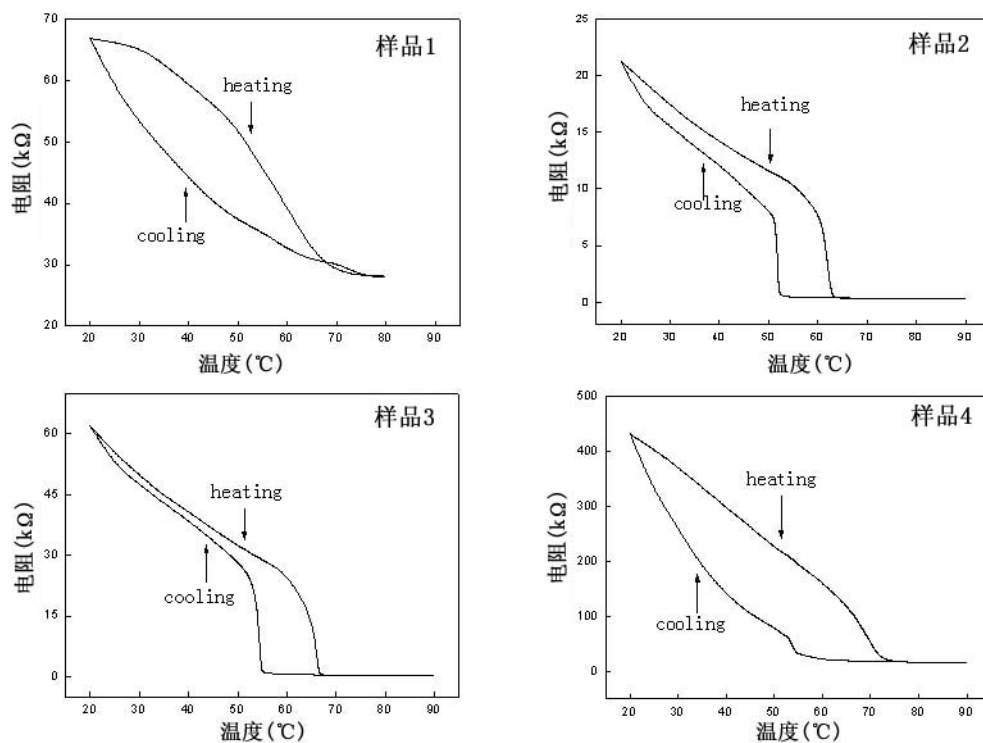


图 1 不同氧钒比时 VO_x 薄膜的电阻-温度曲线

表 2 不同样品的 TCR 值

样品序号	1	2	3	4	5	6
室温 TCR ($/\text{℃}$)	-0.00204	-0.0201	-0.0251	-0.0137	-0.0207	-0.0311
最大 TCR ($/\text{℃}$) 及温度	-0.0339(60 $^\circ\text{C}$)	-1.83(62.5 $^\circ\text{C}$)	-1.78(66.5 $^\circ\text{C}$)	-0.347(71 $^\circ\text{C}$)	-2.57(71 $^\circ\text{C}$)	-1.71(69 $^\circ\text{C}$)

