

文章编号: 1672-8785(2011)05-0014-05

氧化钒薄膜光伏效应机理分析

卢小铃 王 涛 李 贺 董 翔 顾德恩 蒋亚东

(电子科技大学光电信息学院电子薄膜与集成器件重点实验室, 四川 成都 610054)

摘 要: 氧化钒薄膜是非致冷红外焦平面探测器的重要组成部分, 光电特性一直是国内外的研究热点。用反应磁控溅射方法在 K9 玻璃衬底上制备了氧化钒薄膜, 并在特定条件下对其进行了退火处理。结果发现, 在 300 °C 下退火 180 s 的氧化钒薄膜在可见光照射情况下呈现出了光伏效应, 这说明光生载流子在氧化钒薄膜表层形成后得到了有效分离。该光伏特性为氧化钒薄膜在光电探测器中的应用拓展提供了有力的理论依据。

关键词: 氧化钒薄膜; 退火; 光伏效应; Dember 效应; 场制表面电压

中图分类号: TN304.91 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3969/j.issn.1672-8785.2011.05.003

Analysis of Photovoltaic Mechanism of Oxide Vanadium Thin Film

LU Xiao-ling, WANG Tao, LI He, DONG Xiang, GU De-en, JIANG Ya-dong

(State Key Laboratory of Electronic Devices and Integrated Thin Films, School of Opto-electronic Information, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054, China)

Abstract: Oxide vanadium thin film is an important part of an uncooled infrared focal plane detector. Its photoelectric properties are studied extensively at home and abroad. Several oxide vanadium thin films are fabricated on K9 glass substrates by using a reactive magnetron sputtering method and are annealed under a particular condition. It is found that the oxide vanadium thin film annealed at 300 °C exhibits the photovoltaic effect when it is illuminated by visible light. This should be attributed to the effective separation of the photo-induced carriers after the oxide vanadium thin film is formed. This photovoltaic property reveals the potential applications of oxide vanadium thin films in photoelectric detectors.

Key words: oxide vanadium thin film; annealing; photovoltaic effect; Dember effect; electric field induced surface voltage

0 引言

钒是一种过渡金属, 其氧化物因钒价态不同而至少存在十三种物相^[1]。由于各物相晶格结构并不相同, 它们的性能差异较大。这些氧化钒材料在激光保护、光学存储、智能窗口、热变色器件、反射镜以及催化剂方面具有广泛的应

用前景^[2-4]。其中, 具有混合相的 VO_x 拥有较高的电阻温度系数, 是制作非致冷红外焦平面阵列的良好敏感材料^[5]。

含有低价钒离子的 VO_x 薄膜在一定条件下容易被氧化^[6], 其组分与形态会随之改变并影响到薄膜性能。本文通过特定退火条件对采用反应磁控溅射方法获得的 VO_x 薄膜进行热处理。

收稿日期: 2011-04-03

基金项目: 国家自然科学基金项目 (60806021)

作者简介: 卢小铃 (1989-), 女, 山西忻州人, 硕士研究生, 主要从事半导体材料与器件研究。

E-mail: luxiao0@gmail.com

在可见光照射下, 该薄膜可显示光伏效应。氧化物半导体材料的性能通常取决于微纳区域表面与界面的电子结构和电荷转移行为^[7-8]。因此, 深入了解氧化物半导体的表面特性以及发光和光电关系, 对其在光电器件中的应用具有重要意义。

1 实验

1.1 氧化钒薄膜的制备

实验选用 30 mm×30 mm 大小的 K9 玻璃作为氧化钒薄膜衬底。将衬底先后放在丙酮、无水乙醇和去离子水中分别超声清洗 15 min, 各步骤中间用去离子水反复冲洗衬底, 最后用高纯氮将其吹干, 再将其放入反应磁控溅射系统的真空室用以沉积氧化钒薄膜。溅射设备为自制的多功能磁控溅射系统。溅射前, 本底真空度为 1.0×10^{-4} Pa, 溅射气体和反应气体分别为 99.99 % 纯度的 Ar 和 O₂, 对应的气体流量分别为 95 sccm 和 7.6 sccm, 靶材为 99.95 % 纯度的钒靶。溅射时采用恒功率模式, 溅射功率为 368 W, 基片温度为 100 °C。实验获得厚度约为 100 nm 的均匀致密氧化钒薄膜。

