

文章编号: 1672-8785(2009)11-0030-05

VO_x 薄膜的制备、电阻-温度特性 及结构研究

邵林飞¹ 李合琴¹ 范文宾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: VO₂ 是一种热致相变材料。发生相变时, VO₂ 的电阻、红外光透过率、反射率都会发生显著变化。采用直流反应磁控溅射法, 通过改变氧氩比 (O₂:Ar)、工作气压、衬底温度等制备工艺参数, 研究了工艺参数对 VO_x 薄膜的结构、电阻-温度性能的影响。结果表明, 当氧氩比为 1.0:15、工作气压为 2.0Pa 时, 制备的薄膜中 VO₂ 的含量较多; 衬底温度为 250 ℃ 时, 制备的 VO_x 薄膜的电阻-温度突变性能最佳。

关键词: VO₂ 薄膜; 直流反应磁控溅射; 沉积条件; 电阻突变

中图分类号: TB43 **文献标识码:** A

Preparing, Resistance-Temperature Characteristics and Structure of VO_x Thin Films

SHAO Lin-fei¹, LI He-qin¹, FAN Wen-bin¹, 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: Vanadium dioxide (VO₂) is a kind of thermochromatic material. When phase transformation occurs, its resistance, optical transmittance and reflectivity will be changed obviously. Some preparing parameters, such as gas flow ratio of argon to oxygen, sputtering atmospheric pressure and substrate temperature, are changed by using a direct current reactive magnetron sputtering method. The effect of those preparing parameters on the structure and resistance-temperature characteristics of a VO₂ film is studied. The result shows that when the ratio of argon to oxygen is 1.0:15 and the gas pressure is 2.0Pa, the prepared film contains more VO₂; and when the substrate temperature is 250 ℃, the prepared VO₂ film has its best resistance-temperature abrupt capability.

Key words: vanadium dioxide film; direct current reactive magnetron sputtering; deposition condition; abrupt resistance

1 引言

VO₂ 薄膜是一种具有广泛用途的热致相变材料, 它在 68 ℃ 时会发生半导体-金属相变, 其晶格常数会由低温单斜结构的 $a=0.5743\text{nm}$ 、

$b=0.4517\text{nm}$ 、 $c=0.5375\text{nm}$ 变为高温四方金红石结构的 $a=b=0.453\text{nm}$ 和 $c=0.2869\text{nm}$ [1], 并同时发生光、电、磁等性能的可逆性突变 [2]。VO₂ 薄膜的电阻率会在相变前后发生突变, 而薄膜本身在红外光区会由高透过型变为高反射型,

收稿日期: 2009-06-29

基金项目: 安徽省红外与低温等离子体重点实验室 (2007C002107D); 安徽省自然科学基金 (090414182)

作者简介: 邵林飞 (1986-), 女, 安徽安庆人, 硕士研究生, 主要从事功能薄膜材料研究。E-mail: shaolinfeifly@126.com

因此可以应用于微测辐射热计、激光防护、节能窗体、非制冷红外焦平面和微波与毫米波转换器等领域^[3-5]。

VO_x 薄膜的制备方法主要有磁控溅射法^[6]、真空蒸发法^[7]和溶胶-凝胶法^[8]等。直流磁控溅射法将欲溅射材料制成靶作为阴极, 而将衬底放置在阳极, 溅射时在极间加直流电压。该方法具有工艺参数易控, 薄膜与基底附着力强等优点^[9]。本文采用直流磁控反应溅射法在玻璃衬底上制备 VO_x 薄膜, 通过改变氧氩比、工作气压以及衬底温度, 研究了不同工艺参数对 VO_x 薄膜结构及电阻突变性能的影响。

2 实验

在 FJL560B1 型超高真空镀膜仪中用直流磁控反应溅射法制备了 VO_x 薄膜样品, 溅射靶材为 60mm 直径的高纯金属钒靶, 衬底材料为玻璃。溅射前, 用丙酮、乙醇及去离子水对衬底进行了超声清洗。溅射本底的真空度为 9.5×10^{-5} Pa, 通入高纯氩气 (99.9%) 预溅射 10min 后通入氧气。氩气和氧气流量通过质量流量计控制。用 LCR 精密电桥及 D/Max- γ B 型 X 射线衍射仪 (CuK α_1 , $\lambda = 0.1540$ nm) 对薄膜样品进行了变温电阻测试和结构分析。