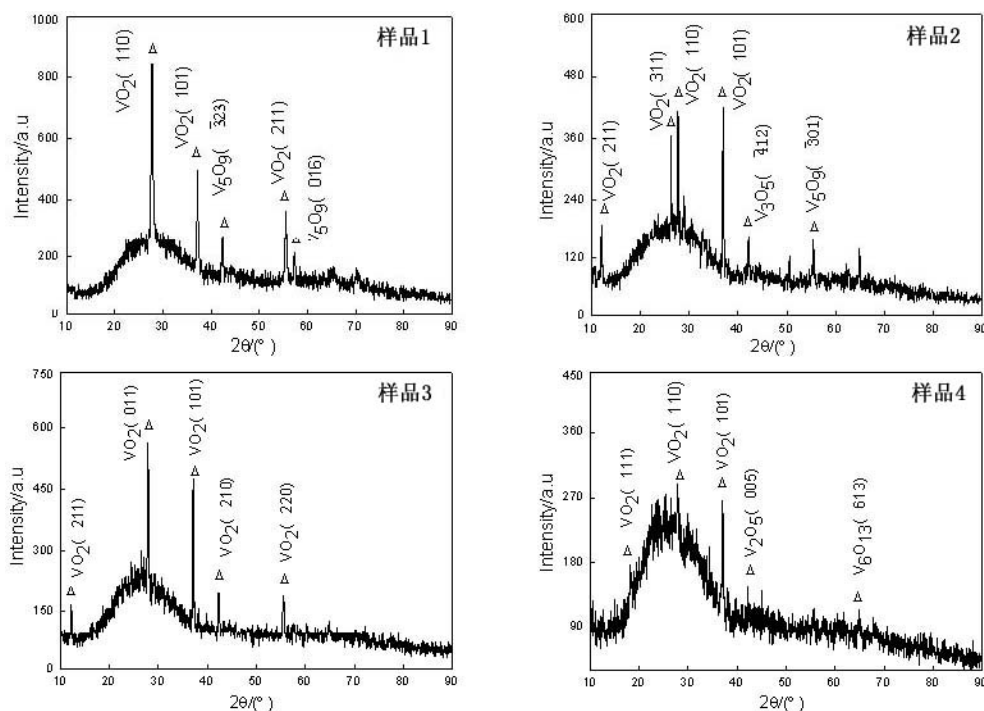


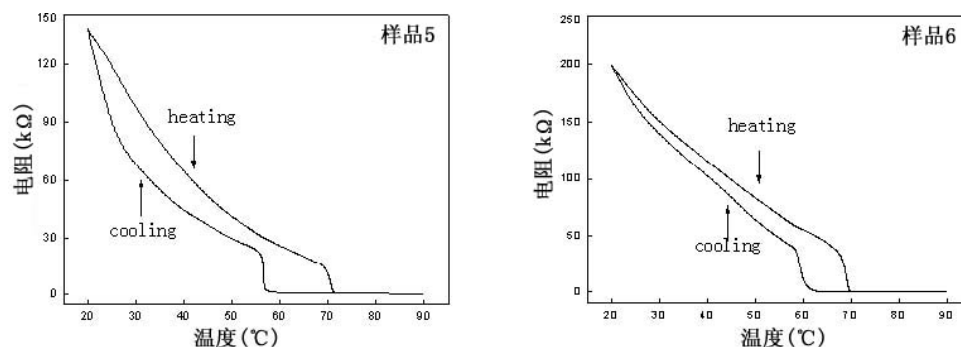
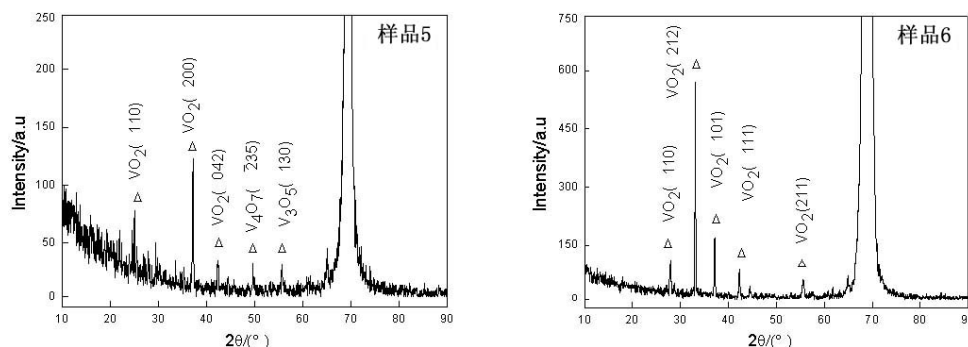
图 2 不同氧钒比时 VO_x 薄膜的 XRD 图

品 6 的电阻则从 $198\text{k}\Omega$ 降低到 $0.19\text{k}\Omega$ ，变化量达到三个数量级，相变温度在 $68\text{ }^\circ\text{C}$ 左右，室温 TCR 值为 $-0.0311/^\circ\text{C}$ ，最大 TCR 值为 $-1.71/^\circ\text{C}$ (温度为 $69\text{ }^\circ\text{C}$)。将样品 2 与样品 5、样品 3 与样品 6 的电阻变化范围、相变温度及室温 TCR 进行对比后发现，在单晶硅片上制备的 VO_x 薄膜的常温电阻和 TCR 值要大于玻璃衬底上制备的薄膜，在升温过程中电阻值的变化范围远大于以玻璃为衬底的 VO_x 薄膜；在相变温度上，以硅片为衬底的 VO_x 薄膜比以玻璃为衬底的更接近 VO_2 单相的理论相变温度。

图 4 为样品 5 和 6 的 XRD 衍射图样。图中 70° 左右处一个强度很高的峰为单晶硅片 (100) 晶面的衍射峰。样品 2 在 26.36° 、 27.74° 、 37.00° 处的衍射峰较强，此三处衍射峰的半高宽分别为 0.504° 、 0.375° 和 0.297° ；样品 5 在 25.10° 、 37.22° 、 42.46° 处的衍射峰的半高宽分别为 0.161° 、 0.199° 和 0.308° ；样品 2 和 5 中都含有钒的低价氧化物，但样品 5 的 VO_2 衍射峰的半高宽均比样品 2 的窄。在 XRD 中，衍射峰的半高宽是检验物质结晶状态的参量之一。半高宽越小，结晶状态就越理想，所以样品 5 的沉积质量优于样品 2。样品 3 在 27.84° 、 37.10° 、 42.46°