1.2 氧化钒薄膜的退火处理

使用 AG 公司的 AG610 快速退火炉, 在 N₂ 气氛下将相同条件下制备的氧化钒薄膜在不同温度下退火一定的时间 (180 s)。退火工艺曲线主要分三段 (见图 1): I (Delay): 以一定的流量在一定的时间里往炉内通 N₂, 将炉内的空气排净, 同时保持一定的炉内温度; II (Ramp): 保持一定的 N₂ 流量, 在一定的时间里, 使炉内温度升至退火温度; III (Steady): 保持相同的 N₂ 流量, 使炉内温度恒定 180 s。

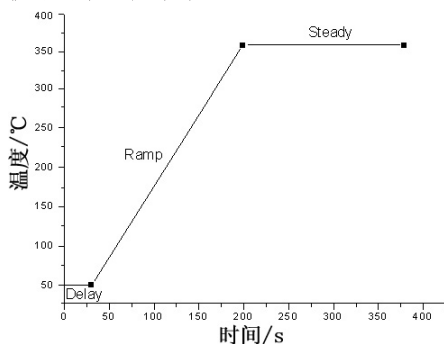


图 1 氧化钒薄膜的退火工艺曲线

各个样品的退火工艺条件如下: 样品 A、B 和 C 分别在 270 °C、300 °C 和 330 °C 下退火, 恒温结束后立即取出; 样品 D 在 300 °C 下退火, 恒温结束后等炉温下降到室温后取出; 样品 E 作为参考样品, 不作任何退火处理。

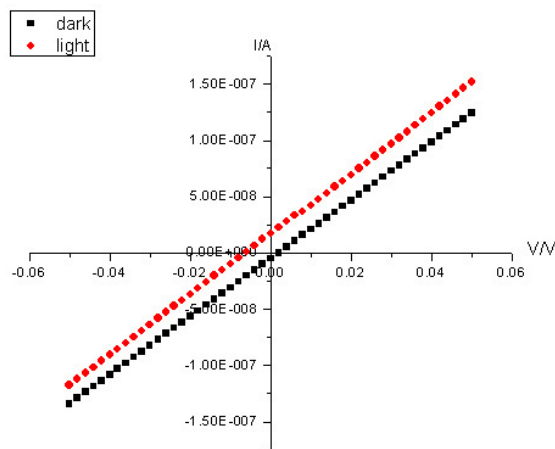
1.3 组分和性能测试

通过 KEYTHLEY4200 半导体特征测试系统, 选用二端测试模型测定氧化钒薄膜的 I-V 特性曲线。利用 X 射线光电子能谱 (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) 测定氧化钒薄膜的组分和元素价态。实验使用英国 Kratos 公司的 XSAM800 多功能表面分析电子能谱仪, Al 靶 (1486.6 eV), 荷电校正以污染碳 C1s (284.8 eV) 为准。利用岛津公司的 UV1700 紫外可见分光光度计测定氧化钒薄膜在 380 ~ 1100 nm 可见波段的吸收情况。