制备的所有 VO_x 薄膜的溅射功率均为 120W, 沉积时间为 30min, 且均在 N₂ 中以 450℃ 退火 2h。其他实验工艺参数见表 1 (A 组为不同氧氩比; B 组为不同工作气压; C 组、D 组为不同衬底温度)。

表 1 VO_x 薄膜的制备工艺

样品编号	氧氩比	工作气压	衬底温度
A1	1.0:14	2.0Pa	室温
A2	1.0:15	2.0Pa	室温
A3	1.0:16	2.0Pa	室温
A4	1.0:17	2.0Pa	室温
B1	1.0:15	1.5Pa	室温
B2	1.0:15	2.0Pa	室温
B3	1.0:15	2.5Pa	室温
C1	1.0:15	2.0Pa	室温
C2	1.0:15	2.0Pa	250℃
D1	1.0:25	2.0Pa	100℃
D2	1.0:25	2.0Pa	250℃
D3	1.0:25	2.0Pa	350℃

3 实验结果与分析

3.1 氧氩比对 VO_x 薄膜电阻-温度曲线的影响

图 1 为工作气压一定、以不同氧氩比制备的 VO_x 薄膜的电阻-温度曲线。可以看出, 当氧氩比为 1.0:15 时, 样品 A2 的电阻突变达到 1 个数量级, 相变温度为 68℃, 热滞约为 20℃, 其电阻温度系数为 -2.67%/℃。图 2 是对应样品的 X 射线衍射图谱。从图中可以看出, 样品中主要含有 VO₂ 以及少量的 V₃O₇ 和 V₄O₇。2 θ 为 26.305° 和 50.58° 处是 VO₂ (211) 和 ($\bar{3}$ 13) 面的衍射峰, 对应的半高宽分别为 0.557° 和 0.349°。

样品 A2 在 68℃ 处的电阻突变是因为薄膜中的 VO₂ 在 68℃ 附近出现半导体-金属转变, 其低温单斜结构转变为高温四方金红石结构。在降温逆相变时, 四方金属相向单斜半导体相转变。由于在降温过程中, 原子的扩散系数降低, 单斜新相的扩散形核、长大所需的能量、成分、结构起伏要高于升温过程, 因此降温逆相变时需要较大的过冷度, 造成了热滞现象。

3.2 工作气压对 VO_x 薄膜电阻-温度曲线的影响

图 3 是在不同工作气压下制备的 VO_x 薄膜样品的电阻-温度曲线。可以看出, 工作气压为 1.5Pa 时制备的薄膜 (样品 B1) 的电阻突变小于一个数量级, 电阻温度系数为 -1.90%/℃。工作气压为 2.0Pa 时制备的薄膜 (样品 B2) 的电阻突变大于一个数量级, 电阻温度系数为 -2.67%/℃。从 X 射线衍射图中可以看出, 样品 B1 主要由 V₅O₉ 和少量 VO₂ 组成, 而样品 B2 主要由 VO₂ 相组成。综合电阻-温度曲线和 X 射线衍射的测试结果 (见图 4 和图 5) 可以看出, 当氧氩比为 1.0:15、工作气压为 2.0Pa 时, 所制备的薄膜 (样品 B2) 性能最佳。这是因为当溅射气压较低时, 气体分子密度较小。虽然溅射粒子的平均自由程较大, 与气体粒子碰撞的几率小, 但溅射粒子到达衬底的几率却较大, 而真空室中被电离的气体原子数相对较少, 轰击靶面的气体离子浓度低, 使得靶表面被溅射出的粒子数较少, 因此薄膜的沉积速率小。随着溅射气压的增高, 溅射粒子的平均自由程变小, 其到达衬底的几率也随之减小。但是由于真空室被电离的气体原子