处的衍射峰的半高宽分别是 0.408° 、 0.409° 和 0.295° ；样品 6 在 27.90° 、 33.08° 和 37.14° 处的半高宽分别是 0.209° 、 0.149° 和 0.237° 。样品 3 和样品 6 的衍射图表明，其钒成分中的其他价态氧化物很少， VO_2 的含量较高。与样品 2 和样品 5 的比较结果相似，在硅片上制备的 VO_2 的半峰宽比在玻璃上制备的 VO_2 的小。通过上述两组数据的比较可以看到，在单晶硅片上制备的 VO_x 薄膜优于在普通玻璃上制备的薄膜，其原因主要是单晶硅片表面光滑且表面原子排列一致，这就为 VO_x 的形核提供了较好的基础。均匀的形核有利于晶粒长大和提高结晶效果，可让晶粒间的空隙减小，从而使薄膜变得更加致密完整。

电阻-温度变化曲线和 TCR 以及具体结构测试结果表明，在单晶硅片上沉积制备的 VO_x 薄膜的结晶状况、杂质含量以及缺陷等都比在玻璃片上制备的 VO_x 的好。同样在单晶硅衬底上，样品 6 的最大 TCR 点的温度较样品 5 的更接近 VO_2 单相的理论相变温度，故样品 6 的 VO_2 纯度最高，结晶好，这也表明了该样品制备工艺的优越性。

图3 不同基底的 VO_x 薄膜的电阻-温度曲线图4 不同衬底的 VO_x 薄膜的 XRD 图

4 结论

通过实验获得了制备 VO_2 薄膜的最优工艺参数。结果显示, 当氧氩比为 0.8:25 时, 在玻璃和单晶硅片上均能制得结构和性能较佳的 VO_x 薄膜, 其电阻变化范围宽, 突变效果明显, 相变温度接近理论温度, TCR 值均超过 $-0.02/^\circ\text{C}$, VO_2 相的结晶质量和纯度也最好。衬底对薄膜沉积质量的影响较大, 单晶硅片更有利于 VO_x 薄膜的结晶生长。当氧氩比为 0.8:25, 溅射气压为 1.5Pa、功率为 100W、时间为 1h 时, 经 450 $^\circ\text{C}$ 退火后, 在硅片上生长的 VO_x 薄膜的室温 TCR 值达到了 $-0.0311/^\circ\text{C}$, 其电学性能和成分结构均优于在玻璃基片上生长的 VO_x 薄膜。

参考文献

- [1] Morin F J. Oxide which show a meter-to-insulator transition at the neel temperature [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1959, **3**(1): 34-36.
- [2] Hubert J, Francis P, Danis V. Vanadium oxide film for optical switching and detection [J]. *Opt.Eng.*, 1993, **32**(9): 2092-2099.
- [3] Beteille F, Mazerolles L, Livage J. Microstructure and metal-insulating transition of VO_2 thin films [J]. *Mate Res Bull*, 1999, **34**(14): 2177-2184.
- [4] Hongchen Wang, Xinjian Yi, Sihai Chen. Low temperature fabrication of vanadium oxide films for uncooled bolometric detectors [J]. *Infrared Physics & Technology*, 2006, **47**(3): 273-277.
- [5] Gang Xu, Ping Jin, Masato Tazawa, et al. Optimization of antireflection coating for VO_2 -based energy efficient window [J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2004, **83**(1): 29-37.
- [6] Xu S Q, Ma H P, Dai S X, et al. Switching properties and phase transition mechanism of Mo^{6+} doped vanadium dioxide thin film [J]. *Chinese Phys. Lett.*, 2003, **20**(1): 148.
- [7] 方应翠, 陈长琦, 朱武, 等. 二氧化钒薄膜在智能窗方面的应用 [J]. *真空*, 2003, **40**(2): 16-19.
- [8] 尹大川, 许念坎, 刘正堂, 等. VO_2 薄膜的主要制备工艺参数研究 [J]. *功能材料*, 1997, **28**(1): 53-56.
- [9] Jiang S J, Ye C B, Khan M S. Evolution of thermochromism during oxidation of evaporated vanadium films [J]. *Appl. Opt.*, 1991, **30**(7): 847-851.
- [10] Narayandass S K, et al. Study of a pulsed laser deposited vanadium oxide based microbolometer array [J]. *Smart Materials and Structures*, 2003, **12**(2): 188.
- [11] 包兴, 胡明. *电子器件导论* [M]. 北京: 北京理工大学出版社, 2001: 67-73.