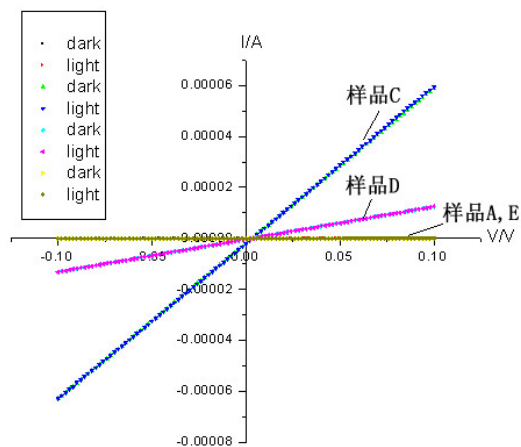
2 结果与讨论

2.1 氧化钒薄膜的光伏特性

图 2 所示为在有无光照情况下, 通过 KEYTHLEY4200 半导体特征测试系统, 选用二端测试模型获得的不同退火条件下氧化钒薄膜样品的 I-V 测试结果。图 2(b) 表明, 在有无光照两种情况下, 样品 A、C、D 和 E 的 I-V 特性曲线均为重合在一起的直线。此外还可以看到, 样品 A 和 E 的 I-V 特性曲线几乎重合, 并趋于与横轴平行, 这应归因于在 270 °C 下退火 180 s 后的样品 A 与未退火样品 E 的方阻值接近并大于退火处理后的样品 C 和样品 D 的方阻值。



(a) 样品 B 的 I-V 特性曲线



(b) 样品 A、C、D 和 E 的 I-V 特性曲线

图 2 不同退火条件下, 氧化钒薄膜样品的 I-V 测试结果

图 2(a) 表明, 在无光照的情况下, 样品 B 的 I-V 特性曲线为过原点的直线; 在可见光照射的情况下, 其 I-V 特性曲线为不过原点的直线, 对应的开路电压 $V_{OC} = 4.99 \times 10^{-9}$ V, 短路电流 $I_{SC} = 2.00 \times 10^{-3}$ A, 呈现光伏现象。

2.2 氧化钒薄膜的 XPS 分析

图 3 所示为氧化钒薄膜样品对应的 XPS 谱。在不同退火处理条件下, 各样品的 V 元素特

征峰 ($V2p_{3/2}$) 的结合能见表 1。由表 1 可知, 较之未退火的参考样品 E 中的 V 元素特征峰 ($V2p_{3/2}$) 对应的结合能 517.4 eV 而言, 在 270 °C 下退火 180 s 的样品 A 中的 $V2p_{3/2}$ 结合能没有发生变化, 依然为 517.4 eV; 在 300 °C 下退火 180 s 的光伏效应氧化钒薄膜样品 B 中的 $V2p_{3/2}$ 结合能增至 517.5 eV; 而在 330 °C 下退火 180 s 的样品 C 中的 $V2p_{3/2}$ 结合能呈现减小趋势, 降至 517.1 eV, 比样品 B 低 0.4 eV; 此外, 在 300 °C 下退火 180 s 后冷却至室温才取出的样品 D 中的 V 元素特征峰 ($V2p_{3/2}$) 的结合能明显下降至 516.7 eV。可以看到, 在 300 °C 下退火 180 s 的光伏效应氧化钒薄膜样品 B 中的 $V2p_{3/2}$ 结合能最大。尽管不同退火条件下的 V 元素结合能不尽相同, 但是在用 XPSPEAK 4.1 对 $V2p$ 特征谱进行分峰处理后, 通过对照 XPS 标准图谱得知, 各氧化钒薄膜样品中的 V 元素均为 V^{5+} 和 V^{4+} 。

在不同退火条件下, 各氧化钒薄膜样品中的 V^{5+} 和 V^{4+} 比例发生了明显变化。各样品中相应的 V^{5+} 与 V^{4+} 原子个数比见表 1。由表 1 可以看出, 较之未退火的参考样品 E 中的 V^{5+} 与 V^{4+} 原子个数比 2.16:1 而言, 样品 A 和样品 B