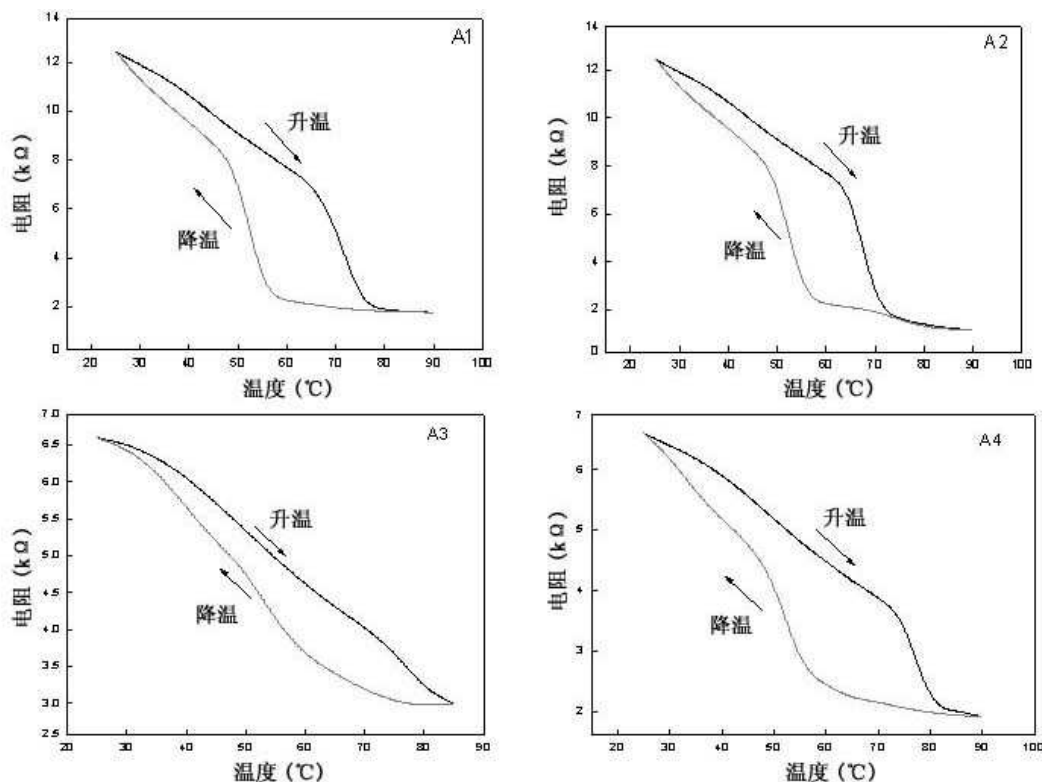


图 1 以不同氧钛比沉积的 VO_x 薄膜的电阻-温度曲线
(A1) 1.0:14; (A2) 1.0:15; (A3) 1.0:16; (A4) 1.0:17

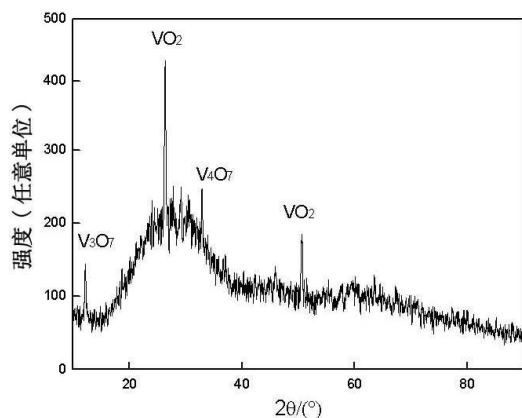


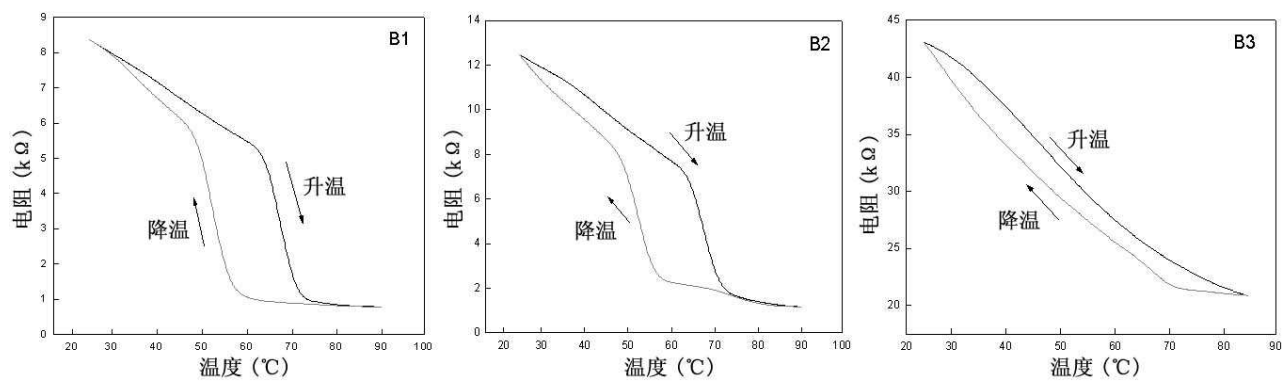
图 2 样品 A2 的 X 射线衍射图谱

数目增多, 轰击靶表面的气体离子浓度增大, 靶表面被溅射出的粒子数大大增加, 因此薄膜的沉积速率随溅射气压的增高而迅速增大; 但当溅射气压过高时, 虽然靶表面被溅射的粒子数目增多, 但是溅射粒子与气体粒子碰撞的几率也增大, 溅射粒子的平均自由程非常小, 其到达衬底的几率也有所降低, 因此, 薄膜的沉积速率呈下降趋势。

3.3 衬底温度对 VO_x 薄膜电阻-温度曲线的影响

图 6 是氧钛比为 1.0:15 时通过改变衬底温度所制备的 VO_x 薄膜样品的电阻-温度曲线, C1 为室温, C2 为 250 °C。当衬底温度升高后, VO_x 薄膜的电阻-温度突变性能比室温时差。图 7 是氧钛比为 1.0:25 时以不同衬底温度制备的薄膜样品的电阻-温度曲线。由图 7 可知, 当氧钛比为 1.0:25 时, 制备的薄膜在衬底温度为 250 °C 时的电阻-温度突变性能最好。综合图 6 和图 7 可以看出, 对于衬底温度升高后制备的 VO_x 薄膜来说, 低氧钛比 D2 (1.0:25) 的电阻突变性能比高氧钛比 C1 (1.0:15) 的好。这是因为基片温度高, 吸附原子的动能随之增大, 使表面扩散和体扩散都增强, 溅射出的钒原子有更多的机会与氧结合生成 VO_2 。因此在同样的氧气流量下, 氧气浓度越高, 溅射出的钒原子越多, 得到的 VO_2 也就越多。所以基片温度升高后, 低氧钛比比高氧钛比更容易生成 VO_2 薄膜, 电阻突变性能也更明显。

从图 7 还可以看出, 衬底温度为 250 °C 时

图 3 在不同工作气压下沉积的 VO_x 薄膜的电阻-温度曲线

(B1) 1.5Pa ; (B2) 2.0Pa ; (B3) 2.5Pa

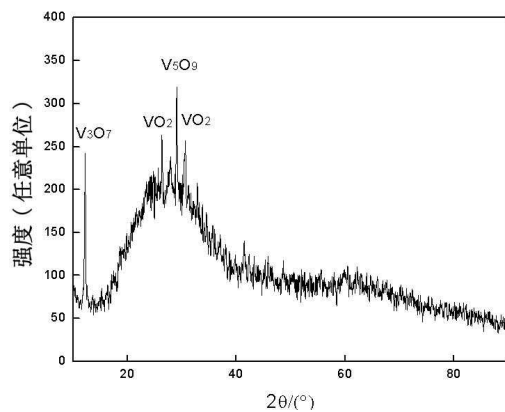


图 4 样品 B1 的 X 射线衍射图谱

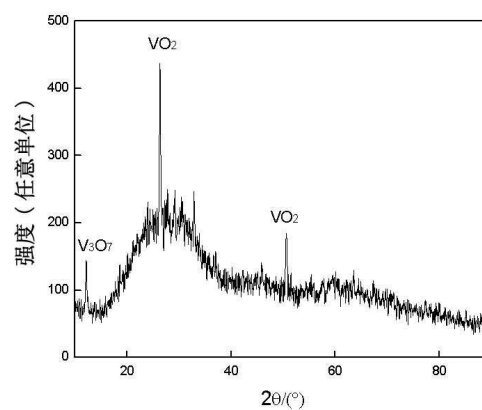
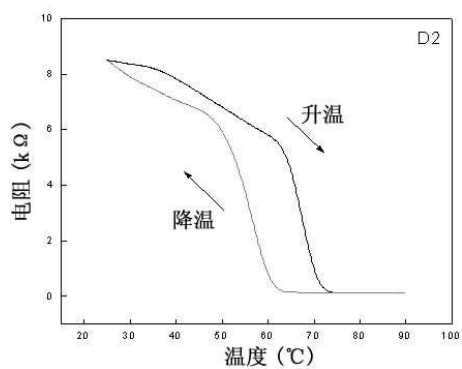
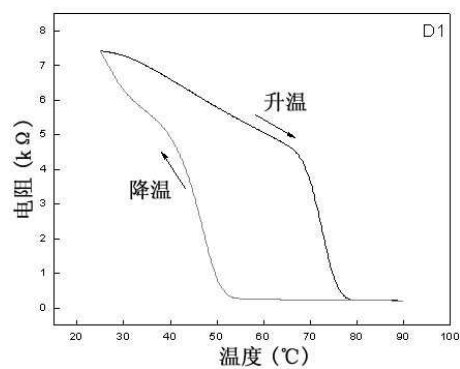
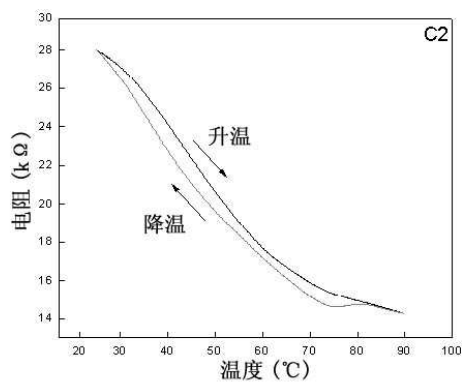
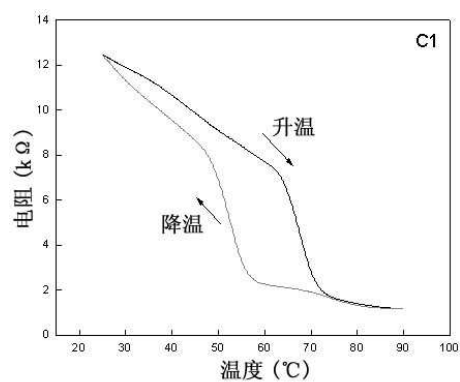


图 5 样品 B2 的 X 射线衍射图谱

图 6 氧氩比为 1.0:15 时以不同衬底温度沉积的 VO_x 薄膜的电阻-温度曲线

(C1) 室温; (C2) 250 °C

(样品 D2) 制备的薄膜的电阻突变达到一个数量级, 热滞小。图 8 为其 X 射线衍射图谱, 显示出薄膜主要由 VO_2 构成。由此可以看出, 过低和过高的基片温度都不利于 VO_2 薄膜的电阻突变性能, 不易形成结晶质量较好的 VO_2 薄膜。分析其原因, 可能是入射粒子沉积到基片表面时, 粒子与表面发生热交换, 当其能量超过迁移活化能时, 会发生迁移运动。当基片温度较低时, 基片提供的能量较少, 溅射出来的 V 原子在基片表面的迁移率很小, 难以形成长程有序的晶格结构; 随着基片温度的升高, 基片提供的能量较大, V 原子在基片表面的迁移率较大, 容易迁移到周边的团簇中, 使团簇增大, 最后导致晶粒长大; 当基片温度升得过高 ($\geq 300^\circ\text{C}$) 后, 提供的能量使高价态的 VO_2 、 V_2O_5 发生分解, 从而使样品中的 VO_2 含量减少, 电阻突变不明显。这些现象同文献 [10–12] 报道的相一致。