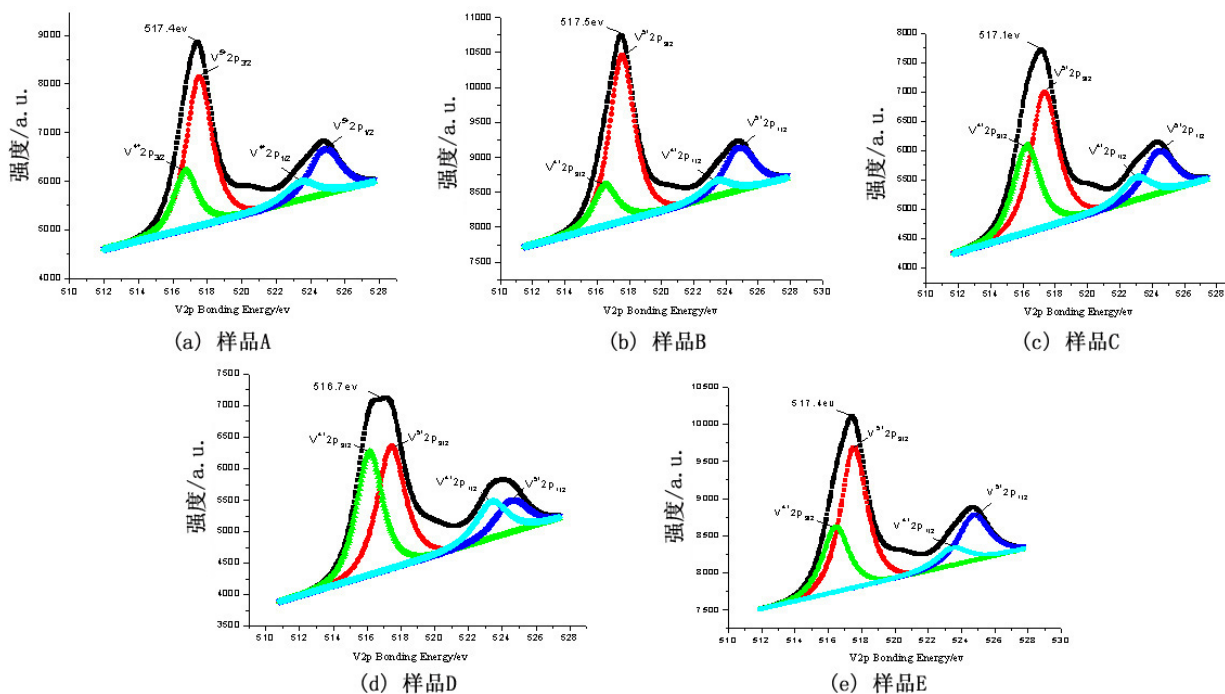


图 3 氧化钒薄膜样品对应的 XPS 谱

中的 V^{5+} 与 V^{4+} 原子个数比分别为 2.67:1 和 3.96:1。样品 B 中, V^{5+} 以极高比例存在; 样品 C 中, V^{5+} 与 V^{4+} 原子个数比降至 1.57:1, 明显低于前两种退火温度的样品及未退火的样品。此外, 在 300 °C 下退火 180 s 后冷却至室温才取出的氧化钒薄膜样品 D 的两种价态含量比近乎 1:1。由此可以推断, 在 300 °C 特定温度下

退火后直接拿出与外界环境接触, 对氧化钒薄膜样品表层的 V 元素价态具有直接影响, 它使氧化钒薄膜样品表层发生了微妙变化, 形成了一层以 V^{5+} 为主同时含有 V^{4+} 的混合相氧化钒薄膜 (VO_x) 活性层。该活性层体现出了表面光伏效应。

表 1 不同退火条件下, 氧化钒薄膜相应的 $V2p_{3/2}$ 结合能及 V^{5+} 与 V^{4+} 原子个数比

样品	样品 A	样品 B	样品 C	样品 D	样品 E
$V2p_{3/2}$ 结合能 /eV	517.4	517.5	517.1	516.7	517.4
V^{5+} 与 V^{4+} 原子个数比	2.67:1	3.96:1	1.57:1	1.05:1	2.16:1