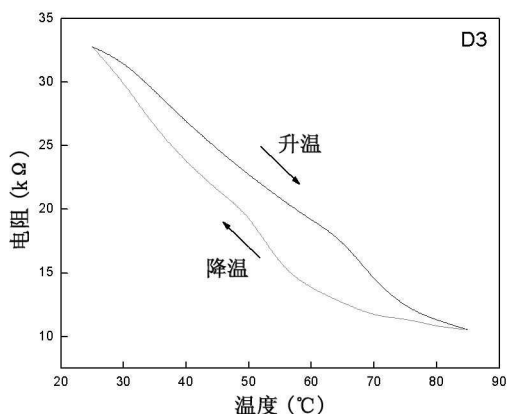


图 7 氧氩比为 1.0:25 时以不同衬底温度沉积的 VO_x 薄膜的电阻-温度曲线。(D1) 100°C ; (D2) 250°C ; (D3) 350°C

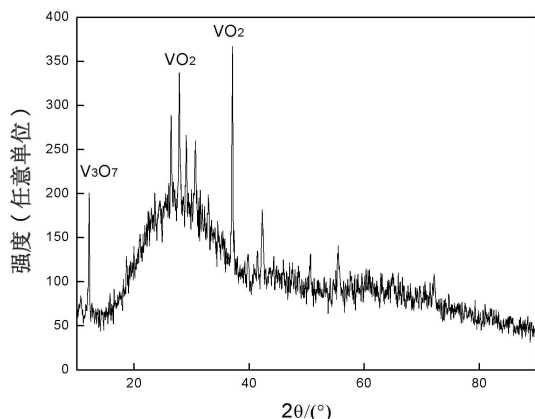


图 8 样品 D2 的 X 射线衍射图谱

4 结论

采用直流磁控反应溅射法在玻璃衬底上制备了 VO_x 薄膜。讨论了不同氧氩比、溅射气压以及衬底温度对薄膜的电阻突变性能的影响。在室温溅射时, 氧氩比为 1.0:15、工作气压为 2.0Pa 时制备的 VO_x 薄膜的性能最佳, 其电阻温度系数为 $-2.67\%/^\circ\text{C}$ 。当增高衬底温度后, 以低氧氩比制备的薄膜的电阻-温度突变性能比以高氧氩比制备的好, 此时氧氩比为 1.0:25, 工作气压为 2.0Pa。衬底温度为 250°C 时制备的 VO_x 薄膜的电阻-温度突变性能最佳。所有制备的 VO_x 薄膜的相变温度都在 68°C 附近。

参考文献

- [1] 袁宁一. 氧化钒红外敏感膜和非制冷焦平面成像阵列研究 [D]. 上海: 中国科学院, 2002.
- [2] 卢勇, 林理彬, 何捷, 卢铁城. VO_2 薄膜辐射过程的变价和退火现象 [J]. 功能材料, 2002, 33(1): 73–75.
- [3] 刘艳辉, 孟亮, 张秀娟. 薄膜生长基底对 FeS_2 晶体取向的影响 [J]. 材料研究学报, 2004, 18(14): 373–379.
- [4] Kivaisi R T, Samiji M. Optical and electrical properties of vanadium dioxide films prepared under optimized RF sputtering conditions [J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 1999, 57(2): 141–152.
- [5] 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.
- [6] 王银玲, 李美成, 赵连成. 磁控溅射氧化钒薄膜的相成分及电阻-温度特性 [J]. 稀有金属材料与工程, 2005, 18(4): 1077–1080.
- [7] 尚东, 林理彬, 何捷, 等. 特型二氧化钒薄膜的制备及电阻温度系数的研究 [J]. 四川大学学报: 自然科学版, 2005, 42(3): 523–527.
- [8] 江少群, 马欣新, 孙明仁. 溶胶-凝胶制备二氧化钒薄膜的价态研究 [J]. 中国表面工程, 2005, 2: 39–43.
- [9] 丰世凤, 宁桂玲, 王舰, 等. 二氧化钒薄膜制备研究的最新进展 [J]. 化工进展, 2007, 26(6): 814–818.
- [10] Haber J Witko M, Tokarz R Vanadium pentoxide I. Structures and properties, Applied Catalysis A: General, 1997, 157: 3–22.
- [11] 张弛, 刘冬梅, 曾亦可, 等. VO_2 薄膜的研究和应用进展 [J]. 材料学报, 2003, 17: 214–217.
- [12] 陈长琦, 王君, 陈庆莲, 等. 直流反应磁控溅射法制备 VO_2 薄膜 [J]. 真空科学与技术学报, 2008, 28(2): 153–158.