2.3 氧化钒薄膜的 UV1700 紫外可见分光光度计测试

图 4 为样品 B 在 380 ~ 1100 nm 可见波段的 UV1700 吸收谱。

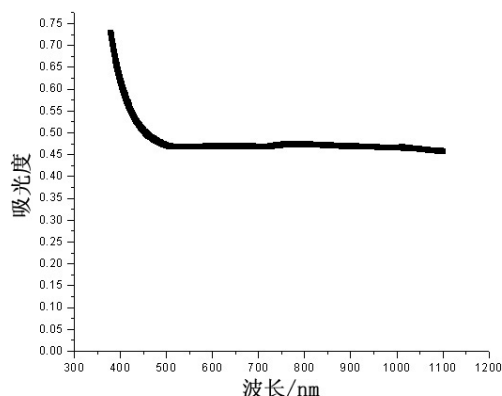


图 4 氧化钒薄膜样品 B 在 380 ~ 1100 nm 波段的 UV1700 吸收谱

以 300 °C 温度退火 180 s 的 K9 玻璃为基线后, 由图 4 可知, 氧化钒薄膜样品 B 在可见光波段的吸光度均约为 0.45, 表明它在可见光波段具有明显的吸收。

2.4 光伏效应机理分析

光电材料产生光伏响应存在两个必要条件^[9]: (1) 该材料在相应波长下具有较强的光吸收, 并且吸收后能够产生电子空穴对; (2) 光生电子空穴对能够得到有效分离。由 UV1700 测试结果可知, 光伏效应样品 B 在可见光范围内具

有一定的光吸收, 所以能够产生电子空穴对。对于光生载流子的分离机制, 由于退火后样品表层氧化钒薄膜与外界环境进行了接触, 依据“Dember”效应^[10]推断, 氧化钒薄膜表面形成了电荷浓度梯度, 使光生载流子得到有效分离, 从而产生了光伏效应。另外由场制表面光电势谱的原理^[11]可知, 经特定退火处理后, 氧化钒薄膜在与外界接触的过程中, 其晶体结构会发生改变, 局部周期性晶格会遭到破坏, 从而形成台阶和位错等缺陷。这些缺陷会形成表面态能级。在电场作用下, 表面态能级会发生倾斜, 使光学常数发生改变, 导致光学跃迁几率增大, 光生电荷载流子的寿命增加和复合几率降低, 因此可以观察到表面态所产生的光伏效应。

3 结论

用反应磁控溅射法在 K9 玻璃基片上制备了氧化钒薄膜, 并在特定退火条件下对其进行了处理。测试分析结果表明, (1) 在 300 °C 退火温度下退火 180 s 后, 氧化钒薄膜表层形成的一层以 V^{5+} 为主同时含有 V^{4+} 的混合相氧化钒薄膜 (VO_x) 活性层体现出了光伏效应。(2) 通过 UV1700 紫外可见分光光度计测得光伏效应样品在可见光波段有较强吸收, 表明在可见光照射时, 该氧化钒薄膜表层会生成光生载流子。(3) 光生载流子的分离机制: 根据“Dember”效应的

原理分析, 该氧化钒表层存在电荷浓度梯度, 光生载流子被有效分离, 导致光生电压。另外推断, 在特定条件下进行退火处理可使氧化钒薄膜表层形成表面态。在电场作用下, 表面态能级会发生倾斜, 使光学常数发生改变, 导致光学跃迁几率增大, 光生电荷载流子的寿命增加, 复合几率降低, 因此可以观察到由表面态导致的光伏效应。

参考文献

- [1] Griffiths C H, Eastwood H K. Influence of Stoichiometry on The Metal-semiconductor Transition in Vanadium Dioxide [J]. *Journal of Applied Physics*, 1974, **45**(5): 2201-2206.
- [2] Lampert C M. Large-area Smart Glass and Integrated Photovoltaics [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2003, **76**(4): 489-499.
- [3] Denatale J F, Wood P J, Harker A B. Formation and Characterization of Grain-oriented VO₂ Thin Films [J]. *Journal of Applied Physics*, 1989, **66**(12): 5844-5850.
- [4] Kivaisi R T, Samiji M. Optical and Electrical Properties of Vanadium Dioxide Films Prepared under Optimized RF Sputtering Conditions [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 1999, **57**(2): 141-152.
- [5] Wang S B, Xiong B F, Zhou S B, et al. Preparation of 128 Element of IR Detector Array Based on Vanadium Oxide Thin Films Obtained by Ion Beam Sputtering [J]. *Sensors and Actuators A*, 2005, **117**(1): 110-114.
- [6] Parker J C. Raman Scattering from VO₂ Single Crystals: A Study of Effects of Surface of Oxidation [J]. *Physics Review B*, 1990, **42**(5): 3164-3166.
- [7] 曹健, 孙景志, 洪剑, 等. TiO₂ 纳米带表面光伏特性的研究 [J]. *高等学校化学学报*, 2003, **24**(12): 2288-2289.
- [8] József Németh, Geonel Rodríguez-Gattorno, David Díaz, et al. Synthesis of ZnO Nanoparticles on a Clay Mineral Surface in Dimethyl Sulfoxide Medium [J]. *Langmuir*, 2004, **20**(7): 2855-2860.
- [9] Kronik L, Shapira Y. Surface Photovoltage Techniques: Theory, Experiment, and Applications [J]. *Surf Sci Rep*, 1999, **37**: 1-206.
- [10] Sokolovsky B S. Photovaltaic Effect in Graded-band-layers with Intrinsic Type of Conductivity [C]. *SPIE*, 1997, **3182**: 250-254.
- [11] 王德军, 江雷, 李萍, 等. 电场调制对表面光电电压谱的影响 [J]. *高等学校化学学报*, 1991, **12**(4): 541-542.

新闻动态 News

美国洛克希德马丁公司与其他公司 签订 nBn 新技术使用许可协议

据 www.lockheedmartin.com 网站报道, 美国洛克希德马丁公司于 2010 年 12 月与 IR Solutions, Ltd. 有限公司签订一份许可协议。根据这份协议, IR Solutions, Ltd. 有限公司将被允许使用洛克希德马丁公司的若干发明, 为军方生产重量更轻、分辨率更高、可靠性更好的红外传感器。

这份协议也意味着, IR Solutions, Ltd. 有限公司将可以利用洛克希德马丁公司 Maimon 博士发明的“n 型-势垒-n 型”(n type-Barrier-n type, nBn) 以及其他势垒型焦平面发展改进型前视红外系统。nBn 技术可以使红外系统所用的探测器制冷机在比较高的温度下工作, 因而可以降低系统的复杂性和增加系统性能。

洛克希德马丁公司的有关人员说, nBn 技术有可能对下一代红外系统产生广泛积极的影响。这种策略变化技术可以使人们生产出所需冷却程度比现有系统低的大型阵列, 并将最终降低军方客户的运行和维护成本。

洛克希德马丁公司圣巴巴拉焦平面 nBn 研究团队对 nBn 技术所做的改进将可以使未来红外系统的可靠性和性能得到大大提高, 从而使人们能够制造出更好的导航、目标指示和态势感知系统。

洛克希德马丁公司已经交付了 8000 个经过战斗考验的导航、目标指示和态势感知系统。其中包括 Sniper[®] 先进目标指示吊舱、F-35 闪电电光目标指示系统、供美国陆军阿帕奇攻击型直升机和美国海军部队眼镜蛇攻击型直升机用的目标指示和领航系统以及供美国地面车辆用的 Gyrocam 传感器。

□ 高国龙